

Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Material by Spray-Drying Method and Its Electrochemical Performance

Luosheng Xie¹, Qiaoqing Lin², Huacheng Li², Zhengguo Wang³, Chunfei Wang², Mingchao Hu², Ruihong Huang²

¹Guangxi Autonomous Region Bureau of Quality and Technical Supervision, Nanning Guangxi

²Citic Dameng Mining Industries Limited, Nanning Guangxi

³Suzhou University, Suzhou Jiangsu

Email: lihuacheng111@126.com

Received: Dec. 28th, 2016; accepted: Jan. 13th, 2017; published: Jan. 16th, 2017

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials were synthesized by the spray-drying method. XRD results reveal that the samples are pure phase and no impurities are detected. SEM results indicate that the samples show similar spherical particles. The particle size increases with the synthesis temperature. Electrochemical tests show that the sample synthesized at 900°C exhibits the best electrochemical performance. The sample shows the initial discharge specific capacity of 163.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1C rate and possesses the capacity retention of 92.6% after 50 cycles.

Keywords

Lithium Ion Batteries, Cathode Materials, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, Spray-Drying

喷雾干燥法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料及其性能研究

谢罗生¹, 林乔青², 李华成², 王正国³, 王春飞², 胡明超², 黄瑞鸿²

¹广西壮族自治区质量技术监督局, 广西 南宁

文章引用: 谢罗生, 林乔青, 李华成, 王正国, 王春飞, 胡明超, 黄瑞鸿. 喷雾干燥法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料及其性能研究[J]. 材料科学, 2017, 7(1): 72-77. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.71010>

²中信大锰矿业有限责任公司, 广西 南宁

³苏州大学, 江苏 苏州

Email: lihuacheng111@126.com

收稿日期: 2016年12月28日; 录用日期: 2017年1月13日; 发布日期: 2017年1月16日

摘 要

采用喷雾干燥法合成了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。XRD表明样品均为纯相, 无其它杂相存在。SEM研究表明, 各样品均为类球形结构, 温度升高颗粒粒径增大。电化学研究表明, 900°C 下合成的样品具有最优的电化学性能, 该样品在 0.1C 倍率下的首次放电比容量为 $163.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环50次后的容量保持率为92.6%。

关键词

锂离子电池, 正极材料, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 喷雾干燥

1. 引言

为了解决 21 世纪全球资源短缺和环境破坏的危机, 加快研究新型锂离子电池成为当务之急, 而研发性能优异的新型正极材料又是锂离子电池发展的关键。 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料是一种新型的正极材料, 它具有理论容量高、工作电压高、热稳定性性能好、循环性能优异及生产成本较低等特点[1] [2] [3] [4] [5], 应用前景良好。

目前制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料常用的方法有高温固相法、共沉淀法、溶胶-凝胶法和水热法[6] [7] [8]等, 但是这些方法在制备该材料的过程中都存在着各自的优点与不足。如高温固相法, 此法用球磨等机械手段对原料进行混和, 易导致材料中成分分布不均匀, 且球磨过程中易引入杂质, 生成杂相, 煅烧时间长, 锂元素损失较大, 难以控制产物的化学计量比。水热法需在高温高压的条件下进行, 这使得制备材料的成本和危险性增加, 而且该方法的产量低。本研究采用喷雾干燥法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料, 喷雾干燥法制备周期比溶胶-凝胶法短, 工艺流程比共沉淀法简单, 并且能够制备出高纯度的产物, 精确控制合成样品的化学计量比。

2. 实验

2.1. 材料的制备

按摩尔比 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}:\text{柠檬酸} = 1.05:0.5:0.2:0.3:1.05$ 称取碳酸锂、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰和柠檬酸, 将其溶解于去离子水中配制成 Li 含量为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 将溶液喷雾干燥(进风温度为 200°C , 出风温度为 90°C)得前驱体粉末。将前驱体在空气中 250°C 下预烧 5 h, 再将预烧样取出并研磨均匀, 然后在空气中于不同温度下煅烧 12 h 即得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。将 800°C 、 850°C 、 900°C 和 950°C 下合成的样品分别记为 T1、T2、T3 和 T4。

2.2. 材料的分析与表征

本研究采用 X-射线粉末衍射仪(Rigaku, Ultima VI)对样品的物相和结构进行表征, 用扫描电子显微镜(Hitachi, S-4700)观察样品的形貌。

2.3. 电池的组装与测试

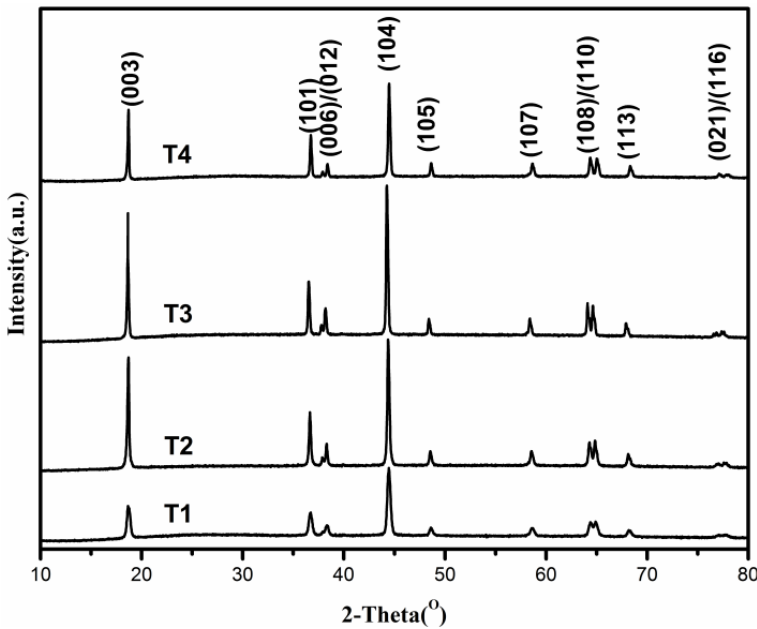
按质量比 8:1:1 将活性物质、乙炔黑和粘接剂(PVdF)混合,以铝箔为基体制备成 $\Phi 14$ mm 的圆片作为正极片。将正极片与负极片(Li 片, $\Phi 15$ mm)、隔膜(Celgard2400)和电解液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/(\text{EC} + \text{DMC})$, $\text{EC}:\text{EMC} = 1:1$)组装成 CR2025 型扣式电池。电池静置 12 h 后用 Newware 5 V/1 mA 电池测试系统进行测试,测试条件:室温,2.7~4.3 V。

3. 结果与讨论

图 1 为不同温度下合成样品的 XRD 谱图。由图可知,各样品都显示出 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型岩盐层状结构 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的特征峰(Fd3m 空间群),没有出现杂质峰,说明各样品均为纯相。在 800°C ~ 900°C 区间内,随着温度升高,样品衍射峰的强度逐渐增强,表明材料的晶体结晶度越来越好, 900°C 下合成样品的结晶度最好。然而随着温度继续升高, 950°C 下合成样品的衍射峰强度有所降低,且此时(006)/(012)峰和(108)/(110)峰分离都不明显,可能由于温度太高影响了材料的结晶度。

图 2 为不同温度下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的 SEM 图。从图中可以看出,各样品颗粒呈现类球状,并且颗粒粒径较小且比较均匀,表明碳源的加入可以阻碍了颗粒长大,使颗粒细化和均匀化。随着温度的升高,样品的颗粒尺寸逐渐增大,说明样品的结晶度增大,然而在 950°C 时出现团聚现象,颗粒粗大不利于充放电过程中锂离子的脱嵌,从而影响材料的电化学性能。

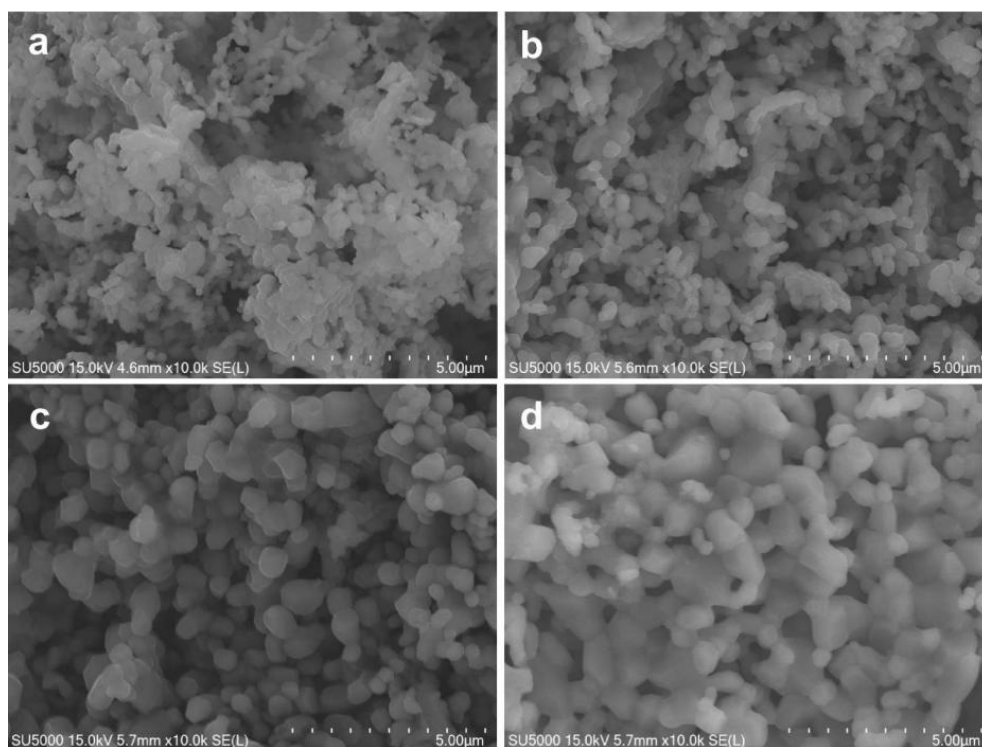
图 3 为不同温度下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线。在 800°C 、 850°C 、 900°C 和 950°C 下合成样品的首次放电比容量分别为 121.3、152.2、163.0 和 $132.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,随着合成温度的升高材料的比容量先增加后减小, 900°C 下合成样品的容量最高。根据前面的分析,合成温度较低时样品的结晶度较低,而温度太高时则样品颗粒发生团聚,均不利于材料电化学性能的发挥,因此 900°C 下合成样品的性能最优。



(T1- 800°C 、T2- 850°C 、T3- 900°C 、T4- 950°C)

Figure 1. XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures

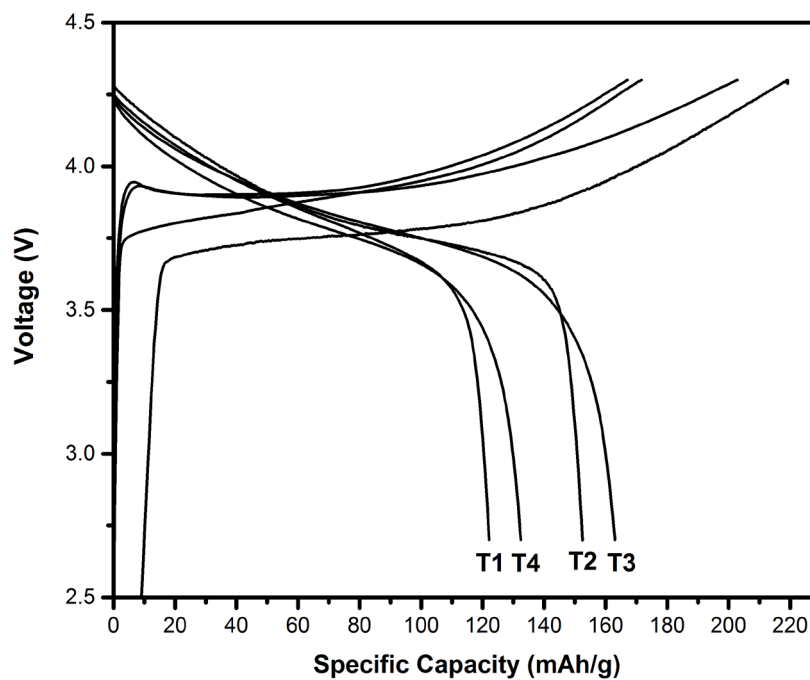
图 1. 不同温度下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的 XRD 图谱



(a-800°C、b-850°C、c-900°C、d-950°C)

Figure 2. SEM images of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures

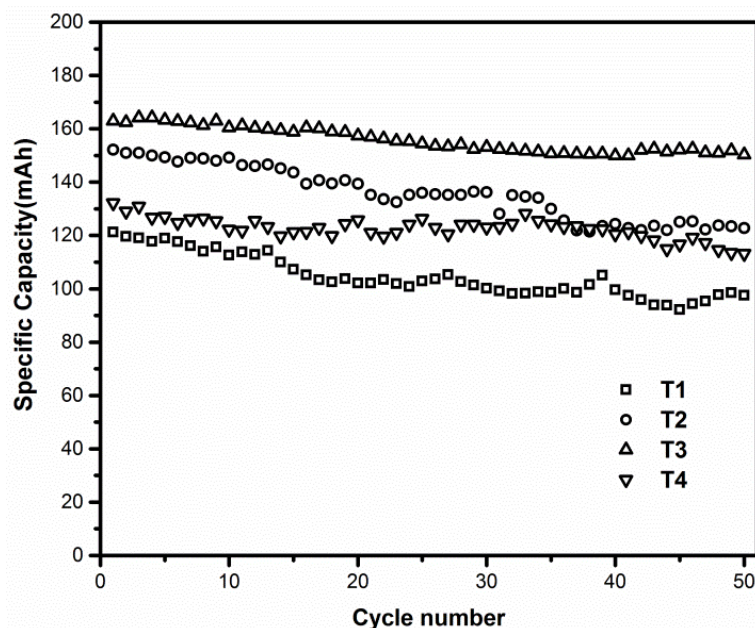
图 2. 不同温度下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的 SEM 图



(T1-800°C、T2-850°C、T3-900°C、T4-950°C)

Figure 3. The initial charge and discharge curves (0.1C rate) of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures

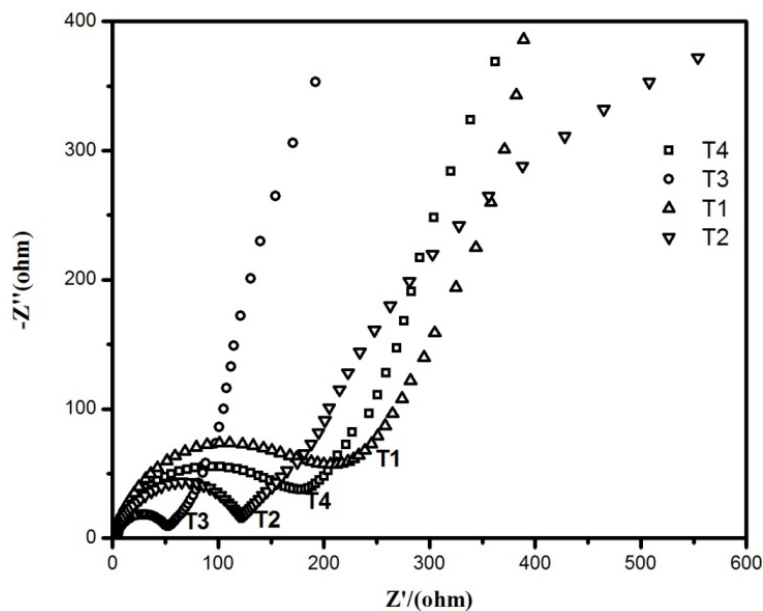
图 3. 不同温度下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线



(T1-800℃、T2-850℃、T3-900℃、T4-950℃)

Figure 4. The cycling performance (0.5C rate) of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures

图 4. 不同温度下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品在 0.5C 倍率下的循环性能



(T1-800℃、T2-850℃、T3-900℃、T4-950℃)

Figure 5. EIS spectra of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures

图 5. 不同温度下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 EIS 图谱

图 4 为不同温度下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 在 0.5C 倍率下的循环性能图。由图可知，800℃、850℃、900℃和 950℃下合成的样品在 0.5C 倍率下循环 50 次后的容量保持率分别为 80.4%、80.6%、92.6%和 85.6%，表明 900℃下合成样品的循环性能最优。

图 5 为不同温度下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 EIS 图谱。由图可知, 在 800°C 、 850°C 、 900°C 和 950°C 下合成样品的电荷转移阻抗分别为 $206\ \Omega$ 、 $121\ \Omega$ 、 $52.8\ \Omega$ 和 $178\ \Omega$, 在 900°C 下合成样品的电荷转移阻抗最小, 这也进一步表明该样品具有最优的电化学性能。

4. 结论

采用喷雾干燥法合成了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料, XRD 表明样品均为纯相, 无其它杂相存在。研究表明, 添加碳源可阻碍材料颗粒的长大, 并使其粒径分布均匀化。提高煅烧温度可增加材料的结晶度, 增加材料颗粒尺寸, 然而温度过高则使得颗粒团聚, 最优煅烧温度为 900°C , 在此温度下合成的样品也具有最优的电化学性能。

参考文献 (References)

- [1] Li, L., Chen, Z., Song, L., *et al.* (2015) Characterization and Electrochemical Performance of Lithium-Active Titanium Dioxide Inlaid $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Material Prepared by Lithium Residue-Assisted Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **638**, 77-82. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.071>
- [2] Hou, P., Wang, X., Song, D., *et al.* (2014) Design, Synthesis, and Performances of Double-Shelled $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as Cathode for Long-Life and Safe Li-Ion Battery. *Journal of Power Sources*, **265**, 174-181. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.107>
- [3] 张睿, 吴元欣, 何云蔚, 等. Li_3PO_4 掺杂的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料的流变相法合成及电化学性能表征[J]. 化工学报, 2015(8): 3177-3182.
- [4] Qu, X.L., Zhang, Z.F., Cheng, J., *et al.* (2015) Study on Preparation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Precursor-Spherical $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2(\text{OH})_2$ [J]. *Materials Science Forum*, **816**, 676-681.
- [5] 邢军龙, 王启岁, 杨续来. 粒径对锂离子电池正极材料性能的影响[J]. 电源技术, 2015(39): 1852-1854.
- [6] 赵瑞珉, 杨子莲, 杜鹏, 等. 锂源对固相合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料性能的影响[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2015(2): 48-52.
- [7] 马全新, 孟军霞, 杨磊, 曹文. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 456-462.
- [8] Aurbach, D., Srur-Lavia, S., Ghanty, C., *et al.* (2015) Studies of Aluminum-Doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$: Electrochemical Behavior, Aging, Structural Transformations, and Thermal Characteristics. *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, A1014-A1027. <https://doi.org/10.1149/2.0681506jes>

Hans 汉斯

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org