

不同金属离子价态的前驱体制备球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的性能比较

常照荣¹, 陈中军¹, 吴 锋², 汤宏伟¹, 朱志红¹, 上官恩波¹

(1. 河南师范大学, 河南 新乡 453007)

(2. 北京理工大学, 北京 100080)

摘 要: 利用共沉淀法和控制结晶氧化法在不同条件下分别制备出低价态球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 和高价态球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体, 并分别和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在不同温度烧结合成球形锂离子正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。XPS 分析表明, 制备的高价态球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体其过渡金属 Ni、Co 和 Mn 的价态分别是 2^+ , 3^+ , 4^+ 。XRD 分析表明, 高价态球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体比低价态球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体具有较高的活性, 能够在低温下合成出 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, 而且制备的产物结晶度高, 阳离子混排程度小, 具有规整的层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构。充放电实验表明, 由高价态球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 具有优良的充放电性能和循环性能。

关键词: $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0500-06

目前市场上锂离子电池的正极材料主要是 LiCoO_2 , 但钴资源非常匮乏, 价格昂贵并且对环境稍有有害, 虽然理论容量有 274 mAh/g, 但是当脱锂量 $x>0.5$ 时, 氧会从 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 的晶格中脱出, 造成其晶体结构不稳定, 这决定了 LiCoO_2 仅有 50% 的理论容量(140 mAh/g)可以使用^[1]。因此寻找价廉、对环境友好且性能优良的替代材料是目前非常活跃的研究领域。人们从掺杂改性方面进行了大量研究, 认为同时具有 Co、Ni 和 Mn 元素的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有比容量高、循环性能好、热稳定性较好且对环境友好, 材料成本较低, 有望成为新一代锂离子正极材料, 成为近年来的研究热点^[2~9]。其中具有球形颗粒形貌的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有密度高、形貌规整、比表面积大、相互接触面积小、安全性能优良等优点而倍受关注。目前球形正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备普遍采用控制结晶法的连续工艺, 先制备出低价态的球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 或者球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 前驱体^[10~12], 然后与锂盐混合高温烧结合成形貌规整的球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 其密度可达 $2.30\sim 2.40\text{ g/cm}^3$, 流动性也好, 易于覆浆。但合成条件较为苛刻, 需要在氧气气氛下经较高的煅烧温度和较长的煅烧时间, 耗时费能, 成本较高。因此如何降低合成温度和煅烧

时间, 合成出结晶度高、层状结构好的球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 对于该材料的实用化将具有重要的理论意义和工业应用价值。

本实验采用控制结晶氧化法制备出高价态的球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 并以此作为前驱体与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合烧结, 在空气气氛和较低温度下合成 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, 并与低价态的球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体作以对比, 探讨了两种前驱体合成锂离子电池正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的反应条件、反应活性、结构和电化学性能等方面的差别和特点, 为合成高性能的锂离子电池正极材料提供重要的参考。

1 实 验

实验所用试剂 NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 、 NaOH 、 NH_3 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等均为分析纯。

低价态球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体采用控制结晶的共沉淀连续工艺, 将 NiSO_4 、 CoSO_4 和 MnSO_4 按等摩尔比配制成一定浓度的混合溶液, 伴随强搅拌, 以一定的速度将混合溶液、氨水和氢氧化钠溶液同时加入反应釜, 反应温度设定在 $50\text{ }^\circ\text{C}$, pH 值控制在 11.20 ± 0.02 , 产物连同母液在溢出口连续溢出, 经过滤、

收稿日期: 2008-02-07

基金项目: 国家自然科学基金资助(20671031)

作者简介: 常照荣, 男, 1956 年生, 博士, 教授, 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007, 电话: 0373-3326544

洗涤和干燥工序得到浅棕色球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体粉末。

高价态球形前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 的制备是采用控制结晶氧化法: 首先控制结晶制备得到低价态的球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$, 然后将低价态的球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 和一定量的 KOH 溶液配成悬浊液, 在密闭容器内伴随强搅拌加入一定量的 H_2O_2 作为氧化剂, 经氧化后过滤、洗涤和干燥得到高价态的黑色球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体粉末。

将两种球形前驱体分别与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 按一定的摩尔比混合 ($\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.1:1$), 放入氧化铝坩埚内置于 51 段程控箱式高温炉内烧结, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 在不同温度恒温烧结(700, 800, 900, 1000 $^\circ\text{C}$ 恒温 12 h)得到球形 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。

分别将两种前驱体制得的球形 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 粉末与电导剂乙炔黑以及粘合剂 PVDF 以质量比 8:1:1 混合, 加入一定量的溶剂 NMP 充分混匀, 制成浆料, 均匀涂抹到铝箔上, 120 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h, 冲压成圆形正极片, 再经真空干燥后, 于充满氩气的手套箱内, 以金属锂作负极, Celgard 2400 聚丙烯微孔膜作隔膜, 1 mol/L 的 LiPF_6 溶液作电解液, 组装成型号为 CR2025 的纽扣电池, 用 LAND 电池测试系统进行电性能测试, 电压范围为 3.0~4.3 V。

采用德国 NETZSCH STA409 PC/PG 热分析仪对合成过程进行热重分析法(TG)和差热扫描量热(DSC)分析, 其温度范围为 40~1000 $^\circ\text{C}$, 升温速率为 4.0 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。样品粉末物相分析采用德国 Bruker AXS 公司生产的 D-8 型 X 射线多晶体衍射仪。采集条件为: Cu 靶辐射, 石墨单色器, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 采用步进扫描, 扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$, 步进时间为 0.4 s, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。样品表面元素价态分析采用 X 射线光电子能谱 Microlab MK II 光电子能谱仪(XPS)(MgKa, $E_b=1253.6$ eV; AlKa, $E_b=1486.6$ eV)。材料表面形貌和颗粒大小采用日立 ESEM-XL30 型电子扫描显微镜(SEM)进行观察。恒流充放电测试所用仪器采用 Land 电池测试系统(武汉金诺电子有限公司生产)。

2 结果与讨论

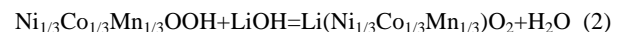
2.1 热重分析

图 1a 和 1b 是两种不同的球形前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 和 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合合成最终产物 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 TG-DSC 曲线。可以看到, 两种前驱体的 TG-DSC 曲线相类似。从图 1a 和 1b 的 DSC 曲线上可以看到, 在

100~200 $^\circ\text{C}$ 之间有一段缓慢的失重, 对应的 DSC 曲线上均没有明显的吸热峰或者放热峰出现, 这对应于前驱体吸附水的挥发。在 420 $^\circ\text{C}$ 附近, 二者的 DSC 曲线上都有一个明显的吸热峰出现, 这和 LiOH 的熔点基本相符(450 $^\circ\text{C}$), 证明 LiOH 在此开始熔化。但是二者的 TG 曲线略有不同, 从图 1a 可以明显看出, 在 200~430 $^\circ\text{C}$ 之间有一段明显的失重过程, 根据热重曲线计算, 失重率为 13.3%, 按照下列反应式计算, 失重率应为 13.4%, 二者基本吻合, 可以认为图 1a 在此温度区间内发生了如下反应:



在 430~580 $^\circ\text{C}$ 之间, 图 1a 的 TG 曲线上出现了一段平台, 对应的 DSC 曲线上没有吸热峰和放热峰出现, 说明在此区间内没有反应发生。600 $^\circ\text{C}$ 以后, TG 曲线有明显的失重发生, 这可能对应于产物 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 开始缓慢生成, 反应按式(2)进行, 同时还伴随水的放出。



按照上式反应计算, 失重率应是 13.6%, 根据热重曲线计算, 失重率为 9.1%, 理论计算和实际有一定差别, 这主要是反应还未进行完全所致。

和图 1a 相比, 图 1b 的 TG 曲线上没有平台出现, 在 200~580 $^\circ\text{C}$ 之间, 是一段缓慢的失重过程, 根据热重曲线计算, 失重率为 14.5%, 和图 1a 相比, 失重率偏高, 说明除了 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的失水过程外, 同时还有 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 在高温下被氧化分解成各自对应的氧化物, 并伴随有水生成挥发所致。在 700 $^\circ\text{C}$ 附近, TG 曲线上出现了明显的失重, 这对应于部分 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的开始形成。

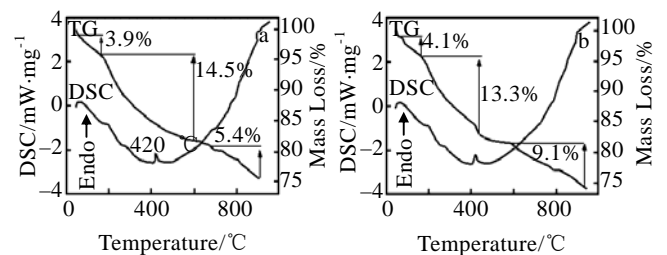


图 1 不同价态的前驱体和锂盐混合的 TG/DSC 曲线

Fig.1 TG/DSC curves of the mixtures of lithium salt and the precursor powder: (a) $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ and (b) $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$

对比图 1a 和图 1b 的 TG-DSC 曲线, 高价态的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 和 LiOH 在较低的温度下(600 $^\circ\text{C}$)就能够反应, 而低价态的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 和 LiOH

需要在较高的温度下(700 °C)才能够反应,这表明高价态的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 比低价态的前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 具有更高的化学活性。

2.2 前驱体晶体结构比较

图 2 是高价态球形和低价态球形两种前驱体的 XRD 图谱。由图可以看出,被氧化的高价态球形前驱体的衍射特征峰与 $\beta\text{-NiOOH}$ 相符合,而未被氧化的球形前驱体的衍射特征峰与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 相符合,二者均属于六方层状结构。高价态的球形前驱体中的 Mn、Co 不同程度的被氧化成高价,化学式中各金属的平均价态为三价。未经氧化的球形前驱体其各金属价态为二价。由于价态的不同,反应在 XRD 图上是二者的峰强和峰的位置都发生了明显的变化。

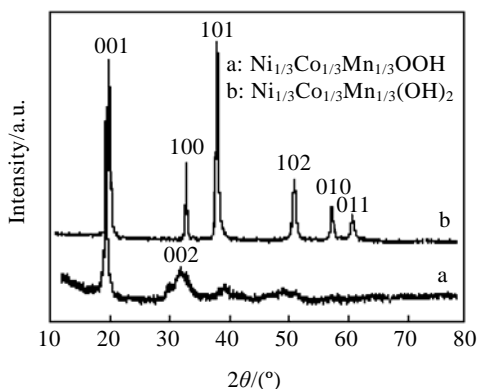


图 2 不同价态前驱体的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of different precursors

2.3 高价态前驱体的 XPS 分析

对高价态的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 两种样品进行了 XPS 分析。图 3a~3c 分别是前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 样品中镍钴锰的 XPS 图谱。在 Ni(2P)图谱中,在 860.3 eV 附近可以明显看到一个典型的伴峰,这样的伴峰在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的图谱中也可以看到,被认为是多电子的激发和振荡造成的。通过曲线拟合给出镍的一种类型,主峰在 855.2 eV,与 Ni^{2+} 在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中的结合能完全相符^[13],证明合成的样品中 Ni 是 2^+ 。图 3b 是 Co(2p)图谱,通常情况下 Co 的(2p)主峰会因电子多重分裂的影响出现宽化, Co^{2+} 的化合物是高自旋的化合物 ($S=3/2$),在其主峰附近会出现振荡峰,而 Co^{3+} 的化合物都是反磁性的($S=0$),在其主峰附近不会出现振荡峰。通过曲线拟合,Co 的(2p_{3/2})主峰在 779.0 eV,与 CoOOH 的结合能基本相符^[14,15],表明 Co 在样品中是 3^+ 。图 3c 中 Mn 的(2p_{3/2})主峰在 642.5 eV,副峰 Mn(2p_{1/2}) 在 641.7 eV,这和报道的 $\beta\text{-MnO}(\text{OH})_2$ 主峰和副峰完全相同^[16],证明 Mn 在样品中是 4^+ 。图 3d~3f 分别是

前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 样品经过高温空气气氛氧化后的镍钴锰的 XPS 图谱。在 Ni(2p)图谱中,通过曲线拟合给出镍的一种类型,主峰在 854 eV,这和 Ni^{2+} 在 NiO 中的结合能完全相符^[17],证明合成的样品中二价的镍是以 NiO 的形式存在。图 3e 是 Co(2p)图谱。通过曲线拟合给出 2 条曲线,其结合能分别为 781.2 和 780.1 eV,这与 CoO 和 Co_3O_4 的结合能基本相对应^[14,15],揭示 Co 在改样品中的价态是以混合价态的形式存在,通过其拟合曲线的面积比可知, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}=3/8$,样品中 Co 的价态以二价为主。图 3f 是 Mn 的(2p_{3/2})图谱。通过曲线拟合后,给出 3 种 Mn 的拟合曲线和原图重叠,其结合能分别是 640.6, 641.9, 642.2 eV,这于 MnO、 Mn_2O_3 、 MnO_2 的结合能相对应^[18],通过其曲线的面积比得出 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 分别占 31%、52%和 27%,证明 Mn 在样品中是以氧化物的混合价态形式存在。

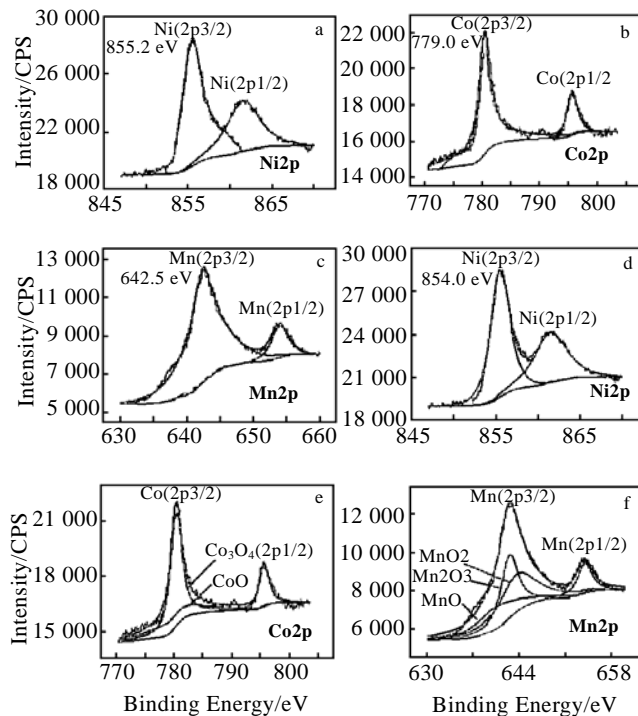


图 3 高价态前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 的 XPS 和低价态前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 在 600 °C 煅烧 5 h 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS of Ni_{2p}(a), Co_{2p}(b), Mn_{2p}(c) in the synthesized spherical $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ precursor. XPS of Ni_{2p}(d), Co_{2p}(e), Mn_{2p}(f) in the synthesized $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ precursor calcined at 600 °C for 5 h (deconvolution of the peaks is shown. The dotted line represents the Shirley-type background and the thick line over the raw data is the summation over the deconvoluted contributions)

从以上的 XPS 分析可以看出, 合成的黑色球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体中 Ni、Co、Mn 的价态分别是 2^+ 、 3^+ 、 4^+ , 其平均价态为三价与 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 的化学式相符。而 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 经过 5 h 的 600°C 高温处理后, 除 Ni 是以单价态的 NiO 存在外, Co 和 Mn 都是以多价态的形式存在, 这证明 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 高温氧化后, 并不能够生成 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 的形式, 而是以多种氧化态的形式存在。由于前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 中金属离子的价态和生成产物 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 中价态相同, 可以有效地降低对合成条件的依赖程度, 不需要氧气气氛, 并可以有效地降低合成温度。因此高价态的前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 比低价态的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 更有利于结构稳定的单相 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的生成。

2.4 不同温度合成 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 XRD 分析

图 4a 和 4b 是用控制结晶的共沉淀法在不同条件下制得的两种不同氧化态的球形前驱体分别与锂盐 LiOH 在不同温度恒温 12 h 合成样品 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 X 射线衍射图谱。从中可以看出, 在烧结温度为 700°C 时, 用球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体制备的产物 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 已经具有六方层状结构的特征(图 4a), 与文献中报道的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的图谱完全相同, 不存在杂相, (003)/(104)峰的比值已达 1.5, 图谱中 006/102 及 108/110 两组衍射峰也明显分离, 表明具有良好层状结构的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 可以在较低的温度下生成, 但衍射峰强度较低, 晶化程度不高。而由低价态球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体制得的产物 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 在此温度下无法生成(图 4b), 主峰不明显, 中间还夹杂很多杂峰。随着烧结温度的升高, 由两种前驱体制得的产物其特征峰的衍射强度增强, 表明产物的晶化程度均在增加, (003)/(104)峰的比值逐渐增大, 这表明高温有利于晶体的生长优先沿着 003 方向层状叠加, 晶化程度明显提高。另外从图 4 也可以看出, 在 900°C 时, 由球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体烧结所得的样品结晶度最高, (003)/(104)峰的比值高达 3.6, 006/102 及 108/110 两组衍射峰分离明显。而由球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体制得的样品其主峰虽然已经出现, 但衍射峰较低, 结晶度不高, (003)/(104)峰的比值只有 1.4, 同时 006/102 及 108/110 两组衍射峰分离不很明显, 直到 1000°C 时, 006/102 及 108/110 两组衍射峰才明显分离, 表明具有较低金属价态的球形前驱体活性低, 由其合成 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 需要在高温下生成, 而高

金属价态的球形前驱体由于具有较高的价态和化学活性而且与最终产物中的各金属价态相对应, 因此可以减少因金属离子需要氧化而对合成气氛和条件的依赖程度, 在空气气氛和较低的温度可以合成出结晶度高、层状结构好的三元体系的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 锂离子正极材料, 这与 XPS 分析结果相一致。

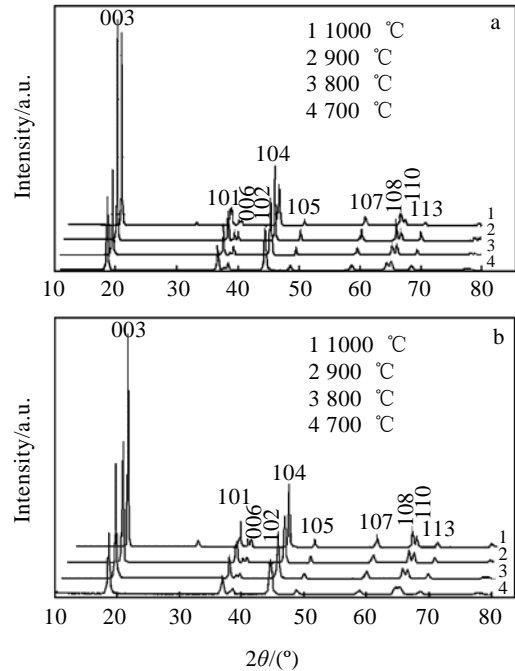


图 4 不同价态的前驱体在同一条件制备 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 XRD 图谱

Fig.4 X-ray diffraction pattern for $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ powder prepared by different precursor at different temperature for 20 h: (a) $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ and (b) $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$

2.5 样品的形貌特征

图 5a, 5b 分别为高价态和低价态球形前驱体 SEM 照片, 图 5c~5h 是用高价态以及低价态球形前驱体与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合在不同温度下煅烧 12 h 合成的球形 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 SEM 照片。

从图 5a, 5b 可以看出, 具有高价态的球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体, 其表面粗糙, 空隙较大, 有利于熔化的锂盐向内渗透, 为低温下合成 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 提供了有利条件。图 5b 与 5a 相比, 其表面较为光滑, 空隙较少, 在和锂盐混合时, 不利于锂盐的黏附, 也不利于融化的锂盐向其内部渗透。从图 5c 和 5d 可以明显看出, 高价态的球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体和锂盐在低温下(700°C)就能够生成 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, 其表面晶粒的粒径较小。但用低价态的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体在低温

下却不能生成 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (图 5d), 其表面和前驱体相似, 在其表面也没有细小的晶粒出现。这与热重和 XRD 的结果相一致。随着合成温度的升高, 利用高价态前驱体合成的产物品形趋于完美, 晶

粒的粒径也逐渐变大(图 5e 和 5g)。在较高的温度(800 °C)时, 低价态的前驱体和锂盐可以生成 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (图 5f), 随着温度升高, 晶粒有增大的趋势(图 5h)。

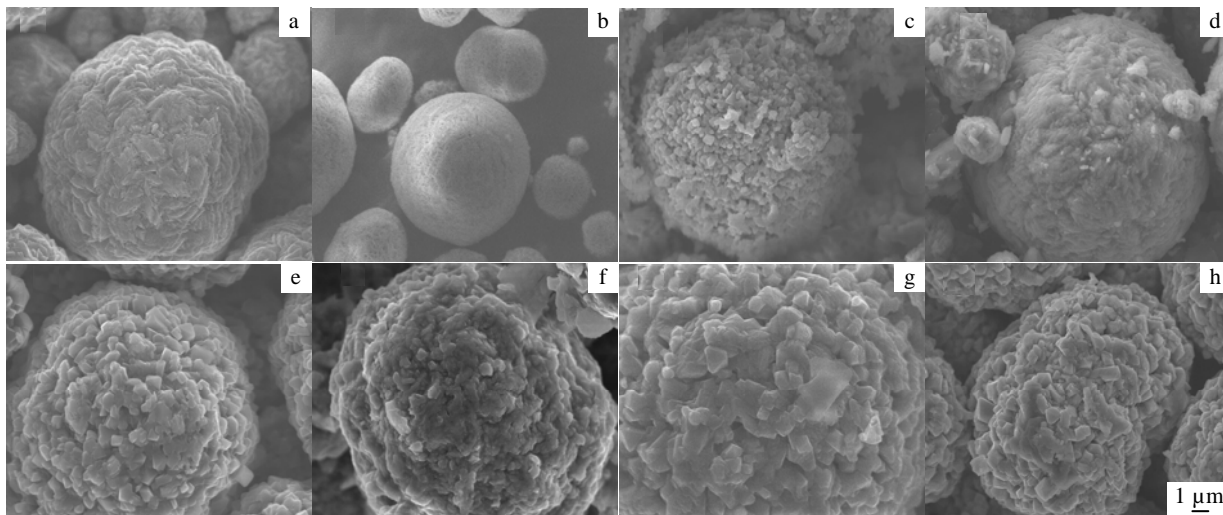


图 5 不同价态的前驱体在同一条件下制备 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the different precursor ($\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ (a) and $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ (b)) and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ synthesized at different temperature: (c,d) 700 °C, (e,f) 800 °C, and (g,h) 900 °C prepared by $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ (c,e,g) and by $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ (d,f,h)

2.6 电性能分析

表 1 是前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 和 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 在不同温度下合成的球形正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 首次充放电的容量和效率。在

室温条件下, 用 0.1 C 倍率充电到 4.3 V(1 C=180 mAh), 恒压充电到电流小于 0.01 mA, 然后静置 5 min, 以 0.1 C 倍率恒流放电到 3.0 V。

表 1 不同价态的前驱体在相同条件下制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 首次放电容量

Table 1 Initial charge-discharge capacity for $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ synthesized at different temperature

Temperature/ °C	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ synthesized by $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$			$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ synthesized by $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$		
	Charge/mAh·g ⁻¹	Discharge/mAh·g ⁻¹	Efficiency/%	Charge/mAh·g ⁻¹	Discharge/mAh·g ⁻¹	Efficiency/%
700	176	153	85.9	45	5	11.1
800	185	168	90.0	151	107.2	70.1
900	189	175	92.5	172	138	80.4
1000	169	147	86.0	168	142	84.5

从表 1 可以看出, 在 700 °C 时, 以 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 为前驱体制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的首次充放电容量分别是 176, 153 mAh/g, 效率为 85.9%。而以 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 为前驱体制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 充放电几乎不能进行。随着温度的升高, 两种前驱体制备的球形 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的首次充放电容量都在增加, 效率也明显提高, 在 900 °C 时, 充放电比容量和充放电效率都达到最大, 但在同等条件下, 用 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 合成的材料比用 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$

制备的材料优势明显。表 2 是两种前驱体制备的正极材料循环 50 次的充放电, 经过 50 次循环后, 二者的充放电效率和首次相比有所提高, 但由 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 制备的球形正极材料充放电比容量和库仑效率都明显高于由 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 制备的正极材料充放电比容量和库仑效率。充放电和循环数据表明, 用 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 合成的球形正极材料比用 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 制备的球形正极材料具有更好的电化学性能和循环稳定性, 这与 XRD 分析的结构特征相一致。

表2 不同价态的前驱体在相同条件下制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 循环 50 次的放电容量Table 2 The 50th charge-discharge capacity for $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ synthesized at different temperature

Temperature/ °C	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ synthesized by $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$			$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ synthesized by $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$		
	Charge/mAh·g ⁻¹	Discharge/mAh·g ⁻¹	Efficiency/%	Charge/mAh·g ⁻¹	Discharge/mAh·g ⁻¹	Efficiency/%
700	168	150.5	89.6	0	0	0
800	175	162.3	93.0	139	105.8	75.0
900	179	171	95.5	145	123.4	85.1
1000	155	136.4	88.0	156	134.2	86.1

3 结论

制备的高价态球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ 前驱体由于各金属离子价态与产物 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 对应的金属离子价态相同, 大大降低了对合成条件的依赖程度, 表现出比低价态的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体具有更高的活性, 有利于在较低温下合成 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, 而且合成的正极材料结晶度高, 阳离子混排少, 层状结构特征明显, 表现出优良的电化学性能。

参考文献 References

- [1] Chebiam R V *et al.* *Electrochem Communi* [J], 2001, 3: 624
 [2] Lu Junbiao(卢俊彪) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(11): 1681
 [3] He Y S *et al.* *J Power Sources*[J], 2007, 163(2): 1053
 [4] Whitfield P S *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2005, 176: 463

- [5] Zhu Xianjun(朱先军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2005, 34(12): 1862
 [6] Guo J *et al.* *Electrochemical Acta*[J], 2006, 51(18): 3731
 [7] He Y S *et al.* *J Power Sources*[J], 2007, 163(2): 1053
 [8] Joachin H *et al.* *J Power Sources* [J], 2007, 163: 1074
 [9] Kim H S *et al.* *J Power Sources*[J], 2006, 159(1): 227
 [10] Ying J R *et al.* *J Power Sources*[J], 2006, 158: 543
 [11] Lee M H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2004, 50: 939
 [12] Luo X F *et al.* *J Power Sources*[J], 2006, 158: 654
 [13] Alvaro C *et al.* *J Power Sources*[J], 2005, 150: 192
 [14] Yoshiyuki H *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 2002, 355: 37
 [15] Moses A W *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2007, 253: 4782
 [16] Kang S H *et al.* *J Power Sources*[J], 2002, 112: 41
 [17] Yoshiyuki H *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 2002, 355: 37
 [18] Oku M *et al.* *Electron Spectrosc Relat Phenom*[J], 1975, 7: 465

Performance Comparison of Spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Prepared from the Precursor with Metal Ions of Different Valences

Chang Zhaorong¹, Chen Zhongjun¹, Wu Feng², Tang Hongwei¹, Zhu Zhihong¹, Shangguan Enbo¹

(1. Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(2. Beijing Institute of Technology, Beijing 100080, China)

Abstract: High valency spherical $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ and low valency spherical $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ precursor powders were synthesized respectively by co-precipitation method and oxidation method at different conditions. And then spherical $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ powders were prepared at different temperature by their precursors, which were sintered with $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. XPS studies indicated that the predominant oxidation states of Ni, Co and Mn in spherical precursor $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ were 2⁺, 3⁺ and 4⁺, furthermore, the spherical $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ powders with a well-ordered layered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure and small amount of cation mixing can be synthesized at low temperature by $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$, which indicated that the activity of spherical $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ is higher than that of spherical $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$. Charge and discharge capacity showed that the synthesized spherical cathodes by $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ delivered higher discharge capacity and better cycling properties.

Key words: $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; lithium ion battery; cathode materials