

丙烯酸盐自聚合法共掺 Co/F 对改性正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电化学性能的影响

黄振德

(广西工业职业技术学院石油与化学工程系, 南宁 530001)

摘 要 采用丙烯酸盐自聚合法, 确保原料主体各组分和微量 Co/F 掺杂物, 按化学计量比均匀分布并保持结构稳定, 实现 Co/F 共掺获得对锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 改性。经 X 射线衍射、扫描电镜、恒电流充放电循环和电化学循环伏安测试。结果表明: 由 Co/F 共掺杂制备 $\text{LiCo}_{0.09}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.46}\text{O}_{3.88}\text{F}_{0.12}$, 其在大倍率充放电下具有良好的循环稳定性。在 3C 充放电循环下, 首次放电容量为 122mAh/g, 循环 60 次后容量保持率为 93%, 具有满足未来电动汽车快速充电技术的应用前景。

关键词 锂电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 改性, 丙烯酸盐自聚合法, Co/F 共掺杂

中图分类号 TM912

文献标识码 A

文章编号: 1006-3536(2020)07-0252-04

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.057

Influence of Co/F codoping on the electrochemical property of modified cathode materials $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by self-polymerization of acrylate

Huang Zhende

(Department of Petroleum and Chemical Engineering, Guangxi Industrial Vocational and Technical College, Nanning 530001)

Abstract The modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for lithium-ion batteries was achieved by Co/F codoping with acrylate self-polymerization method, which ensured that the main components of raw materials and trace Co/F dopant were evenly distributed according to stoichiometric ratio and maintained stable structure. Through XRD, SEM, constant current charge discharge cycle and electrochemical cyclic voltammetry test, the sample was characterized. The results shown that the sample material $\text{LiCo}_{0.09}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.46}\text{O}_{3.88}\text{F}_{0.12}$ prepared by Co/F codoping had good cyclic stability at high charge-discharge rates. The first discharge capacity was 122mAh/g under 3C high rate charge-discharge cycle, and the capacity retention rate was 93% after 60 cycles, which can met the application prospect of fast charging technology for electric vehicles in the future.

Key words cathode materials for lithium battery $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, modification, acrylate self-polymerization method, Co/F codoping

随着新能源汽车如混合动力汽车、纯电动汽车, 以及大容量储能发电电池的发展需求, 具备高电压工作平台、高比能量和高功率的正极材料成为现阶段研究和关注的热点^[1]。现有已商业化电池如 LiCoO_2 、三元正极材料 ($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 和 LiFePO_4 等因自身缺陷而无法满足动力电池要求^[2]。

制约动力电池在电动汽车应用的关键因素是充电续航里程和快速充电, 技术指标对应就是高比能量功率和大倍率充放电稳定性。尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}$

$\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料具有比能量功率大、放电平台高 (4.7V)、理论比容量高 (148mAh/g)、结构稳定、成本较低以及安全环保等优点, 成为最有可能实现动力电池商业化的正极材料之一^[3]。目前主要制备方法有高温固相法^[4-6]、共沉淀法^[7-10]、溶胶-凝胶法^[11-13]、水热法^[14-15]、溶液燃烧法^[16-17]和喷雾沉积法^[18-19]等, 但 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 仍无法满足快速充电所需大倍率 (3~10C) 充放电循环稳定性的要求。究其原因, 第一是电解液在高电压平台下分解出 HF, 对材料表面腐蚀并生成沉积碳化膜, 影响 Li^+

基金项目: 广西教育厅科研立项项目 (200708LX315)

作者简介: 黄振德 (1976-), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为新能源锂离子电池材料。

的嵌入/脱出;第二是剧烈电化学反应中易造成材料局部的 Ni 和 Mn 溶解,降低结构稳定性,导致充放电循环稳定性下降^[20],因此需掺杂改性处理提高 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构稳定性和电化学性能。

在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 掺杂过程中,掺杂 Co 可替代材料 Ni、Mn,降低其溶解电解液损耗以及高温烧结中杂质相 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ 生成,可以提高材料的放电容量和循环稳定性^[21],然而 Co 掺杂不当也会引起材料放电平台升高($\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 工作平台 5.1V,放电容量 60mAh/g),引起电解液分解反应更剧烈,HF 腐蚀材料表面更严重和形成碳化保护膜更厚^[22],出现掺杂 Co 过多会比纯尖晶石电化学性能更差的后果。对于 F 掺杂,由于 F 比 O 电负性更强,使得材料比表面积减小,减少了材料与电解液的接触^[23],对 HF 腐蚀起到一定的抑制保护作用,替代部分 O 可以使结构更为紧密稳固,在充放电过程中晶格参数变化很小,可逆性增加,在大倍率充放电下有良好的容量保持率。

因此,Co/F 共掺杂能起到协同复配效应,有效促进 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 改性的电化学性能,不同制备方法对尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的粒径、形貌和晶体结构都有一定的影响。关键在于选用哪种工艺方法可以实现 Co/F 共掺杂最优化效果。在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 合成工艺中,溶胶-凝胶法能最大化确保原料各组分达到原子级均匀分布状态,反应过程完全充分,所得共掺杂产品具有结晶度高、晶型完好、材料结构稳定和电化学性能良好等优点。

因此,本研究采用改进型溶胶-凝胶法—丙烯酸盐自聚合法,有效地缩短了传统溶胶-凝胶法工艺繁琐和溶胶浓缩时间长的不足,满足 Co/F 共掺时技术操作难度大和材料合成结构复杂的要求。考察了不同共掺杂方案对改性 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{0.5-x/2}\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 的合成

按照 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{0.5-x/2}\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ ($x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$; $y = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) 化学计量比,将 Li_2CO_3 (分析纯 AR 级)、 NiCO_3 (分析纯 AR 级)、 MnCO_3 (分析纯 AR 级)、 CoCO_3 (分析纯 AR 级)和 LiF (分析纯 AR 级),按照不同操作条件,添加到已调整 pH 的丙烯酸-乙醇溶液中反应,在 75℃ 下发生共聚反应得到丙烯酸盐聚合物,

经浓缩和干燥后得到凝胶前驱体,经 500℃ 预烧 6h 后研磨压实,再经 850℃ 高温烧结反应 18h,制得掺杂改性尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料。根据 Co 和 F 共掺杂用量的不同,共制得 4 个样品 $\text{LiCo}_{0.03}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{1.49}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}$ (简称 GC-1)、 $\text{LiCo}_{0.06}\text{Ni}_{0.47}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_{3.92}\text{F}_{0.08}$ (简称 GC-2)、 $\text{LiCo}_{0.09}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.46}\text{O}_{3.88}\text{F}_{0.12}$ (简称 GC-3)和 $\text{LiCo}_{0.12}\text{Ni}_{0.44}\text{Mn}_{1.44}\text{O}_{3.84}\text{F}_{0.16}$ (简称 GC-4)。

1.2 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX 2500 型,日本理学公司)表征掺杂改性的 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{0.5-x/2}\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 正极材料的晶体结构;将 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{0.5-x/2}\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 用乙醇分散干燥后喷金,采用扫描电子显微镜(SEM, S-570 型,日本日立公司)表征样品的表面形貌。

1.3 充放电循环性能测试

本实验电池采用金属锂片作负极,正极膜制备主要是按质量比 m (活性物质): m [导电剂(乙炔黑)]: m [粘结剂(聚四氟乙烯)]=80:15:5 制备,隔膜为 Celgard2400,电解液为 1mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯+碳酸二甲酯(EC+DMC, 1:1),在氩气手套箱(SUPER1220/750 型)内制作双电极实验电池,通过电池测试仪(BS9300 型)设置电压范围为 3.3~5.1V,恒电流 3C 充放电循环 60 次的电化学性能测试。

采用电化学工作站(CHI660E 型,上海辰华仪器有限公司)对掺杂改性材料进行电化学循环伏安(CV)性能测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 GC-1、GC-2、GC-3 和 GC-4 的 XRD 谱图。由图可见,四者的衍射峰与尖晶石基本一致,空间点群均属于 $\text{Fd}3\text{m}$ 点群,高温烧结导致 Ni 在 (400) 衍射峰产生少量的 NiO 和 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ 杂质

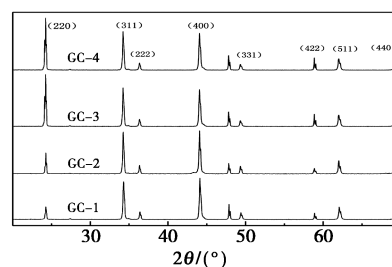


图1 GC-1、GC-2、GC-3 和 GC-4 的 XRD 谱图

峰。随着 Co 不断增多,逐渐替代部分 Ni 和 Mn,杂质含量相应减少;当 Co 掺杂量达到 0.09 时,(400)衍射峰变得尖锐光滑,原有杂相峰消失,杂质得到抑制,在(331)处出现新的衍射峰且峰型尖锐,另外(220)峰值不断增强尖锐,表明掺杂 Co 已融入正四面体。伴随着 F 掺量不断增加,复合材料的衍射峰值宽度变窄,说明掺杂 F 对晶体增长有抑制作用,这是因为复合材料中 O 被 F 部分替代后,F 比 O 半径要小很多,M—F 键能比 M—O 更强,出现了复合材料晶粒缩小但晶型仍保持规整的现象。

2.2 SEM 分析

图 2 为 GC-1、GC-2、GC-3 和 GC-4 的 SEM 图。由图可见,与未掺杂尖晶石相比,四者均为尖晶石结构,晶体呈正八面体,形貌表面光滑,颗粒边缘明显。随着 Co/F 共掺量增加,GC-1 和 GC-2 开始因为掺杂而在局部生成小颗粒晶体,当掺杂量增加至 Co=0.09 和 F=0.12 时,GC-3 晶体颗粒粒径变小且均匀一致,表明 Co/F 共掺效果良好;当 Co/F 共掺量继续增加,GC-4 则出现晶体颗粒过小,粒径不均匀,结构复杂和团聚现象。在 Co/F 共掺过程中,对于 Co 掺杂,随着 Co 含量的增加,逐渐替代部分 Ni 和 Mn,有利于降低 NiO 和 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ 杂质峰,但 Co 掺杂量过多,晶型结构就会局部变得复杂(LiCoO_2 为层状结构);对于 F 掺杂,随着 F 含量增加,F 电负性比 O 强,半径却比 O 小,部分 O 被 F 替代后,晶粒趋于变小,粒径大小均匀且杂质少,说明 F 已经替代部分 O 进入晶体结构,但 F 掺杂量过多,容易导致材料颗粒晶胞参数加大引起结构不稳定,晶体生长被抑制,出现粒径收缩严重和颗粒团聚现象。

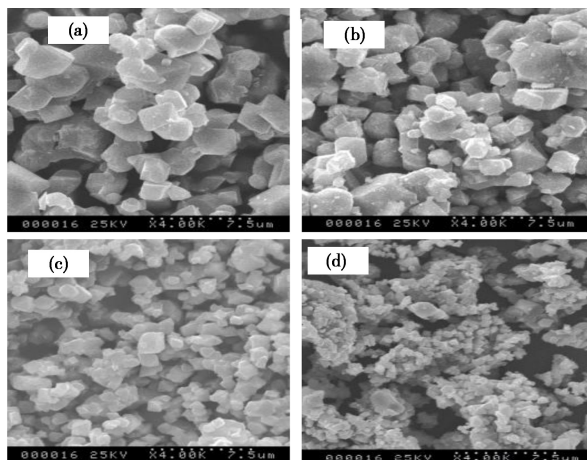


图 2 GC-1(a)、GC-2(b)、GC-3(c)和 GC-4(d)的 SEM 图

2.3 电化学性能分析

根据 Co/F 共掺杂改性原理,掺杂 Co 能降低

Ni 产生杂质和替代 Mn 使得 4.7V 工作平台占据主导地位,提高放电比容量;掺杂 F 能降低晶体颗粒大小,增加晶间空隙提高 Li^+ 嵌入/脱出和材料表面防护作用,增强充放电循环过程的稳定性。0.2C 和 3C 大倍率对 GC-1、GC-2、GC-3 和 GC-4 充放电比容量循环性能的影响见图 3。

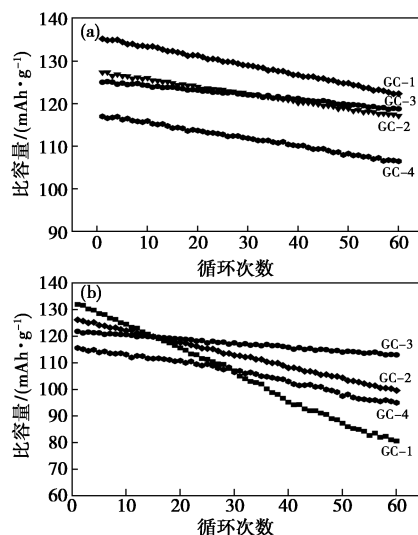


图 3 0.2C(a)和 3C(b)大倍率对 GC-1、GC-2、GC-3 和 GC-4 充放电比容量循环性能的影响

由图 3(a)可见,在 0.2C 下,充放电时电极反应平缓,电化学反应 Li^+ 嵌入/脱出基本在化学平衡条件下进行,材料中即使由粒径分布大小不一,甚至有团聚大颗粒的情况,但在较为缓和的小倍率充放电条件下,电化学循环性能仍很稳定,放电比容量都比较接近各自的理论比容量,相互衰减相差不大。

由图 3(b)可见,在 3C 大倍率充放电循环下(电动汽车每次充电 $\leq 20\text{min}$,满足行业快充技术要求),随着 Co/F 共掺杂含量增加,尤其掺杂 F 导致颗粒较小时,GC-2 和 GC-3 在材料表面结构稳定的前提下具有更大的比表面积和更多的电解液接触,以及颗粒间隙增多得以更短的 Li^+ 扩散通道参与电化学反应,因此具有反应更快的动力学优势和大倍率充放电循环稳定能力。GC-1 中 Co/F 共掺杂含量较低,颗粒仍然较大、接触面积小,以及 GC-4 中 Co/F 共掺杂含量过高,晶体抑制严重及团聚明显。在 3C 大倍率充放电条件下,电化学反应更剧烈,GC-3 的比表面积大、 Li^+ 扩散系数高和结构紧密,首次放电比容量高达 122mAh/g ,经 60 次循环后容量保持率仍在 93%,充放电循环性能稳定。

为了进一步研究 Co/F 共掺杂后 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料中 Li^+ 嵌入与脱出的可逆性,将性能较好的

GC-3 与未掺杂样品进一步做电化学循环伏安性能测试对比,扫描范围为 3.3~5.1V,扫描速度为 0.1mV/s,结果见图 4。由图可见,GC-3 有 2 对氧化还原峰,4.7V 附近的氧化还原峰尖锐显著,对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原过程;4V 氧化还原峰较弱,对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原过程。与未掺杂改性的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相比,GC-3 的 4V 氧化还原峰更为减弱,而 4.7V 氧化峰与还原峰成型更为尖锐,且峰面积较小,氧化峰与还原峰间距的电位差 $\Delta\phi$ 更小,有利于降低电极极化,以及 Li^+ 嵌入与脱出可逆性。测试结果表明 GC-3 中 Co/F 共掺效果良好,在 3C 大倍率充放电下能确保电化学循环性能稳定。

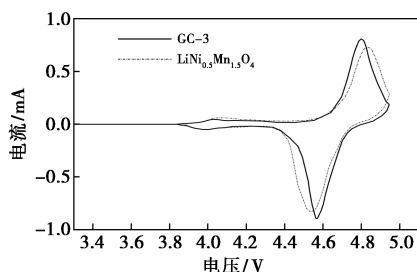


图4 GC-3 与未掺杂改性的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 CV 曲线图

3 结论及展望

Co/F 共掺杂在一定程度上能有效地避免掺杂单一元素的不足,达到共同掺杂改性后协同复配的放大效果,但共掺使材料结构变的更复杂,合成难度变大。采用丙烯酸盐自聚合法制得的前驱体内部交联致密和结构稳定,能确保原料各种组分(含掺杂所需微量 Co、F)以原子级别均匀分布,且在高温烧结时仍然结构稳定不发生偏析而使共掺合成反应充分完全。

经 XRD、SEM、充放电循环和 CV 测试表明,当掺杂量 $\text{Co} = 0.09$ 和 $\text{F} = 0.12$ 时, $\text{LiCo}_{0.09}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.46}\text{O}_{3.88}\text{F}_{0.12}$ 为尖晶石结构,结晶度高,晶型规则,粒径虽比未掺杂晶体略小,但分布均匀和大小基本一致,具有一定的颗粒间隙和无团聚现象,Co/F 共掺效果优良。在 3C 大倍率充放电循环下,首次放电容量为 122mAh/g,循环 60 次后容量保持率为 93%,在 4.7V 区氧化还原峰尖锐面积等同,有利于 Li^+ 嵌入与脱出的可逆性,具有良好的循环稳定性,可满足未来电动汽车快速充电技术的应用前景。

参考文献

[1] Xu J, Dou S, Liu H, et al. Cathode materials for next genera-

tion lithium ion batteries[J]. Nano Energy, 2013, 2(4): 439-442.

- [2] Riley L A, Lee S H, Gedvilas L, et al. Optimization of MoO_3 nanoparticles as negative-electrode material in high-energy lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(2): 588-592.
- [3] 解静,李世友,李春雷,等.高功率型镍锰酸锂正极材料的研究进展[J].化工新型材料, 2018, 46(7): 254-257.
- [4] Zhu Z, Yan H, Zhang D, et al. Preparation of 4.7V cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by an oxalic acid-pretreated Solid-state methode for lithium-ion secondary battery[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224: 13-19.
- [5] Jiao C, Meng T, Lu H, et al. Improvement of the electrochemical properties of a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material formed by a new solid-state synthesis methode[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017, 21(2): 495-501.
- [6] 鄧晓科,叶雪海,赵桢,等. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料制备及其电化学性能研究[J].无机盐工业, 2014, 46(6): 66-68.
- [7] Li S, Yang Y, Xie M, et al. Synthesis and electrochemical performances of high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials prepared by hydroxide co-precipitation method[J]. Rare Metals, 2017, 36(4): 277-283.
- [8] Xiao Y, Zhu Y, Gao T, et al. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ hollow nano-micro hieratchical micro-spheres as advanced cathode for lithium-ion batteries[J]. Ionics, 2017, 2: 1-8.
- [9] Jung H G, Jang M W, Hassoun J, et al. A high-rate longlife $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}]\text{O}_4$ lithium-ion battery[J]. Nat Commun, 2011, 2: 516.
- [10] Zhu Z, Lu Q, Zhang D, et al. Preparation of spherical hierarchical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with high electrochemical performances by a novel composite co-precipitation method for 5V lithium-ion secondary batteries [J]. Electrochimica Acta, 2014, 115(3): 290-296.
- [11] 贺周初,庄新娟,彭爱国.锂离子电池正极材料尖晶石型锰酸锂的研究进展[J].精细化工中间体, 2010, 40(1): 7-11.
- [12] Liu H, Jiang Y, Tan X, et al. Synthesis of well-crystallized, high-performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ octahedra as lithium-ion battery electrode promoted by metal manganese powders[J]. Energy Technology, 2017(5): 414-421.
- [13] Sha O, Wang S L, Qiao Z, et al. Synthesis of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material with excellent cycle stability using urea-based sol-gel method[J]. Materials Letters, 2012, 89: 251-253.
- [14] Zhao E, Wei L, Guo Y, et al. Rapid hydrothermal and post calcination synthesis of well-shaped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 3393-3401.
- [15] Zhu X, Li X, Zhu Y, et al. Porous $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ microspheres with different pore conditions: preparation and application as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 261: 93-100.
- [16] Liu G Y, Kong X, Wang Q B, et al. Low-temperature solution combustion synthesis of high performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. Ceramics International, 2014, 40(5): 6447-6452.

(下转第 260 页)