

表面包覆氧化镧的富锂锰基正极材料的制备及性能研究

忽小宇¹ 陈婧妍¹ 吕晓霞¹ 袁宁一^{1,2} 丁建宁^{1,2} 刘 振^{1,2} 王 莹^{1,2*}

(1.常州大学材料科学与工程学院,常州 213164;

2.江苏省光伏科学与工程协同创新中心,常州大学,常州 213164)

摘 要 通过溶液法在富锂锰基 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (简称 LLO) 正极材料前驱体表面包覆了一层稀土氧化物——氧化镧,制备了表面包覆氧化镧的 LLO 正极材料。采用 X 射线衍射仪、能量色散谱仪、扫描电子显微镜以及电池测试仪对材料进行表征和电化学性能测试,考察表面包覆氧化镧对 LLO 正极材料性能的影响。研究表明,用摩尔分数 1% 的氧化镧包覆 LLO 正极材料,极大地改善了材料的电化学性能。电化学性能的改善归因于包覆氧化镧后有效地稳定了材料的表面结构,避免了材料在循环过程中的分解。

关键词 富锂锰基正极材料,稀土氧化物,表面包覆

Preparation and modification of LLO anode by surface coating with La_2O_3

Hu Xiaoyu¹ Chen Jingyan¹ Lv Xiaoxia¹ Yuan Ningyi^{1,2} Ding Jianning^{1,2}

Liu Zhen^{1,2} Wang Ying^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;

2.Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering,

Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract La_2O_3 -coated LLO anode materials were synthesized through an aqueous solution method,during the precursor synthesized step.The pristine and the surface coated materials were characterized and electrochemical tested by X-ray diffraction (XRD),energy dispersive spectrometer(EDS),scanning electron microscopy (SEM),and the effect of surface La_2O_3 coating was discussed.The results demonstrated that,the electrochemical performance of the positive electrode material with 1% mol La_2O_3 coating was greatly improved.This performance improvement could be attributed to the uniform coating with La_2O_3 , which could stabilize the surface structure of the materials, avoiding the decomposition of active materials during cycles.

Key words Li-rich layered oxide anode,rare earth oxide,surface coating

随着锂离子电池从 3C 消费电子领域向电动交通工具及大规模储能器件^[1-2]的快速发展,进一步促进了锂离子电池向高能量密度和长循环寿命方向的发展。富锂层状氧化物^[3-4]因具有较高的容量、电压平台以及较低的成本和环境友好等优点越来越受到人们的关注。但是当富锂锰基 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (简称 LLO) 正极材料充电至高压状态时,由于锂离子的脱出和氧气的释放^[5-6],同时过渡金属迁移造成材料结构由层状向尖晶石结构转变^[7],因此严重阻碍了离子扩散,导致电

压和容量在循环过程中衰减^[8-9]。为解决上述问题,研究者做了大量工作,证明了表面包覆^[10-11]和离子掺杂^[12-13]是有效的补救措施,因为相变通常从材料的表面开始。实验证明改善正极材料与电解液的接触界面可以有效地提高 LLO 正极材料的循环稳定性。表面活性炭^[14]包覆材料、金属氧化物(Al_2O_3 , MgO)^[15-16]包覆材料、尖晶石型材料($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, Li_2MnO_3)对延长正极材料循环寿命和降低电压衰减具有重要作用。在各种包覆和掺杂材料中,稀土金属由于具有突出的结构稳定性

作者简介:忽小宇(1992-),男,硕士研究生,研究方向为锂离子电池正极材料。

联系人:王莹(1982-),女,副研究员,从事多尺度功能薄膜材料研究工作。

和化学惰性,成为前景广阔的对富锂层状氧化物进行表面改性的材料,但有关这方面的报道很少。

本研究通过溶液法在 LLO 前驱体表面包覆了一层稀土氧化物——氧化镧 (La_2O_3),考察了 La_2O_3 包覆对 LLO 正极材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

一水合硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、六水合硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸锂(Li_2CO_3)、氨水、硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(AL104 型),梅特勒-托利多仪器(上海有限公司);蠕动泵(BT100-2J 型),保定兰格恒流泵有限公司;新威电池测试仪,深圳市新威尔电子有限公司;扫描电子显微镜(SEM, TM3030Plus 型),日本株式会社日立高新技术那珂事业所;X 射线衍射仪(XRD, Dmax-2500 型),日本 Rigaku 公司。

单面双工位手套箱(PX-LB-A2 型),深圳市鹏翔运达机械科技有限公司;磁力搅拌器(DF-Ⅱ型),金坛市杰瑞尔电器有限公司;箱式电阻炉(SX-12-12 型),上海一恒科技有限公司;真空干燥箱(DHG-9030 型),上海一恒科技有限公司。

1.2 La_2O_3 包覆 LLO 正极材料的制备

将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 按照摩尔比分别配制成浓度为 1mol/L 的溶液,同时在持续搅拌的反应容器内加入 500mL 去离子水作为底液。用蠕动泵将金属盐溶液和 Na_2CO_3 溶液分别缓慢泵入到反应容器,加入适量氨水将反应容器内溶液 pH 调至 7.8~8,共沉淀反应的温度控制在 60℃。将共沉淀反应产物($\text{Mn}_{4/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}$) CO_3 用去离子水反复洗涤、抽滤数次,以去除剩余的 SO_4^{2-} ,然后放入真空干燥箱内于 120℃ 干燥 12h,得到 LLO 正极材料前驱体。

按摩尔比称取 LLO 正极材料前驱体和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,将前驱体超声分散后置于高速搅拌的反应容器。以氨水作为沉淀剂,用蠕动泵将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和氨水缓慢泵入反应容器,待共沉淀反应结束后,将反应物反复沉降、洗涤、抽滤,置于真空干燥箱内干燥 12h,随后将前驱体和锂盐按照化学计量比混合均匀,置于马弗炉中高温煅烧,首先于 500℃ 煅烧 5h,接着升温至 900℃ 煅烧 12h,最后随炉冷却至

室温,得到 La_2O_3 包覆 LLO 正极材料。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为包覆前后 LLO 正极材料样品的 XRD 谱图。由图可以看出:包覆 La_2O_3 前后样品的主要衍射峰对应完好且无杂峰,表明合成的材料均具有典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,属于六方晶系、R-3m 空间群;包覆前后(006)/(012)、(018)/(110)晶面出现了比较明显的分峰,说明包覆 La_2O_3 后,LLO 正极材料依旧保持高度有序的层状结构, La_2O_3 包覆不会影响 LLO 正极材料的结构。

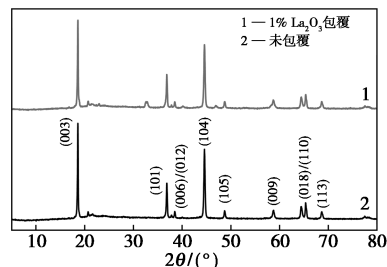


图 1 包覆前后 LLO 正极材料样品的 XRD 谱图

2.2 EDS 分析

图 2、图 3 分别为 La_2O_3 包覆 LLO 正极材料样品的 EDS 映射图及 EDS 能谱图。从图 3 可以清楚地观察到 Ni、Co、Mn、La 各元素的特征峰,说明所有元素都均匀分布,表明 LLO 正极材料中含有 La 元素,由于 Li 的原子量较小,所以图中未出现 Li 元素的特征峰。利用 EDS 对样品中的元素分布进行测试,测试结果表明 Mn、Ni、Co、La 元素的原子分数分别为 21.81%、5.52%、5.70%、0.71%。

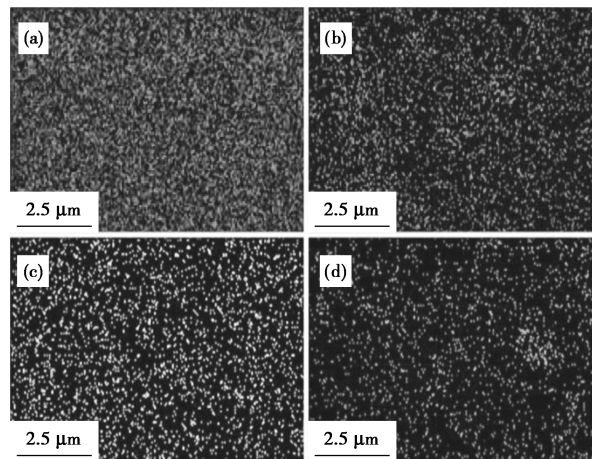
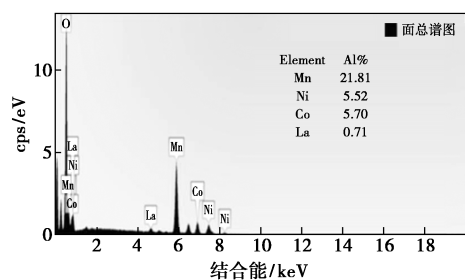


图 2 La_2O_3 包覆 LLO 正极材料样品的 EDS 映射图

[(a) Mn; (b) Co; (c) Ni; (d) La]

图 3 La_2O_3 包覆 LLO 正极材料样品的 EDS 能谱图

2.3 SEM 分析

图 4 为包覆前后 LLO 正极材料样品的 SEM 图。从图可以看出,合成的 LLO 正极材料颗粒比较均匀,无明显的聚集,直径在 $5\sim 10\mu\text{m}$,所有的颗粒呈现出相似的岩石颗粒形态[见图 4(a)、图 4(b)],这种均匀颗粒的形成可能归因于使用了络合剂(氨水)。从图 4(c)和图 4(d)可以看出,包覆 La_2O_3 后,LLO 正极材料样品表面均匀附着一层直径 $500\sim 1000\text{nm}$ 的致密的 La_2O_3 包覆层, La_2O_3 颗粒显示出更光滑的表面和清晰的边界,表明包覆 La_2O_3 可以有效提高正极材料的结晶度,这种良好的形貌可以确保正极材料具有良好的电化学性能。

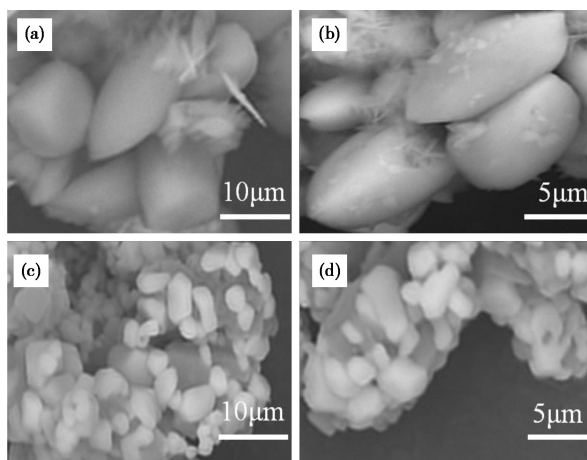


图 4 包覆前后 LLO 正极材料样品的 SEM 图

[(a)未包覆样品($\times 5000$);(b)未包覆样品($\times 10000$);
(c)包覆后样品($\times 5000$);(d)包覆后样品($\times 10000$)]

2.4 电化学性能分析

在放电倍率 0.5C 条件下,包覆前后 LLO 正极材料样品的充放电曲线图见图 5。从图可以看出,未包覆 La_2O_3 时样品首次放电比容量为 293.5mAh/g ,包覆后样品首次放电比容量为 270.01mAh/g ,包覆 La_2O_3 后虽然样品放电比容量略有下降,但充放电效率却从 81.087% 提升至 84.66% 。这充分说明 La_2O_3 包覆可以有效抑制正极材料在首次充放电过程中的容量损失。

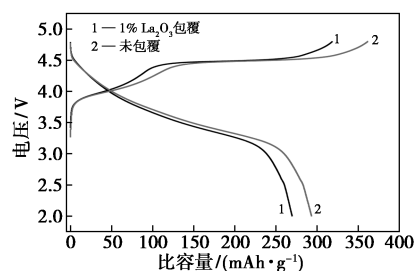


图 5 包覆前后 LLO 正极材料样品的充放电曲线图

2.5 循环稳定性分析

在放电倍率 0.5C 条件下,包覆前后 LLO 正极材料样品循环 200 次的比容量曲线图见图 6。从图可以看出:包覆前后 LLO 正极材料样品比容量分别为 207.6mAh/g 、 215.4mAh/g ;经过 200 次循环后 2 种样品比容量分别保持在 111.56mAh/g 、 154.6mAh/g ,容量保持率分别为 53.7% 和 71.7% ,充分说明经过 La_2O_3 包覆后,有效抑制了正极材料在循环过程中的容量衰减。

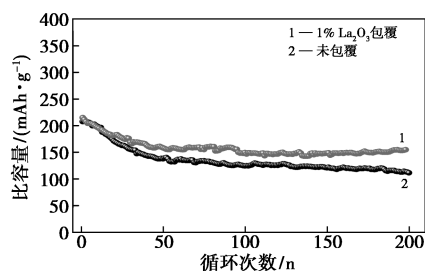


图 6 包覆前后 LLO 正极材料样品循环 200 次的比容量曲线图

通过对比包覆前后 LLO 正极材料样品循环 200 次后的锂片和隔膜,发现未包覆样品经过循环后电极发生严重黑化,说明在循环过程中,电极与电解液发生反应,电极发生了分解,正极材料表面结构遭到破坏,从而导致其性能恶化。而包覆样品经过循环后隔膜和负极界面依旧保持干净,说明包覆 La_2O_3 后可以有效地抑制电极在循环过程中的分解,从而改善正极材料的电化学性能。

图 7 和图 8 分别为包覆前后 LLO 正极材料样品在不同倍率下的放电曲线图和循环曲线图。结合图 7 和图 8 可以看出:在放电倍率 0.05C 、 0.1C 条件下,包覆样品的比容量分别为 270.1mAh/g 、 258.2mAh/g ,略低于未包覆样品的比容量 293.5mAh/g 、 271mAh/g ;随着电流密度的增大,在放电倍率 0.3C 、 0.5C 、 1C 、 2C 条件下,包覆样品的比容量分别为 231mAh/g 、 215mAh/g 、 175mAh/g 、 136mAh/g ,明显高于未包覆样品的比容量 218.3

mAh/g、203.5mAh/g、155.4mAh/g、114mAh/g。比容量提高可能归因于表面包覆 La_2O_3 后提高了 LLO 正极材料的表面导电性,从而提高了其倍率性能。

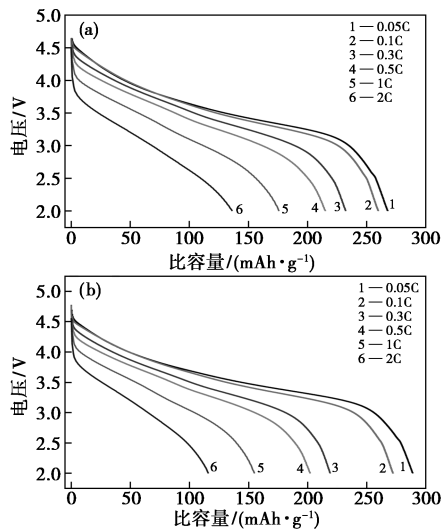


图7 包覆前后 LLO 正极材料样品在不同倍率下的放电曲线图
[(a)1% La_2O_3 包覆;(b)未包覆]

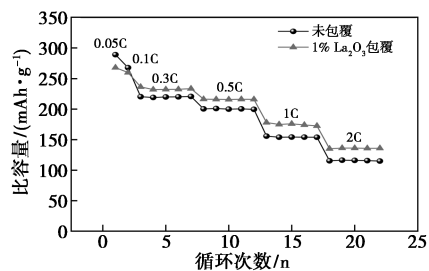


图8 包覆前后 LLO 正极材料样品在不同倍率下的循环曲线图

2.6 交流阻抗测试

在频率 1mHz~100kHz、放电倍率 0.5C 条件下,包覆前后 LLO 正极材料样品第 1 次循环和循环 100 次的交流阻抗谱图见图 9。从图可以看出,包覆前后样品的交流阻抗谱图包含高频区的一个半圆和低频区的 1 条斜线部分。高频区的半圆与电极界面处的电荷转移电阻有关,而低频区斜线与电极中 Li^+ 离子的扩散过程相对应。在经过第 1 次和 100 次循环后,未包覆样品半圆曲线较长,表明未包覆样品经过循环后正极材料表面受到破坏,导致电荷传递过程阻力变大,材料电化学性能恶化。与未包覆样品相比,包覆样品的半圆曲线明显缩小,说明电荷传递阻抗比未包覆样品明显减小。这些现象说明表面包覆 La_2O_3 后,可以有效避免电极与电解液的反应,进一步稳定正极材料的表面结构,有效抑制其表

面固体电解质相界面膜的生长,减小界面阻抗,使 Li^+ 离子扩散速度加快,从而提高正极材料的电化学性能。

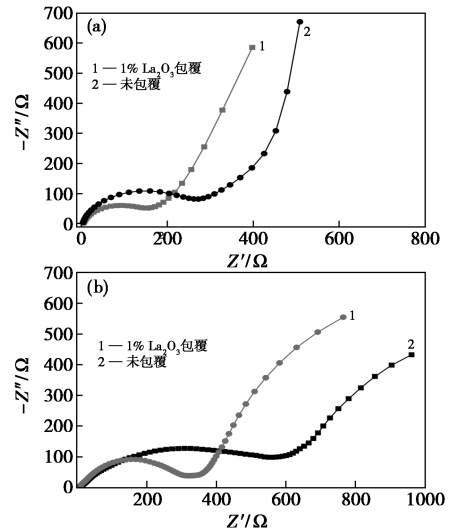


图9 包覆前后 LLO 正极材料样品第 1 次循环和循环 100 次的交流阻抗谱图
[(a)第 1 次循环;(b)循环 100 次]

注: Z' 为组成电极交流阻抗的实部; Z'' 为组成电极交流阻抗的虚部。

3 结论

(1)通过溶液法在 LLO 正极材料前驱体表面包覆了一层稀土氧化物—— La_2O_3 ,包覆之后正极材料的颗粒度保持完好,材料结构未遭到破坏。

(2)与未包覆样品相比,包覆 La_2O_3 的样品首次充放电效率从 81.087%提高至 84.66%。在放电倍率 0.5C、循环 200 次后,包覆前和包覆后样品比容量分别保持在 111.56mAh/g、154.6mAh/g,容量保持率从 53.7%提高至 71.7%。

(3)在放电倍率 0.3C、0.5C、1C、2C 条件下,包覆样品的比容量分别为 231mAh/g、215mAh/g、175mAh/g、136mAh/g,明显高于未包覆样品的比容量 (218.3mAh/g、203.5mAh/g、155.4mAh/g、114mAh/g)。表面包覆 La_2O_3 的正极材料可以有效抑制循环过程中电极发生分解,稳定材料的表面结构,减小电荷传递阻抗,提高锂离子的迁移速度,有效地提高了 LLO 正极材料的电化学性能。

参考文献

- [1] Choi J W, Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. Nature Reviews Mate-

- rials, 2016, 1(4):16013.
- [2] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(15):10403.
- [3] Xie Y, Saubanère M, Doublet M L. Requirements for reversible extra-capacity in Li-rich layered oxides for Li-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(1):266-274.
- [4] Shi J L, Xiao D D, Ge M, et al. High-capacity cathode material with high voltage for Li-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2018, 30(9):1705575.
- [5] Guo Y Y, Zhang X D, Shi J L, et al. Suppressing surface lattice oxygen release of Li-rich cathode materials via heterostructured spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ coating[J]. Advanced Materials, 2018, 30(29):1801751.
- [6] Luo K, Roberts M R, Hao R, et al. Charge-compensation in 3d-transition-metal-oxide intercalation cathodes through the generation of localized electron holes on oxygen[J]. Nature Chemistry, 2016, 8(7):684-691.
- [7] Gu M, Belharouak I, Zheng J, et al. Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries[J]. ACS Nano, 2013, 7(1):760-767.
- [8] Zhao J, Wang Z, Guo H, et al. Synthesis and electrochemical characterization of Zn-doped Li-rich layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material[J]. Ceramics International, 2015, 41(9):11396-11401.
- [9] Yan P, Nie A, Zheng J, et al. Evolution of lattice structure and chemical composition of the surface reconstruction layer in $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2015, 15(1):514-522.
- [10] Zheng J, Gu M, Xiao J, et al. Functioning mechanism of AlF_3 coating on the Li- and Mn-rich cathode materials[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(22):6320-6327.
- [11] Prakasha K R, Sathish M, Bera P, et al. Mitigating the surface degradation and voltage decay of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material through surface modification using Li_2ZrO_3 [J]. 2017, 2(5):2308-2316.
- [12] Park K J, Jung H G, Kuo L Y, et al. Improved cycling stability of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$ through microstructure modification by boron doping for Li-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(25):1801202.
- [13] Pang W K, Lin H F, Peterson V K, et al. Effects of fluorine and chromium doping on the performance of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) positive electrodes[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(24):10299-10311.
- [14] Liu J, Wang Q, Rejea-Jayan B, et al. Carbon-coated high capacity layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathodes[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(6):750-753.
- [15] He W, Qian J, Cao Y, et al. Improved electrochemical performances of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries[J]. RSC Advances, 2012, 2(8):3423-3429.
- [16] Laskar M R, Jackson D H K, Xu S, et al. Atomic layer deposited MgO : a lower overpotential coating for $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ cathode[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(12):11231-11239.
- [17] Chen Y, Kai X, Zheng C, et al. Enhanced Li storage performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -coated $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 6(19):16888.
- [18] Kim S, Cho W, Zhang X, et al. A stable lithium-rich surface structure for lithium-rich layered cathode materials[J]. Nature Communications, 2016, 7:13598.

收稿日期:2018-10-09

修稿日期:2019-11-15

(上接第 137 页)

- [23] Ju S, Shiga T, Feng L, et al. Designing nanostructures for interfacial phonon transport via Bayesian optimization[J]. Physical Review X, 2017, 7(2):021024.
- [24] Faber F A, Lindmaa A, von Lilienfeld O A, et al. Machine learning energies of 2 million elpasolite (ABC_2D_6) crystals[J]. Phys Rev Lett, 2016, 117(13):135502.
- [25] Gómez-Bombarelli R, Aguilera-Lparraguirre J, Hirzel T D, et al. Design of efficient molecular organic light-emitting diodes by a high-throughput virtual screening and experimental approach[J]. Nature Materials, 2016, 15(10):1120.
- [26] Meredig B, Agrawal A, Kirklin S, et al. Combinatorial screening for new materials in unconstrained composition space with machine learning[J]. Phys Rev B, 2014, 89(9):82-84.
- [27] Pedregosa F, Gramfort A, Michel V, et al. Scikit-learn: machine learning in python[J]. Journal of Machine Learning Research, 2013, 12(10):2825-2830.
- [28] Džbor M, Domingue J, Motta E. Magpie-towards a semantic web browser[J]. Lecture Notes in Computer Science, 2003, 2870:690-705.
- [29] Ward L, Agrawal A, Choudhary A, et al. A general-purpose machine learning framework for predicting properties of inorganic materials[J]. npj Computational Materials, 2016, 2:16028.
- [30] Zhou Q, Tang P, Liu S, et al. Learning atoms for materials discovery[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(28):E6411-E6417.
- [31] Ma J, Li W, Luo X. Examining the Callaway model for lattice thermal conductivity[J]. Physical Review B, 2014, 90(3):035203.

收稿日期:2018-11-14