

Effect of Reaction Temperature on Performance of Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Battery

Shixi Yu, Xiaoyuan Yu*, Dan Shao, Guoen Luo

Institute of Biomaterial, College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou, 510642, China

E-mail: yuxiaoyuan@scau.edu.cn

Abstract: The layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for Lithium-ion Battery was synthesized using a nickel-cobalt-manganese precursor obtained by the chemical co-precipitation reaction from $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ precipitant, respectively. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron micrograph (SEM), and charge/discharge tests. Effects of reaction temperature on the structures, morphologies and properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials are discussed. The results show that the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode synthesized at 950°C possesses good electrochemical performance. And the initial discharge capacity of 190.29mAh g^{-1} was obtained in the voltage range of 2.5-4.6V and at 0.1C current rate at 25°C. The discharge capacities remained 84.8% of the initial capacities after 20 cycles.

Keywords: lithium-ion battery; cathode material; Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, electrochemical performance, reaction temperature

合成温度对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料性能的影响

余仕禧, 禹筱元*, 邵丹, 罗国恩

华南农业大学理学院生物材料研究所, 广州, 中国, 510642

E-mail: yuxiaoyuan@scau.edu.cn

摘要: 以 $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了 Ni、Co、Mn 三元共沉淀前驱体, 高温热处理合成了锂离子电池层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。采用 XRD、SEM 和充放电能实验对其结构和性能进行了表征。并研究了合成对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的结构、形貌、粒度和电化学性能的影响。实验结果表明: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料具有均具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构, 其中 950°C 合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的电化学性能最优。在 2.5-4.6V、0.1C 倍率下, 首次放电容量达 190.29mAh g^{-1} , 20 次容量保持率为 84.8%。

关键词: 锂离子电池 正极材料 层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电化学性能 合成温度

1 引言

近年来, 人们陆续研发了 Ni-Co、Co-Mn、Mn-Ni、Mn-Ni-Co^[1-3] 等过渡金属氧化物体系。其中, T. Ohzuku^[3,4] 等研究报道的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元系正极材料具有单一的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状岩盐结构, 镍、钴、锰的化合价分别为 +2、+3、+4 价, 其中 Co 的电子结构与 LiCoO_2 中的 Co 一致, 而 Ni 和 Mn 的电子结构却不同于 LiNiO_2 和 LiMnO_2 中 Ni 和 Mn 的电子结

构, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元体系是 LiCoO_2 异结构^[5-8], 具有比容量高、循环性能好、安全性能好等优点, 被认为是最有前景的钴酸锂替代材料之一, 已成为电池工作者的研究热点。本文以 $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂, 采用共沉淀前驱体和高温固相法相结合制备锂离子电池 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 并重点优化合成温度对该三元材料结构和性能的影响。

2 实验

以 $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂, 按计量比称取一定量的可溶性镍盐、钴盐、锰盐配成适当浓度的混合溶液, 将此混合溶液和适当浓度的沉淀剂, 通过流量

资助信息: 广东省自然科学基金[9151064201000039]、广东省科技计划项目[2009B010900025]、华南农业大学“211 工程”三期重点建设项目(2009B010100001);

计加入到反应釜中，控制搅拌速度、反应体系的 pH 值控制在 8.0 左右，温度维持 55℃。反应一定时间后，陈化、过滤，所得沉淀用去离子水反复洗涤，干燥，得到 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 前驱体。

按 $\text{Li} : \text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3} = 1.05:1$ (摩尔比) 将 Li_2CO_3 和 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 共沉淀前驱体充分均匀混合，在空气气氛下先于 480℃ 恒温若干小时，再分别升温至 750℃、800℃、850℃、900℃、950℃ 和 1000℃，保温 20 小时后缓慢降至室温，得到目标产物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。研磨，并过筛备用。

用 X 射线衍射分析 (用 Cu 靶, Rigaku 衍射仪) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的物相结构，然后由六方晶系的晶面间距计算公式求出其晶胞参数 a, c。用美国 KYKY 2800 型扫描电镜观察样品的形貌。用美国 Quanta Chrome 公司的 Monosorb 直读式比表面分析仪测定样品的比表面积。英国 Malvern 公司的 Mastersizer 激光粒径分析仪进行粒度分布分析。

将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料与乙炔黑和粘结剂 PVDF 按 8:1:1 的比例充分混合涂膜，然后将膜片置于真空干燥箱中于 150℃ 干燥 12 小时，用冲孔器冲出所需直径的电极片。将所得电极作正极，锂片为负极。在充满干燥氩气的手套箱中，以 Celgard 2400 为隔膜，以 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC+DMC}(1:1)$ 为电解液，组装成 2025 型扣式电池，在 CT2001A 型蓝电池测试仪上进行充放电性能测试。

3 结果与讨论

3.1 合成温度对结构和形貌的影响

图 1 为不同温度下反应 20 小时合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的 XRD 衍射图。并利用 XRD 衍射图谱中前 10 个衍射峰的 d 值，通过最小二乘法计算得到了晶格参数 a、c、c/a 的值和 XRD 衍射图中(003)峰和(104)峰的强度比，如表 1 所示。从图 1 中可以发现 750℃ 合成的样品已经表现出了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状岩盐结构的 XRD 衍射峰，但峰强较弱，还有杂相存在，说明在此温度下反应进行不完全，随着温度升高，层状结构 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的衍射特征峰越来越明显，800℃ 到 1000℃ 温度下制备的样品均为单一的层状结构 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的纯相。从图中还可以看出，随温度升高，衍射峰逐渐变得尖锐。仔细比较其对应衍射峰的 2θ 值，发现衍射峰的 2θ 角度有较小的前移，而且半峰宽变窄。结果表明随着温度的升高，层状结构

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的结晶度增大。但温度达到 1000℃ 时，XRD 图谱中出现了些许杂相，这可能是由于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在高温下由于失氧而发生结构重排引起的。

所合成的所有 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品的 a、c 值与文献值^[9] ($a = 2.867\text{\AA}$, $c = 14.246\text{\AA}$) 极为接近。通常以 XRD 图谱中的(003)峰和(104)峰的相对强度的比值 (I_{003}/I_{104}) 来描述 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 晶体结构中的“阳离子混合”现象，一般要求 $I_{003}/I_{104} > 1.2$ ，比值越大，表明晶型越完整^[10]。另外 a 代表 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的基本单元 M-O-M 厚度特征，c 代表 MO 层和 Li_2O 的层间距离，当 $c/a > 4.899$ 时，XRD 图中(006,102)和(108,110)这两组峰裂分明显，这是层状结构的象征。

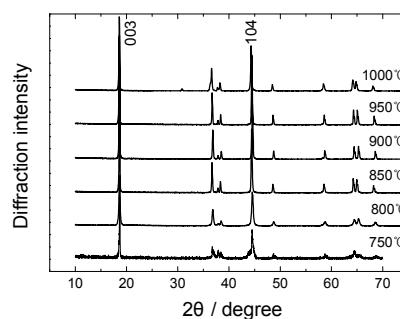


Figure 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ samples

图 1. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的 XRD 衍射图

Table 1. Lattice parameters and I_{003}/I_{104} of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ samples

表 1. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的晶胞参数和 I_{003}/I_{104} 的峰强比

| T/°C | lattice parameters | | | I_{003}/I_{104} |
|------|--------------------|---------|--------|-------------------|
| | a(Å) | c(Å) | c/a | |
| 750 | 2.8595 | 14.2459 | 4.9819 | 1.37 |
| 800 | 2.8564 | 14.2342 | 4.9837 | 1.39 |
| 850 | 2.8661 | 14.2628 | 4.9764 | 1.42 |
| 900 | 2.8695 | 14.2572 | 4.9686 | 1.46 |
| 950 | 2.8595 | 14.2694 | 4.9902 | 1.49 |
| 1000 | 2.8744 | 14.2773 | 4.9670 | 1.48 |

图 2 是不同合成温度得到的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的扫描电镜照片。图中可以看出合成温度对层状结构 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的表面形貌影响较大，750℃ 的样品颗粒较小，分布比较均匀，表面也较光滑，这是由于此温度下层状结构 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 生长缓慢；随着温度的升高单个颗粒有由类球形向块状颗粒变化的

趋势，六方晶相颗粒不断长大，而且出现了团聚现象，随着温度的进一步升高，团聚现象加剧，六方晶相遭到破坏，晶体表面出现了碎片。1000℃样品颗粒大小不一，而且颗粒之间团聚成球形，颗粒上有明显的细小碎片。因此，从晶体的表面形貌来看，制备层状结构 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的温度不宜过低，也不宜过高。

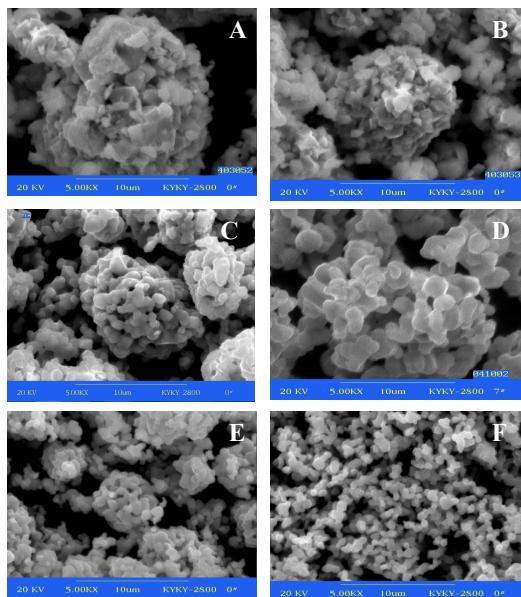


Figure 2. SEM photographs of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ materials
(A:1000°C, B:950°C, C:900°C, D:850°C, E:800°C, F:750°C)

图 2. 层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的 SEM 照片

3.2 合成温度对比表面积及粒径分布的影响

在 750°C、800°C、850°C、900°C、950°C 和 1000°C 下合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的比表面积分别为 $1.28\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.19\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.03\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.83\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.79\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.81\text{m}^2/\text{g}$ 。从结果可以看出材料的比表面积随着合成温度的升高有减小的趋势，在 950°C 达到最低 ($0.79\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。这是因为随着温度的升高，材料表面的粒子能量增大，相互之间的团聚作用加强，导致了颗粒粒径的增大。这与 SEM 观察到的结果相一致，随温度的升高，一次颗粒不断增大，二次颗粒也不断增大，团聚现象加剧，但温度过高时晶相遭到破坏，颗粒表面出现了细小颗粒，比表面积还略有增加。

不同热处理温度下合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的粒径分布曲线见图 3 所示。从图 3 看出所有样品的颗粒粒径基本上呈正态分布，其中 750°C 样品粒径最为分散，峰值较低，在小粒径范围内 $0.1\text{-}1\mu\text{m}$ 存在着明显的分布平台；800°C 样品在 $0.1\text{-}1\mu\text{m}$ 区域略有一

平台；850°C 样品粒度分布也比较均匀；900°C 和 950°C 粒径最为集中，粒径分布区域较窄；1000°C 样品在 $0.1\text{-}1\mu\text{m}$ ， $10.0\text{-}100\mu\text{m}$ 区域均有分布平台。从粒径分布来看，热处理温度以 900°C 到 950°C 为宜。

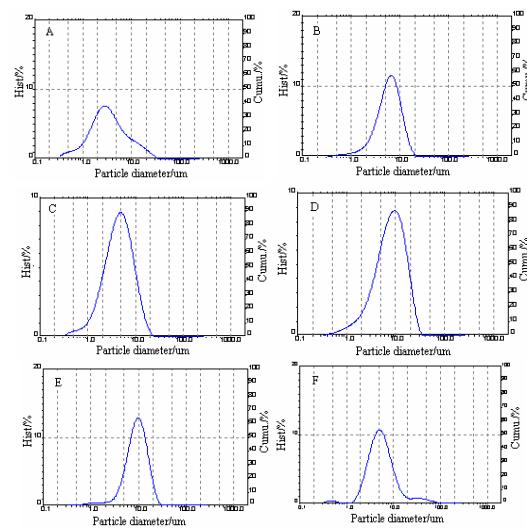


Figure 3. Particle size distribution curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ materials

(A:750°C,B:800°C,C:850°C,D:900°C,E:950°C,F:1000°C)

图 3. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的粒径分布曲线

3.3 合成温度对层状电化学性能的影响

图 4 是不同温度下所合成的层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料在 0.1C 、 $2.5\text{-}4.6\text{V}$ 下的首次放电曲线和循环寿命曲线。从图 4(a) 中发现 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的放电曲线形状相似，但初始容量大体上随合成温度的升高逐渐增大，且放电电压平台略有升高，950°C 合成的材料，首次放电比容量最大为 $190.29\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但随着温度的进一步升高，层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品的首次放电容量反而下降，1000°C 样品的首次放电容量为 $172.25\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

从图 4(b) 中可以看出在不同温度下合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料中以 950°C 所得材料的循环性能最好，循环 20 次后容量保持率为 84.8%，750°C 的最差，容量保持率仅为 74.64%。综合以上电化学性能测试结果分析，得到层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的最佳合成温度为 950°C。

4 结论

研究发现，合成温度影响层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 宏观上的电化学性能实际上通过影响其微观结构

(晶体结构的变化和表面相貌的变化)来实现的。在低温下,层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 晶体生长不完全,颗粒较小且分布不均匀,因而电化学性能较差;随着温度的升高,晶粒不断生长,晶体结构趋于完整,完整的晶体结构有利于材料的循环过程中结构的稳定性,故其电化学性能逐渐提高。但随着温度的进一步升高,部分晶体由于过烧而破裂,产生许多碎片,颗粒分布不均匀;而且随着温度的升高,层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 失氧逐渐明显,开始出现杂相,减少了活性物质的质量,因而温度太高,层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的充放电性能及循环性能反而变差。

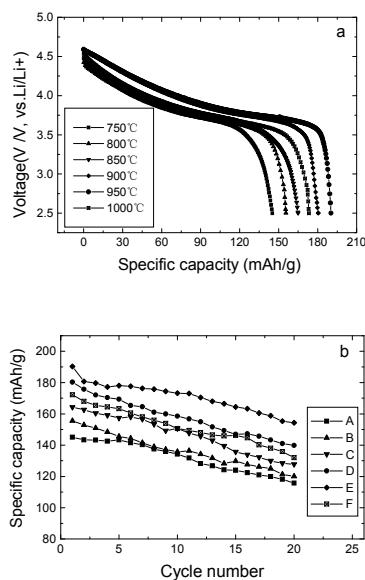


Figure 4. The initial charge-discharge curves (a)and Cycle performance(b) of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ materials (A:750°C,B:800°C,C:850°C,D:900°C,E:950°C,F:1000°C)

图4. 层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品的首次放电曲线和循环寿命曲线

从合成温度对层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的结构、形

貌、比表面积以及粒度分布等物理性能和电化学性能的影响发现,以 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂,合成层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的最佳合成温度为950°C。该材料晶型完美,表面光滑、一次颗粒大、比表面积小、粒度分布均匀和阳离子混排较低,具有优良电化学性能:在2.5-4.6V、0.1C倍率下的首次放电比容量达190.29mAh/g,20次循环后容量保持率为84.8%。

References (参考文献)

- [1] Yu X Y, Liu Y X, Hu G R, et al.. Electrochemical Characterization of Surface modified LiMn_2O_4 Cathode Materials for Li ion Batteries[J]. Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.,2006,21(4):56-59
- [2] Yang X Q, Mcbreen J, Yoon W S.Crystal structure changes of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials during charge and discharge studied by synchrotron based in situ XRD[J].Electrochemistry Communications,2002,4:649-654.
- [3] Li D C, Muta T,Zhang L Q.Electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_2$ prepared by spray dry method[J].Electrochimica Acta,2004,50:427-430.
- [4] Yabuuchi N, Ohzuku T.Novel lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries [J]. J.Power Sources,2003,119-121:171-174
- [5] Park S H, Yoon C S, Kang S G, Kim H -S, Moon S -I, Sun Y -K. Synthesis and structural characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}] \text{O}_2$ cathode materials by ultrasonic spray pyrolysis method [J]. Electrochimica Acta, 2004(4), 49: 557-563
- [6] Cho T H, Shiosaki Y, Noguchi H. Preparation and characterization of layered $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material by an oxalate co-precipitation method[J].J Power Sources,2006,159(2):1322-1327.
- [7] Fujii Y, Miura H, Suzuki N, Shoji T, Nakayama N. Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: Calcination temperature dependence[J]. J.Power Sources,2007,171(2):894-903
- [8] Liao L,Wang X, Luo X, et al. .Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.293}\text{Al}_{0.04})\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ cathode ma-terials prepared by sol-gel method[J]. J Power Sources. 2006, 160(1): 657-661
- [9] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Performance of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48:145-151
- [10] Liu J, Wen ZY, Wu M M, et al.. Synthesis and characterization of LiCoO_2 cathode materials[J]. J.Inorganic Materials, 2002, 17(6): 1157-1162