

高容量富锂三元材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的 制备与性能研究

王丽媛¹ 李建刚^{1,2*} 姚 琼² 何向明³ 刘 才²

(1.北京化工大学化学工程学院,北京 100029;

2.北京石油化工学院化学工程学院,燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室,北京 102617;

3.清华大学核能与新能源技术研究院,北京 100084)

摘 要 以氢氧化物共沉淀法制备前驱体,碳酸锂(Li_2CO_3)为锂盐,高温烧结合成富锂正极材料锂镍钴锰复合材料 $[x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2 (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)]$ 。结构分析显示,所制材料都是由小晶粒团聚烧结形成的不规则二次颗粒组成,呈现典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构。电性能研究表明,随着 x 值的增大,所制材料的层状结构趋于完善,且在高电压深度充电下的结构稳定性增加,电荷传递阻抗显著减小,电性能逐渐改善。 $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.433}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2 (x=0.5)$ 表现出了较小的电极极化和较快的电极-界面反应,电性能最佳,其 0.1C 初始放电容量达 251.5mAh/g,在 0.2C 倍率条件下循环 30 次后容量保持率达 86.9%。

关键词 锂离子电池,富锂材料,共沉淀法,电化学性能

Preparation and property of high capacity Li-rich anode material

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$

Wang Liyuan¹ Li Jiangang^{1,2} Yao Qiong² He Xiangming³ Liu Cai²

(1.School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2.Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617; 3.Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Li-rich anode material $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2 (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)$ were synthesized by annealing the mixture of hydroxide precursors with Li_2CO_3 . Structure analysis revealed that as-prepared materials presented irregular secondary particles morphology and typical $\alpha\text{-NaFeO}_2$ layered phase structure. Electrochemical properties analysis showed that increasing Li_2MnO_3 content value x led to improved layered structure, increased the structural stability at high charge voltage and deep charge state, decreased electron transfer resistant, and thus improved electrochemical performance. $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.433}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2 (x=0.5)$ with the lowest electron transfer resistant exhibited the best charge-discharge properties. Its initial discharge capacity at 0.1C reached 251.5mAh/g, and the capacity retention remained 86.9% at 0.2C after rate capability test for 30 cycles.

Key words lithium-ion battery, Li-rich material, coprecipitation, electrochemical property

锂离子电池因具有高能量密度、循环寿命长和环境污染小等特点,广泛应用于便携式电子设备和电动汽车^[1],但其能量密度仍难以满足电动汽车和

混合动力汽车的发展需求^[2-4]。探索能量密度高、安全性能优和价格低廉的新型正极材料是突破锂离子电池大规模应用的研究方向之一^[5-7]。三元正极材

基金项目:北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(CIT&TCD20130325)

作者简介:王丽媛(1990-),女,硕士,研究方向为新型能源材料与电化学。

联系人:李建刚(1966-),男,博士,教授,研究方向为新型能源材料与电化学。

料向高镍方向发展,并正在加快材料的市场化进程。另外,近些年复杂层状结构的复合固溶体材料^[8-11]的研究也引起人们关注,锰酸锂(Li_2MnO_3)可以提高高充电截止电压下的容量,并且具有稳定结构的作用^[12-15]。

本研究拟通过 Li_2MnO_3 复合来提高富锂正极材料的容量与循环稳定性,研究了组成对结构与性能的影响,优化了最佳复合比。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

六水硫酸镍、硫酸锰,均为分析纯,天津福晨化学试剂厂;七水硫酸钴、碳酸锂(Li_2CO_3)、氢氧化钠、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氨水(25%,分析纯),北京化工厂;锂片、导电炭黑,均为电池级,北京有色金属研究院;聚偏氟乙烯(PVDF),美国苏威公司;隔膜(Celgard 2400 型),美国 CELGARD 公司;电解液(1.10mol/L),韩国三星公司。

真空干燥箱(DZF-6050 型),上海精宏实验设备有限公司;马弗炉(OTF-1200 型),北京盈安美诚科学仪器有限公司;恒温水浴锅(HH-501 型),金坛市国旺实验仪器厂;切片机(T-06 型),深圳科晶智达科技有限公司;手套箱(Lab2000 型),伊特克斯惰性气体系统(北京)有限公司;扫描电子显微镜(Quanta-400 型),荷兰 FEI 公司;X 射线衍射仪(XRD, XRD-6000 型),日本岛津公司;电池测试系统(LAND CT2001A 型),武汉金诺电子有限公司;电化学工作站(IM6ex 型),德国 ZAHNER 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 富锂正极材料的制备

按化学计量比称取硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰,配成浓度为 2mol/L 的硫酸盐溶液。配制 0.5mol/L 的氨水为络合剂,2mol/L 的氢氧化钠溶液为沉淀剂。采用恒温水浴锅(HH-501 型,金坛市国旺实验仪器厂)55℃ 恒温水浴,同时将混合盐溶液、氢氧化钠溶液和氨水溶液缓慢滴入,控制 pH=11.5,反应 3h,陈化 6h,抽滤、洗涤,然后采用真空干燥箱(DZF-6050 型,上海精宏实验设备有限公司)110℃ 干燥,经研磨过筛后得到前驱体。将前驱体与 Li_2CO_3 按摩尔配合比为 1:0.525 计量混合,球磨 3h 后采用马弗炉(OTF-1200 型,北京盈安美诚科学仪器有限公司)500℃ 烧结 6h,然后升温至 850℃ 煅烧 12h。经破碎、过筛后,即制得富锂正极材料锂镍

钴锰复合材料 $[\text{xLi}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2 (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)]$ (以下简称富锂正极材料)。

1.2.2 电池组装

称取富锂正极材料、导电炭黑、聚偏氟乙烯按质量配合比 8:1:1 混合均匀,加入 *N*-甲基吡咯烷酮使之形成浆状材料后涂覆在铝箔上,采用真空干燥箱(DZF-6050 型,上海精宏实验设备有限公司)70℃ 干燥,然后采用切片机(T-06 型,深圳科晶智达科技有限公司)切成直径为 8mm、厚为 0.32mm 的正极片。在充满氩气的手套箱[Lab2000 型,伊特克斯惰性气体系统(北京)有限公司]中,按照正极片-隔膜-锂片-垫片-弹簧片顺序依次叠放,滴加 2 滴电解液浸润隔膜与极片后封装成扣式电池。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(Quanta-400 型,荷兰 FEI 公司)对样品的形貌进行分析;采用 X 射线衍射仪(XRD-6000 型,日本岛津)分析材料的物相结构。

电化学性能测试。采用电池测试系统(LAND CT2001A 型,武汉金诺电子有限公司)对电池的充放电性能进行测试,电压范围 2.0~4.8V。采用电化学工作站(IM6ex 型,德国 ZAHNER 公司)对电池进行阻抗(EIS)测试,测试前先将电池在 2.0~4.8V 电压范围内以 0.2C(1C=200mAh/g)倍率下进行 5 次充放电循环。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

富锂正极材料的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,制得的富锂正极材料都表现出六方晶系 α 型氧化钠铁($\alpha\text{-NaFeO}_2$)纯相层状结构;20°~25°之间弱的衍射峰是单斜晶体 Li_2MnO_3 的典型特征峰^[16],且随着 x 的增大,超结构(Li_2MnO_3)衍射峰强度相应增大,(006)、(102)和(108)、(110)2 组峰分裂良好,且(003)与(104)衍射峰强度之比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值均大于 1.4,说明制得的富锂正极材料具有

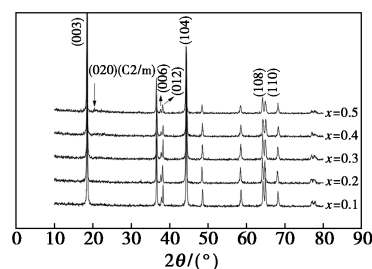


图 1 富锂正极材料的 XRD 谱图

良好的层状结构^[17],随着 x 的增大,制得的富锂正极材料的晶格参数比值 c/a 值均大于 4.9 且呈增大趋势,意味着较低的阳离子混排^[18]以及趋于完善的层状结构,在 $x = 0.5$ 条件下,具有最高的 c/a (4.9785)和 $I_{(003)}/I_{(004)}$ (1.5506)值,也预示着其具有最好的电化学性能。

2.2 SEM 分析

在 $x = 0.5$ 条件下,富锂正极材料的 SEM 图见图 2。从图可以看出,在 $x = 0.5$ 条件下,制得的富锂正极材料由小的晶粒团聚烧结形成的不规则二次颗粒组成,小晶粒的粒径尺寸趋于均匀,但整体来看,组成变化对材料形貌的影响不是太明显。这可能是由于前驱体与 Li_2CO_3 长时间球磨混合后煅烧所致。

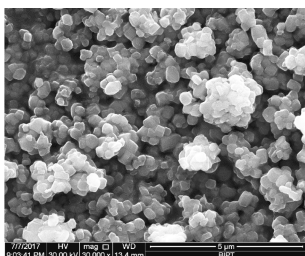


图2 富锂正极材料的 SEM 图

2.3 电化学性能分析

富锂正极材料的首次充放电曲线见图 3。从图可以看出,在 0.1C 条件下,随着 x 值增大,4.4V 以上富锂正极材料的容量呈增长趋势,且放电容量也呈逐渐增长态势, $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 及 0.5 的富锂正极材料的放电容量分别达到 218.4mAh/g、220.1mAh/g、227.4mAh/g、228.1mAh/g 和 251.5mAh/g,首次充电至 4.4V 以前, Li_2MnO_3 在该电位区间呈电化学惰性,在充电电位高于 4.4V 条件下,结构中 Li_2MnO_3 成分发生电化学活化反应, Li_2MnO_3 晶格中的 O^{2-} 会发生氧化反应以平衡电荷,因此该平台处的脱 Li^+ 过程会伴随着氧气的释放,最终生成层状 MnO_2 ^[19],电压高于 4.4V 的长平

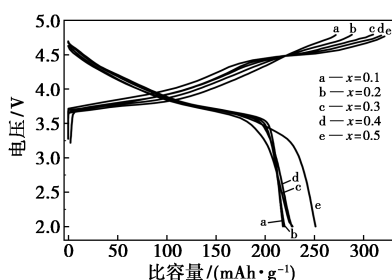


图3 富锂正极材料的首次充放电曲线图

台存在是后续高放电容量的保障,在 $x = 0.5$ 条件下,富锂正极材料呈现了最高的放电比容量,首次效率达 77.5%,这与其较完善的层状结构相一致。

富锂正极材料组装电池的倍率曲线见图 4。从图可以看出,富锂正极材料组装电池首先以 0.1C 循环 3 次,然后以 0.2C 充电至 4.8V,在不同的倍率条件下(0.2C~5C)放电至 2.0V,所有富锂正极材料组装电池在 5C 高倍率条件下的倍率性能都很差,这可能是因为富锂正极材料的充电活化过程是一个深度脱锂并伴随晶格脱氧的过程,此过程会破坏电极材料表面晶格结构的稳定性,导致循环过程中内阻增加,容量不断衰减,尤其是在高倍率充放电条件下,电池容量衰减更明显,随着 x 的增大,电池倍率性能得到极大的提高,且循环 30 次后在 0.2C 条件下,电池的容量保持率得到提高,这可能是由于复合 Li_2MnO_3 后,提高了材料在高电压深度充电下的结构稳定性^[20-24],综上所述, $x = 0.5$ 的富锂正极材料组装电池具有最优的电性能,在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C 倍率条件下,其初始放电容量分别为 251.5mAh/g、207mAh/g、180.4mAh/g、160.6mAh/g、137.5mAh/g,循环 30 次后在 0.2C 条件下富锂正极材料组装电池的比容量保持率为 86.9%。

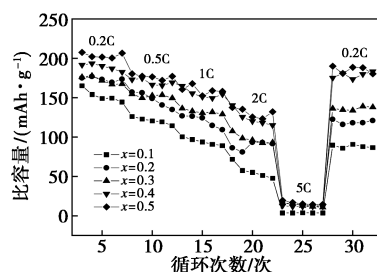


图4 富锂正极材料组装电池的倍率曲线图

在 0.2C,充放电循环 5 次条件下,富锂正极材料的交流阻抗谱图见图 5。从图可以看出,各阻抗谱均包含 1 个半圆在高频,第二个半圆在中频和 1 条斜线在低频,高频区域的半圆表示富锂正极材料与电解液间的固液界面膜阻抗,中频区的半圆表示锂离子在膜和活性物质间电荷传递阻抗,斜线代表锂离子在富锂正极材料内部扩散时存在的 Warburg 阻抗^[25-26],随着 x 的增大,界面阻抗(膜阻抗+电荷传递阻抗)在减小,在 $x = 0.5$ 条件下,制得的富锂正极材料的阻抗最小。这可能是由于该材料晶体发育完善,阳离子混乱度小,层状结构完善,电荷传递容易,且在高电压深度充电条件下的结构稳定性好,锂离子在传递过程中所受到的阻力较小,因此富锂正极材料表现出较小的电极极化和较快的电极-界

面反应,具有良好的电化学性能。

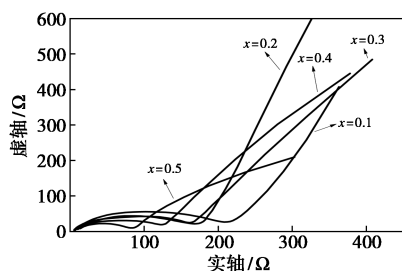


图 5 富锂正极材料的交流阻抗谱图

3 结论

以氢氧化物共沉淀法合成的富锂锰基正极材料锂镍钴锰复合材料 $[x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2 (x=0.1\sim 0.5)]$ 。该材料都是由小的晶粒团聚烧结形成的不规则二次颗粒组成,均为纯相六方晶系 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构。随着 x 值的增大,所制材料晶体发育完善,阳离子混乱度减小,层状结构趋于完善,且在高电压深度充电下的结构稳定性增加,电荷传递阻抗显著减小,放电容量、倍率性能和循环稳定性都逐渐改善。 $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.433}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2 (x=0.5)$ 表现出了较小的电极极化和较快的电极-界面反应,电性能最佳,在 0.1C 倍率条件下,其初始放电容量为 251.5mAh/g ,在 0.2C 倍率条件下,循环30次后容量保持率为 86.9% ,具有较好的电化学性能。

参考文献

- [1] Matsuno S, Noji M, Kashiwagi T, et al. Construction of the ternary phase diagram for the Li-Cu-Sb system as the anode material for a lithium ion battery[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(20): 7548-7553.
- [2] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2012, 11(1): 19-29.
- [3] Thackeray M M, Wolverton C, Isaacs E D. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(7): 7854-7863.
- [4] Yabuuchi N, Yoshii K, Myung S T, et al. Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries, $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(12): 4404-4419.
- [5] Armstrong A R, Bruce P G. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 1996, 381: 499-500.
- [6] Toprakci O, Toprakci H A K, Li Y, et al. Synthesis and characterization of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ composite cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2013, 241(1): 522-528.
- [7] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2011, 414: 359-367.
- [8] Makimura Y, Ohzuku T. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: a possible alternative to LiCoO_2 for advanced lithium-ion batteries[J]. Chem Lett, 2001, 30(8): 744-745.
- [9] Yabuuchi N, Ohzuku T. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2003, 119(121): 171-174.
- [10] Johnson C S, Kim J S, Lefier C, et al. The significance of the Li_2MnO_3 component in composite $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes[J]. Electrochem Commun, 2004, 6(10): 1085-1091.
- [11] Lu Z, Macneil D D, Dahn J R. Layered cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Li}_{1/3-2x/3} \cdot \text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. Electrochem and Solid-State Lett, 2001, 4(11): 191-194.
- [12] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, et al. Advances in manganese-oxide composite electrodes for lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem, 2005, 15: 2257-2267.
- [13] 贾玲, 周丽绘, 薛志民, 等. 碳纤维表面等离子接枝及对碳纤维/PAA 复合材料 ILSS 的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(4): 45-49.
- [14] 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]. J Power Sources, 2009, 189(1): 571-575.
- [15] Wu F, Wang M, Su Y, et al. A novel method for synthesis of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion battery[J]. J Power Sources, 2010, 195(8): 2362-2367.
- [16] 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]. J Power Sources, 2007, 167(1): 178-184.
- [17] Armstrong A R, Holzapfel M, Novak 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]. J Am Chem Soc, 2006, 128(26): 8694-8698.
- [18] Zhang L, Jin K, Wang L, et al. High capacity $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode materials synthesized using mesocrystal precursors for lithium-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2015, 638: 298-304.