

机械研磨和包覆改性制备高性能镍锰酸锂材料

陈 垒 邱永华 樊俊豪 田一泽 丁亚西

(河南工程学院材料与化学工程学院, 郑州 450007)

摘 要 采用机械研磨和固相烧结制备高电压的镍锰酸锂材料(LNMO), 并包覆氧化铝(AO)、钛酸锂(LTO)、氧化锆(ZO)来改善材料的充放电倍率和循环性能, 并通过扫描电子显微镜(SEM)和激光颗粒粒度分析检测材料的微观形貌和宏观颗粒。结果表明: 钛酸锂包覆改性的镍锰酸锂样品 LNMO/LTO 颗粒表面光滑, 呈现为多面体形状, 结晶度更好。包覆改性处理后的 LNMO/AO、LNMO/ZO 和 LNMO/LTO 在大倍率 2C 时的放电比容量有显著提高, 相应的放电比容量分别为 72mAh/g、95mAh/g 和 72mAh/g, 均高于初始样品 LNMO 的 51mAh/g。氧化锆包覆改性的 LNMO/ZO 材料的电荷转移阻抗显著降低, 为 404Ω, 初始 LNMO 的电荷转移阻抗为 1851Ω, 可能是材料电化学性能得以改善的原因之一。

关键词 镍锰酸锂, 包覆改性, 高电压, 高能量密度

Mechanical grinding and coating modification to prepare high performance LNMO

Chen Lei Qiu Yonghua Fan Junhao Tian Yize Ding Yaxi

(School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Engineering,
Zhengzhou 450007)

Abstract High-voltage lithium nickel manganate material LNMO was prepared by mechanical grinding and solid phase sintering, and coated with alumina AO, lithium titanate LTO, zirconia ZO to improve the material's rate and cycle performance. Scanning electron microscopy (SEM) and laser particle size analysis were used to detect the microscopic morphology and macroscopic particles of the material. The results shown that the particle morphology of LNMO/LTO sample modified by lithium titanate was significantly changed. The surface of the particle was smooth and appeared as a polyhedral shape with better crystallinity. The LNMO/AO, LNMO/ZO and LNMO/LTO had a significant increase in the discharge specific capacity at a large rate of 2C, and the corresponding discharge specific capacities were 72mAh/g, 95mAh/g and 72mAh/g, respectively, both higher than 51mAh/g of the initial sample LNMO. The charge transfer resistance of the LNMO/ZO was significantly reduced to 404Ω, and the charge transfer resistance of the initial LNMO was 1851Ω, which may be one of the reasons for the improved electrochemical performance of the material.

Key words lithium nickel manganese oxide, coating modification, high voltage, high energy density

通常提高锂离子电池能量密度的方法有两种。一个是开发高容量材料, 包括正极材料和负极材料, 另一个是提高锂离子电池电压, 通过采用高电位正极材料或低电压的负极材料。尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 是正在开发的具有诱人前景的锂离子电池正极材料, 具有低成本、低毒性和良好的安全性能、较高的工作电压 4.7V 等优点, 它的能量密度目前为 650Wh/kg^[1-2]。

镍锰酸锂材料的电压平台较高、循环稳定、快速充放电性能等都是由其内在结构所决定的。镍锰酸锂正极材料具有尖晶石型结构, 在热力学上是较为稳定的结构, 组成元素的化合价也都处于较为稳定的价态, 这使得它在 900℃ 下的高温环境下(空气、氧气、氮气、惰性气体等)仍然无法对它的结构进行有效破坏, 这样使得它在批量化生产过程中非常容易对材料的精细结构进行调整。量子力学方面的计

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目计划(16A530005)

作者简介: 陈垒(1984-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为能源化工及新材料。

算也充分说明了,在充电状态下,内在 Ni^{4+} 、 Mn^{4+} 的 3d 电子轨道与 O^{2-} 中的 2p 电子轨道能有效地进行杂化,从而实现了相互稳定的状态^[3-4]。

镍锰酸锂正极材料规模化应用仍然面临两方面的主要问题。一是在高电压下电解液的分解,导致电池性能衰减,对电池内部的非活性物质如导电剂、粘结剂、集流体等的稳定性带来了严峻挑战^[5]。另一方面,镍锰酸锂材料在充电状态下会形成高浓度进行的具有强氧化性的 Ni^{4+} ,也会加剧电极表面电解液的氧化分解,并在电极表面形成界面膜,阻碍锂离子的正常脱嵌,造成电池在循环过程中发生容量衰减^[6-8]。

本研究采用机械纳米研磨法制备镍锰酸锂材料,并采用氧化铝、氧化锆和钛酸锂对镍锰酸锂材料进行包覆改性处理,以改善镍锰酸锂材料表面的强氧化性,缓解电解液的氧化分解,提升材料的大倍率充放电和循环寿命。

1 实验部分

1.1 机械研磨法制备镍锰酸锂材料

将碳酸锂、硝酸镍和乙酸锰按 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}=2:1:3$ 的摩尔比在无水乙醇中均匀混合,在高速球磨机中纳米化研磨 48h,然后过滤分离清洗后,在鼓风烘箱中烘干,得到前驱体。将烘干后的材料放入管式炉中,在 500°C 下恒温煅烧 5h, 850°C 下恒温煅烧 12h,得到成品镍锰酸锂正极材料。然后分成 3 份放入球磨罐中,分别加入 10% 质量比的钛酸锂(LTO)、氧化铝(AO)、氧化锆(ZO)和无水乙醇做分散剂,使用高速球磨机球磨 6h,随后在鼓风烘箱中烘干。烘干后,将 4 个样品置于马弗炉中,在空气气氛下, 500°C 温度条件下恒温煅烧 5h, 850°C 温度条件下恒温煅烧 2h,得到正极材料,分别标记为 LNMO、LNMO/LTO、LNMO/AO 和 LNMO/ZO。

1.2 锂电池的组装

将镍锰酸锂正极材料、导电炭黑,以及聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比为 8:1:1 放入称量瓶之中,加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮作为溶剂进行稀释,进行磁力搅拌均匀浆 6h。其后使用薄膜制备器将浆料均匀涂在 $20\mu\text{m}$ 厚的铝箔之上,将带有涂布后的铝箔放入真空干燥箱中 120°C 下干燥 8h。取出干燥后的铝箔后进行裁片得到正极片,将电极片放入真空干燥箱中 120°C 干燥 8h,除去正极片中的极其微量水分。将烘干后的正极电极片通过过渡舱放入氩气

手套箱中,并且按负极壳-弹簧片-垫片-锂片-电解液-隔膜-电解液-正极片-正极壳的顺序依次进行组装电池,从手套箱中取出后进行封口,然后静置 24h 待测。

1.3 材料性能测试

使用粒度激光衍射分析仪(Malvern Mastersizer 3000 型,英国马尔文仪器有限公司)对镍锰酸锂材料的颗粒粒度进行分析;通过扫描电子显微镜(SEM,FEI/Quanta 250 型,美国赛默飞世尔科技公司)研究样品的微观形貌;采用 Cu 靶辐射的粉末 X 射线衍射(XRD,D8 Advance 型,Bruker 公司)测量来鉴定合成材料的结晶相,扫描范围 $10\sim 80^\circ$,步长 0.02° 。

1.4 充放电测试

采用高精度电池测试系统(CT-3008W 型,深圳市新威尔电子有限公司)对纽扣电池进行充放电测试,电压范围 $3.5\sim 4.9\text{V}$ 。恒流充电至 4.9V ,恒压充电,然后恒流放电至 3.5V ,依次循环测试试样在 0.2C 、 0.5C 、 1C 和 2C 倍率下的充放电性能,每个倍率下循环测试 5 次,之后在 0.2C 下循环 50 圈。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 LNMO、LNMO/LTO、LNMO/AO 和 LNMO/ZO 的 XRD 谱图。

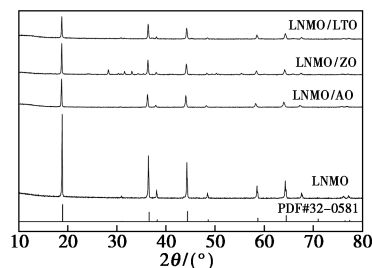


图1 LNMO、LNMO/LTO、LNMO/AO 和 LNMO/ZO 的 XRD 谱图

由图可见,四者的 XRD 主衍射峰均与尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的标准卡片 PDF# 32-0581 中衍射峰位相一致。LNMO/LTO、LNMO/AO 和 LNMO/ZO 的主衍射峰,比纯镍锰酸锂 LNMO 的峰高要低,表明包覆改性处理没有显著改变材料的晶体结构,而 LNMO/ZO 在 $2\theta=30^\circ$ 位置出现微弱的超晶格衍射峰,这与包覆材料 ZrO_2 的存在有关。

2.2 SEM 分析

图 2 为 LNMO、LNMO/AO、LNMO/ZO 和

LNMO/LTO 的 SEM 图。由图可见, LNMO 为絮状颗粒, 表面粗糙, 微小颗粒较多, 一次颗粒在 $1\mu\text{m}$ 左右, LNMO/AO 和 LNMO/ZO 的颗粒形貌没有显著变化, 与初始材料 LNMO 的颗粒形貌相近, 为絮状颗粒堆积, 表面粗糙, 结晶度较差。而 LNMO/LTO 颗粒表面光滑, 呈现为多面体形状, 结晶度较好, 一次颗粒粒径较为集中, 这可能与钛酸锂包覆处理后, 在后续的烧结过程中, 有利于镍锰酸锂材料的氧化和晶体的烧结成型。材料包覆的完整度, 增加了活性材料之间的接触程度, 可以提高电极整体的电导率, 增强电极的倍率性能, 同时还能在一定程度上缓解充放电过程中体积变化所带来的应力, 防止活性材料因体积膨胀或者收缩, 造成活性材料的损失, 一定程度上提高了电池的寿命。

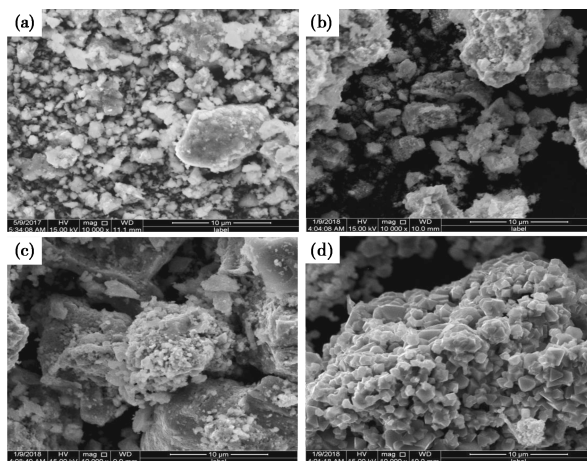


图 2 LNMO(a)、LNMO/AO(b)、LNMO/ZO(c)和 LNMO/LTO(d)的 SEM 图($\times 10000$)

2.3 粒度分析

为了更为直观地展示 LNMO、LNMO/AO、LNMO/ZO 和 LNMO/LTO 的宏观颗粒组成, 对样品进行了激光颗粒粒度测试, 结果见图 3 和表 1。

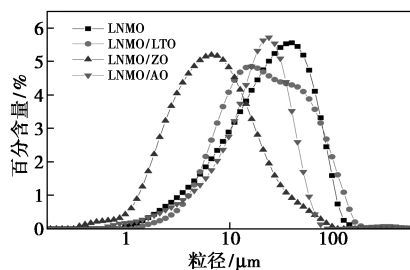


图 3 LNMO、LNMO/AO、LNMO/ZO 和 LNMO/LTO 的颗粒粒度分布图

由图 3 和表 1 可见, 初始 LNMO 材料以及 LNMO/LTO 和 LNMO/AO 的颗粒粒径主要分布在

表 1 LNMO、LNMO/AO、LNMO/ZO 和 LNMO/LTO 的颗粒粒度

样品	D 10/ μm	D 50/ μm	D 90/ μm	D [4,3]/ μm
LNMO	6.05	27.2	72.5	34.0
LNMO-LTO	7.13	23.7	80.9	35.2
LNMO-ZO	1.97	6.87	23.8	10.9
LNMO-AO	6.64	24.3	68.2	32.5

注: D 10 为颗粒累积分布为 10% 的粒径; D 50 为颗粒累积分布为 50% 的粒径; D 90 为颗粒累积分布为 90% 的粒径; D [4,3] 为颗粒的体积四次矩平均径。

$1\sim 100\mu\text{m}$ 之间, D 50 在 $25\mu\text{m}$ 左右。LNMO/ZO 的颗粒粒径显著减小, D 50 在 $6\mu\text{m}$ 左右, 为初始 LNMO 材料的 $1/4$ 左右, 这可能是由于 ZO 的加入。在与初始材料 LNMO 球磨混合过程中, ZO 起到了研磨剂的作用, 将材料的颗粒研磨粉碎。

2.4 电性能分析

LNMO 在不同充放电倍率下的初始充放电电压曲线见图 4。由图可见, 在不同倍率下的放电曲线均呈现两个显著的电压平台, 一个是 4.7V 的长放电平台, 对应的是 Ni^{4+} 转变为 Ni^{2+} ; 另一个是 4.0V 左右的短放电平台, 对应的是 Mn^{4+} 转变为 Mn^{2+} ; 这与无序的 $\text{Fd}3\text{m}$ 相在 4.0V 左右和 4.7V 具有两个放电平台相一致。LNMO/AO、LNMO/ZO 和 LNMO/LTO 的充放电曲线与初始材料 LNMO 相近, 同样存在显著的 4.0V 左右和 4.7V 的两个放电电压平台。镍锰酸锂材料 LNMO 在 0.2C 、 0.5C 和 1C 倍率下的放电比容量分别为 117mAh/g 、 105mAh/g 和 97mAh/g , 在大电流 2C 倍率下放电容量迅速降低至 51mAh/g , 仅为 1C 时的一半左右。这可能与镍锰酸锂材料 LNMO 的电子传导能力和锂离子传导性能较差有关。

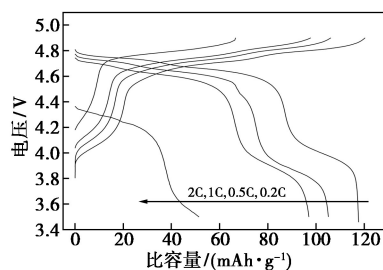


图 4 LNMO 在不同充放电倍率下的初始充放电电压曲线图

LNMO、LNMO/AO、LNMO/ZO 和 LNMO/LTO 在不同倍率下的放电比容量与循环次数曲线见图 5。由图可见, 经包覆改性处理的镍锰酸锂样

品的放电比容量均高于初始镍锰酸锂样品,特别是在大倍率 2C 充放电倍率下, LNMO/AO、LNMO/ZO 和 LNMO/LTO 这 3 种材料相应的放电比容量分别为 72mAh/g、95mAh/g 和 72mAh/g,均高于初始样品 LNMO 的 51mAh/g。这可能是由于其一经包覆改性处理可有效改变镍锰酸锂材料表面的酸碱碱性,有助于电子传导和锂离子扩散。其次,包覆改性处理后,减小了镍锰酸锂材料的颗粒粒度,缩短了锂离子扩散距离,改善了大倍率充放电性能。

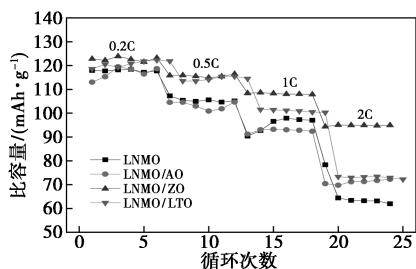


图 5 LNMO、LNMO/AO、LNMO/ZO 和 LNMO/LTO 在不同倍率下的放电比容量与循环次数曲线图

LNMO 和 LNMO/ZO 在 0.2C 倍率下 100 次循环的放电容量曲线见图 6。由图可见, LNMO/ZO 在 0.2C 倍率下初始放电容量为 122mAh/g,在循环 50 圈后放电容量几乎没有下降,仍有 122mAh/g。同样对于 LNMO 来说,在 0.2C 倍率下最开始的放电容量为 115mAh/g,在循环 50 圈后放电容量也是几乎没有下降,仍有 117mAh/g。从二者循环性能的对比中可以看出,对镍锰酸锂材料的氧化锆包覆改性并没有对其循环性能造成显著影响,反而使其放电容量得到明显提高,0.2C 倍率下放电比容量提高了 6%。

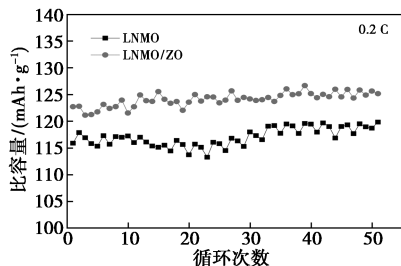


图 6 LNMO 和 LNMO/ZO 在 0.2C 倍率下 100 次循环的放电容量曲线图

为了更好地分析研究包覆改性处理对镍锰酸锂材料在充放电过程中电化学反应过程的影响,分别对 LNMO、LNMO/ZO 两种样品的扣式电池进行电化学交流阻抗 (EIS) 测试,结果见图 7。由图可知,两种扣式电池有着相似的交流阻抗曲线,在高频

区出现一个半圆代表着电荷转移阻抗,在低频区的一条直线代表韦伯阻抗,对应锂离子在电极材料中的扩散过程,用软件进行等效电路拟合可以得到阻抗的具体数值,详细参数列于表 2。由表 2 可见, LNMO 和 LNMO/ZO 两种样品的电解液阻抗 R_s 基本一样,但氧化锆包覆改性处理的 LNMO/ZO 材料的电荷转移阻抗为 404Ω,未包覆改性处理的 LNMO 材料的电荷转移阻抗为 1851Ω。交流阻抗数据结果表明, LNMO/ZO 表面可能形成了一层高导电物质,使得电荷转移阻抗显著减少,从而改善了镍锰酸锂材料的电子传导能力。

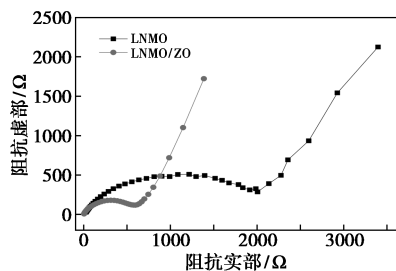


图 7 LNMO 和 LNMO/ZO 两种样品的扣式电池的交流阻抗曲线图

表 2 两种镍锰酸锂材料的交流阻抗的拟合参数

样品	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
LNMO	6.987	1851
LNMO/ZO	8.661	404.1

3 结论

通过机械纳米研磨法制备镍锰酸锂,并分别用 10% 钛酸锂、氧化锆和氧化铝对其进行球磨混合,经高温处理后得到包覆改性的镍锰酸锂材料 LNMO/AO、LNMO/ZO、LNMO/LTO。包覆改性处理对镍锰酸锂材料的晶体结构没有产生显著改变,仍为尖晶石镍锰酸锂结构。LNMO/ZO 颗粒粒度更小, D 50 在 6μm 左右,而初始材料 LNMO 的 D 50 在 25μm 左右。充放电测试结果显示,包覆改性处理对镍锰酸锂材料在不同倍率下的放电比容量更高,尤其是在 2C 倍率下, LNMO/ZO 的放电比容量达到 95mAh/g。包覆改性处理没有影响材料的循环性能,在 0.2C 下循环 50 圈后, LNMO 和 LNMO/ZO 的放电比容量均没有显著降低。交流阻抗测试表明, LNMO/ZO 样品的电荷转移阻抗更低,这可能是由于氧化锆包覆改性处理后在镍锰酸锂材料表面形成了一层高导电物质,使电荷转移阻抗显著减少,从而改善了镍锰酸锂材料的电子传导能力。

(下转第 162 页)