

石墨烯/富锂三元正极复合材料的制备及电化学性能研究

张俊亭¹ 王 楨² 温广武^{1,2} 王发刚^{1*}

(1. 山东理工大学材料科学与工程学院, 淄博 255000;
2. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 通过水热法制备了石墨烯包覆量不同的石墨烯/富锂三元正极复合材料。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和电化学交流阻抗等对包覆后富锂三元正极复合材料的物相结构、形貌及电化学性能进行了研究。结果表明: 石墨烯包覆量为 2% (质量分数) 时, 包覆效果较好, 石墨烯/富锂三元正极复合材料首次库仑效率为 89.6%, 比富锂三元正极材料提高了 17.16%, 放电比容量为 226.41mAh/g, 比原材料提高了 21.38mAh/g; 以 0.5C 循环 100 次后石墨烯/富锂三元正极复合材料放电比容量可保持在 154mAh/g, 容量保持率为 88%, 比富锂三元正极材料提高了 5.3%; 石墨烯/富锂三元正极复合材料阻抗为 75Ω, 比富锂三元正极材料阻抗低 50Ω。

关键词 石墨烯, 富锂三元正极材料, 水热法, 锂离子电池

Preparation of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ anode material and its electrochemical performance

Zhang Juntao¹ Wang Zhen² Wen Guangwu^{1,2} Wang Fagang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000;
2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Lithium-rich anode material $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ was prepared by hydrothermal method and coated with graphene. The phase structure, morphology and electrochemical properties of the coated materials were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results shown that when the coating amount was 2wt%, the Li-rich material had a good coating effect. Its first Coulomb efficiency was 89.6%, which was 17.16% higher than the original material. The discharge specific capacity was 226.41mAh/g, which was 21.38mAh/g higher than the original material. The discharge specific capacity after 100 cycles of 0.5C can be maintained at 154mAh/g, its capacity retention rate was 88%, which was 5.3% higher than the original material. The impedance was 75Ω, which was much smaller than the 125Ω of the raw material.

Key words graphene, lithium-rich anode material, hydrothermal method, lithium-ion battery

锂离子电池具有高比能量、无记忆效应等优点, 广泛应用于动力电池和消费电池领域^[1-6]。近年来, 随着市场对高能量密度电池要求的提高, 研发高电压、高比容量电池材料成为热点^[7-10]。目前市场上商业化的石墨负极材料放电比容量超过 300mAh/g, 硅碳负极材料放电比容量可达到 500mAh/g, 然而正极材料依旧以放电比容量低于 200mAh/g 的磷酸铁锂和普通三元材料为主, 因此限制了锂离子电

池的发展^[11-16]。富锂三元正极材料自 2001 年问世以来, 以超高的放电比容量(>250mAh/g)受到广泛关注^[17-20]。首次充电电压大于 4.5V 的 L 型曲线是富锂材料的显著特征, 在此阶段, 化学惰性的 Li_2MnO_3 被激活, 提供高的放电比容量, 但是此过程伴随晶格氧的释放, 锂离子无法回嵌, 造成不可逆损失, 同时材料结构也被破坏, 电解液侵蚀加剧, 造成材料的循环性能下降和容量衰减^[21-25]。利用石墨

基金项目: 泰山学者基金(ts201511080)

作者简介: 张俊亭(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池正极材料研究工作。

联系人: 王发刚(1963-), 男, 教授, 从事无机功能材料、新能源材料研究工作。

烯高导电率、大比表面积、特殊的二维网状传输结构等特性包覆富锂材料,缓解材料的极化,是提高富锂材料导电率的有效方法。本研究采用水热法制备了石墨烯/富锂三元正极复合材料,通过X射线衍射仪、扫描电子显微镜、充放电测试仪等对其形貌和电化学性能进行研究,对比了石墨烯包覆前后材料的性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

硫酸钴、硫酸镍、硫酸锰、碳酸钠、氧化石墨烯粉末、导电剂 Super-P、聚偏氟乙烯(PVDF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、去离子水。

多晶X射线衍射仪(XRD, AXS D8 Advance型),德国 Bruker 公司;扫描电子显微镜(SEM, Tecnai G2 F20 S-TWIN型),美国 FEI 公司;全自动共沉淀反应釜,常州九朝新能源科技有限公司;充放电测试仪(LAND CT2001型),武汉蓝电电子有限公司;电化学工作站(CHI760e型),上海辰华仪器有限公司。

1.2 富锂三元正极材料的制备

按化学计量比称取硫酸钴、硫酸镍、硫酸锰,溶解在去离子水中,配成浓度 2mol/L 的溶液,另配制碳酸钠(4mol/L)和氨水(1.2mol/L)的混合溶液,将2种溶液同时置于全自动共沉淀反应釜,在氮气气氛中,控制搅拌速率为 500r/min,反应釜水温为 50℃,保持 pH=9.0±0.05,以 1mL/min 流量持续进料 5h,进料结束后继续搅拌 1h,陈化 12h,抽滤并清洗 3~4 次,将过滤出的沉淀物于 120℃鼓风干燥 6h,得到前驱体。称量前驱体的质量,与相应质量的碳酸锂(过量 5%)混合,混合均匀后放入坩埚于 500℃预烧 5h,随炉冷却后重新研磨,再放入坩埚于 900℃煅烧 12h,随炉冷却后充分研磨,得到富锂三元正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$,样品记作 A。

1.3 石墨烯/富锂三元正极复合材料的制备

取 0.5g 氧化石墨烯粉末,溶于 500mL 去离子水中,搅拌 12h 后超声 3h,得到分散均匀的质量浓度为 1mg/mL 的氧化石墨烯溶液。将 1g 富锂三元正极材料加入到 5mL 氧化石墨烯溶液中,加去离子水至溶液体积达 80mL,搅拌 5h 再超声 1h,放入高温反应釜于 180℃反应 12h。取出反应物过滤清洗,真空干燥,研磨后得到石墨烯包覆量为 0.5%(wt,质量分数,下同)的石墨烯/富锂三元正极复合材料,样品记作 WA1。采用相同方法,制得石墨烯包覆量

为 2%、5% 和 8% 的石墨烯/富锂三元正极复合材料,样品分别记作 WA2、WA3、WA4。

1.4 样品表征

采用多晶X射线衍射仪对样品的物相结构进行表征,扫描范围 10~80°,扫描速率 2(°)/min,步长 0.02°。采用扫描电子显微镜对样品的形貌进行表征。

1.5 电池组装与性能测试

将制备的材料、导电剂 Super-P、粘结剂 PVDF 按质量比 80:10:10 混合,NMP 作为分散剂,将所有原料置于称量瓶中搅拌 24h,得到膏状材料。将膏状材料用涂覆机均匀涂于铝薄表面,涂覆厚度为 75μm,于 100℃烘干后,用切片机切片,随后于 120℃真空干燥 20h,得到正极片。用金属锂片作为负极,隔膜为聚丙烯薄膜,电解液为六氟磷酸锂(LiPF_6),在手套箱内组装成 CR2025 型扣式电池。采用充放电测试仪进行循环和倍率测试,电压范围 2.2~4.8V。采用电化学工作站进行交流阻抗测试,振幅 5mV,频率 0.01~1×10⁵ Hz。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1为样品A、样品WA1—WA4的XRD谱图。由图可以看出:衍射角 $2\theta=20\sim25^\circ$ 处的衍射峰对应过渡金属层中 Li^+ 与 Mn^{4+} (LiMnO_6) 的超晶格的有序排列,表明材料中含有 Li_2MnO_3 组分,其他衍射峰与 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的衍射峰吻合,说明所有样品都属于六方晶系结构^[26-29]。图中没有明显的杂相出现,说明石墨烯包覆前后材料的层状结构没有发生变化。此外,可以观察到(006)/(012)和(108)/(110)晶面两对峰出现明显的分裂,证明材料内部形成了良好的层状结构。在样品WA1—WA4的XRD谱图中没有发现石墨烯的衍射峰,可以认为包覆的石墨烯是无定型的非晶态,或是由于石墨烯含量太少而无法在谱图中表现出来。

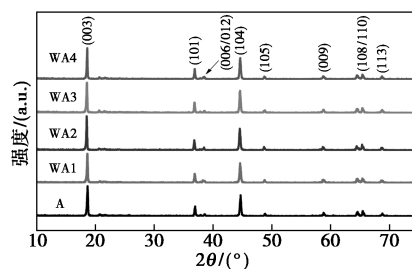


图1 样品A及样品WA1—WA4的XRD谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为放大倍率不同的样品 A 及样品 WA1—WA4 的 SEM 图。由图可以看出,样品 A 是由粒径 200nm 左右的一次颗粒团聚形成的粒径 $2\mu\text{m}$ 的二次颗粒,用石墨烯包覆后,样品 WA1—WA4 的团聚程度降低,一次颗粒增加,而且还原的氧化石墨烯逐渐增加,包覆在样品表面。由此可知经过水热反应,石墨烯成功包覆了富锂三元正极材料。样品 WA1 中石墨烯包覆量极少,样品 WA2 中石墨烯包覆量适中,样品 WA3 和 WA4 中石墨烯包覆量过多,部

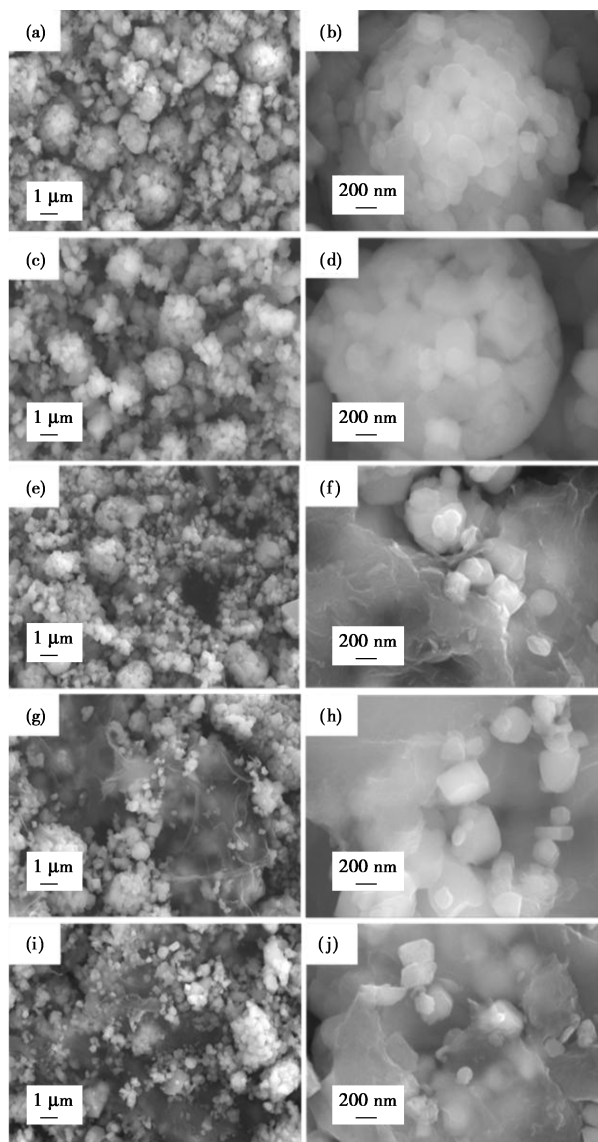


图 2 放大倍率不同的样品 A 及样品 WA1—WA4 的 SEM 图

[(a)样品 A($\times 50000$);(b)样品 A($\times 300000$);
(c)样品 WA1($\times 50000$);(d)样品 WA1($\times 300000$);
(e)样品 WA2($\times 50000$);(f)样品 WA2($\times 300000$);
(g)样品 WA3($\times 50000$);(h)样品 WA3($\times 300000$);
(i)样品 WA4($\times 50000$);(j)样品 WA4($\times 300000$)]

分区域石墨烯集中,将富锂三元正极材料完全包覆,且破坏原来的二次颗粒结构,不利于发挥材料的电化学性能。

2.3 电化学性能研究

用上述 5 种正极材料组装扣式电池,采用充放电测试仪对电池进行电化学性能测试。正极材料样品首次充放电比容量及库伦效率见表 1。

表 1 正极材料样品首次充放电比容量及库伦效率

项目	样品 A	样品 WA1	样品 WA2	样品 WA3	样品 WA4
充电比容量/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	314.73	304.0	278.2	249.0	254.4
放电比容量/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	226.42	236.4	247.8	181.0	197.5
首次库伦效率/%	71.94	77.6	89.1	72.7	77.6

图 3 为 5 种正极材料在 0.05C 下的首次充放电曲线图($1\text{C}=200\text{mAh/g}$)。由图看出,样品 A 首次充电比容量为 314.72mAh/g ,放电比容量为 226.41mAh/g ,首次库伦效率为 71.94%;充放电电压为 4.5V 时图中出现一个不可逆充电平台,这是因为较多的 Li_2O 从晶体结构中不可逆脱出后,发生了相转变。从表 1 可以看出,包覆石墨烯之后,样品 WA1—WA4 的首次库伦效率均高于样品 A,其中 WA2 的首次库伦效率达到 89.1%,比样品 A 的首次库伦效率提高了 17.16%,放电比容量也提高了 21.38mAh/g 。而样品 WA3 和 WA4 的充放电比容量都比样品 A 的小,这可能是因为水热法还原石墨烯时效率较低,包覆在材料上的多是导电性差的氧化石墨烯或缺陷石墨烯。

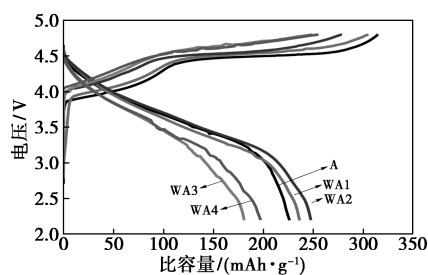


图 3 正极材料样品首次充放电曲线图

图 4 为不同倍率下正极材料样品平均放电比容量曲线图。由图可以看出,在 0.05C 下,样品 A、WA1—WA4 的平均放电比容量分别为 228.04mAh/g 、 237.57mAh/g 、 240.47mAh/g 、 195.90mAh/g 、 214.20mAh/g ,包覆石墨烯后富锂三元正极材料在低倍率下的性能有明显改善,其中 WA2 效果最明显,平均放电比容量比样品 A 增加了 12.43mAh/g 。在

0.1~0.5C 条件下,WA2 的平均放电比容量高于样品 A。而在经过 1C 高电流密度测试之后,再用 0.1C 小电流测试时,发现 WA2 依然保持很高的放电比容量,平均放电比容量为 222.45mAh/g;在相同条件下,样品 WA1、WA4 的平均放电比容量优于样品 A,说明包覆石墨烯之后富锂三元正极材料可逆性良好。包覆石墨烯的正极材料在循环时放电比容量能够保持不变或者提高,而未包覆的材料放电比容量有下降趋势,可以看出包覆石墨烯对低倍率下材料容量保持率有一定作用。

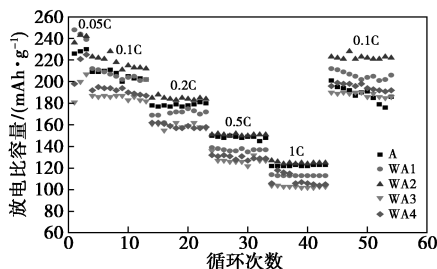


图 4 不同倍率下正极材料样品平均放电比容量曲线图

表 2 为 0.5C 下正极材料样品的放电比容量及容量保持率。图 5 为 0.5C 循环 100 次后正极材料样品的放电比容量曲线图。

表 2 0.5C 下正极材料样品的放电比容量及容量保持率

项目	样品 A	样品 WA1	样品 WA2	样品 WA3	样品 WA4
循环 1 次放电比容量/(mAh·g ⁻¹)	168	173	175	143	166
循环 100 次放电比容量/(mAh·g ⁻¹)	139	146	154	127	143
容量保持率/%	82.7	84.39	88	88.8	86.1

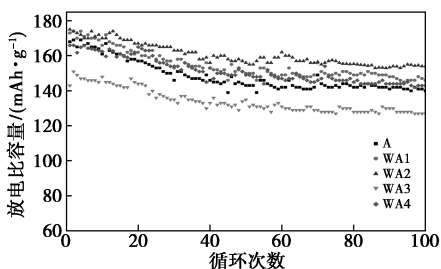


图 5 0.5C 循环 100 次正极材料样品的放电比容量曲线图

结合表 2 和图 5 可知,在 0.5C 下循环 100 次后,样品 WA1,WA2,WA4 的放电比容量均高于样品 A,循环 100 次后样品 WA1-WA4 的容量保持率均高于样品 A,其中 WA2 容量保持率达到 88%,比样品 A 高 5.3%,循环性能优异,且放电比容量比样品 A 高 15mAh/g。

2.4 交流阻抗测试

在放电电压 3.8V、0.5C 下进行充放电循环,经过 20 次、100 次循环后 5 种正极材料样品的交流阻抗谱图见图 6。从图 6(a)可以看出,所有样品的曲线均是由高频区的半圆弧和低频区的直线组成。高频区的半圆弧大小决定了电解/正极材料电极界面的电荷传输反应引起的阻抗 R_{ct} 的大小,而低频区的直线代表了韦伯阻抗。循环 20 次后,样品 A、WA1-WA4 的阻抗值分别为 125Ω、100Ω、75Ω、100Ω、84Ω。从图 6(b)可以看出,循环 100 次后,样品 A、WA1-WA4 的阻抗值分别为 120Ω、94Ω、70Ω、105Ω、100Ω。通过对比可知,包覆石墨烯的 WA1-WA4 阻抗基本小于样品 A 的阻抗,与循环 20 次的阻抗相比,循环 100 次后 WA3 和 WA4 的阻抗增大,与其电化学性能较差相符合。由此可知,用石墨烯包覆的样品其电荷转移总阻抗均小于未包覆的样品,表明包覆石墨烯可以降低富锂三元正极材料中电荷转移阻力,改善材料的电化学性能。

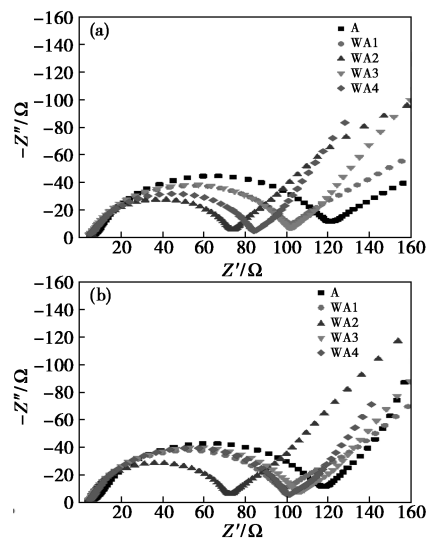


图 6 正极材料样品在放电电压 3.8V、0.5C 下循环 20 次(a)、循环 100 次(b)的交流阻抗谱图

(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。)

综合材料结构、形貌与电化学性能分析结果可知,石墨烯包覆提高了富锂三元正极材料的电导率,降低了材料电极极化程度,使得材料团聚度有所下降,因而石墨烯/富锂三元正极复合材料的比容量和电压平台都有所提高,且循环保持率较好。石墨烯包覆富锂三元正极材料的机理如下:在水热还原氧化石墨烯时,富锂三元正极材料掺入其中,阻碍了石墨烯的团聚,最终形成一个以石墨烯为导电网络的复合材料。由于富锂三元正极材料属于过渡金属氧

化物和锂的化合物,电子导电性很差,因此石墨烯的包覆能够提高其导电率,降低材料极化,使材料的放电容量得到提升,同时表面的石墨烯也有利于材料抵抗电解液的侵蚀,提高了材料的循环性能。

3 结论

采用共沉淀法制备富锂三元正极材料,然后采用水热还原法进行石墨烯包覆,成功制备了石墨烯/富锂三元正极复合材料。通过水热反应生成的石墨烯层片都很薄,柔性石墨烯网络分布在晶体团聚颗粒之间,部分团聚颗粒被石墨烯完全包裹,取得了较好的改性效果。包覆材料的阻抗比富锂三元正极材料大幅度减小,说明用石墨烯包覆后富锂三元正极材料的导电性增强。包覆石墨烯的样品 WA2 具有优良的电化学性能,其首次库仑效率为 89.1%,比原始材料的库仑效率提高了 17.16%;以 0.5C 循环 100 次后,WA2 的放电比容量可保持在 154mAh/g,其容量保持率为 88%。在交流阻抗测试中,WA2 的阻抗值为 75Ω,远小于原始材料的阻抗值 125Ω。石墨烯包覆提高了富锂三元正极材料的电导率,材料的放电比容量增加且循环保持率较好。石墨烯包覆量为 2% 时,能大幅度提高富锂三元正极材料的电化学性能,用作锂离子电池材料有望实现商业化应用。

参考文献

- [1] Lazzari M, Scrosati B. A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, 127: 773-774.
- [2] Li Y, Bai Y, Wu C, et al. Three-dimensional fusiform hierarchical micro/nano $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ with a preferred orientation (110) plane as a high energy cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(16): 5942-5951.
- [3] Lu Z, Chen Z, Dahn J R. Lack of cation clustering in $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{(2-2x)/3}]\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1/2$) and $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-2x)/3}]\text{O}_2$, ($0 < x \leq 1$) [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15: 3214-3220.
- [4] 阳晓霞, 冯辉, 金晶龙, 等. 高比功率锂离子电池设计与性能研究[J]. *电源技术*, 2018, 329(2): 36-39.
- [5] He H, Zan L, Zhang Y. Effects of amorphous V_2O_5 coating on the electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ as cathode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 680: 95-104.
- [6] 曹勇, 严长青, 王义飞, 等. 高安全高比能量动力锂离子电池系统路线探索[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(3): 25-34.
- [7] 王志远. 锂离子电池高容量富锂层状正极材料制备与包覆改性研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [8] 严武渭, 柳永宁, 崇少坤, 等. 高能量密度锂离子电池用富锂正极材料[J]. *化学进展*, 2017, 29(2): 198-209.
- [9] 熊凡, 张卫新, 杨则恒, 等. 高比能量锂离子电池正极材料的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(4): 67-77.
- [10] Qiu X Y, Zhuang Q C, Zhang Q Q, et al. Electrochemical and electronic properties of LiCoO_2 cathode investigated by galvanostatic cycling and EIS[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2012, 14(8): 2617-2630.
- [11] 刘柏男, 徐泉, 褚赓, 等. 锂离子电池高容量硅碳负极材料研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(4): 417-421.
- [12] Teki R, Datta M K, Krishnan R, et al. Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries[J]. *Small*, 2009, 5: 2236-2242.
- [13] Xu Y H, Yin G P, Ma Y L, et al. Nanosized core/shell silicon @carbon anode material for lithium ion batteries with polyvinylidene fluoride as carbon source[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 3216-3220.
- [14] Marcinek M L, Wilcox J W, Doeff M M, et al. Microwave plasma chemical vapor deposition of carbon coatings on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Li-ion battery composite cathodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156: 48-51.
- [15] Ryu W H, Lim S, Kim W K, et al. 3-D dumbbell-like $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials assembled with nano-building blocks for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 257: 186-191.
- [16] Chen Y, Zhang Y, Chen B, et al. An approach to application for $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material at high cutoff voltage by TiO_2 coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 256: 20-27.
- [17] Lu Z H, Macneil D D, Darn J R. Cheminform abstract: layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2001, 4(11): 191-194.
- [18] Jiang X, Wang Z, Rooney D, et al. A design strategy of large grain lithium-rich layered oxides for lithium-ion batteries cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 160: 131-138.
- [19] Thackeray M M, Kang S H, Johnson Thackeray C S, et al. Comments on the structural complexity of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) for lithium batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(9): 1531-1538.
- [20] Koyama Y, Tanaka I, Nagao M, et al. First-principles study on lithium removal from Li_2MnO_3 [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 798-801.
- [21] Armstrong A R, Holzapfel M, Novail 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]. *Journal of American Chemical Society*, 2006, 128(26): 8694-8698.
- [22] Gu M, Belharoual I, Zheng J M, 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.