

# LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 和 LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> 纳米纤维的合成与电化学性能

丁燕怀, 张平, 龙志林, 姜勇, 许福

(湘潭大学, 湖南 湘潭 411105)

**摘要:** 以溶胶前驱体为纺丝液, 通过静电纺丝法合成锂离子电池正极材料 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 和 LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> 纳米纤维。采用原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射(XRD)、充放电实验对纳米纤维的形貌、结构和电化学性能进行研究。结果表明, 纳米纤维的直径在 150~200 nm 之间, 且具有典型的  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 层状结构。LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 和 LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> 纳米纤维的首次放电容量均超过 170 mAh·g<sup>-1</sup>, 50 次循环后容量保持率在 90%以上。

**关键词:** 静电纺丝; 正极材料; 纳米纤维; 电化学性能

中图分类号: O64; TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1227-03

锂离子电池由于具有良好的性能而成为使用最广泛的二次电池, 应用范围遍及微电子产品、信息通讯、能源、交通和军工领域。目前锂离子电池正极材料主要采用 LiCoO<sub>2</sub>, 伴随锂离子电池应用领域的拓宽和对电池性能要求的不断提高, 开发相对安全、价格低廉、性能优异的新型正极材料成为锂离子电池研究领域的热点。Li-Ni-Co-Mn-O 三元复合材料具有比容量高、热稳定性好和成本相对较低的优点而被广泛关注<sup>[1~6]</sup>, 目前一般采用离子掺杂、表面包覆和形貌控制的方法提高其电化学性能<sup>[7, 8]</sup>。其中采用形貌控制的方法制备的纳米结构三元复合材料因拥有大的比表面积, 往往具有较好的电化学性能。

静电纺丝是一种制备纳米纤维的简单方法<sup>[9]</sup>, 多用于高聚物纳米纤维的制备。本研究采用静电纺丝技术制备具有纳米纤维结构的 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 和 LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> 正极材料, 并对其充放电性能进行了表征。

## 1 实验

按照化学计量比将分析纯的 LiNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶于无水乙醇, 再取一定量的聚乙烯吡咯环酮(PVP)溶于无水乙醇, 然后将前者滴加到 PVP 的乙醇溶液中, 室温下强力搅拌使两者充分混合。以所制混合溶液作为纺丝液, 通过静电纺丝技术制备正极材料纳米纤维。将混合溶液装载到一次性注射器中, 纺丝电压为 25 kV, 收

集距离为 20 cm。待静电纺丝过程进行完毕, 将所得凝胶纤维薄膜于 70 °C 真空干燥 5 h, 然后置于马弗炉中加热至 500 °C 保温 5 h, 最后在 600~800 °C 的范围内烧结 20 h 得到 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 纳米纤维。按以上相同实验步骤合成 LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> 纳米纤维。

将制得的正极材料纳米纤维与导电炭黑(10%, 质量分数)和 PVDF(5%, 质量分数)混合后涂在铝箔上; 以金属锂片作为对电极, 以聚丙烯多孔膜作为隔膜材料, 以 1.0 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub>(溶剂为 EC 和 DMC 体积比为 1:1)在充满氩气(相对湿度 < 5%)的手套箱中组装成模拟电池。

产物的结构采用日本理学电机 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪进行分析; 纤维表面形貌分析采用美国 VEECO 公司 DI Mutlimode NS-3D 型原子力显微镜观察; 充放电测试在力兴电池测试仪上进行, 充放电电压范围 3.0~4.3 V(vs.Li<sup>+</sup>/Li), 充放电倍率 0.1 C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

热处理温度对正极材料的结构有显著的影响, 进而影响材料的电化学性能。为了考察烧结温度对材料结构的影响, 在 500~800 °C 的范围内对凝胶纤维薄膜进行热处理, 图 1 为不同温度下所得 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 和 LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> 纳米纤维的 XRD 图谱。从中可以看出, 采用静电纺丝技术制备的干凝胶纤维薄膜经过 500 °C 处理后即具有典型的  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 层状结构特征, 但结

收到初稿日期: 2008-06-24; 收到修改稿日期: 2008-08-11

基金项目: 国家自然科学基金(10372087)和湖南省教育厅重点项目(07A071)资助

作者简介: 丁燕怀, 男, 1980 年生, 硕士, 讲师, 湘潭大学基础力学与材料工程研究所, 湖南 湘潭 411105, 电话: 0732-8293861, Email: yhdng@xtu.edu.cn

晶程度较低,衍射峰强度较弱。当烧结温度逐渐升高时,各个衍射特征峰的强度迅速增加,(006)/(102)和(108)/(110)两组峰的分裂进一步明显,表明层状结构趋于完善。文献报道固相法合成三元正极材料的烧结温度一般在 900 °C 左右<sup>[4-8]</sup>,而采用静电纺丝技术的热处理温度在 800 °C 以下。

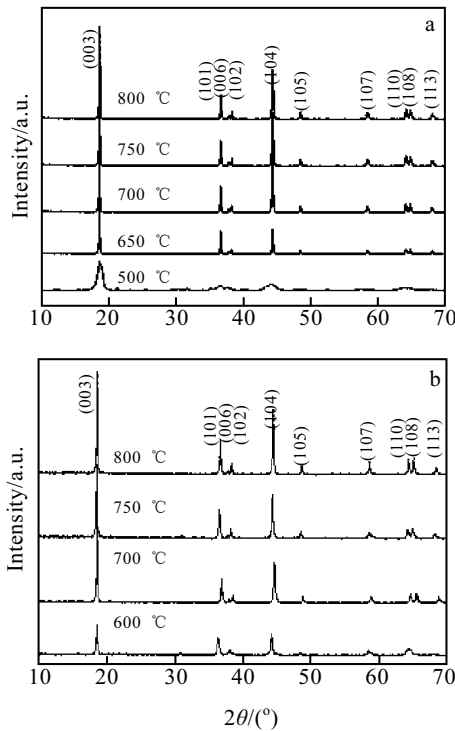


图 1 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (a)和 LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> (b)纳米纤维的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (a) and LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> (b)

## 2.2 形貌分析

图 2 和图 3 分别为 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 和 LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> 干凝胶纤维薄膜和经过 750 °C 热处理的正极材料纤维薄膜的 AFM 图。从图中可以看出,纤维薄膜在基体上随机排列。纤维之间通过一些节点相连。干凝胶纤维的表面比较光滑,纤维的直径在 400 nm 左右。经过 750 °C 高温处理后,干凝胶纤维的直径迅速收缩,表面也变得粗糙。这是由于高温下干凝胶纤维中的有机成分挥发、固相结晶所致。但热处理后的薄膜仍然保持干凝胶的纤维结构,纤维之间的界限明显。经过统计分析得到 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 和 LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> 纳米纤维的平均直径在 150~200 nm 之间。采用静电纺丝技术将正极材料限域生长为纳米纤维结构,有利于降低粉体团聚引起的电化学性能恶化。

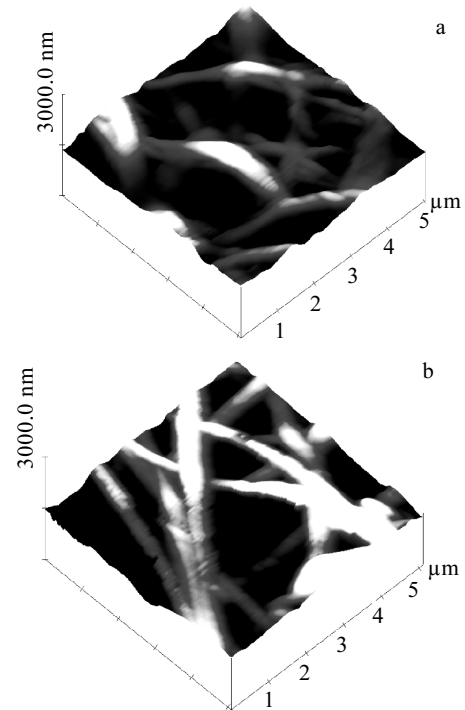


图 2 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 纳米纤维的 AFM 图

Fig.2 AFM images of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>: (a) xerogel fibers and (b) annealed fibers

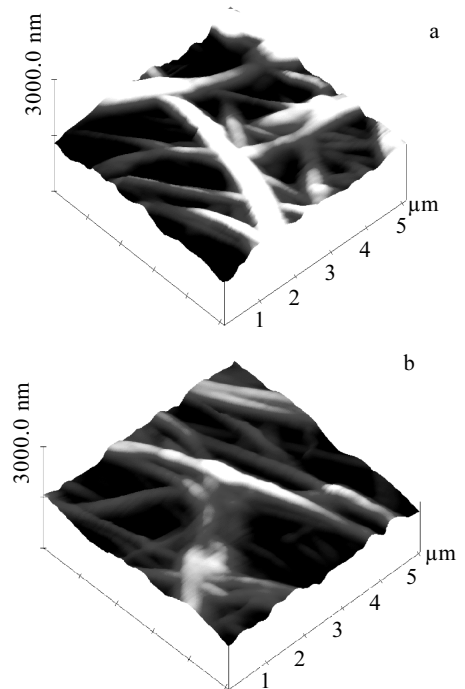


图 3 LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub> 纳米纤维的 AFM 图

Fig.3 AFM images of LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>1/4</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub>:(a) xerogel fibers and (b) annealed fibers

### 2.3 电化学性能分析

图4为用纳米纤维作为正极材料组装的实验电池的首次充放电曲线和循环性能图。如图所示,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{O}_2$  纳米纤维在3.6 V左右有一个平稳的放电平台, 两者的首次放电容量分别达到169.71和171.06  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与文献报道的固相法相比, 采用静电纺丝工艺制备的正极材料的首次放电容量有一定的提高<sup>[7]</sup>。随着循环次数的增加, 材料的放电比容量逐渐下降, 相比而言,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的循环性能更好, 50次循环后容量保持率为95.2%;  $\text{LiNi}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{O}_2$  的循环性能略差, 50次循环后容量保持率为90.5%。与粉体材料相比, 采用静电纺丝技术制备的纳米纤维由粒径更小的颗粒组成, 并且颗粒之间存在大量的孔隙, 有利于电解液的渗透。同时纳米纤维还具有较大的比表面积, 有利于锂离子的传输, 因而电化学性能优异。

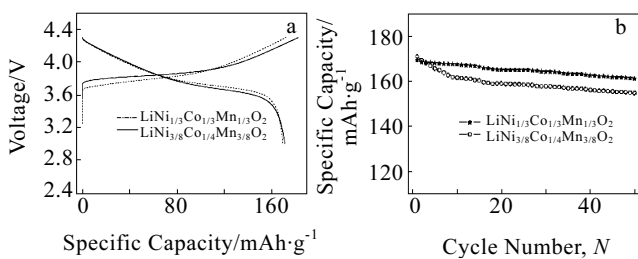


图4 纳米纤维的充放电曲线和循环性能图

Fig.4 Charge-discharge curves (a) and cyclic performance (b)

### 3 结论

采用静电纺丝技术以溶胶前驱体作为纺丝液合成正极材料  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{O}_2$  纳米纤维, 热处理温度控制在800 °C以下。两者首次放电容量均达到170  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 50次循环容量保持率高于90%。

#### 参考文献 References

- [1] Liu Z L, Yu A S, Lee J Y. *J Power Sources*[J], 1999, 81-82: 416
- [2] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem Lett*[J], 2001, 7: 642
- [3] Liu Guoqiang (刘国强), Qi Lu (其鲁), Wen Lei (闻雷). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(2): 299
- [4] Hwang B J, Tsai Y W, Chen C H *et al.* *J Mater Chem*[J], 2003, 13(8): 1962
- [5] Sang-Ho Park, Sung Woo Oh, Yang-Kook Sun *et al.* *J Power Sources*[J], 2005, 146: 622
- [6] Masaya K, Decheng L, Koichi K *et al.* *J Power Sources*[J], 2006, 157: 494
- [7] Ding Y H, Zhang P, Jiang Y *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2007, 178: 967
- [8] Ding Yanhuai(丁燕怀), Zhang Ping (张平), Jiang Yong(姜勇) *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2007, 28(10): 1839
- [9] Ko F, Gogotsi Y, Naguib N. *Adv Mater*[J], 2003, 14: 1161

## Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{O}_2$ Nanofibers

Ding Yanhuai, Zhang Ping, Long Zhilin, Jiang Yong, Xu Fu  
(Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:**  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{O}_2$  nanofibers as cathode materials for lithium-ion batteries are successfully prepared from sol precursors by using electrospun method. The morphology, crystal structure and electrochemical behaviors are characterized by atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD) and charge-discharge experiments. The results show that the nanofibers possessed typical layer-structure and the average diameter is in the range of 150-200 nm. Both the initial discharge capacities of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{O}_2$  nanofibers are over 170  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  and the capacity retention rates are over 90% up to 50 cycles.

**Key words:** electrospun; cathode material; nanofiber; electrochemical property

Biography: Ding Yanhuai, Master, Lecturer, Institute of Fundamental Mechanics & Material Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, P. R. China, Tel: 0086-732-8293861, E-mail: yhding@xtu.edu.cn