

Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂ 溶胶-凝胶制备与 电化学性能研究

孙 镇¹, 向延鸿^{1,2*}, 李 剑^{1,2}, 吴贤文², 刘志雄², 伍建华¹, 熊利芝², 何则强², 吴显明²

(1. 吉首大学物理与机电工程学院, 湖南 吉首 416000;
2. 锰锌钒产业技术湖南省 2011 协同中心, 湖南 吉首 416000)

摘要:采用溶胶-凝胶法合成富锂锰基(Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂)正极材料,考察反应 pH 对材料结构、形貌及电化学性能的影响。X 射线衍射(XRD)分析结果表明,制备的材料(Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂)结晶良好,均为理想层状结构的富锂锰基材料。扫描电子显微镜(SEM)分析结果显示,pH 7.0 时制得的材料颗粒细小,分散均匀。充放电性能测试结果显示,pH 7 的样品具有良好的电化学性能,在 2.0~4.8 V 以 0.05 C 充放电时,首次容量达到 263 mAh/g。同时具有良好的倍率性能,1.0 C 放电容量达到 200 mAh/g。

关键词:锂离子电池;富锂锰基;正极材料;溶胶-凝胶法

中图分类号:TM912

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0085-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.05.020

Study on preparation and electrochemical characterization of Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂ by sol-gel method

SUN Zhen¹, XIANG Yan-hong^{1,2*}, LI Jian^{1,2}, WU Xian-wen², LIU Zhi-xiong²,
WU Jian-hua¹, XIONG Li-zhi², HE Ze-qiang², WU Xian-ming²

(1. School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China;
2. The Collaborative Innovation Center of Manganese-Zinc-Vanadium Industrial Technology (the 2011 Plan of Hunan Province), Jishou 416000, China)

Abstract: Li-rich Mn-based cathode materials (Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂) have been synthesized by a sol-gel method. The influence of reaction pH on the structure, morphology and electrochemical performance respectively of Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂ has been studied. XRD results show that the prepared Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂ crystallizes well and exhibits ideal laminated structure of Li-rich Mn-based cathode materials. SEM results indicate that the particles of sample material synthesized at pH = 7 displays more dispersed and smaller than other samples. Electrochemical charge/discharge measurements in lithium-ion cells indicate that the material synthesized at pH = 7 exhibits excellent electrochemical performance. Its first capacity can reach 263 mAh/g when charging/discharging at 2.0~4.8 V, 0.05 C, and its discharge capacity at 1.0 C can reach 200 mAh/g, 1.0 C, showing a good doubling performance.

Key words: lithium ion battery; Li-rich Mn-based; cathode materials; sol-gel method

随着便携式电子设备的迅速发展,以及纯电动车和大型储能设备的兴起,人们对锂离子电池材料在能量密度、使用寿命以及安全性能等方面提出了更高的要求^[1-4]。正极材料作为锂离子电池关键材料之一,其性能状况很大程度上决定了锂离子电池的性能^[3]。目前还处于研发阶段的富锂锰基层状固溶体正极材料[Li_{1+x}M_{1-x}O₂或xLi₂MnO₃·(1-x)LiMO₂(M=Mn、Ni、Co)]具有高比容量,高能量密度,良好的热稳定性,较宽的充放电电压范围(2~4.8 V),且主要以资源相对丰富的锰为主含量而备受关注,被认为是新一代锂离子电池正极材料的主流产品^[5-7]。

然而富锂锰基材料属于多元多相复合氧化物,

制备过程较单元或多元单相材料制备过程复杂^[8]。目前xLi₂MnO₃·(1-x)LiMO₂的合成方法主要有共沉淀法、溶胶-凝胶法、固相法、微波法、熔盐法、喷雾干燥法等^[9-13]。其中溶胶-凝胶法合成的材料具有纯度高、颗粒均匀,能够得到化学计量比的产物等优点,是合成富锂锰基材料的重要方法之一。笔者以制备高性能富锂锰基材料Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂为目标,采用溶胶-凝胶法制备Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂,并考察了pH对富锂锰基材料的结构、形貌与电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

C₄H₆MnO₄·4H₂O (AR)、C₄H₆NiO₄·4H₂O

收稿日期:2016-11-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51662010,51364009,51262008,51472107和51672104);湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ6121);湖南省教育厅优秀青年项目(15B190和16B209);吉首大学大学生研究性学习与创新实验计划(94);吉首大学校级科研课题;吉首大学实验室开放基金(JDLF2016010,JDLF2016009,JDLF2016016)

作者简介:孙镇(1994-),男,学士,研究方向为锂电材料,wc3lijian@126.com;向延鸿(1987-),女,博士,讲师,研究方向为储能材料,通讯联系人,112301009@csu.edu.cn。

(AR)、 $C_2H_3O_2Li \cdot 2H_2O$ (AR), 国药集团化学试剂有限公司生产; $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (AR)、氨水(质量分数为 28%), 四川西陇化工有限公司生产; 聚偏四氟乙烯 (PVDF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、乙炔黑, 电池级, 山西力之源电池材料有限公司生产; Celgard 2400 微孔聚丙烯膜, 电解液[1 mol/L $LiPF_6$ 的 EC + DMC + EMC (体积比为 1:1:1)]。

X 射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 2500 型); 扫描电子显微镜(捷克 TESCAN MIRA3 型); 物理吸附仪(Micromeritics ASAP-2010 型); 蓝电测试系统(武汉蓝电电子股份有限公司 LAND-CT2001A 型); CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司生产)。

1.2 材料的制备

按化学计量比分别称取 $C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$ 、 $C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$ 、 $C_2H_3O_2Li \cdot 2H_2O$ 和一定量的 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 置于烧杯中, 并加入一定体积的蒸馏水; 将烧杯置于磁力搅拌器上搅拌至均匀的溶液, 用氨水将 pH 调至不同的实验预设值; 将溶液于 $80^\circ C$ 搅拌至绿色溶胶, 置于 $105^\circ C$ 鼓风干燥箱中干燥得到干凝胶, 研磨成粉; 将粉末放入管式炉中进行焙烧, $550^\circ C$ 恒温预烧 4 h, 再于 $850^\circ C$ 恒温煅烧 10 h, 然后自然冷却, 研磨得到富锂锰基正电极材料。

1.3 性能测试

利用 X 射线衍射仪研究材料的晶体结构。测试条件: 选取 Cu 靶, $K\alpha$ 射线($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 250 mA, 扫描范围 2θ 为 $10 \sim 80^\circ$ 。用扫描电子显微镜检测样品形貌特征。用物理吸附仪测定合成产物的 BET 比表面积, 氮气作分析气体。

将正极材料、导电剂乙炔黑和粘结剂 PVDF 按质量比 8:1:1 溶解在有机溶剂 NMP 中形成浆料, 将浆料均匀地涂覆在铝箔上, 置于鼓风干燥箱中 $105^\circ C$ 干燥 5 h, 随后置于真空干燥箱中 $60^\circ C$ 真空干燥 12 h, 然后压制, 切片, 制成直径为 14 mm 的圆形正极片。以金属锂片为负极, 以 Celgard 2400 微孔聚丙烯膜为隔膜, 以 1 mol/L $LiPF_6$ 的 EC + DMC + EMC (体积比为 1:1:1) 溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱内组装成扣式电池。在室温下用蓝电电池测试系统进行充放电测试, 电压区间为 2.0 ~ 4.8 V。用电化学工作站进行电化学阻抗 (EIS) 性能测试, EIS 振幅为 5 mV, 频率范围为 100 kHz ~ 0.01 Hz。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌特征

不同 pH 条件下所合成 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 样品

的 X 射线衍射图谱 (XRD) 如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 除了 2θ 在 21° 附近有较弱的超晶格衍射峰外, 其他衍射峰均归属于空间点群为 $R\bar{3}m$ 的 α - $NaFeO_2$ 型层状结构^[14]。其中 2θ 在 21° 附近较弱的超晶格衍射峰归属于富锂锰基材料对应组分 Li_2MnO_3 特有的特征峰, 属于单斜晶系 $C2/m$, 源于锂离子占据过渡金属层, 其中锂离子位于六方的中心, 周围占据 6 个锰离子^[15-16]。图 1 中所有衍射峰峰形尖锐, 峰强度大, 表明所合成的化合物结晶良好。所有样品衍射峰均存在明显分裂的 (006)/(102) 和 (108)/(110) 衍射峰, 并没有发现其他杂质峰, 表明所合成的材料均为层状结构较完整的富锂锰基材料。

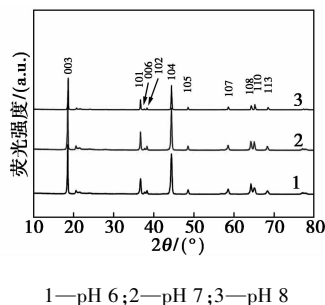


图 1 不同 pH 条件下合成的 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ X 射线衍射谱

对于六方晶胞, 晶格参数 a 与层内金属间距相关, 晶格参数 c 与层间金属间距相关, 其比值 c/a 可表征六方结构的完整性, 当 $c/a > 4.9$ 时, 属于理想的立方密堆积结构^[17]。在三元材料中, 由于 Ni^{2+} 的半径 [$r(Ni^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$] 与 Li^+ 的半径 [$r(Li^+) = 0.76 \text{ \AA}$] 非常相近, 容易发生部分交错占位, 即阳离子混排现象。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值可用来表征材料的层状结构阳离子排列的有序度, 其比值大于 1.2 时, 阳离子混排可以忽略不计, 且 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值越大, 其阳离子混排程度越小, 材料层状结构越明显, 电化学性能越优异^[14,17]。将不同 pH 合成的样品 XRD 图谱按照 $R\bar{3}m$ 结构进行指标化(基于 α - $NaFeO_2$), 得到各个晶面指数并标示于图 1 中, 同时各个样品的晶胞参数以及 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 强度比如表 1 所示。由表 1 可

表 1 不同 pH 条件下合成的 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 材料晶格常数

pH	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
6	2.86892	14.27817	4.9768	1.221
7	2.86581	14.28020	4.9830	1.336
8	2.86720	14.26411	4.9749	1.301

以看出, $\text{pH} = 7$ 条件下所合成的样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 以及 c/a 值均大于其他样品, 说明该 pH 所合成的样品具有更完整的层状结构且结晶度更高。

正极材料的形貌、粒径大小以及颗粒分布是影响材料的电化学性能的重要因素^[18-20]。不同 pH 条件下所合成 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的 SEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, pH 为 7 时所得样品颗粒分布更均匀, 分散性更好, 且呈现多孔疏松结构。这是由于柠檬酸属于三元弱酸, 其电离为三级离解平衡过程, 当 pH 过低时柠檬酸以一级电离为主, 主要以一元柠檬酸离子形式存在, 难以和金属离子形成稳定的配合物; pH 过高, 体系中金属离子容易形成氢氧化物沉淀, 从而影响与柠檬酸离子的配位; 适当的 pH 下柠檬酸可进行多级电离, 得到数量较多的二元柠檬酸离子和三元柠檬酸离子, 能与金属离子形成稳定的配合物大分子, 进而得到分散均匀且呈多孔疏松结构的颗粒。多孔疏松结构不仅能增加材料的比表面积和接触面积, 有利于客体在材料中的扩散和传输, 而且可以极大地提高材料的电化学性能。另外, 多孔结构还可以缓解因锂离子的脱嵌导致体积变化而带来的容量衰减^[21-22]。

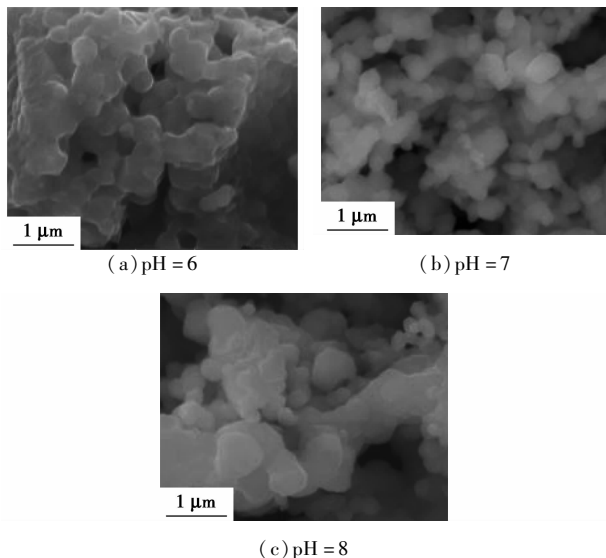


图 2 不同 pH 条件下合成的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 扫描电镜图片

以 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 为正极材料的半电池的初次充放电曲线(电流密度为 12.5 mA/g (0.05 C), 电压区间为 $2.0 \sim 4.8 \text{ V}$)如图 3 所示。所有样品的充电曲线均呈典型的富锂锰基材料的初次充电特征^[14,23-25]: 小于 4.5 V 的沿斜线上升的 S 型曲线, 对应于过渡金属 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的电化学过程; 大于 4.5 V 的 L 型充电平台, 对应于文献报道的 Li_2MnO_3

的不可逆脱锂脱氧过程, 并形成具有电化学活性的 MnO_2 , 这个新形成的层状结构为随后放电嵌回的锂离子提供大量的空位, 使材料比容量高于传统层状材料的比容量。

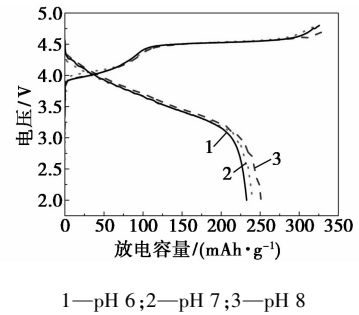


图 3 不同 pH 条件下合成的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 首次充放电曲线

以 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 为正极材料的半电池在不同倍率下的放电比容量如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 随着放电倍率的增加, 放电比容量明显降低。其中 $\text{pH} = 7$ 的样品倍率性能最佳, 即该材料拥有更高的放电比容量和更小的容量衰减。这与该条件下材料较小的颗粒有关, 小颗粒由于具有更大的比表面积和更短的锂离子扩散通道而具有更快的动力学优势和大电流充放电性能。

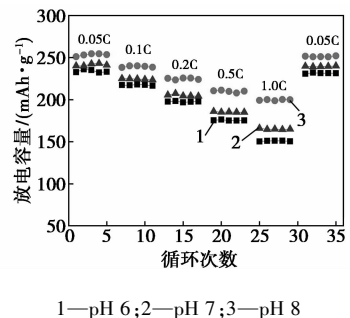


图 4 不同 pH 条件下合成的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 倍率放电容量

以 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 为正极材料的半电池的交流阻抗图谱如图 5 所示, 其中测量频率为 $0.01 \text{ Hz} \sim$

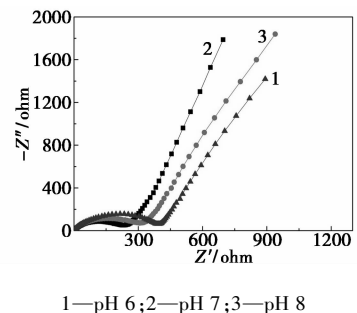


图 5 不同 pH 条件下合成的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 半电池的交流阻抗

100 kHz,其振幅为 5 mV。由图 5 可以看出,样品的交流阻抗谱均由高频区的半圆和低频区的斜线构成。高频区的半圆直径大小代表电荷转移电阻,低频区的斜线代表着 Li^+ 在正极材料体相中扩散的阻抗^[26-27]。从图 5 中可以看出,pH = 7 的样品具有较小的电荷转移电阻,故该材料具有较好的倍率性能。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了富锂锰基 ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$) 正极材料,考察了反应 pH 对材料结构、形貌及电化学性能的影响。结果表明,pH = 7 条件下合成的样品颗粒更小,分散性更均匀,具有更完整的层状结构且结晶度更高。充放电性能测试结果显示,pH = 7 样品具有良好的电化学性能,在 2.0 ~ 4.8 V 以 0.05 C 充放电时,首次容量达到 263 mAh/g。材料同时具有良好的倍率性能,1.0 C 放电容量达到 200 mAh/g。

参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2011, 414: 359 - 367.
- [2] Amine K, Kanno R, Tzeng Y. Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions[J]. *MRS Bull*, 2014, 39: 395 - 401.
- [3] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1167 - 1176.
- [4] Wang J, Liu Z, Yan G, *et al.* Improving the electrochemical performance of lithium vanadium: Fluorophosphate cathode material: Focus on interfacial stability[J]. *J Power Sources*, 2016, 329: 553 - 557.
- [5] Yan J, Liu X, Li B. Recent progress in Li-rich layered oxides as cathode materials for Li-ion batteries [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 63268 - 63284.
- [6] Li B, Yan H, Ma J, *et al.* Manipulating the electronic structure of Li-rich manganese-based oxide using polyanions; Towards better [J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24, 32: 5112 - 5118.
- [7] 赵煜娟, 任文锋, 吴锐, 等. 富锂正极材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiCoO}_2$ 的熔盐法合成及改性[J]. *现代化工*, 2013, 33(8): 53 - 59.
- [8] Doan T N L, Yoo K, Hoang T K A, *et al.* Recent developments in synthesis of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (M = Ni, Co, Mn) cathode powders for high-energy lithium rechargeable batteries [J]. *Front Energy Res*, 2014, 2: 1 - 7.
- [9] Chen C, Chen S, Luo J, *et al.* The preparation and electrochemical performance of lithium rich cathode material $\text{Li}(\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ prepared at strictly controlled pH level[J]. *Ceram Int*, 2015, 41: 10319 - 10323.
- [10] Xiang Y, Li J, Wu X, *et al.* Synthesis and characterization of manganese-rich transition metal carbonate precursor in the presence of ethanol[J]. *Adv Powder Technol*, 2015, 26: 1712 - 1718.
- [11] Xiang Y, Yin Z, Zhang Y, *et al.* Effects of synthesis conditions on the structural and electrochemical properties of the Li-rich material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.47}]\text{O}_2$ via the solid-state method [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 91: 214 - 218.
- [12] Pan L, Xia Y, Qiu B, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of micro-sized Li-rich layered cathode material for Lithium-ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2016, 211: 507 - 514.
- [13] Wang J, Zhang M, Tang C, *et al.* Microwave-irradiation synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2.4}$ cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2012, 80: 15 - 21.
- [14] Zheng J, Xu P, Gu M, *et al.* Structural and chemical evolution of Li- and Mn-rich layered cathode material [J]. *Chem Mater*, 2015, 27: 1381 - 1390.
- [15] Johnson C S, Korte S D, Vaughey J T, *et al.* Structural and electrochemical analysis of layered compounds from Li_2MnO_3 [J]. *J Power Sources*, 1999, 81 - 82: 491 - 495.
- [16] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, *et al.* Comments on the structural complexity of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes (M = Mn, Ni, Co) for lithium batteries [J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(9): 1531 - 1538.
- [17] Liu L, Zhang N, Sun K, *et al.* High rate performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ synthesized via co-precipitation method by different precipitators [J]. *J Phys Chem Solids*, 2009, 70(3/4): 727 - 731.
- [18] Wang J, Zhang Q, Li X, *et al.* Three-dimensional hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ nanowire heterostructure arrays on nickel foam for high-performance lithium ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2014, 6: 19 - 26.
- [19] Riekehr L, Liu J, Schwarz B, *et al.* Effect of pristine nanostructure on first cycle electrochemical characteristics of lithium-rich lithium-nickel-cobalt-manganese-oxide cathode ceramics for lithium ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2016, 306: 135 - 147.
- [20] Zhang L, Li N, Wu B, *et al.* Sphere-shaped hierarchical cathode with enhanced growth of nanocrystal planes for high-rate and cycling-stable li-ion batteries [J]. *Nano Lett*, 2015, 15: 656 - 661.
- [21] Chen D, Yu Q, Xiang X, *et al.* Porous layered lithium-rich oxide nanorods: Synthesis and performances as cathode of lithium ion battery [J]. *Electrochim Acta*, 2015, 154: 83 - 93.
- [22] Wu L, Chen J, Kong X, *et al.* Synthesis of porous sword-shaped $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$ anode material by a normal pressure hydrolysis and ion exchange method [J]. *Mater Lett*, 2015, 143: 131 - 134.
- [23] Oishi M, Yogi C, Watanabe I, *et al.* Direct observation of reversible charge compensation by oxygen ion in Li-rich manganese layered oxide positive electrode material $\text{Li}_{1.16}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ [J]. *J Power Sources*, 2015, 276: 89 - 94.
- [24] Armstrong A R, Holzapfel M, Nova'k P, *et al.* Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8694 - 8698.
- [25] Chen C, Chen S, Shui M, *et al.* Comparative studies on potential dependent electrochemical impedance spectroscopy of cathode material $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for the initial two charging cycles [J]. *Curr Appl Phys*, 2015, 15: 149 - 155.
- [26] 陈守彬, 吴显明, 陈上, 等. LiAlO_2 包覆尖晶石 LiMn_2O_4 及电化学性能研究 [J]. *现代化工*, 2016, 36(4): 68 - 71. ■