

# 原位模板牺牲法制备富锂锰基材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 及性能研究\*

刘焱<sup>1,2,3,4</sup>, 唐道平<sup>1,2,3</sup>, 张千玉<sup>1,2,3</sup>, 张灵芝<sup>1,2,3†</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;  
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 采用原位模板牺牲法、溶胶凝胶法和限域共沉淀法三种不同方法分别制备了不同形貌的富锂锰基材料  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  (LLO) 纳米颗粒。电化学测试和分析显示, 使用原位模板牺牲法制备的 LLO 样品具有更好的比容量、循环稳定性和倍率性能, 原因是: (1) 制备出具有空心结构的微米球, 每个空心球中的空腔能够为  $\text{Li}^+$  储存提供更多的位点, 有利于提高材料的比容量; (2) 空心结构的微米球具有更大的比表面积和较短的锂离子扩散路径的优点, 有效提高了材料的倍率性能; (3) 空心结构中的孔隙能减小体积效应对材料的影响, 从而保证了结构的稳定性, 提高电极材料的循环性能。

**关键词:** 锂离子电池; 正极; 富锂锰基材料; 原位模板牺牲法

中图分类号: TK02

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.01.005

## Synthesis and Characteristics of Lithium-Rich Manganese-Based Material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ by in Situ Template-Sacrificial Method

LIU Yan<sup>1,2,3,4</sup>, TANG Dao-ping<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Qian-yu<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Ling-zhi<sup>1,2,3</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:**  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  (LLO) nanoparticles with different morphologies were prepared by the in situ template-sacrificial method, sol-gel method and confinement method, respectively. The electrochemical performance data confirmed that the product prepared by in situ template-sacrificial method had the best specific capacity, cycle stability and rate performance. The improved electrochemical performance of this product is due to the following aspects: (1) the cavity in each hollow sphere can provide many extra active sites for the storage of  $\text{Li}^+$ , which is beneficial for enhancing the specific capacity; (2) the hollow structure made of nanoparticles often has a larger surface area and a reduced effective diffusion distance for  $\text{Li}^+$ , leading to improved rate capability; (3) the void space in hollow structures may buffer against the local volume change during the lithium insertion/extraction cycling, thus facilitating the structural stability of the electrode material and improving the cyclability.

**Key words:** lithium ion battery; cathode; lithium-rich manganese-based material; in situ template-sacrificial method

## 0 前言

近年来,随着电动汽车、智能电网等战略新兴产业的崛起,迫切需要高能量密度、大功率、高安全性和长循环寿命的锂离子动力电池<sup>[1-3]</sup>。开发锂

离子电池的关键在于电极材料的开发。富锂锰基材料作为锂离子电池正极材料因比容量高、热稳定性好、电压平台高、价格低、安全性好等优点吸引了学者们的关注<sup>[4-9]</sup>。富锂锰基材料的通式为:  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, 0 \leq x \leq 1$ )。

\* 收稿日期: 2016-11-24

修订日期: 2016-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(21573239); 广东省科技项目(2014TX01N014, 2014A050503050, 2015B010135008); 广东省自然科学基金(2016A030310127); 广州市科技项目(2014Y-200219, 201509010018)

† 通信作者: 张灵芝, E-mail: lzzhang@ms.giec.ac.cn

其中,  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  可看成是  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  与  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  两相 1 : 1 形成, 即可写成:  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 。因其价格低廉、绿色环保的优点,  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  受到了科研人员的广泛关注<sup>[8-10]</sup>。

富锂锰基材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  (LLO) 含有  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ) 和  $\text{LiMO}_2$  两种组分, 可以看作是两者按一定比例形成的固溶体化合物, 或是  $\text{LiMO}_2$  中的 M 部分取代了  $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$  中的  $\text{Li}^+$  和  $\text{Mn}^{4+}$  而形成的固溶体化合物<sup>[8-9, 11-12]</sup>。LLO 的结构类似于  $\text{LiCoO}_2$ , 属于  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型层状结构, 三方晶系, 空间群为  $R\bar{3}m$  (其中  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  具有岩盐结构, 属于单斜晶系, 空间群为  $C2/m$ )。首次充电过程, 低电位时表现为  $\text{LiMO}_2$  的充电特性, 到 4.5 V 时  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  得到活化, 此时  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分中的锂脱出, 并伴随着氧的释放而形成  $\text{MnO}_2$  组分, 因此会出现一个脱锂伴随脱氧的平台, 从而使得该材料在放电过程中表现出很高的比容量 ( $> 250 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ), 同时  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分也为  $\text{LiMO}_2$  提供了锂元素以补充其结构中的锂空位, 使得  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  在充放电过程中起到稳定结构的作用<sup>[12-13]</sup>。但是在放电过程中, 由于锂离子空位消失引起阴阳离子重排, 伴随着阳离子位置消失, 部分锂离子不能再可逆地脱嵌。而晶格中的氧脱出后, 为维持电荷平衡, 表面的过渡金属离子迁移到体相中, 占据锂离子空位, 使脱出的锂离子不能完全回嵌至晶格, 产生不可逆容量, 导致首次库伦效率低<sup>[13-14]</sup>。另外, 此材料还存在循环稳定性差、倍率性能差、电压平台衰减等问题。

近年来学者们针对 LLO 材料的不足进行诸多努力, 主要包括预处理<sup>[14-15]</sup>、表面包覆<sup>[16-17]</sup>、体相掺杂<sup>[18-19]</sup>以及控制材料的形貌和结构等来提高其电化学性能。其中, 控制材料的形貌和结构是从材料合成的角度通过改进合成方法从而使材料形成特定形貌和结构或者实现材料的纳米化, 这对于材料的电化学性能有显著的改善作用。目前, LLO 的制备主要有共沉淀法<sup>[15, 20-21]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[5, 15, 22]</sup>和水热法<sup>[23-24]</sup>等工艺。

本研究采用原位模板牺牲法制备了由纳米颗粒组成的中空、表面有孔隙的  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  微米球, 并采用溶胶凝胶法和限域共沉淀法制备  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  作为对比实验样品。针对不同方

法制备的 LLO 进行电化学测试和分析, 发现使用原位模板牺牲法制备的 LLO 样品表现出更好的比容量、循环稳定性和倍率性能。

## 1 实验部分

### 1.1 合成锰基富锂材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$

将原位模板牺牲法、溶胶凝胶法和限域共沉淀法制备的  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  (LLO) 分别标记为: LLO(M)、LLO(S)、LLO(C)。

原位模板牺牲法制备 LLO(M): 利用沉淀法合成  $\text{MnCO}_3$  实心微球, 再经热处理得到多孔的  $\text{MnO}_2$  微球, 然后加入 Li 源和 Ni 源, 通过预烧、烧结, 得到空心结构的 LLO(M) 材料<sup>[25]</sup>。具体的合成步骤如下: 将 5.0706 g 的硫酸锰 ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 溶解于 2100 mL 去离子水中, 再加入 420 mL 无水乙醇, 搅拌均匀。另将 23.718 g 碳酸氢铵 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) 溶解于 2100 mL 去离子水中。将碳酸氢铵溶液迅速倒入硫酸锰溶液中, 5 min 后形成乳白色沉淀。在室温下继续搅拌 2 h, 至液体变成含有明亮粉红色  $\text{MnCO}_3$  的悬浮液, 将悬浮液进行抽滤, 水洗和醇洗, 干燥, 将干燥后的  $\text{MnCO}_3$  样品置于马弗炉中 400℃ 下热处理 5 h, 得到  $\text{MnO}_2$ 。将 1.0433 g  $\text{MnO}_2$ 、1.1632 g 硝酸镍分散在 50 mL 的无水乙醇中, 得到无水乙醇混合体系; 另将 1.0574 g (过量 5%) 氢氧化锂溶于 10 mL 去离子水中, 将该溶液滴入上述无水乙醇混合体系中, 干燥至乙醇和水完全挥发。然后将样品球磨 20 h, 在马弗炉中 500℃ 下预处理 5 h, 处理后的样品球磨 20 h 后, 放入马弗炉中在 850℃ 下烧结 15 h, 得到目标产物 LLO(M)。

溶胶凝胶法制备 LLO(S): 称取 19.212 g 柠檬酸、2.6435 g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (过量 5%) 溶解于 10 mL 去离子水中, 再称取 7.3527 g  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 2.4884 g  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解于另外 10 mL 去离子水中。将柠檬酸溶液逐滴加入到金属醋酸盐水溶液中, 将混合液匀速搅拌 1 h。向混合液中缓慢滴加浓氨水, 调节至  $\text{pH} = 5.5$ 。将上述溶液放在油浴中逐渐升温至 80℃, 并搅拌 10 h, 获得湿凝胶。将湿凝胶在 250℃ 下恒温 4 h, 得到干凝胶。将凝胶研磨, 在 500℃ 下预烧 5 h, 得到的样品再次研磨, 压片, 然后在 850℃ 下煅烧 15 h, 得到目标产物 LLO(S)。

限域共沉淀法制备 LLO(C): 用导电碳黑 (super P) 作为吸附剂, 吸附分散在无水乙醇中的金属醋酸

盐和  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，利用 super P 中的孔洞作为反应器来限制 LLO 的生长，从而控制材料的外形和粒径。具体步骤为：按物质的量比称取  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ （过量 5%）溶解于无水乙醇中，然后将 1.5 倍生成物物质的量的 super P 加入其中，使其吸收溶液，得到黑色混合物。将黑色混合物在  $500^\circ\text{C}$  下预烧 5 h 得到预处理后的样品，经研磨、压片，再在  $850^\circ\text{C}$  下煅烧 15 h，得到目标产物 LLO(C)。

## 1.2 电极和电池的制备

以 LLO 样品作为活性物质、聚偏氟乙烯 (PVDF) 作为粘结剂、乙炔黑作为导电剂，将三者以 90 : 5 : 5 的重量比在 NMP 溶液中混合均匀，然后分别均匀地涂抹在 Al 箔上。其中，活性物质的含量在  $2\sim 3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  为宜。将其转移至真空烘箱中，在  $60^\circ\text{C}$  下干燥 12 h，再冲压成直径为 14 mm 的极片，然后在  $110^\circ\text{C}$  真空烘箱中继续干燥 24 h，除去电极片中所含微量的水分。称量极片后迅速转移入手套箱中，备用。

将上述制备好的极片作为工作电极、以锂片为对电极，以聚丙烯微孔膜 Celgard 2400 为隔膜，以  $1\text{ M LiPF}_6/\text{EC}/\text{DEC}/\text{DMC}$  ( $V:V=1:1$ ) 为电解液，在手套箱内组装成 2025 型扣式电池。将组装好的扣式电池加压密封后静置 10 h，待测。

## 1.3 测试和表征

LLO 样品的粒径和表面形貌通过 SEM 和 TEM 表征。SEM 样品制备时，将所测试样品均匀地粘在碳导电胶上并置于样品台中间，做喷金涂膜处理，然后测试。TEM 样品制备时，先将测试样品分散在无水乙醇中，超声 20 min，使其分散均匀，然后将分散了样品的液体滴加到有 无定型碳支撑膜的铜网上，自然风干，然后测试。LLO 样品晶体结构通过 XRD 表征，X 射线源为铜靶 ( $\lambda = 0.1540562\text{ nm}$ )，电压为 40 kV，电流为 40 mA，扫描范围为  $20^\circ\sim 80^\circ$ ，扫描速度  $8^\circ/\text{min}$ 。LLO 样品的电子电导率是由电化学工作站通过两电极欧姆法表征<sup>[26-27]</sup>。电池循环性能测试在多通道电池测试系统上进行(新威尔 BTS-610, 新威尔公司, 中国)。通常 LLO/Li 半电池充放电电压范围为  $2.0\sim 4.8\text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )，电流密度为  $0.2\text{ C}$  ( $1\text{ C} = 200\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ )，进行恒流充电/放电循环，测试的工步设置包括恒流放电、静置、恒流充电、静置、循环等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的表征

原位模板牺牲法制备 LLO 时，其前驱体  $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、预烧样品 LLO-P 及最终产物 LLO 的 SEM 图如图 1 所示。实验时，利用微球形的  $\text{MnCO}_3$  为初始模板 (图 1a)，前驱体  $\text{MnCO}_3$  是平均直径大约  $4\text{ }\mu\text{m}$  的次级微米球，是由粒径为  $200\text{ nm}$  左右、表面光滑且致密的初级纳米长方体颗粒组成。 $\text{MnCO}_3$  经过热处理得到  $\text{MnO}_2$  (图 1b)。 $\text{MnO}_2$  保持了  $\text{MnCO}_3$  微米球的形貌，但其平均直径相对  $\text{MnCO}_3$  微米球的平均直径要小一些。这是由于热处理过程中  $\text{MnCO}_3$  转化成  $\text{MnO}_2$  伴随着  $\text{CO}_2$  气体的放出，造成质量的损失，导致微球体积的减小。伴随着  $\text{CO}_2$  气体的放出， $\text{MnO}_2$  微米球上形成了气孔，这些气孔的存在有利于预烧过程中  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  在  $\text{MnO}_2$  微米球中的扩散。图 1c 是经过预烧后的预烧样品 LLO-P 的 SEM 照片，可以看出， $\text{MnO}_2$  微米球上长方体纳米颗粒消失，这可能是表面的  $\text{MnO}_2$  与  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  反应生成了初步的目标产物 LLO 造成的。预烧得到的样品仍为微米球，其粒径变化不大。图 1d 为 LLO-P 在  $850^\circ\text{C}$  烧结后得到的最终产物 LLO(C)，烧结之后样品的形貌和粒径保持不变，其表面比 LLO-P 光滑。

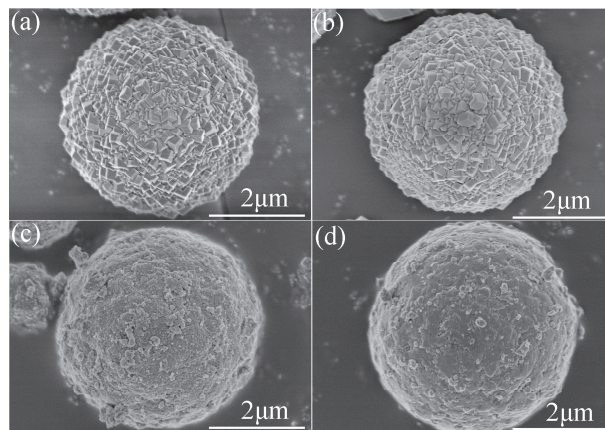


图 1 原位模板牺牲法制备的 LLO 前驱体  $\text{MnCO}_3$  (a),  $\text{MnO}_2$  (b)、预烧样品 LLO-P (c) 和最终产物 LLO (d) 的 SEM 图  
Fig. 1 SEM images of  $\text{MnCO}_3$  (a),  $\text{MnO}_2$  (b), LLO-P (c) and LLO (d) prepared by in situ template-sacrificial method

为了进一步了解原位模板牺牲法制备的 LLO 样品的内部结构，对其进行了 TEM 测试 (图 2)。从 TEM 照片中可以看到，LLO 微球的表面有孔隙，微球比较亮，表明 LLO 样品为中空结构，这是由于柯肯达尔效应 (Kirkendall effect) 造成的。将预烧样

品在空气气氛、850℃下烧结时,根据柯肯达尔效应,由于  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的扩散速率不一致,所以由原来的实心球变成了中空的结构<sup>[28]</sup>。

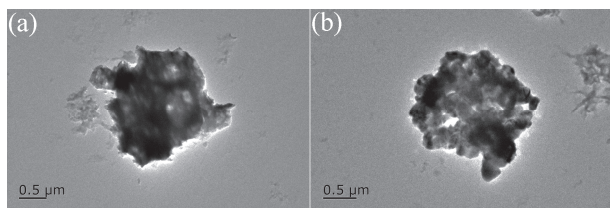


图 2 原位模板牺牲法制备的 LLO 的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of LLO prepared by in situ template-sacrificial method

样品晶体结构通过 XRD 表征,见图 3。前驱体  $\text{MnCO}_3$  的 XRD 图谱中,  $2\theta$  在  $20^\circ \sim 60^\circ$  之间的衍射峰与菱方相  $\text{MnCO}_3$  相吻合,没有其他杂质峰的存在;其衍射峰比较尖锐,说明共沉淀法制备的  $\text{MnCO}_3$  材料具有良好的结晶性。与前驱体  $\text{MnCO}_3$  相比,前驱体  $\text{MnO}_2$  的 XRD 图谱的衍射峰强度低很多,但其衍射峰依然能被属于正方晶系的  $\text{MnO}_2$  所检索到,图中没有  $\text{MnCO}_3$  及其他物质的衍射峰,说明  $\text{MnCO}_3$  微米球经过 400℃ 热处理 5 h 之后,完全转化成  $\text{MnO}_2$ 。从预烧后 LLO-P 样品的 XRD 图谱中可以看到,经过预烧过程,样品基本上转化成目标产物 LLO;其衍射峰强度较小并且劈裂峰没有形成,说明此时样品的结晶性不好,层状结构尚未完全形成,需要进一步煅烧处理。烧结之后的 LLO 样品除了  $20^\circ \sim 25^\circ$  之间的衍射峰之外,其他的衍射峰都对应着三方相的  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型结构,属于  $R\bar{3}m$  空间群;在  $20^\circ \sim 25^\circ$  之间的衍射峰对应着具有  $C2/m$  空间群的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的特征峰,这是由于在  $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$  层中,锂离子被六个  $\text{Mn}^{4+}$  包围形成  $[\text{LiMn}_6]$  蜂巢状超

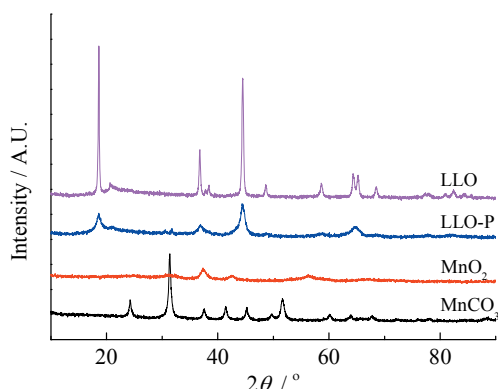


图 3 原位模板牺牲法制备的 LLO 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of LLO prepared by in situ template-sacrificial method

晶格所引起的<sup>[12]</sup>。对层状材料来说,(006)/(012)双峰和(108)/(110)双峰的分裂程度是材料层状属性的重要判断标准,明显的劈裂峰标志着材料具有良好的层状结构<sup>[29]</sup>。图中没有杂质相的存在,说明原位模板牺牲法制备的  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  样品为纯相。

除了采用原位模板牺牲法合成 LLO 材料,我们还采用溶胶凝胶法、限域共沉淀法制备了 LLO 材料作为对比。图 4a 和图 4b 分别为样品 LLO(S)和 LLO(C)的 SEM 图。从图 4a 中可以看出,样品 LLO(S)的形貌为多面体结构,颗粒粒径分布均一,粒径为 200 ~ 400 nm,部分颗粒团聚成微米级的次级粒子,样品颗粒表面光滑,可以看到多个曝露出来的晶面。从图 4b 中可以看出,样品 LLO(C)的形貌为球形或者棒状纳米颗粒,颗粒粒径分布较为均一,粒径为 50 ~ 100 nm,颗粒表面光滑,并且这些纳米颗粒团聚成微米级的无规则的大颗粒。结合图 1d 和图 2,可以知道样品 LLO(M)是由粒径为 200 nm 的初级粒子组成的直径约为 4 μm 的空心微米球。

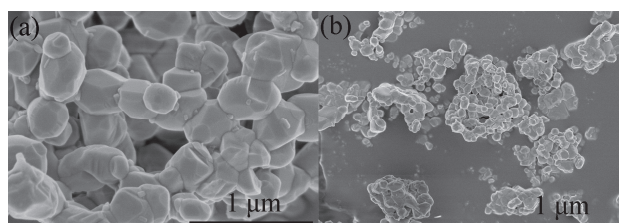


图 4 (a) LLO(S) 和 (b) LLO(C) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of (a) LLO(S) and (b) LLO(C)

图 5 中为样品 LLO(S)、LLO(C)和 LLO(M)的 XRD 图。从图中可以看到,三者除了  $20^\circ \sim 25^\circ$  之间的衍射峰外,其他的衍射峰都对应三方相的  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型结构,属于  $R\bar{3}m$  空间群。在  $20^\circ \sim 25^\circ$  的衍射峰对应具有  $C2/m$  空间群的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的特征峰。(006)/(012)晶面和(108)/(110)晶面分裂得比较明显,说明三者都具有很好的层状结构。从测试结果观察不到有杂质相的存在,说明三种方法都能合成纯相  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  样品。图中,LLO(S)的峰强度更大,说明溶胶凝胶法制备的 LLO 样品结晶性更好。LLO 的 XRD 谱图中,最强峰和次强峰分别对应(003)晶面和(104)晶面,对比  $I(003)/I(104)$  强度比值可以用来衡量材料中的阳离子混排程度,而且该值越大,阳离子混排程度越低。由于 LLO(M)中  $I(003)/I(104)$  强度比值最大,说明原位模板牺牲法制

备的 LLO 样品的阳离子混排最小。更小的阳离子混排预示着更好的电化学性能。

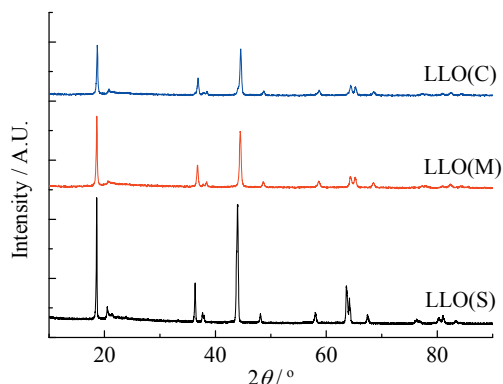
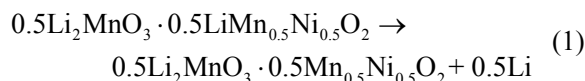


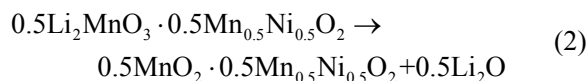
图 5 LLO(S)、LLO(C)和 LLO(M)样品的 XRD 图  
Fig. 5 XRD patterns of LLO(S), LLO(C) and LLO(M)

## 2.2 Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub> 的电化学性能

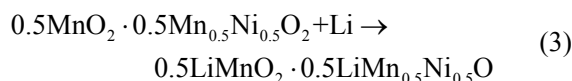
图 6 是采用不同方法制备的 LLO 样品的首次恒流充放电曲线。测试时, LLO 作为电极材料, 锂片作为对电极, 组装半电池, 电压范围为 2.0~4.8 V, 电流密度为 0.05 C。从图中可以看出, 三种 LLO 材料在首次充电时, 均出现了两个主要充电区域, 即充电电压在 4.5 V 以下的 S 型区域和充电电压在 4.5 V 以上的 L 型区域(经首次充放电后, 该充电平台会消失)。其中 S 型区域对应的是过渡金属层中的 Ni<sup>2+</sup> 被氧化为 Ni<sup>4+</sup> 的过程<sup>[30]</sup>, 其电化学反应如式(1):



L 型区域对应的是 LLO 材料中组分 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的活化, 首次充电时, 随着 Li<sub>2</sub>O 的脱出, 产生了电压在 4.5 V 左右的平台<sup>[5,13,31-32]</sup>。由于 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的活化过程伴随着 Li<sub>2</sub>O 的脱出, 使材料具有较高的首次充电容量<sup>[13]</sup>。对应的电化学反应如式(2):



在放电过程中, 只有部分 Li<sup>+</sup> 嵌入到材料中, 因为充电过程中 Li<sub>2</sub>O 从电极材料中脱出后, 大量的金属离子从表面迁移至体相中占据 Li<sup>+</sup> 和 O<sup>2-</sup> 留下的空位, 导致晶格中空位的消失, 使得放电过程 Li<sup>+</sup> 不能嵌入到晶格中去, 从而导致较大的首次不可逆容量损失<sup>[12,33]</sup>。反应如式(3):



ARMSTRONG 等<sup>[34]</sup>通过实验手段采用差分电化学质谱(differential electrochemical mass spectroscopy, DEMS)证明了 Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> 材料在电压为 4.5 V 下, 晶格中的 O<sup>2-</sup> 伴随着 Li<sup>+</sup> 以“Li<sub>2</sub>O”的形式从电极材料中脱出, 同时为了电荷平衡, 表面的过渡金属离子从表面迁移到体相中占据锂离子脱出留下的空位, 从而导致脱出的 Li<sup>+</sup> 不能全部回嵌至富锂材料的体相晶格中而导致首次不可逆容量损失。反应(2)是富锂锰基正极材料的特征反应, 是 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 相的电化学活化过程, 而且在之后的循环过程中反应(2)消失, 充放电过程基本按照反应式(3)可逆进行。

从图 6 中可以看出, 三种材料的首次充放电曲线均符合富锂正极材料的特征曲线。LLO(S)、LLO(C)、LLO(M)三种材料首次充电比容量分别为 376.1、331.7 和 351.1 mA·h/g; 首次放电比容量分别为 291.0、265.5 和 293.6 mA·h/g, 首次库仑效率(ICE)分别为 77.4%、80.0%和 83.6%。LLO(S)具有较大的比容量, 但是首次库伦效率最低。LLO(M)不但具有较大的比容量而且首次库伦效率也较高, 表明其将具有更大的可逆容量。充电平台和放电平台之差, 反映了材料的电极极化情况, 从图中可以看出, LLO(M)的电极极化最小, LLO(S)次之, 而 LLO(C)的电极极化最大。

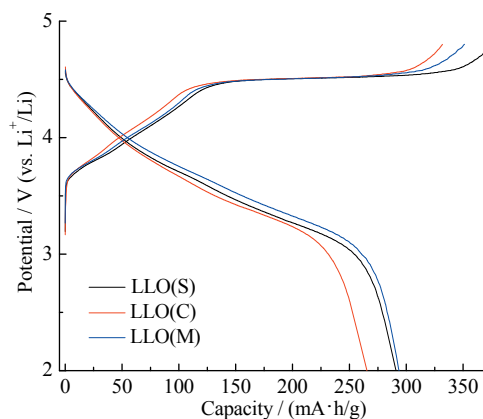


图 6 LLO(S)、LLO(C)和 LLO(M)样品的首次充放电曲线  
Fig. 6 First cyclic voltammograms of LLO(S), LLO(C) and LLO(M)

图 7 是三种不同方法制备的 LLO 样品的循环性能图。测试时, 先将电池在 0.05 C 的电流密度下充

放电 1 次进行活化, 再在 0.1 C 的电流密度下充放电 3 次, 然后在 0.2 C 的电流密度下循环 100 次。显然, LLO(M) 电极的可逆容量比 LLO(S) 和 LLO(C) 的高; LLO(M) 电极的循环稳定性比 LLO(S) 和 LLO(C) 的好。0.2 C 时, LLO(S)、LLO(C)、LLO(M) 三种电极材料的首次放电比容量分别为 172.9、182.4 和 241.7  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 经过 100 次循环之后, 其电比容量分别为 102.2、123.1 和 197.6  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 容量保持率分别为 59.1%、67.5% 和 81.8%。LLO(M) 电极材料具有更高的可逆容量和更好的循环稳定性可以归因于: (1) 空心球中的空腔能够为  $\text{Li}^+$  的储存提供更多的位点, 有利于提高材料的比容量; (2) 空心结构的微米球具有更大的比表面积和较短的锂离子扩散路径的优点, 有效地提高了材料的倍率性能; (3) 空心结构中的孔隙能减小体积效应对材料的影响, 从而保证了结构的稳定性, 提高电极材料的循环性能。

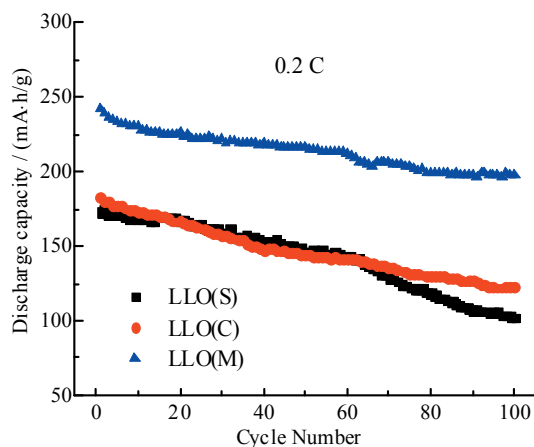


图 7 LLO(S)、LLO(C) 和 LLO(M) 样品的循环性能图  
Fig. 7 Cyclic performance of LLO(S), LLO(C) and LLO(M)

图 8 为三种不同方法制备的 LLO 样品的倍率性能图。测试时, 先将电池在 0.05 C 的电流密度下充放电 1 次进行活化, 再将电池在每个不同的电流密度下循环 10 次。可以看出在较低的倍率电流密度下 ( $\leq 0.5 \text{ C}$ ), 三种电极材料都显示出较高的放电比容量和较好的循环稳定性。LLO(S) 电极在 0.1 C、0.2 C 和 0.5 C 下的首次放电比容量分别为 174.5、148.2 和 122.1  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ; LLO(C) 电极在相同条件的下首次放电比容量分别为 183.0、159.2 和 131.9  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ; 而 LLO(M) 电极在相同条件的下首次放电比容量分别为 241.5、204.7 和 165.7  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。但是, 随着电流

密度的加大, 三种电极材料的放电比容量出现较为明显的下降, 说明这三种电极材料的倍率性能仍有待提高。相比较而言, 三种电极材料中, LLO(M) 电极材料的倍率性能更优。值得注意的是, 当电流密度恢复到 0.1 C 时, 三种电极材料的放电比容量也接近恢复到初始放电比容量, 表明这三种电极材料都具有良好的结构稳定性。

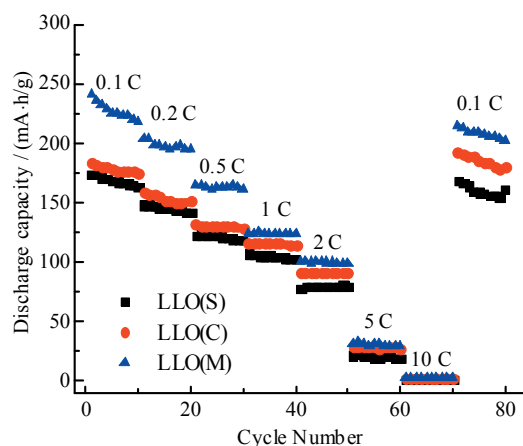


图 8 LLO(S)、LLO(C) 和 LLO(M) 样品的倍率性能图  
Fig. 8 Rate performance of LLO(S), LLO(C) and LLO(M)

### 3 结 论

本文分别采用原位模板牺牲法、溶胶凝胶法、限域共沉淀法制备出不同形貌的 LLO 材料。原位模板牺牲法制备的 LLO 材料为纳米颗粒组成的内部中空、表面有孔隙的微米球; 溶胶凝胶法制备的 LLO 材料为多面体结构的纳米颗粒; 限域共沉淀法制备的 LLO 材料为球形或棒状的纳米颗粒。针对不同方法制备的样品进行电化学测试和分析, 发现使用原位模板牺牲法制备的 LLO 材料表现出更好的比容量、循环稳定性和倍率性能, 其原因是: 空心结构能够为  $\text{Li}^+$  的储存提供额外活性位点以提高其比容量, 具有更大的比表面积和较短的锂离子扩散路径, 能提高材料的倍率性能, 并且其中的孔隙能缓冲由于锂离子嵌入/脱出而引起的体积变化, 从而保证结构的稳定性, 提高电极材料的循环性能。电压范围为 2.0 ~ 4.8 V、电流密度为 0.05 C 时, LLO(M) 电极首次放电比容量为 293.6  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 首次库仑效率为 83.6%。0.2 C 时, LLO(M) 经过 100 次循环之后, 保持 197.6  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  的可逆容量, 容量保持率为 81.8%, 表现出了良好的循环性能。

## 参考文献:

- [1] 李伟善. 储能锂离子电池关键材料研究进展[J]. 新能源进展, 2013, 1(1): 95-105. DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2013.01.009.
- [2] 宋文吉, 陈永珍, 吕杰, 等. 锂离子电池容量衰减机理研究进展[J]. 新能源进展, 2016, 4(5): 364-372. DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.05.005.
- [3] LUO J Y, XIONG H M, XIA Y Y.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods, nanothorn microspheres, and hollow nanospheres as enhanced cathode materials of lithium ion battery[J]. Journal of physical chemistry C, 2008, 112(31): 12051-120517. DOI: 10.1021/jp800915f.
- [4] JOHNSON C S, KIM J S, LEFIEF C, et al. The significance of the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  component in 'composite'  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$  electrodes[J]. Electrochemistry communications, 2004, 6(10): 1085-1091. DOI: 10.1016/j.elecom.2004.08.002.
- [5] KIM J H, PARK C W, SUN Y K. Synthesis and electrochemical behavior of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$  cathode materials[J]. Solid state ionics, 2003, 164(1/2): 43-49. DOI: 10.1016/j.ssi.2003.08.003.
- [6] KIM G Y, YI S B, PARK Y J, et al. Electrochemical behaviors of  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$  cathode series ( $0 < x < 1$ ) synthesized by sucrose combustion process for high capacity lithium ion batteries[J]. Materials research bulletin, 2008, 43(12): 3543-3552. DOI: 10.1016/j.materresbull.2008.01.011.
- [7] LI J, KLÖEPSCH R, STAN M C, et al. Synthesis and electrochemical performance of the high voltage cathode material  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$  with improved rate capability[J]. Journal of power sources, 2011, 196(10): 4821-4825. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.006.
- [8] LU Z H, BEAULIEU L Y, DONABERGER R A, et al. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ [J]. Journal of the electrochemical society, 2002, 149(6): A778-A791. DOI: 10.1149/1.1471541.
- [9] KANG S H, AMINE K. Synthesis and electrochemical properties of layer-structured  $0.5\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 - 0.5\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$  solid mixture[J]. Journal of power sources, 2003, 124(2): 533-537. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00804-8.
- [10] KANG S H, SUN Y K, AMINE K. Electrochemical and ex situ X-ray study of  $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$  cathode material for Li secondary batteries[J]. Electrochemical and solid state letters, 2003, 6(9): A183-A186. DOI: 10.1149/1.1594411.
- [11] AMMUNDSEN B, PAULSEN J. Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides[J]. Advanced materials, 2001, 13(12/13): 943-956. DOI: 10.1002/1521-4095(200107)13:12/13<943::AID-ADMA943>3.0.CO;2-J.
- [12] THACKERAY M M, KANG S H, JOHNSON C S, et al.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  (M=Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of materials chemistry, 2007, 17(30): 3112-3125. DOI: 10.1039/B702425H.
- [13] JOHNSON C S, LI Naichao, LEFIEF C, Thackeray MM. Anomalous capacity and cycling stability of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  electrodes (M=Mn, Ni, Co) in lithium batteries at  $50^\circ\text{C}$ [J]. Electrochemistry communications, 2007, 9(4): 787-795. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.11.006.
- [14] KANG S H, THACKERAY M M. Stabilization of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  electrode surfaces (M=Mn, Ni, Co) with mildly acidic, fluorinated solutions[J]. Journal of the electrochemical society, 2008, 155(4): A269-A275. DOI: 10.1149/1.2834904.
- [15] JOHNSON C S, LI NAICHAO, LEFIEF C, et al. Synthesis, characterization and electrochemistry of lithium battery electrodes:  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ )[J]. Chemistry of materials, 2008, 20(19): 6095-6106. DOI: 10.1021/cm801245r.
- [16] WANG Q Y, LIU J, MURUGAN A V, et al. High capacity double-layer surface modified  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  cathode with improved rate capability[J]. Journal of materials chemistry, 2009, 19(28): 4965-4972. DOI: 10.1039/B823506F.
- [17] LIU J, REEJA-JAYAN B, MANTHIRAM A. Conductive surface modification with aluminum of high capacity layered  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  Cathodes[J]. Journal of physical chemistry C, 2010, 114(20): 9528-9533. DOI: 10.1021/jp102050s.
- [18] PARK S H, SUN Y K. Synthesis and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{(0.275-x/2)}\text{Al}_x\text{Mn}_{(0.575-x/2)}]\text{O}_2$  materials prepared by sol-gel method[J]. Journal of power sources, 2003, 119-121: 161-165. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00171-X.
- [19] JIAO L F, ZHANG M, YUAN H T, et al. Effect of Cr doping on the structural, electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2-x/2}\text{Mn}_{0.6-x/2}\text{Cr}_x]\text{O}_2$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ) as cathode materials for lithium secondary batteries[J]. Journal of power sources, 2007, 167(1): 178-184. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.01.070.
- [20] JIANG J, EBERMAN K W, KRAUSEB L J, et al. Structure, electrochemical properties, and thermal stability studies of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ [J]. Journal of the electrochemical society, 2005, 152(9): A1874-A1878.
- [21] LIM J H, BANG H, LEE K S, et al. Electrochemical characterization of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ - $\text{LiNiO}_2$  cathode synthesized via co-precipitation for lithium secondary batteries[J]. Journal of power sources, 2009, 189(1): 571-575. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.035.
- [22] DENG H X, BELHAROUAK I, SUN Y K, et al.  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_y$  ( $0.5 \leq x \leq 2, 2 \leq y \leq 2.75$ ) compounds for high-energy lithium-ion batteries[J]. Journal of materials chemistry, 2009, 19(26): 4510-4516. DOI: 10.1039/B904098F.
- [23] TABUCHI M, NABESHIMA Y, ADO K, et al. Material design concept for Fe-substituted  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -based positive electrodes[J]. Journal of power sources, 2007, 174(2): 554-559. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.247.
- [24] WEI X, ZHANG S C, HE L, et al. Structure, morphology and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  cathode material synthesized by a simple hydrothermal method[J]. International journal of electrochemical science, 2013, 8(2): 1885-1894.
- [25] JIANG Y, YANG Z, LUO W, et al. Hollow  $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  microspheres as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries[J]. Physical chemistry chemical physics, 2013, 15(8): 2954-2960. DOI: 10.1039/c2cp44394e.
- [26] FERREIRA A, ROCHA J G, ANSÓN-CASAOS A, et al. Electromechanical performance of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites for strain sensor applications[J]. Sensors and actuators A: physical, 2012, 178: 10-16. DOI: 10.1016/j.sna.2012.01.041.
- [27] SHAO D, TANG D P, YANG J W, et al. Nano-structured composite of Si/(S-doped-carbon nanowire network) as

- anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of power sources, 2015, 297: 344-350. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.037.
- [28] SON D H, HUGHES S M, YIN Y D, et al. Cation exchange reactions in ionic nanocrystals[J]. Science, 2004, 306(5698): 1009-1012. DOI: 10.1002/chin.200508244.
- [29] KNAPP M, BAEHTZ C, EHRENBERG H, et al. The synchrotron powder diffractometer at beamline B2 at HASYLAB/DESY: status and capabilities[J]. Journal of synchrotron radiation, 2004, 11: 328-334.
- [30] JOHNSON C S, KIM J S, KROPF A J, et al. Structural and electrochemical evaluation of  $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3 \cdot (x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  electrodes for lithium batteries[J]. Journal of power sources, 2003, 119-121: 139-144. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00143-5.
- [31] WU Y, MANTHIRAM A. High capacity, surface-modified layered  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$  cathodes with low irreversible capacity loss[J]. Electrochemical and solid-state letters, 2006, 9(5): A221-A224. DOI: 10.1149/1.2180528.
- [32] WEST W C, STANIEWICZ R J, MA C, et al. Implications of the first cycle irreversible capacity on cell balancing for  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  (M=Ni, Mn, Co) Li-ion cathodes[J]. Journal of power sources, 2011, 196(22): 9696-9701. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.050.
- [33] THACKERAY M M, JOHNSON C S, VAUGHEY J T, et al. Advances in manganese-oxide ‘composite’ electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of materials chemistry, 2005, 15(23): 2257-2267. DOI: 10.1039/B417616M.
- [34] ARMSTRONG A R, HOLZAPFEL M, NOVÁK 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]. Journal of the American chemical society, 2006, 128(26): 8694-8698. DOI: 10.1021/ja062027+.

### 作者简介：

刘 焱 (1984-), 男, 博士研究生, 主要从事锂离子电池高性能复合电极材料的设计和研发。

张灵芝 (1969-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 中国科学院“百人计划”引进国外杰出人才, 主要从事有机光电材料和纳米材料方面的设计合成及其在各种能量储存转化器件方面的应用研究。