

2006-08-28

Calcined Temperatures Influence on Synthesis and Electrochemistry Characterization of $\text{Li}[\text{Ni}_{(0.475)}\text{Mn}_{(0.475)}\text{Co}_{(0.05)}]\text{O}_{(2)}$ for Li-ion Batteries

Li-qin WANG

Li-fang JIAO

Hua-tang YUAN

Recommended Citation

Li-qin WANG, Li-fang JIAO, Hua-tang YUAN. Calcined Temperatures Influence on Synthesis and Electrochemistry Characterization of $\text{Li}[\text{Ni}_{(0.475)}\text{Mn}_{(0.475)}\text{Co}_{(0.05)}]\text{O}_{(2)}$ for Li-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(3): 275-278.

DOI: 10.61558/2993-074X.1736

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss3/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2006) 03-0275-004

煅烧温度对锂离子正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 结构和电化学性能的影响

王丽琴, 焦丽芳, 袁华堂*, 王永梅

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 应用高温固相合成法制备 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$. XRD, SEM, 循环伏安及充放电容量测试表明, 在 800 °C 下煅烧合成的样品具有较高的嵌锂容量和良好的循环稳定性, 如在 20 mA/g 和 2.3~4.6 V 的电压范围内, 其首次放电比容量为 178.8 mAh/g, 循环 30 周后放电比容量仍能达到 150.2 mAh/g, 容量损失 16.0%.

关键词: 锂电池; 正极材料; $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$; 高温固相法

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

锂钴氧化物具有优良的综合性能, 已经得到广泛的商业应用, 但钴资源的有限及其高的价格限制了锂离子电池的进一步推广^[1]. 近年来, 层状 Li-Ni-Co-Mn-O 系列化合物, 因其具有较好的电化学性能和稳定的结构, 受到人们的广泛关注^[2-6]. 在保证电化学性能的前提下, 如何降低 Co 元素含量是现阶段研究热点之一.

H. S. Shin 等已于最近报道了 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 正极材料的制备及其性能方面的研究^[6], 但关于煅烧温度对此材料的影响国内外均未见报道. 本文使用高温固相法制备该正极材料, 并研究不同煅烧温度对材料性能和结构的影响.

1 实验部分

1.1 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 正极材料的制备

以 $n(\text{Li}(\text{Ac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 1.1 \times 0.475 \times 0.475 \times 0.050$ 为原料, 混合研磨. 把样品放入 120 °C 烘箱内 48 h, 得其前驱物, 然后分别在 700 °C, 800 °C, 900 °C 下焙烧 24 h, 即成系列样品.

1.2 合成产物的结构表征

样品的 X 衍射分析使用 D/max A 型 X 射线衍射仪 (日本理学), 测试条件: CuK 辐射, 石墨单色器, 50 kV 管压, 150 mA 管流; S-3500 型扫描电子显微镜 (日立) 观察合成样品的表观形貌.

1.3 合成产物的电化学性能

以 $w(\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2 \text{ 样品}) + w(\text{乙炔黑}) + w(\text{PTFE}) = 85:10:5$ 配方制成正极片, 负极用金属锂, 集流体为铜箔. 电解液为 1 mol/L LiPF_6 (PC:EC:DMC = 10:30:60, by volume). 在充满氩气的无水无氧手套箱内组装电池.

组装好的电池用 Land 电池测试系统测试电池循环寿命, 充放电电流为 0.1C (20 mA/g), 充放电电压为 2.3~4.6V; 循环伏安测试使用 CH 1660B 型电化学工作站 (上海辰华).

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析 (XRD)

图 1 是不同煅烧温度下 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 样品的 XRD 谱图, 如图可知, 该样品属六方晶系, R-3m 空间群, 具有 $-\text{NaFeO}_2$ 层状结构. 图

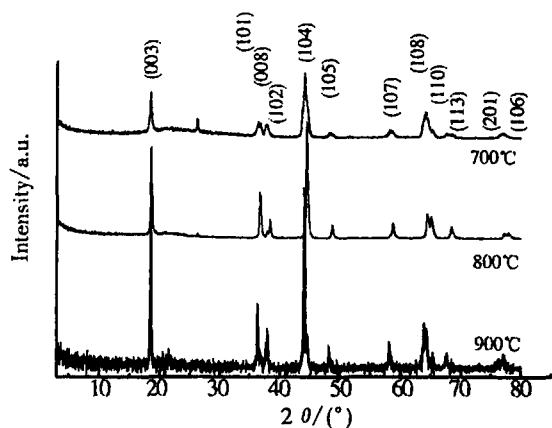


图 1 不同煅烧温度合成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 样品的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of the $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ sample synthesized at different calcined temperatures

中,各样品均显示尖锐的衍射峰,可见其晶化程度较高.尤其是 800 下煅烧的样品没有任何杂质峰,并且 (006)和 (102)及 (108)和 (110)前后两对衍射峰明显分离,这不仅与 LiCoO_2 和 LiNO_2 的层状结构特征峰相符合^[7],而且表明该样品层状结构的规整度高且材料中阳离子的无序度低.由此可推知,800 下煅烧的样品应具有类似钴酸锂最佳的电化学活性.而对 700 和 900 下煅烧的样品,从 (006)/(102)和 (108)/(110)这两对特征峰分裂不明显看,可知煅烧温度过高或过低都会影响材料的结构,从而影响材料的电化学活性,以下的电化学性能测试也将证实这一结论.

2.2 扫描电镜 (SEM)

图 2 示出分别在不同煅烧温度下合成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 的 SEM 照片.如图,

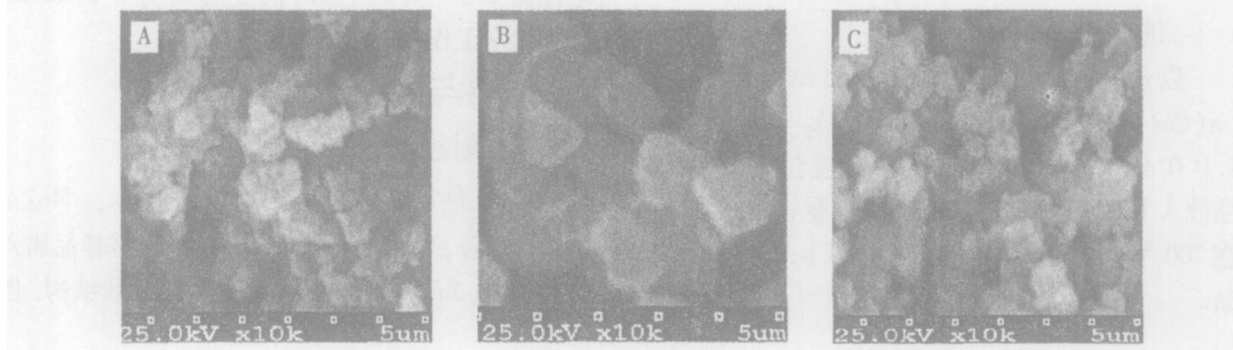


图 2 不同煅烧温度合成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 样品 SEM 照片

Fig 2 SEM image of the $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ synthesized at different calcined temperatures(A: 700 , B: 800 , C: 900)

800 下煅烧的材料颗粒均匀,表面光滑,分散性好.而 700 和 900 温度下煅烧的样品虽颗粒均匀,但粒径过小,并且团聚现象严重,材料的分散性不好,从而比表面积相对减少.

2.3 电化学特性

图 3 示出 800 下煅烧合成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 材料的循环伏安曲线,扫速 5 mV/s .由图可见,该材料的氧化峰峰电位在 3.9 V 附近,还原峰峰电位在 3.7 V 左右,峰电位的差值为 0.2 V ,而且峰型较尖锐,此说明锂离子在该材料的嵌入和脱出数量较大,容量较高,同时可逆性较好.

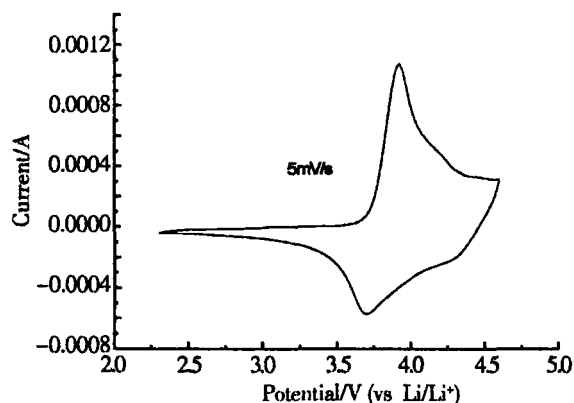


图 3 800 下煅烧合成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 的循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of the $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ sample calcined at 800

图 4 给出,在 800 下煅烧合成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 的样品,其首次循环充电电压平台和放电电压平台分别是 $3.6\sim 4.1\text{ V}$ 和 $3.5\sim 4.0$

V. 尽管此二电压平台较之 700 和 900 煅烧合成的样品 (充电平台 3.75~4.0 V, 放电平台 3.6~3.9 V) 略有降低, 但其充放电平台都比后两者的长, 初始放电比容量也有很大的提高. 综上可知, 800 温度煅烧合成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 应该具有最佳的电化学活性.

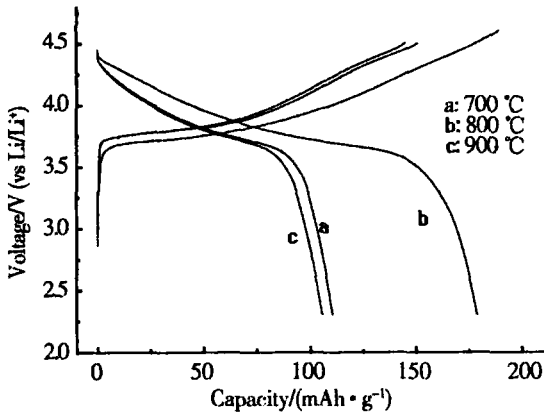


图 4 不同煅烧温度下合成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 首次充放电曲线

Fig 4 Initial charge and discharge curves of the $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ samples synthesized at different calined temperatures

图 5 示出不同煅烧温度下 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 样品前 30 周放电容量的变化. 如图所见, 在 800 煅烧合成的样品, 其首次放电容量为 178.8 mAh/g, 循环 30 周后放电比容量仍能达到

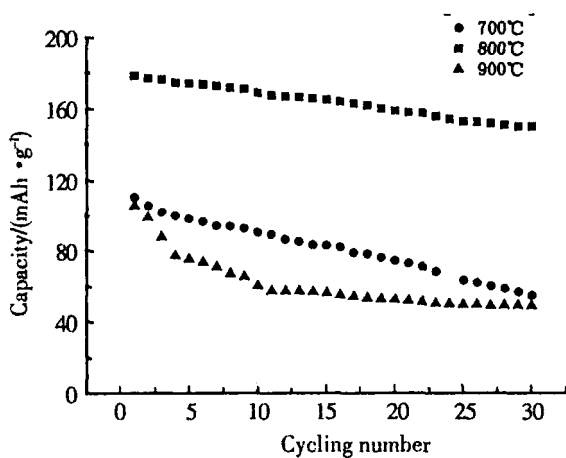


图 5 不同煅烧温度下合成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 样品的循环容量变化

Fig 5 Cycling performances of the $[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ samples calcined different temperatures

150.2 mAh/g, 容量损失为 16.0%, 即放电容量及循环稳定性均远远好于其它温度下煅烧的样品. 由图 4 可知, 煅烧温度对 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 的充放电特性影响确实很大, 这和锂离子在该材料嵌入和脱出的可逆性有关. 诚如上面 XRD 等测试所述, 过高或过低的煅烧温度都会引起材料结构的畸变, 不利于提高材料的电化学性能.

3 结论

应用高温固相法制备的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 正极材料, 具有良好的 $-\text{NaFeO}_2$ 层状结构, 其电化学性能与煅烧温度有关. 其中以煅烧温度为 800 合成的样品电化学性能最好, 具有较高的嵌锂容量和良好的循环稳定性, 首次放电比容量为 178.8 mAh/g, 循环 30 周后放电比容量仍能达到 150.2 mAh/g, 容量损失仅为 16.0%.

参考文献 (References):

- [1] HAN Jing-li (韩景立), LU Qing-guo (刘庆国). Investigation of a complex lithium cobalt nickel oxide as lithium ion battery cathode materials prepared by a new citrate sol-gel method [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2000, 6(4): 469.
- [2] Yao Chen, Wang GX. Synthesis and characterization of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode material for secondary lithium batteries [J]. *J. Power Sources*, 2003, 119: 184.
- [3] Kim JM, Chung H T. Role of transition metals in layered $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}]\text{O}_2$ under electrochemical operation [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 3573.
- [4] Tran N, Croguennec L, Jordy C. Influence of the synthesis route on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 1539.
- [5] Cao H, Zhang Yao. Synthesis and electrochemical characteristics of layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 1207.
- [6] Shin H S, Park H S. Synthesis of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.475}]\text{O}_2$ cathode materials via a carbonate process [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 2577.
- [7] Cho TH, Park SM. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by carbonate co-precipitation method [J]. *J. Power Sources*, 2005, 142: 306.

Calcined Temperatures Influence on Synthesis and Electrochemistry Characterization of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ for Li-ion Batteries

WANG Li-qin , JIAO Li-fang , YUAN Hua-tang* , WANG Yong-mei
(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ materials have been prepared by a solid-state pyrolysis method. Experiments of XRD, SEM, cyclic voltammetry and charge/discharge cycling were carried out. It can be learned that when calcined at 800 °C, the sample showed the highest first discharge capacity of $178.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of 20 mA/g in the voltage range 2.3 ~ 4.6 V.

Key words: Li battery, Cathode material, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$, Solid-state pyrolysis

www.cnki.net