

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{-Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 复合正极材料的制备及性能研究

韩 迪 梁兴华* 常清泉 王云婷 吴秋满

(1.广西汽车零部件与整车技术重点实验室,广西科技大学,柳州 545001;
2.广东省新材料研究所,广州 510006)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备尖晶石型高电压正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), 并利用高速球磨和高温煅烧的方法制备复合材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{-Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 。分别采用 X 射线衍射仪(XRD)、电子扫描显微镜(SEM)对其物相、形貌进行表征,采用循环伏安(CV)、交流阻抗和充放电测试对电化学性能测试分析。结果表明: LNMO-LATP 复合材料具有比 LNMO 更稳定的循环性能和更好的倍率性能,室温下在 0.05C 放电时, LNMO 包覆 20%(wt, 质量分数, 下同) LATP、LNMO 包覆 40% LATP 和 LNMO 的首次放电容量分别为 120mAh/g、78mAh/g 和 100mAh/g。LNMO 包覆 20% LATP 显示出更好的倍率性能。

关键词 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 电化学, 倍率性能

Study on preparation and performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{-Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ anode material

Han Di Liang Xinghua Chang Qingquan Wang Yunting Wu Qiuman

(1.Guangxi Key Laboratory of Auto Parts and Vehicle Technology, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545001; 2.Guangdong Academy of Sciences Institute of New Materials, Guangdong 510006)

Abstract High voltage spinel-type anode Material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) was prepared by sol-gel method, and composite high voltage materials $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{-Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ were prepared by high speed ball milling and high temperature calcination. The phase, surface morphology and electrochemical properties of prepared powders were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, battery test electrochemical workstation and electrochemical impedance spectroscopy, respectively. The results showed that LATP with amorphous structure covered closely the surface of LNMO. LATP layer can protect the electrode material surface and improved the dual role of lithium ion conductive, reduced the side reaction of electrode process, decreased the electrochemical polarization, provided more lithium ions diffusion channels. At room temperature in the 0.05C discharge, LNMO doped 20% LATP, LNMO doped 40% LATP and the initial discharge capacity of LNMO was 120mAh/g, 78mAh/g and 100mAh/g. LNMO doped 20% LATP showed better rate performance.

Key words $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, electrochemistry, rate performance

随着锂离子电池技术的发展,高电位 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料日益受到国内外学者的关注,因其高能量密度而被广泛应用于电动汽车和混合动力汽车(HEV)领域^[1]。然而在目前的发展阶段,高能量、高功率、高安全性仍然是面临的一大挑战。尖晶石

型高电压正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)有着高温下的循环稳定性、4.7V 左右的主电压平台以及高电压所带来的接近 650Wh/kg 的能量密度,使得正极材料 LNMO 已经引起大家的广泛关注^[2-3],是目前锂离子电池正极材料研究的热点^[4]。但是目前

基金项目: 广西汽车零部件与整车技术重点实验室自主研究课题(15-A-03-01); 广西科技大学研究生教育创新计划项目(YCSW2017200); 广西汽车零部件与整车技术重点实验室开放课题(2015KFZD02); 广西科技大学研究生教育创新计划项目(GKYC201617)

作者简介: 韩迪(1994-),男,硕士,主要研究方向为新能源汽车动力电池及材料。

联系人: 梁兴华,副教授,主要从事新能源汽车动力电池及材料研究。

LNMO 还存在一定的问题, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对的电位在常用电解质体系的分解电压以上, LNMO 容易在循环过程中与电解质溶液发生作用导致化学不稳定性^[5], 副反应产物会堆积在电极材料表面, 影响锂离子在电极界面的迁移, 影响电池性能的发挥, 不仅如此, 电解液中的 LiPF_6 易水解生成氢氟酸也会腐蚀电极材料, 影响材料的结构稳定性^[6]。为了消除杂质并提高循环性能, 常用的方法是对原本材料进行掺杂或包覆。大量的研究报道已经表明, 在 LNMO 表面包覆一层稳定的保护层, 可避免或减少正极材料与电解液的直接接触, 减少电解液的分解, 有效提高材料的化学稳定性^[7-8]。通常会用一些金属氧化物、磷酸盐或导电单体等作保护层, 如 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Bi_2O_3 和 BiOF 、 SnO_2 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 ZnAl_2O_4 以及金属或非金属单质 Au 、 Zn 、 Ag 、 C 等^[9-19]。这些对 LNMO 进行表面修饰的方法都能在一定程度上改善其循环性能和稳定性, 但是降低了锂离子的扩散能力, 在提高比容量的同时, 这些表面修饰对锂离子的扩散起到了一定的影响。

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 是具有 Nasicon 结构的一种固体电解质^[20], 存在稳定且快速的锂离子传输通道, Al^{3+} 使其具有较低的活化能和较高的离子电导率, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 的化学稳定性可以避免金属离子的溶解问题, 所以采用溶胶-凝胶法制备尖晶石型高电压正极复合材料 LNMO-LATP, 考察了 LATP 对 LNMO 倍率性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要仪器

磁力搅拌器(90-1 型), 巩义市科瑞仪器有限公司; 真空干燥箱(ZZK 型), 巩义市瑞力仪器设备有限公司; 马弗炉(SX2 型), 上海魅宇仪器设备有限公司; 双温控区管式炉(GSL-1600X-II 型)、涂覆机(ZKTB-01 型)、冲压隔膜机(ZKCG 型), 深圳市科晶智达科技有限公司; 真空手套箱(ZKX-2 型), 上海新诺仪器设备有限公司; X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型), 德国 Bruker 公司; 扫描电子显微镜(SEM, SIGMA 型), 德国蔡司公司; 电池测试仪(BTS4008W 型), 深圳市新威尔电子有限公司; 电化学工作站(CHI660E 型), 上海辰华仪器有限公司。

1.2 LNMO 的制备

按照 3:1 的质量比称取醋酸锰以及醋酸镍, 并融入适量的去离子水中, 用磁力搅拌器搅拌 30min, 得到混合溶液 A。按化学计量比称取 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

融入定量的去离子水中, 加入金属离子总浓度 1 倍的柠檬酸溶液作为络合剂, 磁力搅拌 0.5h, 得到混合溶液 B, 将两种溶液混合并在 80℃ 水浴环境下进行搅拌, 搅拌同时测试 pH, 将 pH 调至中性, 继续在原环境下搅拌, 直至形成湿凝胶, 然后将其在真空环境下进行烘干, 温度设定 120℃, 得到干凝胶, 放入马弗炉中加热到 450℃ 焙烧 1h, 此步骤是为了进行有机分解, 降温后进行研磨, 得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 前驱体。放入双温控区管式炉, 以 5℃/min 的升温速率, 升温至 550℃ 保温 5h, 再以 5℃/min 的速率升温至 850℃ 保温 20h, 最后随炉温降到室温后, 并再次用球磨机进行机械研磨, 转速为 400r/min, 用时 6h, 即得到正极材料 LNMO。

1.3 LATP 的制备

按照化学计量比称取碳酸锂(分析纯)、 TiO_2 (分析纯)、磷酸二氢铵(分析纯)和氧化铝(分析纯)。将其放入行星球磨机中, 转速为 400r/min, 研磨 4h。将混合好的粉末放入真空干燥箱中 80℃ 干燥 6h, 得到锂离子导体 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的前驱体。将其放入气氛炉中升温到 400℃ 煅烧 6h 消除反应气体, 然后升温至 900℃ 持续 10h, 最后自然冷却到室温并进行研磨, 获得锂离子导体 LATP。

1.4 LNMO/LATP 的制备

将 LNMO 和 LATP 分别以 10:0、8:2 和 6:4 的质量比放入球磨机进行混合, 转速为 300r/min, 球磨 4h, 将球磨后的粉体再进行研磨, 最后把球磨后的粉体放入马弗炉内, 以 5℃/min 的升温速率, 550℃ 保温 6h, 得到最终粉体, 合成产物分别记做 LNMO/LATP-10、LNMO/LATP-8 和 LNMO/LATP-6。

1.5 电化学性能测试

将合成产物与导电炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8:1:1 的质量比混合并加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混匀制成悬浊液, 在室温条件下磁力搅拌 5h 后, 涂覆在铝箔上。将涂覆好的铝箔放入真空干燥箱中先于 80℃ 烘干 4h, 再于 120℃ 下干燥 8h, 随后将烘干的样品在 10MPa 的压片机上压制成电极片, 最后以金属锂为负极, cellgard2400 聚丙烯微孔膜为隔膜, 六氟磷酸锂电解液为电解液, 在充满惰性气体的手套箱中组装电池, 电池壳采用 CR2025。采用电池测试系统进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 LNMO/LATP-10、LNMO/LATP-8 和

LNMO/LATP-6 的 XRD 谱图。由图可知,混合 LATP 前后, LNMO 衍射峰的位置都没有发生改变,说明 LATP 与 LNMO 混合, LNMO 的结构没有发生改变,不会影响其性能, LNMO/LATP-8 的衍射峰的强度并没有减弱,但 LNMO/LATP-6 衍射峰的强度减弱较多,这说明样品含量适中并进行合适的热处理温度,使其能够在不影响材料结构的情况下包覆在 LNMO 表面。另外,相比于 LNMO-LATP 复合材料, LNMO 在主衍射峰底部较宽,伴随着轻微的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 杂质相特征峰并出现弥散现象。经过检索分析 2θ 为 44° 处存在的衍射小峰可能是锰氧化物(Mn_xO_y), 2θ 为 64° 处存在的衍射小峰是镍氧化物(Ni_zO_y)。因为存在以上杂质,造成其电化学性能降低,而包覆 LATP 的样品,主峰的峰顶保持尖锐、底部没有出现宽化的现象,说明样品的结晶度较好,没有 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 或 NiO 等杂相。

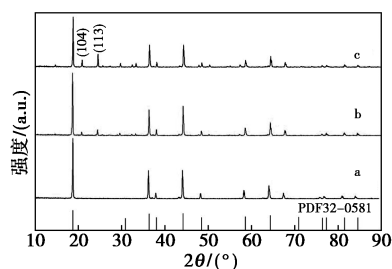


图 1 LNMO/LATP-10(a)、LNMO/LATP-8(b)和 LNMO/LATP-6(c)的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为 LNMO/LATP-10、LNMO/LATP-8 和 LNMO/LATP-6 的 SEM 图。由图可知,机械球磨混合烧结前后的颗粒大小基本没有发生改变,而球磨烧结后的样品较原材料结构相对紧凑,但分散性

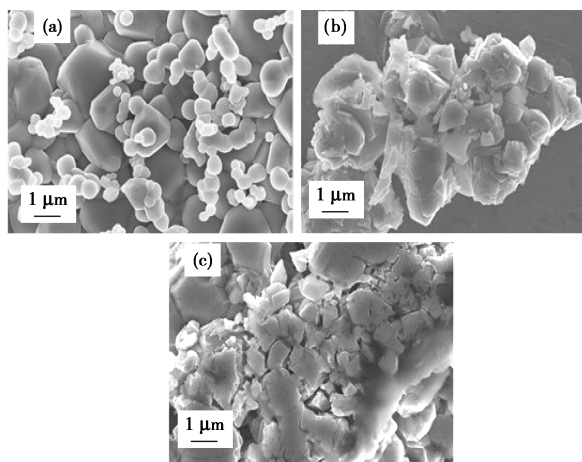


图 2 LNMO/LATP-10(a)、LNMO/LATP-8(b)和 LNMO/LATP-6(c)的 SEM 图

不如原材料,这是由于在二次烧结过程中 LATP 覆盖在 LNMO 的表面,使其颗粒间距变小。包覆前的样品比球磨后样品光滑,这是由于机械球磨烧结后的 LNMO 表面覆盖了一层 LATP, LATP 的存在可以有效阻止 LNMO 和电解液的直接接触,降低锰离子的溶解,从而减弱了极化反应。球磨包覆适量的 LATP 不仅不影响锂离子的正常传输,其较高的电导率也会提供额外的扩散通道,提高其扩散效率,改善其电化学性能。而球磨包覆较多的 LATP 在结构上过于紧凑,颗粒之间没有空隙, LNMO 不能正常进行锂离子的迁移,反而降低其电化学性能。

2.3 电化学性能测试

LNMO/LATP-10、LNMO/LATP-8 和 LNMO/LATP-6 的倍率变化情况见图 3,相应的比容量见表 1。由图表可知,在 LNMO/LATP-8 中,适量增加锂离子的扩散通道可以加快锂离子从电解液向电极迁移,使其极化减小,但适量 LATP 的包覆使其电压平台略低于原材料,这是 LATP 的离子电导率较低所致。而 LNMO/LATP-6 中,虽然理论上 LATP 可以增强锂离子的扩散能力,但是作为特殊的锂离子导体在含量较多时却不能脱嵌锂,较多的 LATP,会使 LNMO 在复合材料中的比例下降,降低复合材料的比容量。随着电流倍率的增大,适量 LATP 可以大大增加锂离子的扩散通道,使锂离子扩散不会受阻,相对于原材料产生的极化现象较少,不会出现“堆积”现象,材料的倍率性能较好。因此适量包覆 LATP 能提高复合材料的比容量并提高倍率性能,而包覆过多的 LATP 会导致复合材料比容量下降。

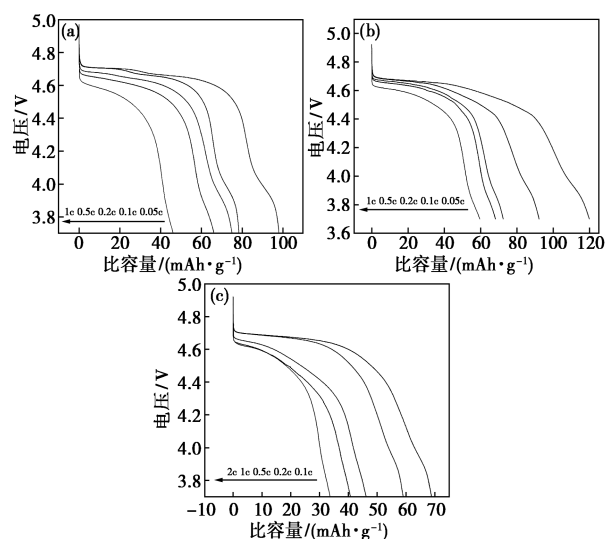


图 3 LNMO/LATP-10(a)、LNMO/LATP-8(b)和 LNMO/LATP-6(c)的倍率图

表 1 3 种样品在不同倍率下的比容量

不同倍率下的比容量/(mAh·g ⁻¹)	0.05C	0.1C	0.2C	0.5C	1C
LNMO/LATP-10	100	80	78	70	50
LNMO/LATP-8	120	92	82	68	60
LNMO/LATP-6	78	59	46	41	33

LNMO/LATP-10、LNMO/LATP-8 和 LNMO/LATP-6 的 CV 曲线见图 4,扫描速率为 0.1mA/s,扫描范围为 3.7~5.2V。由图可知,经过首次激活和 3 次充放电之后,最主要的氧化还原峰位于 4.6V,是由于 Ni⁴⁺ 还原形成 Ni³⁺ 和 Ni²⁺ 而产生的。此外,另一个较小的氧化还原峰处在 3.9V,这是由于高温煅烧时氧的缺陷导致有少量 Mn³⁺ 存在。图 4 还显示适量 LATP 的氧化还原峰相对于原材料,峰值电流强度更高,这说明适量的 LATP 加快了锂离子的迁移,从而使电极反应的速度加快,使其极化反应减弱,可逆性变得更好。而包覆较多的 LATP 相对于原材料,峰值电流降低,峰宽变宽,这是由于较多的 LATP 阻碍了锂的脱嵌,使锂离子不能快速地通过,导致其性能并不如原材料。

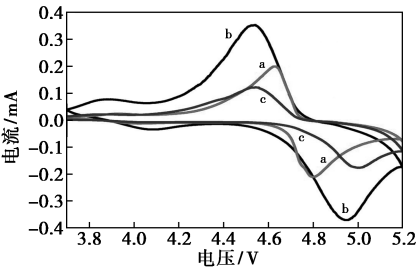


图 4 LNMO/LATP-10(a)、LNMO/LATP-8(b)和 LNMO/LATP-6(c)的 CV 曲线图

图 5 为 LNMO/LATP-10、LNMO/LATP-8 和 LNMO/LATP-6 的 EIS 谱图及等效电路图。在等效电路中, R_e 为电解质溶液阻抗(Ω), R_s 为表面膜阻抗(Ω), R_{ct} 为电荷转移阻抗(Ω),用来分析高频去的半圆; C_s 为表面膜电容(F), C_d 为双电层电容(F),可以分析中频区的半圆; Z_w 为 Warburg 阻抗

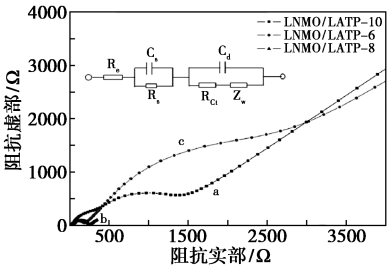


图 5 LNMO/LATP-10(a)、LNMO/LATP-8(b)和 LNMO/LATP-6(c)的 EIS 谱图及等效电路图(插图)

(Ω),可以表示锂离子的扩散阻力。阻抗图可以进一步由等效电路分析其性能和扩散过程。3 种样品等效电路的模拟参数值见表 2。

表 2 3 种样品等效电路的模拟参数值

样品	R_e/Ω	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
LNMO/LATP-10	53	76	295
LNMO/LATP-8	25	138	142
LNMO/LATP-6	41	148	909

由表可知,包覆适量的 LATP 时,欧姆电阻很小,只是包覆较多 LATP 的 LNMO,其欧姆阻抗相对高一些,可能由于颗粒间接触阻抗较大;包覆适量的 LATP,电荷转移阻抗比其他样品要小很多。而包覆较多的 LATP,电荷转移阻抗却比原材料大很多,这说明适量包覆 LATP 使电荷转移阻抗变小,即锂离子扩散通道更多,锂离子扩散更快,较多的包覆反而会起到不好的作用,增加阻抗,这与之前的结论也是完全符合。

3 结论

(1)从 XRD 谱图和 SEM 图可以看出,LATP 以包覆的方法附着在 LNMO 表面,并没有改变 LNMO 的结构,适量 LATP 会略微提高复合材料衍射峰的峰值。

(2)充放电性能测试表明,包覆适量 LATP 的样品,其倍率性能要明显优于未包覆样品及包覆较多的样品。该样品首次放电比容量为 120mAh/g,以 0.05C、0.1C、0.2C、0.5C 和 1C 放电时,该样品的放电比容量也要高于其他样品。

(3)从 CV 曲线图和 EIS 谱图可知,适量加入 LATP 可以增加锂离子的扩散通道,提高锂离子的迁移速度,减小极化反应,降低了阻抗,这与充放电性能分析结果完全一致。

参考文献

[1] 王静,林伟庆,吴比赫,等.锂离子电池正极材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 表面包覆 CuO 的研究[J].中国科学:化学,2014,44(8): 1332-1339.

[2] 胡文良.锂离子电池 5V 正极材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的制备及包覆改性研究[D].深圳:深圳大学,2016.

[3] 王利娟,唐致远.LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 全电池的制备及电化学性能研究[J].广东化工,2016,43(10):55-56.

[4] 田光磊,陈达,陈海潮,等.不同锂源对 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 微观结构及电化学性能的影响[J].硅酸盐学报,2016,44(10):

