

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

SAC 法制备 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 及其电化学性能

唐致远^{1,*} 余明远¹ 薛建军² 高飞¹ 崔燕² 黎良栋²¹ 天津大学化工学院, 天津 300072; ² 广州鹏辉电池有限公司, 广州 511483)

摘要: 采用 SAC(starch-assisted combustion)法和高温固相法分别合成锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$, 使用 X 射线衍射仪、BET 法、粒度分析仪及扫描电子显微镜对合成材料的结构及物理性能进行了表征. 将合成材料作为锂离子电池正极活性材料, 用循环伏安、交流阻抗及充放电测试的电化学测试方法对材料进行了电化学的研究. 结果表明, 两种方法制备的材料均为纯尖晶石相; SAC 法制备的 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 颗粒小, 粒径分布均匀, 具有更好的结晶形态. SAC 法制备材料在 0.1C 充放电条件下的初始放电容量为 $121.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后容量损失仅为 3.5%, 5C 放电的初始放电容量则达到了 $103.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. SAC 法的一步工序具有操作简单、成本低廉的优势, 有望实现商业应用.

关键词: SAC 法; $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$; 循环伏安法; 交流阻抗法; 电化学性能

中图分类号: O646; TM912.9

Electrochemical Properties and Synthesis of $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ by SAC Route for Lithium Secondary Battery

TANG Zhi-Yuan^{1,*} YU Ming-Yuan¹ XUE Jian-Jun² GAO Fei¹ CUI Yan² LI Liang-Dong²¹School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China;²Guangzhou Great Power Battery Co. Ltd., Guangzhou 511483, P. R. China)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ materials were prepared by two different methods: starch-assisted combustion (SAC), and traditional solid-state reaction. The product characteristics such as phase composition, particle morphology, and size of as-prepared materials were examined with powder X-ray diffraction (XRD), the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area method, particle size analysis, and analytical scanning electron microscope (SEM), respectively. Both materials exhibited pure spinel structure. The SAC method provided better control of the morphology, particle size, and distribution of the active material. The as-prepared powders were used as positive electrode materials for lithium-ion battery, whose discharge capacity and cycle voltammogram properties were examined. The results showed that the material synthesized by SAC method had high initial specific capacity of $121.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and only 3.5% loss of the capacity after 100 cycles at a rate of 0.1C, and the initial specific capacity was $103.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a discharge rate of 5C. The single-step process of SAC method is time and cost saving, and thus is promising for commercial application.

Key Words: Starch-assisted combustion method; $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$; Cyclic voltammetry; EIS; Electrochemical performance

过渡金属氧化物, 尤其是 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 和 LiNiO_2 已被作为锂离子电池正极材料广泛研究; 在这三种氧化物里, LiMn_2O_4 系列材料因为具有成本低廉、资源丰富、比能量高和环境友好的优点而被认为是很有潜力的正极材料^[1,2]. 但是充放电循环中

存在的比较严重的容量衰减限制了 LiMn_2O_4 材料的商业应用, 一般认为引起容量衰减的主要原因是, 3 V 区 $[\text{MnO}_6]$ 八面体的 Jahn-Teller 效应和 4 V 区锂离子嵌脱过程中 Mn^{3+} 的溶解^[3,4]. 现在普遍采用掺杂其他金属阳离子以降低电极材料中的活性成分 Mn^{3+}

Received: August 18, 2006; Revised: September 20, 2006.

*Corresponding author. Email: zytang@tju.edu.cn; Tel: +8622-27401684.

国家自然科学基金(20273047)及教育部博士点基金(20020056045)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

的浓度,从而达到改善 LiMn_2O_4 材料的循环性能^[5-8]. Tsai 等^[1]的实验发现,同时掺入少量 Co^{3+} 和 Ni^{3+} 能减少 Jahn-Teller 效应活性的 Mn^{3+} 的浓度,因此抑制相变并且维持立方相;王国光等^[9]的实验也证实同时掺杂少量 Co 和 Ni 材料的循环性能要比单元素掺杂材料的好. Stephan 等^[10]则通过实验确定 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 材料具有优良的电化学性能. LiMn_2O_4 及其掺杂材料的合成方法分为固相合成法和液相合成法. 固相合成法合成材料电化学性能难以达到最佳效果,而液相法一般成本高且操作复杂,不利于规模化生产^[11,12]. 本文采用 starch-assisted combustion (SAC) 法及高温固相法分别合成 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 材料,并对两种方法合成的材料的物理性能和电化学性能进行了对比分析.

1 实验

将化学纯的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 原料按照 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 的化学计量比称取,溶于去离子水中并加入适量淀粉(淀粉与去离子水的质量比为4:96) 形成均一溶液,110 °C 恒温蒸干,再在 250 °C 下加热 5 h 后冷却得到黑褐色前驱体,前驱体经研磨、压片后置于马弗炉中以 300 °C 预焙烧 5 h,冷却后取出研磨压片,入炉再经 750 °C 焙烧 24 h,随炉冷却再经研磨、筛分得到样品粉末. 作为对比,本文也用高温固相法合成了 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 材料:将化学计量比的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 原料混合均匀成前驱体,其后的烧结及处理工序与上述制备实验步骤相同.

样品的步镜扫描法 XRD 分析在 RIGAKU 公司

D/max-III A X 射线(粉末)衍射仪上进行,使用 Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 射线($\lambda=0.154056$ nm),管电压 35 kV,管电流 25 mA,停留时间 0.1 s,步长 0.02°,扫描范围 10°–80°. 用 Malven 公司的 Mastersizer2000 激光粒度分析仪进行粒径分析,并在日本电子公司 JSM-6380LA 扫描电镜上观察粉末的微观形貌. 采用 BET 法在 Shimazu 公司 FlowSorbII2300 仪器上进行比表面积的测定. 模拟电池的装配在露点温度为 -35 °C 的手套箱中完成,以 NMP(氮甲基吡咯烷酮)作为溶剂,工作电极中 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 粉末、乙炔黑和 PVDF(聚偏二氟乙烯)的质量比为 85:10:5,负极采用金属锂片, Celgard2400 为隔膜,电解液为 LiPF_6 溶解于 EC/DEC (碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯,体积比 1:1)形成的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液. 在 Voltalab-VM4 电化学工作站(法国 Radiometer Analytical SAS 公司生产)上进行化学循环伏安实验和电化学交流阻抗实验;循环伏安实验扫描范围为 3.3–4.4 V,扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,交流阻抗实验采用的正弦交流电压信号的振幅 $V_{p-p}=10 \text{ mV}$,测试频率范围为 10^{-3} – 10^4 Hz. 采用擎天 BS-9300 二次电池性能检测仪进行充放电实验,充放电电压为 3.5–4.3 V,以 0.1C 倍率对模拟电池进行充电,不同倍率对模拟电池进行放电.

2 结果与讨论

图 1 给出了样品的 X 射线衍射图. 对照 JCPDS16-0427 标准发现所有特征衍射峰与标准尖晶石的一致,没有出现锰、镍和钴的氧化物及其他锂锰氧化物的杂相特征峰,都是单一相的尖晶石构型,说明 Co、Ni 完全取代了 Mn 而没有改变 LiMn_2O_4 的基本结构,即两种方法合成的 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 都完好地保持了材料的尖晶石构型,为具有 $Fd3m$ 对

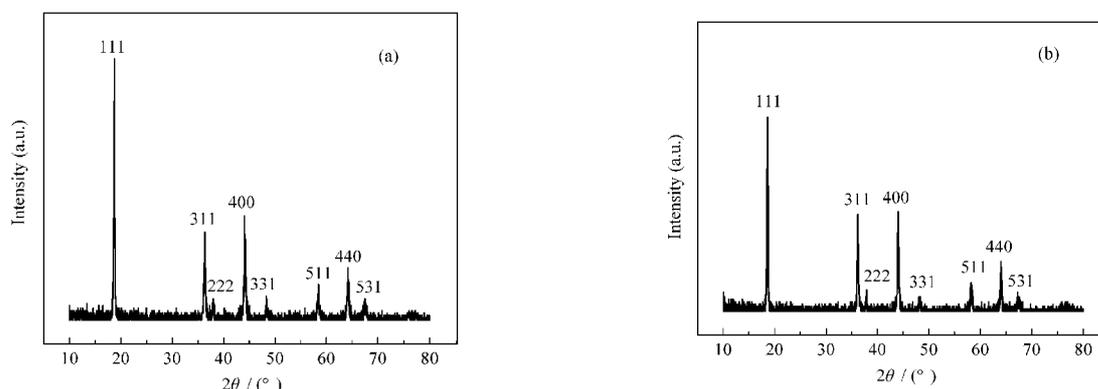


图 1 不同方法制备的样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of samples prepared by different methods

(a) SAC method, (b) solid-state reaction

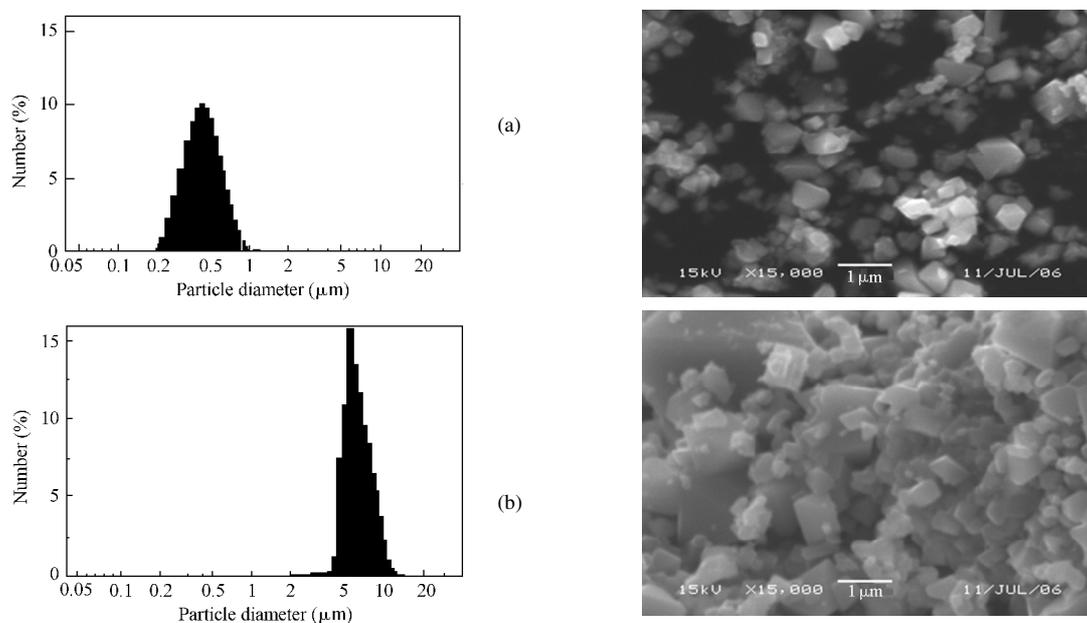


图 2 样品的粒径分布和扫描电镜图

Fig.2 The distribution of particle size attached to SEM micrographs of samples

(a) SAC method, (b) solid-state reaction

称性的立方晶系, Li^+ 占据四面体 8a 位置, Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 占据八面体 16d 位置, O^{2-} 占据 32e 位置。但是两个样品衍射峰的强度有所不同, SAC 法合成样品的衍射峰强度大于固相法合成样品, 说明 SAC 法合成样品晶体结晶性更好。

图 2 为 SAC 法和固相法所合成样品的粒径分布和 SEM 图。图中两种材料颗粒均呈现出明显的立方晶系的晶型外貌。SAC 法合成材料颗粒的粒度呈正态分布并且粒度分布窄, 粒度均匀, 晶粒比较小, 粒径基本都在 $1.2 \mu\text{m}$ 以下; 而固相法合成材料颗粒粒度不均匀, 粒径差别很大, 从 $2 \mu\text{m}$ 至 $14 \mu\text{m}$ 不等且多在 $5 \mu\text{m}$ 以上。BET 法结果显示, SAC 法合成材料的比表面积为 $18.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 大于固相法合成材料的比表面积 ($10.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。以上数据说明采用

SAC 法能够更好地控制晶粒的形态和大小。粒径大小与分布, 晶粒形态以及晶体比表面积均对电池材料的电化学性能有很大的影响。且粒径小的材料由于 Li^+ 具有快捷的扩散途径而具有更好的高倍率放电能力, 因此, SAC 法合成材料应该比固相法合成材料具有更好的高倍率放电性能。

图 3 给出了模拟电池首次和 20 次后的循环伏安实验结果。图 3 中氧化峰与还原峰都发生了分裂, 表明锂离子在两种样品中的嵌脱过程和尖晶石 LiMn_2O_4 相同, 为可逆的两步反应, 其中 4.2 和 4.0 V 附近的氧化峰和还原峰分别对应于锂离子从尖晶石四面体 8a 位置的脱嵌和嵌入。20 次循环后, SAC 法合成材料的容量衰减很小, 曲线基本重合; 而固相法合成材料的衰减相对较为严重, 表现为峰电流减小、

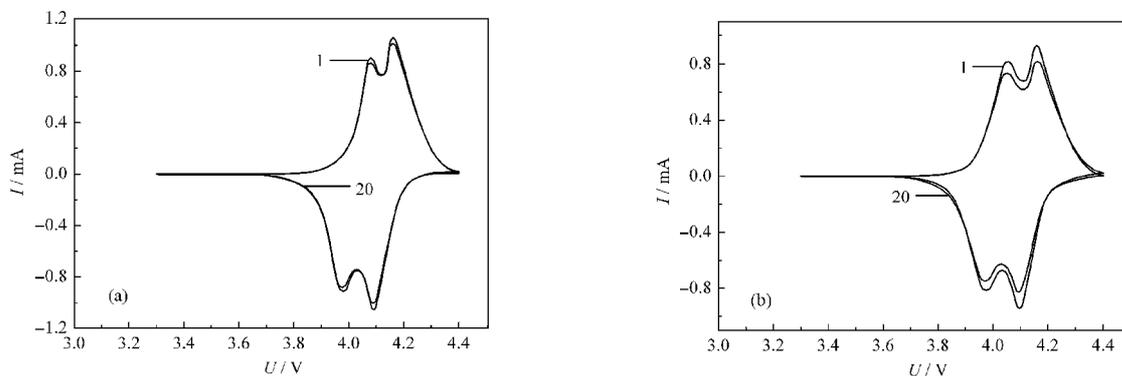


图 3 (a)SAC 法, (b)固相法制备的样品的循环伏安曲线

Fig.3 CVs of samples prepared by (a) SAC method, (b) solid-state reaction

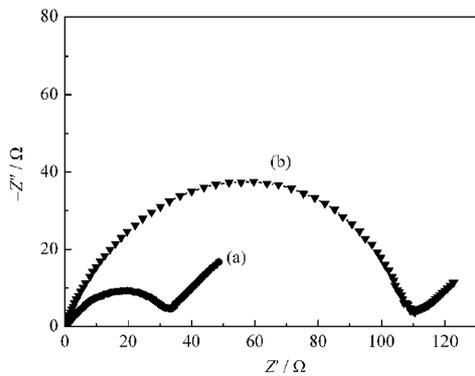


图4 (a)SAC法, (b)固相法制备的样品的交流阻抗谱
Fig.4 EIS plots of samples prepared by (a) SAC method, (b) solid-state reaction

峰变宽;说明 SAC 法合成材料比固相法合成材料的循环性能更好,这也与循环性能测试所得结果相同.图3(a)中曲线具有更大的峰电流,这说明 SAC 法合成材料内阻更小、结晶性能更好,且其氧化还原峰更尖锐,分形也更清晰,说明 SAC 法合成样品中 Li^+ 的扩散更自由,材料的结晶度更高,这与前面 XRD 测试所得结果相同.

图4是模拟电池的交流阻抗曲线.图中两种材料的阻抗曲线都是由一个高频区的半圆和一个低频区的直线组成.高频区的半圆为电化学阻抗,即表示电极电荷的传递过程;低频区的直线为 Warburg 阻抗,即表示锂离子的扩散过程.从图4可得出:SAC 法合成材料的电化学阻抗约为 $39\ \Omega$,固相法合成材料的电化学阻抗约为 $115\ \Omega$.固相法合成材料的电化学阻抗比 SAC 法合成材料的电化学阻抗大得多,说明采用 SAC 法合成的 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 材料更利于减小动力学阻抗,究其原因,这与 SAC 法合成材料的颗粒较小、实际反应面积较大有关.

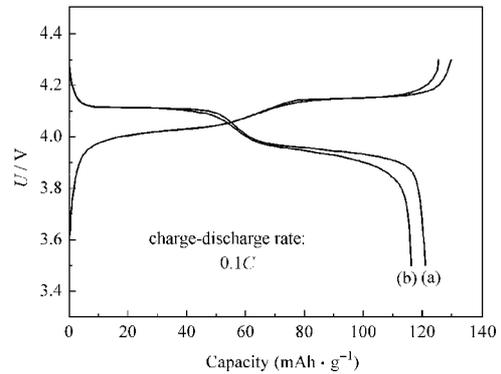


图5 样品首次充放电的比容量与电压的关系
Fig.5 The relation of initial charge-discharge voltages and specific capacities of samples
(a) SAC method, (b) solid-state reaction

图5给出了两种样品所装配模拟电池在室温下以 $0.1C$ 充放电的首次充放电电压与比容量的关系曲线.图中充放电电压曲线在 $4.10\text{--}4.15\ \text{V}$ 之间有电压的跃迁,放电曲线上出现了两个平稳的放电平台,对应电压分别是 4.1 和 $3.9\ \text{V}$ 左右,这与尖晶石 LiMn_2O_4 特有的两个电压平台相对应.两种材料充放电曲线的电压变化基本相同,都存在两个明显的电位平台,证明本实验中的 Co 、 Ni 微量掺杂并没有影响到锂离子从尖晶石晶格中嵌脱的两步可逆反应.由图可见, $0.1C$ 倍率下 SAC 法合成样品的初始放电容量 ($121.2\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 明显高于固相法合成样品的初始放电容量 ($116.3\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 而放电电压平台则基本相同.

图6为模拟电池在室温下不同倍率的首次放电曲线.由图可见, SAC 法合成材料在 $0.1C$ 、 $0.5C$ 、 $1.0C$ 、 $2.0C$ 和 $5.0C$ 放电倍率下的初始放电容量分别为 121.2 、 118.7 、 116.8 、 113.1 和 $103.5\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 固相

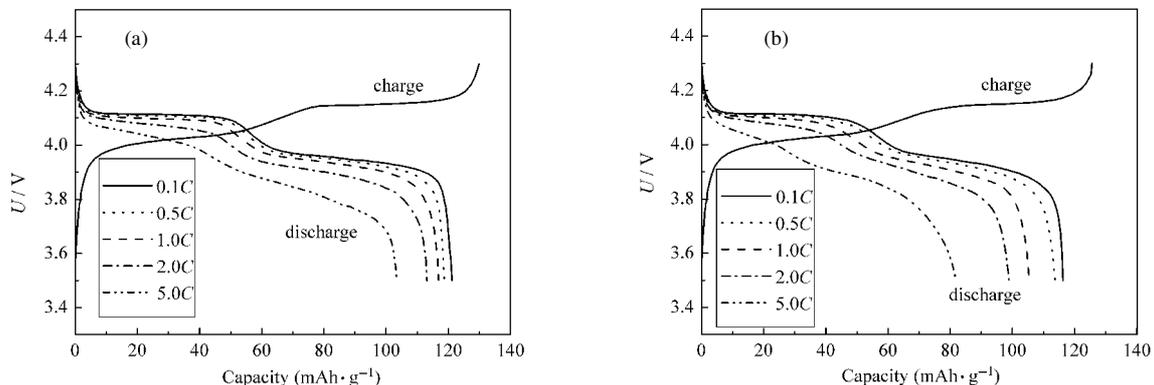


图6 不同放电倍率下样品的首次放电曲线
Fig.6 First discharge profiles of $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ cells at different discharge rates
(a) SAC method, (b) solid-state reaction

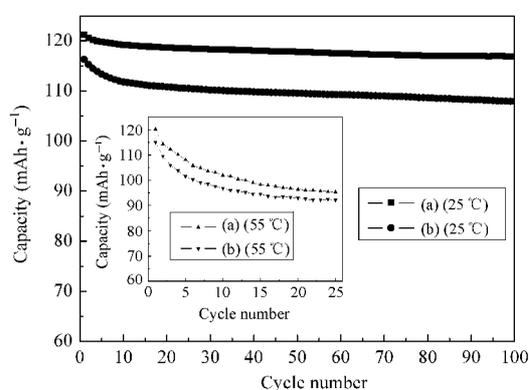


图7 样品放电容量和循环次数的关系
Fig.7 Relation between discharge capacity and cycle number
 (a) SAC method, (b) solid-state reaction;
 charge-discharge rate: 0.1C

法合成材料在 0.1C、0.5C、1.0C、2.0C 和 5.0C 放电倍率下的初始放电容量分别为 116.3、113.7、105.4、98.9 和 81.9 mAh·g⁻¹。当放电倍率低于 0.5C 时, 两种样品放电曲线具有相同的变化趋势, 只是放电容量略有不同。但是固相法合成样品的放电容量随着放电倍率的增加(>1C)而迅速下降, 其 5.0C 放电容量只有 0.1C 放电容量的 70.4%, 而 SAC 法合成样品 5.0C 放电容量则为 0.1C 放电容量的 85.4%。由此可见 SAC 法合成材料具有更好的高倍率放电性能, 这是因为 SAC 法合成材料的颗粒较小, 晶体比表面积大, 颗粒表面 Li⁺-Li⁺间的库仑排斥较小, 从而提高了局部 Li 的容量。

图 6 中放电曲线都有两个放电平台, 但是随着放电倍率的增大, 放电平台越来越不平稳, 放电容量和放电电压也都逐渐减小, 这可能是 Li⁺的扩散速率相对较慢, 限制了电化学反应动力学的缘故。尽管如此, 各倍率放电条件下曲线的电压平台始终存在。

图 7 是室温(25 °C)和高温(55 °C)下模拟电池以 0.1C 倍率充放电的放电比容量与循环次数的关系图。由图可见, SAC 法合成的样品具有更高的初始容量。常温下循环 100 次后, SAC 法合成样品的容量保持率为 96.5%, 高于固相法合成样品的容量保持率(92.7%); 高温下循环 25 次后, 固相法合成样品的容量保持率为 80.6%, 略高于 SAC 法合成样品的容量保持率(80.3%), 这是因为固相法合成样品的颗粒较大, 晶体比表面积小, 减缓了 Mn³⁺在电解液中

的溶解, 从而抑制了材料的容量衰减。不过高温下循环 25 次后, SAC 法合成样品的剩余容量仍然高于固相法合成样品。

3 结论

采用 SAC 方法和高温固相方法制备出 LiNi_{0.01}Co_{0.01}Mn_{1.98}O₄ 材料, XRD 分析表明所制备样品都是单一的尖晶石结构。粒度分析及 SEM 测试结果显示, SAC 法合成样品比固相法合成样品结晶度更高, 粒径更小, 分布更均匀。0.1C 倍率充放电条件下, SAC 法和固相法合成样品的初始放电容量分别为 121.2 和 116.3 mAh·g⁻¹; 5C 放电倍率下, SAC 法和固相法合成样品的初始放电容量分别为 103.5 和 81.9 mAh·g⁻¹。常温下 SAC 法和固相法合成样品 0.1C 充放电 100 次后容量保持率分别为 96.5% 和 92.7%。SAC 法合成的 LiNi_{0.01}Co_{0.01}Mn_{1.98}O₄ 样品的高倍率放电能力和循环性能均优于固相法。

References

- 1 Tsai, Y. W.; Santhanam, R.; Hwang, B. J.; Hu, S. K.; Sheu, H. S. *J. Power Sources*, **2003**, *119*: 701
- 2 Akimoto, J.; Gotoh, Y.; Takahashi, Y. *J. Crystal Growth & Design*, **2003**, *3*(5): 627
- 3 Wei, Y. J.; Yan, L. Y.; Wang, C. Z.; Xu, X. G.; Wu, F.; Chen, G. *J. Phys. Chem.*, **2004**, *108*: 18547
- 4 Bang, H. J.; Donepudi, V. S.; Prakash, J. *Electrochimica Acta*, **2002**, *48*: 443
- 5 Shin, Y.; Manthiram, A. *J. Power Sources*, **2004**, *126*: 169
- 6 Eftekhari, A. *J. Power Sources*, **2003**, *124*: 182
- 7 Fey, G. T. K.; Lu, C. Z.; Kumar, T. P. *J. Power Sources*, **2003**, *115*: 332
- 8 Zhou, Y. F.; Zhong, H. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **2003**, *22*(2): 143 [周燕芳, 钟辉. 化工进展, **2003**, *22*(2): 143]
- 9 Wang, G. G.; Wang, J. M.; Mao, W. Q.; Liu, L. Q.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*(11): 1289 [王国光, 王建明, 毛文曲, 刘立清, 张鉴清, 曹楚南. 物理化学学报, **2005**, *21*(11): 1289]
- 10 Stephan, A. M.; Renganathan, N. G.; Gopukumar, S.; Subramanian, V.; Bobba, R. *Solid State Ionics*, **2004**, *175*: 295
- 11 Taniguchi, I. *Materials Chemistry and Physics*, **2005**, *92*: 172
- 12 Jeong, W. T.; Joo, J. H.; Lee, K. S. *J. Power Sources*, **2003**, *119-121*: 690