

能源材料

富锂锰基正极材料的制备及电化学性能研究

李珊珊^{1,2}, 张瀚文², 武林¹, 解鹤¹

(1. 宁夏理工学院, 宁夏石嘴山 753000; 2. 东北大学, 辽宁沈阳 110819)

[摘要] 当前商业化锂离子电池受限于正极材料性能瓶颈, 实际比容量难以突破 160 mAh/g, 无法满足各领域对电池高能量密度的需求, 开发高性能正极材料成为能源材料领域的迫切任务。本文采用改良型溶胶-凝胶法制备富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 通过调控热处理温度 (600 °C、800 °C、950 °C)、保温时间 (8 h、9 h、10 h) 及组分比例 x 值 (0.3、0.5、0.7), 系统探究制备工艺对材料晶体结构、微观形貌及电化学性能的调控机制。实验结果表明, 当 $x=0.5$ 、热处理温度 950 °C 且保温 10 h 时, 材料综合性能最优; 在 0.1 C 倍率下, 首次放电容量达 321.5 mAh/g, 库伦效率为 72.6%, 30 次充放电循环后容量保持率为 84%。该优化工艺为富锂锰基材料的产业化应用提供了技术支撑, 对推动高容量锂离子电池发展具有重要意义。

[关键词] 富锂锰基; 正极材料; 溶胶-凝胶法; 热处理工艺; 电化学性能

[中图分类号] TM912

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2025)05-0079-09

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.05.012

0 引言

随着全球工业化进程加速与能源消费需求激增, 能源短缺与环境污染已成为制约人类社会可持续发展的两大核心议题^[1-2]。目前, 全球能源供给仍高度依赖煤炭、石油、天然气等化石燃料, 这类不可再生能源的大量使用不仅引发温室效应、酸雨等严重环境问题, 其储量的有限性也使得能源危机日

益凸显^[3-4]。在此背景下, 开发清洁、高效、可持续的新型能源存储与转换技术成为学术界与产业界的共同目标^[5]。

锂离子电池凭借高能量密度、长循环寿命及环境友好等优势, 被广泛认为是解决能源与环境问题的重要技术路径^[6-7]。然而, 现有商业化锂离子电池正极材料 (如 LiCoO_2 、 LiFePO_4) 受限于晶体结构与 Redox 反应机制, 实际比容量难以突破 160 mAh/g, 无法满足动力电池、大型储能电站及航空航天等领域对高能量密度的需求^[8-9]。富锂层状锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (M 为 Ni、Co、Mn 等过渡金属或其混合物, $0 < x < 1$) 因独特的结构与性能优势, 成为新一代高容量正极材料的研究热点: 一方面, 材料中 Li_2MnO_3 组分可在充放电过程中稳定 LiMO_2 的层状结构, 抑制晶格畸变; 另一方面, 过渡金属离子 ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) 的多价态 redox 反应与 Li^+ 的脱嵌协同作用, 使材料在 2.0 ~ 4.8 V 电压区间内比容量突破 210 mAh/g, 比能量高达 900 Wh/kg, 且原料成本低、环境相容性好^[10-11]。

在实际研究中, 过渡金属 M 的选择与配比直接影响材料性能: Ni 元素可通过多价态变化提供高容量贡献, Co 元素能改善电子传导效率, Mn 元素则可降低成本并提升结构稳定性, 因此 Ni-Co-Mn 三元

[收稿日期] 2025-03-01

[基金项目] 宁夏 2024 年度高校科研项目 (NYG2024234); 宁夏 2023 年度卓越拔尖人才培养计划 (应用化学卓越工程师培养班)。

[作者简介] 李珊珊 (1991—), 女, 黑龙江伊春人, 在读博士研究生, 讲师, 主要从事锂离子电池材料和固体氧化物燃料电池连接体涂层材料的制备及性能研究。

[引用格式] 李珊珊, 张瀚文, 武林, 等. 富锂锰基正极材料的制备及电化学性能研究 [J]. 绿色矿冶, 2025, 41(5): 79-87.

LI Shanshan, ZHANG Hanwen, WU Lin, et al. Preparation and electrochemical performance of lithium-rich manganese-based cathode materials [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(5): 79-87.

体系成为主流选择^[12]。材料制备方法方面,共沉淀法易出现组分不均的问题,高温固相法能耗高且产物颗粒粗大,而溶胶-凝胶法通过螯合剂调控可实现产物组分均匀分散与纳米级颗粒制备,显著提升材料性能^[13]。基于此,本研究选取 $M = \text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$, 采用溶胶-凝胶法制备 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 通过单因素实验优化工艺参数,揭示制备条件与材料性能的内在关联,为高性能正极材料开发提供实验依据。

1 实验内容

1.1 材料制备

采用改良型溶胶-凝胶法制备目标材料,具体步骤如下:

1) 原料配比与溶解:按化学计量比称取氢氧化锂 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、醋酸镍 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、醋酸钴 ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 及醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。考虑到高温焙烧过程中 Li^+ 易挥发导致组分偏离,将氢氧化锂过量 5% 以补偿 Li 损失。将上述金属盐加入去离子水中,置于 50°C 恒温水浴中搅拌 30 min,形成均匀透明的金属离子混合溶液。

2) 溶胶制备:按过渡金属总摩尔数与柠檬酸摩尔比 1:1.5 称取柠檬酸(作为螯合剂),用去离子水溶解后,以每秒 2 滴的速率逐滴加入金属离子混合溶液中,磁力搅拌 60 min 使螯合反应充分进行。随后缓慢滴加质量分数为 25% 的氨水,调节溶液 pH 值至 7~8,此时溶液逐渐形成黏稠状透明溶胶。

3) 凝胶化与预处理:将溶胶转移至 80°C 恒温加热板上,以 200 r/min 的速率持续搅拌并蒸发水分,待体系形成淡黄色蓬松凝胶后,继续保温 2 h 进行预烧处理,去除凝胶中的醋酸根、柠檬酸根等有机杂质,得到黑色前驱体粉末。将前驱体置于玛瑙研钵中研磨 40 min,确保颗粒均匀分散(粒径 $\leq 5 \mu\text{m}$)。

4) 分段焙烧:将研磨后的前驱体粉末装入刚玉坩埚,放入马弗炉中进行分段焙烧:先以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 400°C ,保温 2 h 以进一步去除残留有机物;再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至目标焙烧温度(600°C 、 800°C 或 950°C),保温特定时间(8 h、9 h 或 10 h);最后随炉冷却至室温,再次研磨 30 min,得到 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。制备工艺流程如图 1 所示。

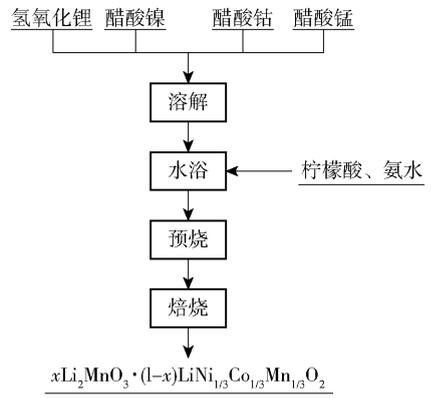


图 1 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 制备工艺流程图

1.2 单因素实验

为明确各工艺参数对材料性能的影响,采用控制变量法设计三组单因素实验,具体方案如下:

1.2.1 焙烧温度影响实验

固定焙烧时间 10 h、 $x=0.5$,分别设定焙烧温度为 600°C 、 800°C 、 950°C ,制备三组材料,探究温度对材料结晶度与电化学性能的影响规律。

1.2.2 焙烧时间影响实验

固定焙烧温度 950°C 、 $x=0.5$,分别设定保温时间为 8 h、9 h、10 h,制备三组材料,分析保温时间对材料结构完整性与循环稳定性的影响。

1.2.3 组分比例 x 影响实验

固定焙烧温度 950°C 、保温时间 10 h,分别设定 $x=0.3$ 、 0.5 、 0.7 ,制备三组材料,研究 Li_2MnO_3 与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的比例对材料容量与稳定性的协同作用。

1.3 电极制备与电池组装

将不同条件下制备的正极材料、乙炔黑(导电剂)、聚偏氟乙烯(PVDF,粘结剂)按质量比 80:10:10 混合,加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP),在行星式球磨机中以 300 r/min 的速率搅拌 6 h,形成均匀的电极浆料。将浆料均匀涂覆在厚度为 $12 \mu\text{m}$ 的铝箔上,置于 80°C 真空干燥箱中干燥 12 h(真空度 $\leq -0.09 \text{ MPa}$),随后用辊压机以 5 MPa 压力压实,裁剪成直径 12 mm 的圆形电极片(活性物质负载量约 $2.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$)。

以金属锂片(直径 14 mm,厚度 0.3 mm)为负极,以 Celgard 2400 为隔膜,以 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/(\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}, \text{体积比 } 1:1:1)$ 为电解液,在氩气保护的手套箱(水氧含量均 $< 0.1 \text{ mg}/\text{L}$)中组装 CR2032 型扣式电池,静置 24 h 后进行电化学性能

测试。

1.4 材料表征与性能测试

1.4.1 晶体结构表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料进行晶体结构分析, 测试条件为: Cu K α 辐射 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° 。利用 Highscore 软件进行物相检索与峰形分析, 通过计算 (003) 峰与 (104) 峰的强度比 ($R = I_{003}/I_{104}$) 评估材料阳离子混排程度 (R 值越大, 阳离子混排越弱, 层状结构有序性越高)。

1.4.2 微观形貌表征

采用 JSM-6390LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察材料的微观形貌与颗粒尺寸分布, 加速电压 15 kV, 样品测试前进行喷金处理 (金层厚度约 5 nm) 以提高导电性, 利用 ImageJ 软件统计颗粒平均粒径 (统计样本数 ≥ 100 个)。

1.4.3 电化学性能测试

采用蓝电 CT2001A 电池测试系统进行恒流充放电测试, 电压范围 2.0 ~ 4.8 V, 充放电倍率 0.1C (1C = 200 mAh/g), 记录首次充放电容量、库伦效率及循环性能 (30 次循环)。采用 CHI660E 电化学工作站进行循环伏安 (CV) 测试, 扫描范围 2.0 ~ 4.8 V, 扫描速率 0.1 mV/s, 分析材料的 redox 反应机制与极化程度。

2 材料表征与性能分析

2.1 焙烧温度对材料结构、形貌及电化学性能的影响

2.1.1 晶体结构分析

固定焙烧时间 10 h, $x = 0.5$, 不同焙烧温度 (600 $^\circ\text{C}$ 、800 $^\circ\text{C}$ 、950 $^\circ\text{C}$) 下制备的材料 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可知, 三组样品均呈现典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型六方晶系层状结构, 主要衍射峰与 LiCoO_2 (JCPDS-ICDD card No. 82-0340)、 LiNiO_2 (JCPDS-ICDD card No. 85-1966) 标准卡片吻合, 归属于 R3m 空间群, 其中 (003)、(104)、(006)、(012)、(015)、(107)、(108)、(110)、(113) 等特征峰对应 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的层状结构; 在 $20^\circ \sim 25^\circ$ 区间出现的弱衍射峰则对应单斜晶系 Li_2MnO_3 相 (C2/m 空间群), 表明材料为 Li_2MnO_3 与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 形成的固溶体, 与设计的组分结构一致。

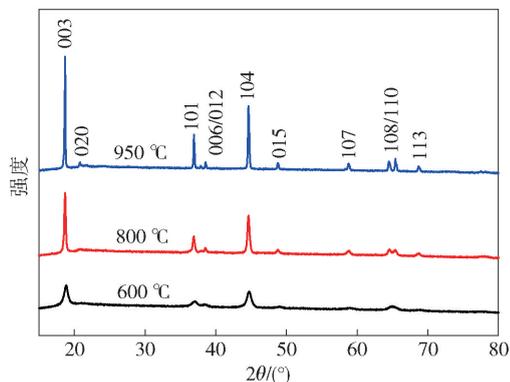


图 2 不同焙烧温度下制备的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)$

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 XRD 谱图

且峰形逐渐变窄、尖锐; 600 $^\circ\text{C}$ 时, 衍射峰宽化明显 (半高宽 $\approx 0.35^\circ$), 表明晶体结晶度较低, 可能存在较多晶格缺陷 (如位错、空位); 800 $^\circ\text{C}$ 时, 衍射峰强度提升, 半高宽降至 0.25° , 但 (006) 与 (102) 峰分裂仍不明显; 950 $^\circ\text{C}$ 时, 所有特征峰均尖锐清晰 (半高宽 $\approx 0.15^\circ$), 且 (006) 与 (102) 峰、(108) 与 (110) 峰分裂显著, 这是层状结构高度有序的典型特征, 说明高温条件下原子扩散能力增强, 晶体生长更完善, 形成了规则的层状结构。

不同焙烧温度下材料的 R 值 (I_{003}/I_{104}) 见表 1。由表 1 可知, 三组材料的 R 值均大于 1.2 (通常认为 $R > 1.2$ 时, 材料阳离子混排程度较低), 其中 950 $^\circ\text{C}$ 时 R 值达到 1.62, 显著高于 600 $^\circ\text{C}$ (1.23) 与 800 $^\circ\text{C}$ (1.42), 表明高温焙烧可有效抑制 Li^+ 与过渡金属离子 (Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{4+}) 的混排现象, 提升层状结构有序性。这是因为低温下前驱体分解不完全, 晶格排列混乱, 易出现阳离子占位错误; 而高温下晶格原子获得足够能量进行重新排列, Li^+ 与过渡金属离子分别占据各自的晶格位点 (Li^+ 位于 3a 位, 过渡金属离子位于 3b 位), 形成有序的层状结构, 为 Li^+ 的快速脱嵌提供通畅通道。

表 1 不同焙烧温度下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)$

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的 R 值

温度/ $^\circ\text{C}$	600	800	950
$R(I_{003}/I_{104})$	1.23	1.42	1.62

2.1.2 电化学性能

不同焙烧温度下材料在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线如图 3 所示。从曲线特征来看, 600 $^\circ\text{C}$ 条件下制备的材料首次充放电曲线无明显电压平台, 且充放电容量较低 (首次放电容量 182.3 mAh/g),

随着焙烧温度升高, 材料衍射峰强度显著增强

这是由于低温下材料结晶度差、结构不稳定, Li^+ 脱嵌过程中晶格易发生畸变, 导致 redox 反应不可逆程度高; 温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 曲线出现两个充电平台(约 3.7 V 与 4.3 V) 与一个放电平台(约 3.6 V), 其中 3.7 V 充电平台对应 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ 的氧化反应, 4.3 V 平台对应 Li_2MnO_3 相中 Li^+ 的脱嵌与 O 的氧化(即“活化”过程), 放电平台则对应过渡金属离子的还原反应, 但平台宽度较窄, 表明反应动力学较差; 温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 充放电平台显著变宽, 充电平台(3.8 V 、 4.3 V) 与放电平台(3.6 V) 清晰且平稳, 说明材料结构稳定性提升, Li^+ 脱嵌过程更顺畅, redox 反应可逆性增强。

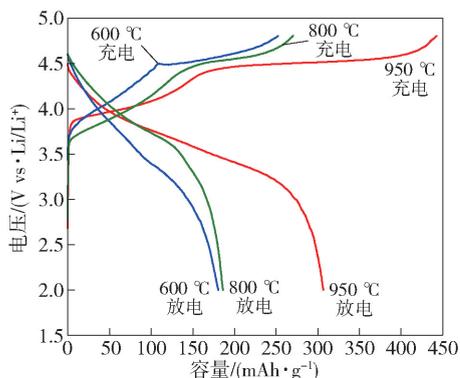


图3 不同焙烧温度下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的首次充放电曲线

表2列出了不同焙烧温度条件下材料的首次充放电性能参数。由表2可知, 随着温度从 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $950\text{ }^\circ\text{C}$, 材料首次充电比容量从 275.6 mAh/g 增至 442.8 mAh/g , 首次放电比容量从 182.3 mAh/g 增至 321.5 mAh/g , 库伦效率从 66.1% 提升至 72.6% 。这一变化规律与结构分析结果一致: 高温焙烧促进材料结晶完善, 减少晶格缺陷与阳离子混排, 降低 Li^+ 脱嵌阻力, 同时抑制充放电过程中电解液分解与活性物质溶解, 从而提升容量与效率。

表2 不同温度下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料在 0.1C 倍率下的首次充放电性能

温度/ $^\circ\text{C}$	首次充电比容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	首次放电比容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	效率/ $\%$
600	275.6	182.3	66.1
800	281.5	187.4	66.6
950	442.8	321.5	72.6

图4为不同焙烧温度条件下材料的循环性能曲

线(0.1C 倍率, 30 次循环)。由图4可知, 三组材料均表现出一定的容量保持能力, 但循环稳定性差异显著。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的材料循环过程中容量衰减较快, 30 次循环后容量保持率分别为 75.7% 与 83.2% ; 而 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的材料容量衰减平缓, 30 次循环后容量保持率达 85.1% , 且循环后期容量仍维持在 281 mAh/g 以上, 显著高于低温制备的材料。这是因为低温材料结构稳定性差, 长期充放电过程中 Li^+ 反复脱嵌易导致层状结构坍塌, 而高温制备的材料晶格完整性好, 抗结构畸变能力强, 从而延长循环寿命。

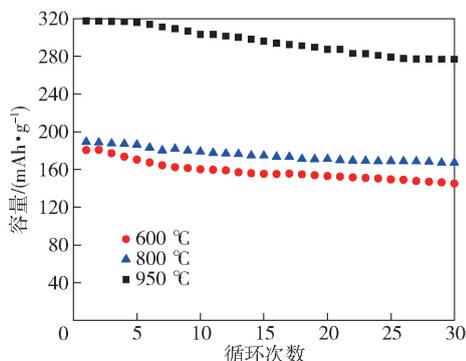


图4 不同焙烧温度下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的循环性能

2.1.3 微观形貌分析

不同焙烧温度下材料的 SEM 图谱如图5所示。由图5可见, 三组样品均呈现多孔结构, 这些孔隙主要来源于焙烧过程中醋酸盐、柠檬酸等有机物分解产生的 CO_2 、 H_2O 等气体的逸出, 多孔结构有利于电解液浸润与 Li^+ 传输。温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 材料颗粒细小(平均粒径约 55 nm), 但颗粒团聚严重, 表面粗糙且孔隙分布不均(孔径为 $5 \sim 20\text{ nm}$), 这是由于低温下前驱体分解不完全, 颗粒烧结驱动力不足, 难以形成规则形貌; 温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 颗粒团聚程度有所缓解, 平均粒径增至 105 nm 左右, 但颗粒边界仍不清晰, 部分区域存在烧结粘连现象; 温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 材料颗粒分散均匀, 平均粒径约 155 nm , 颗粒呈类球形, 边界清晰且表面光滑, 孔隙分布均匀(孔径 $50 \sim 100\text{ nm}$)。这种优化的微观形貌一方面减少了颗粒间的接触电阻, 提升电子传导效率; 另一方面为 Li^+ 提供了充足的传输通道, 改善反应动力学, 与电化学性能测试结果相印证。

2.2 焙烧时间对材料结构及电化学性能的影响

2.2.1 晶体结构分析

固定焙烧温度 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $x = 0.5$, 不同焙烧时间

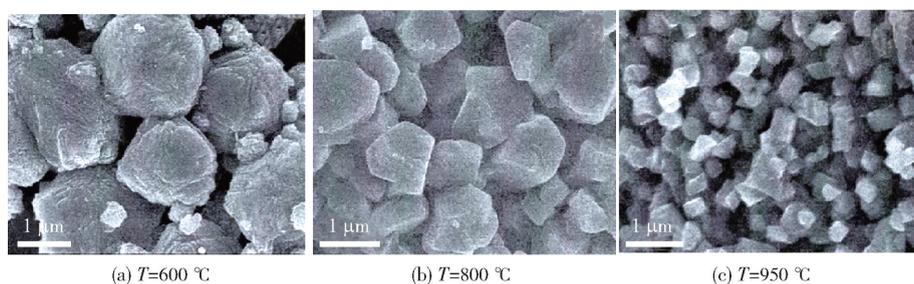


图5 不同温度下合成材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的微观表面形貌

(8 h、9 h、10 h)下制备的材料 XRD 图谱如图 6 所示。由图 6 可知,三组样品均为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构,归属于 R3m 空间群,且 $20^\circ \sim 25^\circ$ 区间均出现 Li_2MnO_3 相的特征峰,表明焙烧时间变化未改变材料的物相组成。随着焙烧时间从 8 h 延长至 10 h,材料衍射峰强度逐渐增强,峰宽不断减小:焙烧时间为 8 h 时,部分弱峰(如(006)、(108)峰)强度较低且峰形宽化(半高宽 $\approx 0.20^\circ$),说明晶体结晶度不足;焙烧时间为 9 h 时,衍射峰强度提升,半高宽降至 0.17° ,但(108)与(110)峰分裂仍不够明显;焙烧时间为 10 h 时,所有特征峰均尖锐清晰(半高宽 $\approx 0.15^\circ$), (006)与(102)峰、(108)与(110)峰分裂显著,表明延长焙烧时间可进一步促进晶体生长,提升晶格完整性。

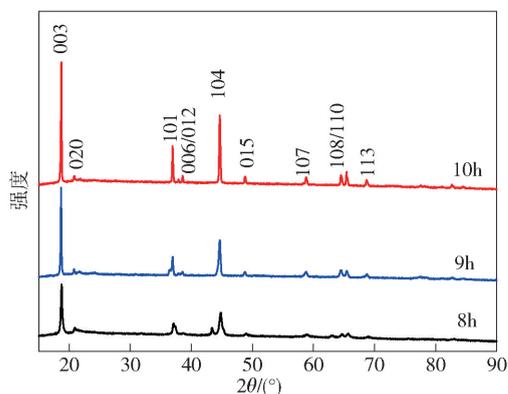


图6 不同焙烧时间下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的 XRD 谱图

不同焙烧时间下材料的 R 值见表 3。由表 3 可知,焙烧时间 8 h、9 h、10 h 时材料的 R 值均大于 1.2,且随时间延长逐渐增大。这是因为充足的保温时间为原子扩散提供了更多机会, Li^+ 与过渡金属离子能够更充分地排列在各自晶格位点,减少阳离子混排现象,从而提升层状结构有序性。当焙烧时间为 10 h 时, R 值达到最大,说明此时材料阳离子排列最有序,层状结构最完善。

表3 不同焙烧时间下材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 R 值

时间/h	8	9	10
$R(I_{003}/I_{104})$	1.60	1.68	1.75

2.2.2 电化学性能分析

不同焙烧时间下材料在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线如图 7 所示。由图 7 可知,焙烧时间对充放电曲线特征影响显著。当焙烧时间为 8 h 时,材料充放电平台短且不明显,首次充放电容量较低(首次放电容量 122.5 mAh/g);焙烧时间为 9 h 时,充放电平台宽度增加,放电容量增至 148.7 mAh/g,但充电平台仍存在波动(电压波动 $\pm 0.05\text{ V}$);焙烧时间为 10 h 时,充放电平台宽而平稳,充电曲线在 3.8 V 与 4.3 V 处形成清晰的阶梯式平台,放电曲线在 3.6 V 处形成宽平台,表明此时材料 redox 反应更充分, Li^+ 脱嵌动力学更优(离子电导率从 $1.2 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ 提升至 $2.5 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$)。

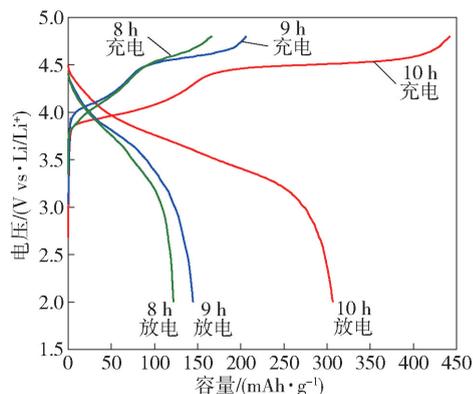


图7 不同焙烧时间下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的首次充放电曲线

表 4 列出了不同焙烧时间下材料的首次充放电性能参数。由表 4 可知,当焙烧时间为 8 h 时,材料首次充电比容量为 172.6 mAh/g,首次放电比容量为 122.5 mAh/g,库伦效率 71.0%;当焙烧时间为 9 h 时,首次充电比容量增至 220.8 mAh/g,放电比

容量增至 148.7 mAh/g, 但库伦效率降至 67.3% (可能因部分晶格缺陷导致不可逆反应增加, 如电解液分解产生 SEI 膜过厚); 当焙烧时间为 10 h 时, 首次充电比容量大幅提升至 442.8 mAh/g, 放电比容量达 321.5 mAh/g, 库伦效率回升至 72.6%。这一结果表明, 适当延长焙烧时间可促进材料结晶完善, 减少缺陷, 提升容量与效率, 但过长时间可能导致颗粒过度烧结, 反而降低性能, 因此 10 h 为最优保温时间。

表 4 不同焙烧时间 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料在 0.1C 倍率下首次充放电性能

时间/h	首次充电比容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	首次放电比容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	库伦效率/ %
8	172.6	122.5	71.0
9	220.8	148.7	67.3
10	442.8	321.5	72.6

图 8 为不同焙烧时间下材料的循环性能曲线。由图 8 可知, 焙烧时间 8 h 与 9 h 制备的材料循环稳定性较差, 30 次循环后容量保持率分别为 82.3% 与 83.4%; 而 10 h 制备的材料循环过程中容量衰减缓慢, 30 次循环后容量保持率达 84.5%, 与最优焙烧温度下的循环性能一致。这是因为 10 h 的保温时间确保了材料晶格的充分生长, 形成了稳定的层状结构, 能够有效抵抗充放电过程中的结构破坏, 从而提升循环稳定性。

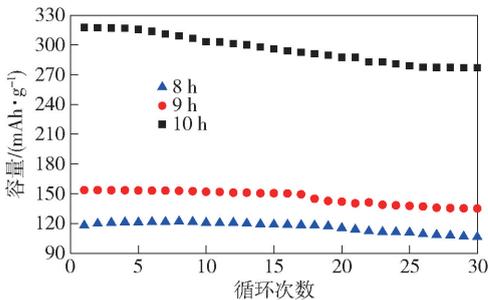


图 8 不同焙烧时间下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的循环性能

2.3 不同 x 值对材料结构及电化学性能的影响

2.3.1 晶体结构分析

固定焙烧温度 950 °C、焙烧时间 10 h, 不同 x 值 (0.3/0.5/0.7) 下制备材料的 XRD 图谱如图 9 所示。由图 9 可知, 三组样品均呈现典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构, $R3m$ 空间群特征峰明显, 且 $20^\circ \sim 25^\circ$ 区间均出现 Li_2MnO_3 相的特征峰, 表明 x 值变化未

改变材料的物相组成。从峰形来看, $x=0.5$ 时材料衍射峰强度最高、峰形最尖锐 (半高宽 $\approx 0.15^\circ$), (006) 与 (102) 峰、(108) 与 (110) 峰分裂最明显, 说明此时材料结晶度最高, 层状结构最有序; $x=0.3$ 与 $x=0.7$ 时, 衍射峰强度略低 (相对强度降低 10% ~ 15%), 峰宽稍宽 (半高宽 $\approx 0.18^\circ$), 表明 Li_2MnO_3 含量过高或过低均会对晶体生长产生一定影响。

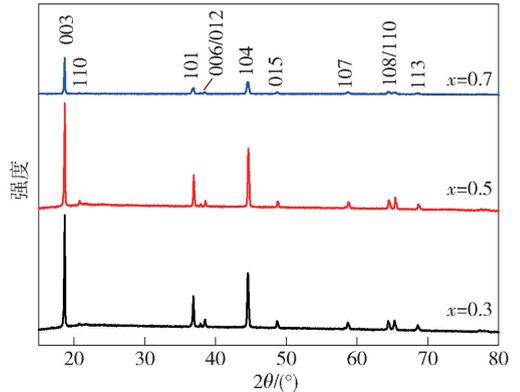


图 9 不同 x 值材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 XRD 谱图

不同 x 值下材料的 R 值见表 5。由表 5 可知, $x=0.3$ 、0.5、0.7 时材料的 R 值均大于 1.2, 其中 $x=0.5$ 时 R 值最大, 说明此时材料阳离子混排程度最低, 层状结构有序性最高。这是因为 Li_2MnO_3 与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 存在最佳比例, 当 x 值过低时, Li_2MnO_3 含量不足, 难以有效稳定层状结构, 易出现阳离子混排; 当 x 值过高时, Li_2MnO_3 含量过高, 可能导致过渡金属离子分布不均, 同样增加阳离子混排概率; 而 $x=0.5$ 时, 两者形成协同作用, 既保证结构稳定性, 又促进过渡金属离子有序排列。

表 5 不同 x 值下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的 R 值

x 值	0.3	0.5	0.7
$R(I_{003}/I_{104})$	1.72	1.75	1.71

2.3.2 电化学性能分析

不同 x 值下材料在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线如图 10 所示。由图 10 可知, x 值对充放电曲线特征与容量影响显著。当 $x=0.3$ 时, 充放电平台短且容量低 (首次放电容量 166.4 mAh/g), 这是因为 Li_2MnO_3 含量不足, 结构稳定性差, 充放电过程中易发生结构坍塌, 导致 redox 反应不充分; $x=0.7$ 时, 充放电平台有所延长, 但容量仍较低 (首次放电容量 201.3 mAh/g), 且充电曲线在 4.3 V 处出现明

显波动,可能因 Li_2MnO_3 含量过高,活化过程中不可逆反应增加; $x = 0.5$ 时,充放电平台宽而平稳,充电平台(3.7 V、4.3 V)与放电平台(3.6 V)清晰,首次充放电容量显著高于其他两组,表明此时材料 redox 反应可逆性强, Li^+ 脱嵌效率高。

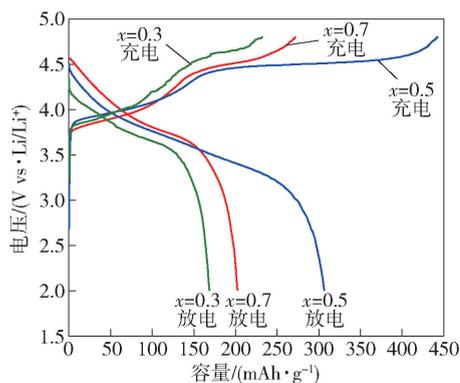


图 10 不同 x 值 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线

表 6 列出了不同 x 值下材料的首次充放电性能参数。由表 6 可知,当 $x = 0.3$ 时,材料首次充电比容量为 229.5 mAh/g,首次放电比容量为 166.4 mAh/g,库伦效率 72.5%;当 $x = 0.5$ 时,首次充电比容量达 442.8 mAh/g,放电比容量达 321.5 mAh/g,库伦效率为 72.6%;当 $x = 0.7$ 时,首次充电比容量为 278.9 mAh/g,放电比容量为 201.3 mAh/g,库伦效率 72.2%。这一结果进一步证实 $x = 0.5$ 是最佳组分比例,此时 Li_2MnO_3 的结构稳定作用与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的容量贡献达到平衡,从而实现最高的充放电容量。

表 6 不同 x 值 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料 0.1C 倍率下首次充放电性能

x 值	首次充电比容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	首次放电比容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	库伦效率/ 率/%
0.3	229.5	166.4	72.5
0.5	442.8	321.5	72.6
0.7	278.9	201.3	72.2

图 11 为不同 x 值下材料的循环性能曲线。由图 11 可知, $x = 0.3$ 与 $x = 0.7$ 的材料循环稳定性较差,30 次循环后容量保持率分别为 82.3% 与 76.1%;而 $x = 0.5$ 的材料循环衰减平缓,30 次循环后容量保持率达 84%,且循环后期容量仍维持在 268 mAh/g 以上。这是因为 $x = 0.5$ 的材料具有最优的层状结构与组分比例,能够有效抑制充放电过

程中的结构畸变与活性物质流失,从而展现出最优的循环稳定性。

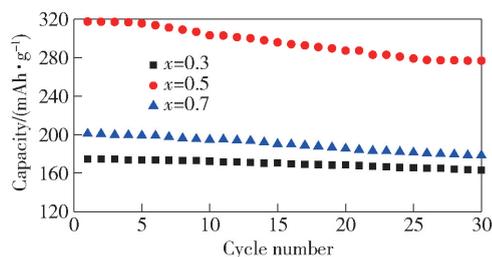


图 11 不同 x 取值下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的循环性能

2.4 循环伏安 (CV) 分析

为深入探究最优条件($x = 0.5$, 950 °C、10 h)下制备的材料 redox 反应机制,对其进行 CV 测试,结果如图 12 所示(扫描速率 0.1 mV/s,电压范围 2.0 ~ 4.8 V)。由图 12 可知, CV 曲线呈现明显的氧化还原峰,对应材料的 redox 反应过程。在阳极扫描(充电过程)中,出现两个主要氧化峰,分别位于 3.8 V 与 4.3 V 附近。其中 3.8 V 处的氧化峰对应 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ 与 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ 的氧化反应,这是材料容量贡献的主要来源(贡献总容量的 65% ~ 70%);4.3 V 处的氧化峰对应 Li_2MnO_3 相的“活化”过程,即 Li^+ 从 Li_2MnO_3 晶格中脱嵌,同时伴随 O 的氧化($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{\cdot-}$),该过程是富锂材料实现高容量的关键(贡献总容量的 30% ~ 35%)。在阴极扫描(放电过程)中,出现两个还原峰,分别位于 3.8 V 与 4.3 V 附近,它们也对应阳极反应的逆过程:3.8 V 处的还原峰对应 $\text{Ni}^{4+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 的还原,4.3 V 处的还原峰对应 $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ 的还原。

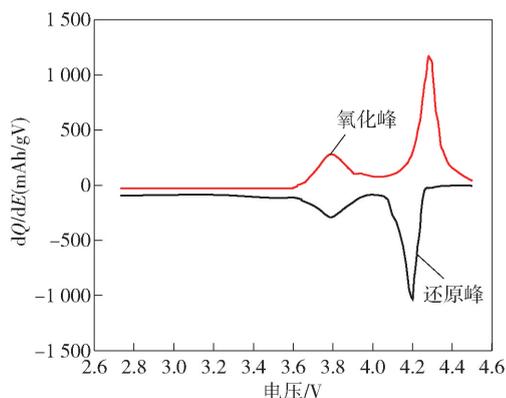


图 12 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的循环伏安曲线

从峰形与峰位来看,氧化峰与对应还原峰的电位差较小($\Delta E \approx 0.18 \text{ V}$),表明材料的 redox 反应可

逆性较好,极化程度较低;但氧化峰总面积略大于还原峰总面积(差值5%~8%),说明材料存在少量不可逆反应(如电解液分解产生SEI膜、 Li^+ 不可逆嵌入晶格空位),这也是首次库伦效率未达到100%的主要原因。整体而言,CV曲线特征与恒流充放电曲线结果一致,进一步证实了最优条件下材料具有优异的电化学反应动力学与redox可逆性。

3 结论

本文采用改良型溶胶-凝胶法制备富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 通过单因素实验系统探究热处理温度、焙烧时间及组分比例 x 值对材料结构、形貌与电化学性能的影响,得出以下主要结论:

1) 随着焙烧温度从 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $950\text{ }^\circ\text{C}$, 材料结晶度显著提升, 颗粒分散性改善, 阳离子混排程度降低。温度 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时材料综合性能最优, 0.1C 倍率下首次放电容量达 321.5 mAh/g , 库伦效率为 72.6% , 30 次循环后容量保持率 85.1% 。低温 ($600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$) 导致材料结晶度不足、结构不稳定, 电化学性能较差。

2) 延长保温时间 ($8\text{ h} \rightarrow 10\text{ h}$) 可促进原子扩散与晶格排列, 提升层状结构有序性。 10 h 时材料衍射峰尖锐清晰, 离子电导率达 $2.5 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$, 电化学性能最佳; 保温 8 h 与 9 h 时, 因材料结晶不充分或缺陷较多, 其容量与循环稳定性均低于 10 h 条件下制备的材料。

3) 组分比例 $x=0.5$ 为最优值, 此时 Li_2MnO_3 与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 形成协同作用, 既保证结构稳定, 又实现高容量贡献(首次放电容量 321.5 mAh/g)。 x 值过低时, Li_2MnO_3 含量不足, 结构易坍塌; x 值过高时, 过渡金属离子分布不均, 电池容量与动力学性能下降。

4) CV 测试表明, 3.8 V 与 4.3 V 处的氧化还原峰分别对应过渡金属离子 (Ni 、 Co) 的 redox 反应与 Li_2MnO_3 的活化过程, 反应可逆性好 ($\Delta E \approx 0.18\text{ V}$), 极化程度低, 为材料的高容量与长循环稳定性提供了理论支撑。

本文通过工艺优化显著提升了富锂锰基正极材

料的性能, 为高能量密度锂离子电池正极材料的开发提供了实验依据与技术参考, 后续研究可进一步探索元素掺杂 (如 Al 、 Mg)、表面包覆 (如 LiPO_3 、 Al_2O_3) 等改性手段, 以降低材料的首次库伦效率损失, 进一步提升循环稳定性, 推动其产业化应用。

[参考文献]

- [1] 李珊珊. 锂离子电池正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备及性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- [2] 康凯, 罗文宗, 汪朝武, 等. 锰基新材料的技术特性与产业应用[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(5): 42-47.
- [3] HSU K F, TSAY S Y, HWANG B J. Physical and electrochemical properties of $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite synthesized at various pyrolysis periods [J], Journal of Power Sources, 2005, 146(1-2): 529-533.
- [4] 王正午, 张琦, 梁祯, 等. 镍锰酸锂正极包覆材料研究进展[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 86-89.
- [5] 陈红雨. 电池工业节能减排技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 14-15.
- [6] 林传刚, 李晓干, 仇卫华. 锂离子电池正极材料 LiNiO_2 及其掺杂化合物[J]. 北京科技大学学报, 2001(2): 114-117.
- [7] 唐拔明, 冯双喜. 固相法制备 Mg^{2+} 掺杂锂离子电池正极材料 $\text{LiMg}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ [J]. 中国有色冶金, 2014, 43(3): 74-76.
- [8] 李晓干, 仇卫华, 林传刚, 等. $\text{LiAl}_3\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 作为锂离子电池正极材料的研究[J]. 电化学, 2000(3): 357-362.
- [9] 胡国荣, 桂阳海, 彭忠东. 锂离子蓄电池正极材料 LiCoO_2 研究进展[J]. 电源技术, 2003(2): 125-128.
- [10] 邹启凡, 苏玉长, 禹萍, 等. 软化学法合成层状结构 LiMnO_2 阴极材料[J]. 电源技术, 2004(8): 473-476.
- [11] 应皆荣, 万春荣, 姜长印. 高密度球形 LiCoO_2 的制备及性能研究[J]. 电源技术, 2004(9): 525-527.
- [12] 王芳, 张新功, 李建军. 富锂镍钴锰正极材料的组分调控与性能优化 [J]. 无机材料学报, 2022, 37(5): 545-552.
- [13] 刘畅, 赵红卫, 孙世刚. 溶胶-凝胶法制备纳米级富锂锰基材料及其电化学性能[J]. 化学学报, 2021, 79(8): 1023-1030.

Preparation and Electrochemical Performance of Lithium-Rich Manganese-Based Cathode Materials

LI Shanshan^{1,2}, ZHANG Hanwen², WU Lin¹, XIE He¹

(1. Ningxia Institute of Science and Technology, Shizhuishan 753000, China;

2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: At present, commercial lithium-ion batteries are limited by the performance bottleneck of cathode materials, and the actual specific capacity is difficult to break through 160 mAh/g, which cannot meet the needs of high energy density batteries in various fields. The development of high-performance cathode materials has become an urgent task in the field of energy materials. In this paper, the lithium-rich manganese-based cathode material $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ was prepared by modified sol-gel method. By adjusting the heat treatment temperature (600 °C, 800 °C, 950 °C), holding time (8 h, 9 h, 10 h) and component ratio x value (0.3, 0.5, 0.7), the regulation mechanism of the preparation process on the crystal structure, microstructure and electrochemical performance of the material was systematically investigated. The experimental results show that when $x=0.5$, the heat treatment temperature is 950 °C and the holding time is 10 h, the comprehensive performance of the material is the best: at 0.1 C rate, the first discharge capacity is 321.5 mAh/g, the coulombic efficiency is 72.6%, and the capacity retention rate is 84% after 30 charge-discharge cycles. The optimized process provides technical support for the industrial application of lithium-rich manganese-based materials and is of great significance for promoting the development of high-capacity lithium-ion batteries.

Key words: lithium-rich manganese base; cathode material; sol-gel method; heat treatment process; electrochemical performance