

文章编号: 1000-324X(2006)02-0397-06

$\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+\delta}$ 溶胶 - 凝胶法合成、表征及合成机理

唐爱东, 黄可龙

(中南大学化学化工学院功能材料化学研究所, 长沙 410083)

摘要: 以可溶性盐为原料采用溶胶 - 凝胶法合成了具有六方层状结构的 $\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+\delta}$ (LNCMO) 固溶体. 用 X 射线衍射 (XRD)、光电子能谱 (XPS)、扫描电镜 (SEM)、循环伏安 (CV)、充放电测试等表征了其结构、形貌、过渡金属元素的离子价态及电化学性能, 结合热重 - 差热分析 (TG-DTA) 及变温过程 XRD 结果分析了合成机理. 950°C 样品以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度在 $2.5\sim 4.5\text{V}$ 间首次放电容量为 $190\text{mAh}/\text{g}$, 循环 10 次后为 $180\text{mAh}/\text{g}$, 表明样品具有较好的电化学性能. 前驱物在较低温度下分解即可形成层状 LNCMO 主相, 高温焙烧不仅可稳定材料的层状结构, 而且能显著提高其结晶性, 固溶体的形成可分为以下三步: (1) 前驱物氧化分解的同时生成 Li-Ni-Co-Mn-O 固溶体; (2) 残余的 Li_2CO_3 分解产生 Li_2O ; (3) 表面的 Li_2O 逐步扩散到固溶体内部, 形成单相 Li-Ni-Co-Mn-O 固溶体.

关键词: $\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+\delta}$; 溶胶 - 凝胶法; 反应机理

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

1 引言

近年来已发现具有层状结构的锂镍钴锰氧作为锂离子电池正极活性物质与锂组成的电池电压为 3.7V , 具有较高的放电比容量和良好的循环稳定性^[1~6], 是最有可能代替 LiCoO_2 的正极材料之一. 锂镍钴锰氧的合成方法主要有共沉淀法、溶胶 - 凝胶法和机械球磨法^[1~6], 由这两种方法得到的前驱物经高温焙烧能得到单相层状结构固溶体产物, 各研究组对它的合成方法和电化学性能已进行了较多的研究^[1~9], 但很少研究它的合成机理. 我们采用一种改进的溶胶 - 凝胶法, 在空气气氛中较短时间焙烧干凝胶即得到锂镍钴锰氧的单相产物, 这种制备路线具有原料易混匀、不需要控制气氛、方法重现性好、产物粒度小且均匀等特点. 通过 XRD、SEM、XPS、充放电测试及 CV 对 LNCMO 正极材料的结构、形貌、过渡金属元素的离子价态及电化学性能进行了研究, 结合 TG-DTA 及变温过程 XRD 结果重点分析了合成机理, 发现前驱物在较低温度焙烧后, 即形成 LNCMO 产物, 高温焙烧能进一步改善层状结构而形成单相 LNCMO 固溶体, 可为进一步优化合成工艺及进行电化学反应机理研究提供理论依据.

收稿日期: 2005-03-21, 收到修改稿日期: 2005-06-13

基金项目: 国家十五“863”高科技项目(2002AA323100); 教育部高校博士点基金(20030533001)

作者简介: 唐爱东(1968-), 女, 博士研究生, 副教授. 通讯联系人: 黄可龙. E-mail: huangkelong@yahoo.com.cn

2 实验部分

将适量的硝酸镍、硝酸钴、乙酸锰和硝酸锂按摩尔比 $\text{Li}/M=1.15$, $\text{Co}/\text{Ni}/\text{Mn}=0.33:0.33:0.33$ 溶于一定量的水中混合均匀, 边搅拌边加入柠檬酸, 使之形成均匀透明的溶液, 加氨水调 pH 值为 8~9, 加热蒸除部分水后, 最终形成粉红色溶胶, 将溶胶在 120°C 下烘干, 形成凝胶, 将凝胶研细后得到前驱体, 将前驱体置于瓷烧舟放入微波马弗炉 (型号: PYRO-TC 320 ashing, 生产厂家: Italy) 中, 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热, 于 $400\sim 950^\circ\text{C}$ 恒温 8h, 并以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却, 用蒸馏水洗涤多次, 烘干后得到目标产物.

采用 Rigaku D/max 2550 型 X 射线衍射仪, 工作条件: 管压 40kV, 管流 150mA, $\text{CuK}\alpha$ 线, $\lambda=0.154056\text{nm}$, 采用石墨单色器, 步宽 0.02° , 停留时间 0.2s, 扫描范围 $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$.

采用 X 射线光电子能谱 Microlab MK II 光电子能谱仪 (XPS) ($\text{MgK}\alpha$, $E_b=1253.6\text{eV}$; $\text{AlK}\alpha$, $E_b=1486.6\text{eV}$) 对表面元素进行价态分析.

将制得的正极活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 粘结剂按一定质量的比例 (85:10:5) 充分混合均匀, 在容器中 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥 24h 消除水分后, 涂于不锈钢网上, 用油压机在 20kPa 的压力下压成厚度均匀的正极膜. 以金属锂片为负极, 电解液为 $1\text{mol}/\text{L}$ LiPF_6 的 $\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}1:1:1(\text{w}/\text{w})$ 混合液, 水分含量 $< 9.34 \times 10^{-6}\text{g}/\text{L}$, 游离酸 HF 含量 $< 2.55 \times 10^{-6}\text{g}/\text{L}$. 用自制的电池模具在惰性气体手套箱 (UNILAB MBRAUN 德国产) 内组装模拟电池, 手套箱

操作系统为高纯 Ar 气氛, 水与氧的含量均 $< 1 \times 10^{-6}\text{g}/\text{L}$, 组装好的模拟电池在室温下用 CHI660A 型电化学工作站 (上海辰华生产) 进行循环伏安测试, 电压范围为 $2.5\sim 4.5\text{V}$. 用电池程控测试仪 (PCBT138 型, 武汉力兴生产) 检测充放电容量及循环稳定性, 采用恒流充恒流放的模式, 充放电电流密度为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, 充放电电压范围为 $2.5\sim 4.5\text{V}$.

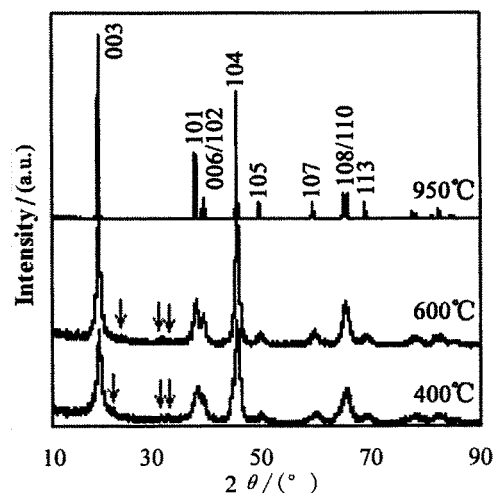


图 1 不同温度下合成产物的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of products synthesized at different temperatures
400 °C, 600 °C, 950 °C

由图 1 可知, 不同温度焙烧产物各衍射峰的位置基本一致, 主要衍射峰都可按层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构指标化, 表明不同温度焙烧产物的结构基本相似, 但不同衍射峰的峰形与强度不同, 表明不同温度所得产物的微观结构差别较大. 各产物的 (003) 和 (104) 峰强度高, 400 和 600°C 焙烧样品的其他衍射峰宽阔, 在 400、600、 950°C 焙烧前驱体所得样品 (003) 峰的半峰宽分别为 0.7、0.612、0.178, 随着焙烧温度升高, 半峰宽显著减小, 表明经高温焙

3 结果和讨论

3.1 物相与形貌分析

前驱物在不同温度焙烧 8h 所得产物的 XRD 谱见图 1. 如图 1 中箭头所示, XRD 结果表明在 400 和 600°C 焙烧样品中存在少量的 Li_2CO_3 杂相峰, 经 950°C 焙烧后, 杂相峰 Li_2CO_3 消失.

烧, 产物仍能维持稳定的六方层状结构, 晶粒尺寸增大. 950°C 焙烧样品的每个峰都窄而尖, 特别是 (102)、(006) 及 (108)、(110) 两组峰的分裂非常清晰, 而且随着焙烧温度升高, (003) 衍射峰晶面间距增大, 表明层间电子向层内转移, 层内原子之间的相互作用增强, 层内结构更紧密, 材料的二维结构稳定性增强, 层状特征更明显. 根据 Shaju 等人^[9] 的报道, 对于具有层状六方晶系的正极材料, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的强度比值 R 通常被用来衡量材料阳离子混排的程度. 实验结果表明: 在 400 、 600 、 950°C 焙烧前驱体所得样品 R 值分别为 0.72 、 0.88 、 1.33 , 随着焙烧温度升高 R 值增大, 图 1 中 (003) 峰逐渐比 (104) 峰高, 表明经进一步高温煅烧后, 材料的阳离子混排程度小, 预示经高温焙烧的材料具有优良的电化学性能.

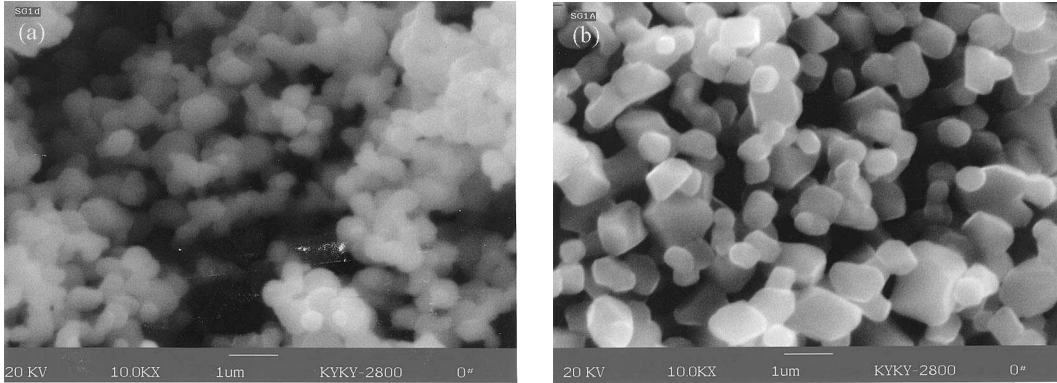


图 2 600°C (a) 和 950°C (b) 下合成的 $\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2+\delta}$ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM morphologies of LNCMO synthesized at (a) 600°C and (b) 950°C

图 2 为 LNCMO 颗粒的扫描电镜照片, 两个样品形貌均为六方片状, 600°C 焙烧样品由许多小的晶粒组成, 颗粒的边缘模糊, 呈疏松多孔状, 样品由于焙烧温度低, 时间短, 部分晶粒的生长发育还不完全. 而 950°C 样品颗粒边缘清晰、规整, 表面光滑, 晶粒明显长大, 说明提高焙烧温度 (同时也延长了焙烧时间) 可使晶粒充分地生长发育, 提高颗粒的晶化程度, 这与 XRD 分析结果是一致的.

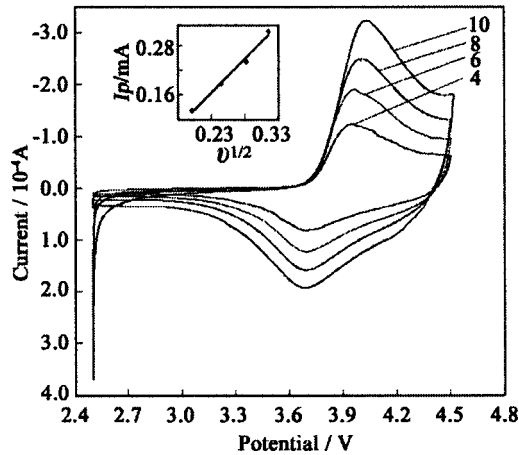


图 3 Li/LNCMO 电池的循环伏安图

Fig. 3 CV curves of Li/LNCMO cell

At different scan rate: 4, 6, 8, 10mV/s

3.2 电化学性能

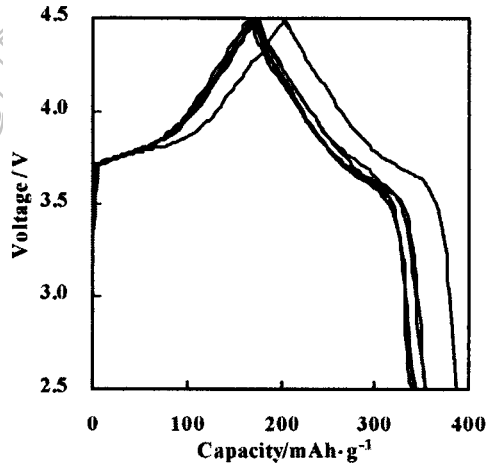


图 4 Li/LNCMO 电池的充放电曲线图

Fig. 4 Charge-discharge curves of Li/LNCMO cell

图 3 为 LNCMO 材料在不同扫描速率下的 CV 图及扫描速率的平方根对峰电流图, 将扫描速率的平方根对峰电流作图可以看出 I_p 与 $\nu^{1/2}$ 呈线性关系, 说明发生在 LNCMO 电极材料上的反应是属于扩散控制的, 材料具有较好的循环可逆性. CV 图中没有出现 Ni 所对应的多个氧化还原峰, 在 3.7 V 出现的还原峰对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原电对的反应, 在 4.4V 的还原过程对应 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化还原电对的反应, 在 3V 附近没出现 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原峰表明 LNCMO 材料中 Mn 为非活性物质, 结构中的锰离子以 Mn^{4+} 存在不参与电化学反应, 这与文献 [9] 研究结果一致.

图 4 为 950 °C 所得 LNCMO 样品在 2.5~4.5V 间的充放电曲线, 图中表明该样品的充放电曲线光滑, 有两个放电平台, 与 CV 曲线出现的两对氧化还原反应峰相对应, 材料首次电化学充放电容量分别为 221 和 190mAh/g, 循环 10 次后充放电比容量分别为 190 和 180mAh/g, 循环一周容量衰减仅 1mAh/g, 显示出较好的循环稳定性.

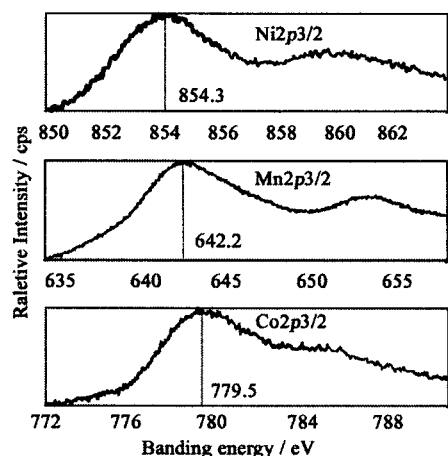


图 5 950°C/8h 焙烧产物 LNCMO 的 XPS 图
Fig. 5 XPS spectra of LNCMO sintered at 950°C for 8h

3.3 XPS 分析

对 950°C 产物进行 XPS 分析, $M_{2p_{3/2}}$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 的电子结合能标示于图 5 中, $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 峰电子结合能与 LiCoO_2 的 Co^{3+} 结合能数值 (779.5eV)^[9] 吻合; $\text{Mn}_{2p_{3/2}}$ 的结合能与 MnO_2 及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 Mn^{4+} 结合能 (642.2eV) 相近^[10,11], $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$ 的结合能 (854.3eV) 与 NiO ^[2,11] 及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 Ni^{2+} 结合能 (854.3eV) 吻合^[12], 与 LiNiO_2 的 Ni^{3+} (855.4eV) 相差 1.1eV^[13], 这表明 LNCMO 中 Ni、Co、Mn 的离子分别为 +2、+3 与 +4 价, 这与文献 [9] 研究结果一致. 根据晶体场理论, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 与同一配体形成自旋八面体配离子的稳定性依次为 $\text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$, 这个稳定性顺序对产物中金属离子的赋存状态有着重要影响. 从 M 离子 d 轨道电子组态来看, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的 d 电子组态分别为 $t_{2g}^5 e_g^0$ 、 $t_{2g}^6 e_g^1$ 、 $t_{2g}^6 e_g^2$ 由于奇数个 e_g 电子会导致电子轨道的不均匀占据, 产生 Jahn-Teller 效应, 因此改变阳离子的 d 电子结构, 避免出现奇数个 e_g 电子, 是抑制晶格弛豫的有效手段^[13]. 如果 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$), Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^0$), 镍仍保持 Ni^{2+} ($t_{2g}^6 e_g^2$) 状态, 其晶体结构中过渡金属层中 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} 外层 d 电子中均没有奇数个 e_g 电子, 因而可以得到结构稳定的单相 $[\text{Li}_{1.15-x}]_{3a}[\text{Ni}_{0.33}^{2+}\text{Co}_{0.33}^{3+}\text{Mn}_{0.33}^{4+}]_{3b}\text{O}_{2+\delta}$ 固溶体.

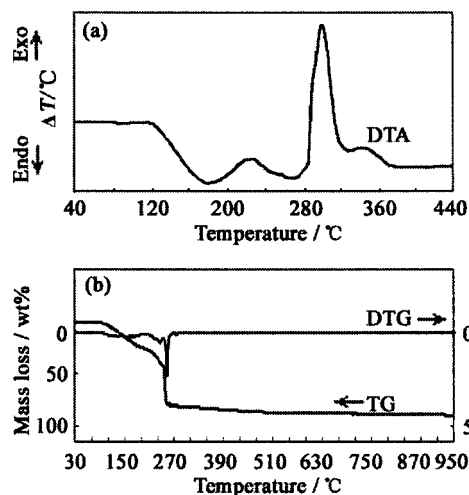
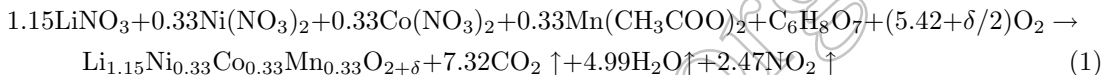


图 6 前驱体的差热 - 热重曲线图
Fig. 6 TG-DTA curves of the precursor

3.4 固溶体形成过程分析

图 6(a) 为锂锰钴镍氧前驱物的 DTA 谱图, 在 120~180°C 出现的一个吸热峰属于前驱物的失水吸热过程, 在 180~370°C 出现了 3 个放热峰, 第一峰较小, 第二峰非常明显, 第三峰较小, 峰与峰相连在一起, 但仍能辨识, 这三个放热峰对应 Mn、Co、Ni 柠檬酸配合物、醋酸盐与硝酸盐的分解氧化过程. 从图 6(b) 可知, 锂锰镍钴复合氧化物前驱物失重有三个温度区间. ① 在 180°C 失重达 18.9%, 这是前驱物脱水相变过程. ② 在 180~320°C 失重累计达 48.7%, 这是 Mn、Co、Ni 与柠檬酸配合物及醋酸盐的分解氧化过程. ③ 在 320~950°C 仍有 8.04% 失重, 这主要是分解残余碳酸锂盐, 产物最终失重为 75.64%. 这与开始按比例混合的柠檬酸与硝酸盐, 理论上恒失重为 75.33% 相比, 较接近. 结合 XRD 结果可知, 由于各反应物在形成凝胶后可达到分子、原子级混合, 因此, 结合图 1XRD 结果可知, 前驱物于 400°C 分解后形成部分晶化的 Mn、Co、Ni 氧化物, 但其中 Li、Ni、Co、Mn 等离子混排程度大, 仍残留有 Li_2CO_3 中间产物, 因此虽然在 400°C LNCMO 晶体已经形成, 但是为了获得具有良好电化学性能的电极材料尚需进一步的高温焙烧.

从图 6 可知: 在 250~320°C 分解放热峰高且尖锐, 这是由于 Mn、Co、Ni 与柠檬酸配合物分解氧化过程反应剧烈, 这个分解燃烧过程放出的热量可使产生的氧化物得到焙烧而部分晶化, 总的分解反应可用下式表示:



从式 (1) 可知, 前驱物剧烈的燃烧反应需氧气参与, 因此这个燃烧过程必然会影响反应区的氧分压, 从而影响产物中过渡金属离子价态. 从溶胶 - 凝胶法合成过渡金属氧化物的相关研究结果^[14,15] 来看, Li、Ni 的羧酸配合物在非氧化性气氛中焙烧产生 NiO 和 LiCO_3 , 在氧化气氛中易产生 3 价镍形成 LiNiO_2 , Li、Co 的羧酸配合物在空气中焙烧即可形成 LiCoO_2 , Li、Mn 的柠檬酸配合物在空气中较低温度焙烧即可形成 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 其中 Mn 为 +3 和 +4 价的混合价态, 在空气中高于 920 °C 焙烧则形成 LiMnO_2 , 可见, 锂、镍、钴、锰的柠檬酸配合物经高温焙烧后, 镍、钴、锰的价态与原料配比、焙烧气氛与温度密切相关. 由于高温焙烧导致锂损失, 因此, 高温焙烧产物用 $\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+\delta}$ 表示.

根据以上 XRD 与 TG-DTA 结果可以确定 Li-Ni-Co-Mn-O 固溶体主相在较低温度下即可形成, 因此固溶体形成的控制步骤是前驱物氧化分解的放热过程, 由于前驱物氧化分解过程反应剧烈, 通过这种方式产生的氧化物直接形成颗粒细小的固溶体, 这种细小的固溶体表面扩散距离短, 随后分解产生的氧化物易于进入固溶体, 因此固溶体能以一种有序的方式生成. 在 750°C 左右残余的 Li_2CO_3 分解生成 Li_2O , 随着温度的升高, 直到 950°C 长时间保温, 表面的 Li_2O 逐步扩散到固溶体内部. 因此, 结构稳定的 Li-Ni-Co-Mn-O 固溶体的形成分为以下三步, 并伴随着形貌与颗粒尺寸的变化: (1) 前驱物氧化分解的同时生成细小的 Li-Ni-Co-Mn-O 固溶体; (2) 残余的 Li_2CO_3 分解产生 Li_2O ; (3) 表面的 Li_2O 逐步扩散到固溶体内部, 固溶体晶体同时长大.

4 结论

采用溶胶 - 凝胶法在空气气氛中于 950°C 合成了电化学性能优良的 Li-Ni-Co-Mn-O 固溶体并进行了表征. CV 及 XPS 结果表明, LNCMO 中过渡金属 Ni、Mn、Co 的离子价态

分别为 +2、+4、+3 价, 材料小电流放电容量可达 190mAh/g, 固溶体的形成分为三步: (1) 前驱物氧化分解的同时生成 Li-Ni-Co-Mn-O 固溶体; (2) 残余的 Li_2CO_3 分解生成 Li_2O ; (3) 表面的 Li_2O 逐步扩散到固溶体内部, 形成单相 $[\text{Li}_{1.15-x}]_{3a}[\text{Ni}_{0.33}^{2+}\text{Co}_{0.33}^{3+}\text{Mn}_{0.33}^{4+}]_{3b}\text{O}_{2+\delta}$ 固溶体.

参考文献

- [1] Lee M H, Kang Y J, Myung, *et al. Electrochimica Acta.* 2004, **50**: 939–948.
- [2] Todorov Y M, Numata K. *Electrochimica Acta.* 2004, **50**: 493–497.
- [3] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B. *Electrochim Acta.* 2003, **48** (11): 1505–1514.
- [4] Koyama Y, Tanaka I, Adachi H, *et al. J. Power Sources.* 2003, **119-121**: 644–648.
- [5] Kim J M, Chung H T. *Electrochimica Acta.* 2004, **49** (21): 3573–3580.
- [6] Kim J M, Chung H T. *Electrochimica Acta.* 2004, **49** (6): 937–944.
- [7] Chen Y, Wang G X, Konstantinov K, *et al. J. Power Sources.* 2003, **119-121**: 184–188.
- [8] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J. Power Source.* 2003, **119-121**: 171–174.
- [9] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. *Solid State Ionics.* 2002, **152-153**: 69–81.
- [10] Ardizzone S, Bianchi C L, Tirelli D. *Colloids and Surfaces.* 1998, **134**: 305–312.
- [11] Kang S H, Kim J, Stoll M E, *et al. J. Power Sources.* 2002, **112**: 41–48.
- [12] Belharouak I, Tsukamoto H, Amine K. *J. Power Sources.* 2003, **119-121**: 175–177.
- [13] Ham F S. *J. Luminescence.* 2000, **85** (4): 193–197.
- [14] Fey G, Chen J G, Wang Z F, *et al. Materials Chemistry and Physics.* 2004, **87**: 246–255.
- [15] Hon Y M, Fung K Z, Hon M H. *J. the European Ceramic Society.* 2001, **21** (4): 515–522.

Characterization and Synthesis Reaction Mechanism of $\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+\delta}$ Cathode for Li-ion Battery

TANG Ai-Dong, HUANG Ke-Long

(Institute of Functional Material Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The cathode material for lithium batteries $\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+\delta}$ with good electrochemical properties was synthesized by the sol-gel method. The synthesis mechanism was examined *via* X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectra, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and difference thermal analysis and cyclic voltammetry. $\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+\delta}$ exhibited initial specific discharge capacity of 190mAh/g and tenth of 180mAh/g at 2.5~4.5V by current density of 0.1 mA/cm². That $\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+\delta}$ main phase can be obtained as low as 400°C is attributed to the short distance among lithium, manganese, cobalt and nickel formed in precursor prepared by the citric acid gel process. The crystallinity and layered structure were improved by sintering at high temperature. The solid solution formation could be a three-step process: (1) formation of small particle Li-Ni-Co-Mn-O solid solution main phase at lower temperature; (2) decomposition of residual lithium carbonate; (3) bulk diffusion of lithium oxide from exterior into the bulk of Li-Ni-Co-Mn-O solid solution.

Key words $\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+\delta}$; sol-gel method; reaction mechanism