

新型锂电池正极材料的制备及电化学性能研究

张 晖¹, 郑分刚¹, 李德成², 沈明荣¹, 张 茜²

(1.苏州大学 薄膜材料江苏省重点实验室,江苏 苏州 215006;2.苏州大学 轻工业化学电源研究所,江苏 苏州 215006)

摘要:采用水热法以及后退火处理合成了锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{x/3+1}\text{Ni}_{1/2-x/2-y/2}\text{Mn}_{x/6+1/2-y/2}\text{Cr}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y < 0.4, x+y \leq 1$)。通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、X 射线光电子能谱分析 (XPS) 以及恒电流充放电测试,研究了复合材料的晶体结构、形貌以及电化学性能,并考察了不同原料配比对材料电化学性能的影响。实验结果表明,制得的 $\text{Li}_{x/3+1}\text{Ni}_{1/2-x/2-y/2}\text{Mn}_{x/6+1/2-y/2}\text{Cr}_y\text{O}_2$ 正极材料结晶度高,粒度分布均匀。其中,样品 $\text{Li}_{1.1833}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{0.5667}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次充放电比容量最高,分别为 153.5 mAh/g 和 213.8 mAh/g 电压范围为 2.0~5.0 V (vs. Li^+/Li), 充放电倍率为 0.2 C。样品 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 则体现出优异的循环稳定性。

关键词:正极材料;锂离子电池;高电压;水热法

中图分类号:TM 912.9

文献标识码:A

文章编号:1002-087X(2013)03-0366-04

Synthesis and electrochemical performance of new cathode materials

ZHANG Hui¹, ZHENG Fen-gang¹, LI De-cheng², SHEN Ming-rong¹, ZHANG Qian²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Thin Films, Soochow University, Suzhou Jiangsu 215006, China;

2. Institute of Chemical Power Sources, Soochow University, Suzhou Jiangsu 215006, China)

Abstract: The multiple doping Li-ion battery cathode materials $\text{Li}_{x/3+1}\text{Ni}_{1/2-x/2-y/2}\text{Mn}_{x/6+1/2-y/2}\text{Cr}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y < 0.4, x+y \leq 1$) were synthesized by hydrothermal and solid state reaction. The crystal structure, morphology and electrochemical characteristics of composite material were characterized by XRD, SEM, XPS and galvanostatic charge-discharge test. The results show that the prepared samples have high crystallinity and uniform size distribution. At room temperature, the test was carried out in a voltage range from 2.0 to 5.0 V at 0.2 C rate, the sample $\text{Li}_{1.1833}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{0.5667}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ has the best electrochemical performance and the initial charge and discharge specific capacity is 153.5 mAh/g and 213.8 mAh/g respectively. In addition, the sample $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ shows excellent cycle stability with little or no capacity loss after 30 cycles.

Key words: cathode materials; Li-ion battery; high voltage; hydrothermal reaction

目前,绿色无污染的新型高能化学电源已成为世界各国竞相开发的热点。理论与实践证明,锂离子电池有着其他二次电池难以比拟的优势,如电压高、比能量大、充放电寿命长、无记忆效应、对环境污染小、快速充电、自放电率低等^[1]。目前市场上的锂离子电池正极材料主要采用的是 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 、 LiCo_2O_4 、 LiMn_2O_4 。其实际比容量大多不超过 150 mAh/g^[2],商业化的 LiNiO_2 由于 Ni^{4+} 氧化性强,易与电池中的电解液发生反应,使其热稳定性差,不能满足发展越来越迅猛的动力电池的需要。因此,研发高容量、高电压锂离子电池正极材料是行业发展的一个重要方向。新型的三元复合镍钴锰酸锂(Li-Ni-Mn-Co-O)由于其具有比容量高、热稳定性高以及成本相对较低的优点而被广泛关注,目前一般采用表面包覆、形貌控制和离子掺杂的方法来提高电化学性质^[3-4]。钴(Co)因其价格高昂,且毒性比较大^[5],因此考虑使用价格比较便宜

且毒性较小的铬来代替三元中的钴,而且铬元素有三价、四价和六价,理论上可以实现更多的锂离子嵌脱,从而提高三元锂离子电池材料的比容量。

1 实验

1.1 材料的制备

首先将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%, AR)、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%, AR)、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, AR)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, AR) 按照摩尔比 $(x/3+1) : (1/2-x/2-y/2) : (x/6-1/2+y/2) : y$ 放入烧杯中,加入适量的去离子水配成 0.5 mol/L 的溶液,搅拌 2 h 后将溶液转移到水热釜中,在 200 °C 下保温 12 h,反应完毕后自然降温。将水热反应得到的前驱体反复用无水乙醇和去离子水进行离心交替洗涤,得到的产物在 80 °C 下烘干。然后将烘干的粉末研磨后在 350 °C 空气中煅烧 6 h,取出粉末再次进行研磨,最后在 800 °C 空气中煅烧 12 h,自然降温后将粉末取出研磨即得到最终的目标产物。为了简便起见,将下列 6 个样品: $\text{Li}_{1.0333}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2667}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.1833}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.5667}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.1933}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.5867}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 依次编号为 S1~S6。

收稿日期:2012-11-09

基金项目:国家自然科学基金(50702036);苏州科技项目(SYG201041)

作者简介:张晖(1986-),男,江苏省人,硕士,主要研究方向为锂离子电池正极材料研发。

1.2 材料的电化学性能测试

用制备的材料为正极活性物质, super P (导电炭黑) 为导电剂, 聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂, 三者按质量比 8 : 1 : 1 混合。以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 制成浆料, 涂覆在表面皿上, 放入烘箱中在 110 °C 烘干, 将烘干得到的粉末在铝网上压成片, 再将压片在真空烘箱中 110 °C 干燥 12 h 即制成正极; 在充满氩气的手套箱内, 以金属锂片作负极组装成 CR2032 的纽扣电池, 然后进行恒电流充放电性能测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为水热法制备的 6 个样品 S1~S6 的 X 射线衍射图。S1 的 XRD 衍射图像为结晶形态单一, 结晶纯度较高的尖晶石相。S2~S6 的 XRD 衍射图像可以解释为此种固熔体的结构为 2 种相组成: LiNiMnCrO_4 的尖晶石相(空间群为 Fd-3m)以及 LiNiO_2 斜六面体(或者写为层状)的相(空间群 R-3m), 标准峰(222)、(400)、(410)左侧的小峰即为层状的锂镍氧化物^[6]。 LiNiO_2 中的 Ni 的化合价为 +3 价, 与 XPS 测得的此固熔体中含有三价镍离子相对应, 同样也说明此固熔体中含有层状的锂镍氧化物。在轻微峰位置变化内, 从空间群 Fd-3m 升起的所有峰很容易被空间群 R-3m 升起的峰所隐藏或者覆盖^[7]。因此我们可以认为合成的此固熔体材料是 Fd-3m 和 R-3m 两种相的物理混合。所有的峰都很尖锐和清晰, 表明此固熔体结晶性很好, 且 Ni、Mn、Cr 等元素都很好地进入了晶格中。

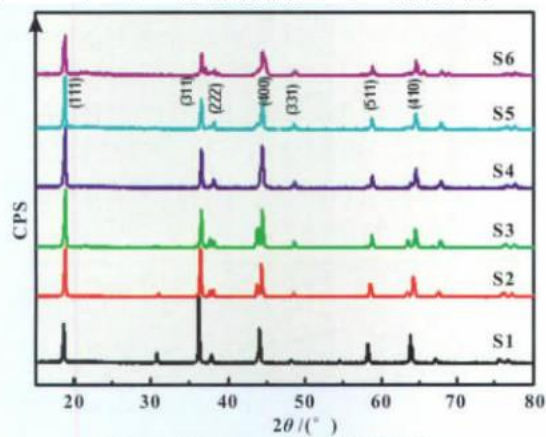
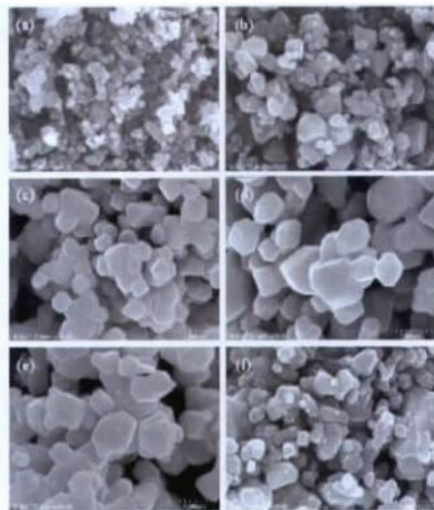


图 1 样品 S1~S6 的 X 射线衍射图

2.2 SEM 分析

活性材料的颗粒尺寸和微观形貌对电极反应过程锂离子的脱嵌会产生较大的影响。活性材料的颗粒较大时, 锂离子在颗粒内部扩散的路程较长, 导致颗粒中心附近的活性物质难以利用; 而具有小粒子尺寸的正极材料有初始容量大和差的循环性能的趋势, 均一的粒子分布可以引导每个粒子一致的充电(DOC), 以此来提高电池的性能^[8]。另一方面, 小粒径的粒子意味着有更大的比表面积, 与电解液接触而更易使电解液分解。因此颗粒的大小必须在性能和安全上取得一个最佳选择^[9]。样品 S1~S6 的 SEM 图如图 2 所示, 从图 2 可以看出, 所有的粉末结晶性都很好且有类似的形貌。这表明 Ni、Mn、Cr 等元素已经很好地进入晶格中。样品 S1 的平均颗粒度为

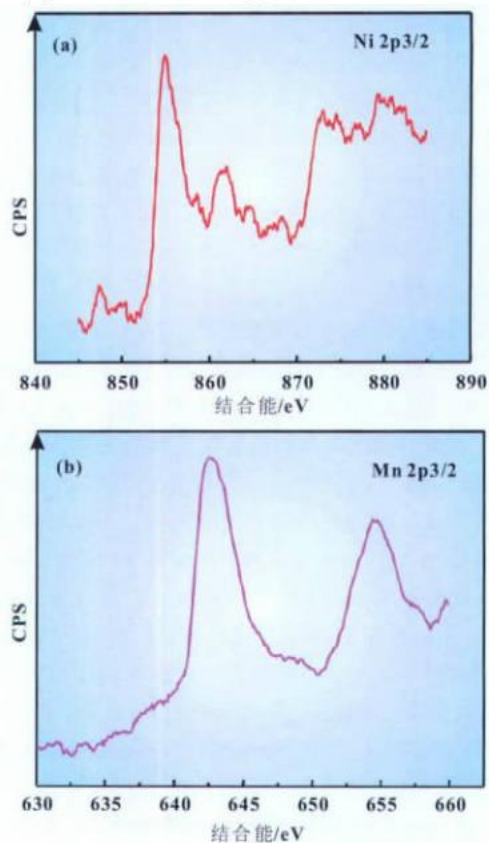
0.2 μm , 从图 2(a)~2(e)可以看出, 随着 Cr 含量的减小, 粒径逐渐增大。值得注意的是, 样品 S4 表面光滑, 粒子形貌规则, 结晶性非常好, 没有团聚现象且可以看出既有尖晶石的形貌又有层状的形貌, 与 XRD 图谱分析一致, 由此可以预测该正极材料电性可能会非常优秀。从上述讨论可知, 图 2(a)~图 2(e)中 Cr 含量少的粒子的粒径更大并且更规则, 形成更独立的颗粒; 而图 2(f)中没有 Cr 元素, 平均粒径 0.3 μm , 且有稍微的团聚现象^[9]。

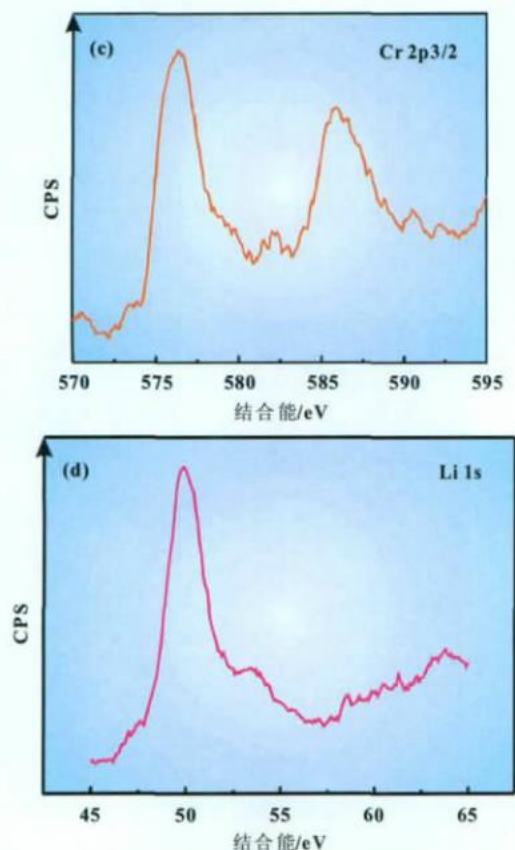


(a)~(f)依次为样品S1~S6的SEM图
图 2 样品 S1~S6 的 SEM 图

2.3 XPS 分析

用 XPS 测试手段来分析样品 S4 中的各元素的价态。图 3(a)~图 3(d)分别为 Ni、Mn、Cr 2p_{3/2} 和 Li 1s 的峰。从图 3(a)光





(a)~(d)依次为Ni、Mn、Cr、Li的光谱图
图3 样品S4的光电子能谱分析

谱中看出结合能峰在 854.6 eV, 即表明样品 S4 中含有 Ni^{2+} 。其卫星峰位于 858.7 eV, 表明氧化镍能级的分裂 $Ni\ 2p_{3/2}$ 卫星峰位于 861 eV 表明能级的分裂, 此结合能变大即表明样品 S4 中含有 Ni^{3+} , 意味着样品 S4 中镍的价态为 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的混合价态, 这些峰与此前研究者的报道相符合^[10]。在图 3(b)中, $Mn\ 2p_{3/2}$ 结合能的主峰和卫星峰位于 642.4 eV 和 654 eV, 表明样品 S4 中锰的价态为四价, 与其他文献中报道的 Mn^{4+} 的结果一致^[11]。在图 3(c)中, 结合能峰位于 576.6 eV 和 585.7 eV, 即表明样品 S4 中 Cr 的价态为 3+, 与文献中报道的相符合^[11]。

2.4 电化学性能

图 4 为样品 S1~S6 在室温下, 以 0.2 C 充电到 5.0 V, 然后以 0.2 C 放电到 2.0 V 的首次充放电曲线。由图 4 可以看出, 所有样品的首次充放电曲线都平滑稳定, 而在 2.0~5.0 V 高电压条件下, 样品 S4 材料的首次充放电比容量最高, 首次充电比容量为 153.5 mAh/g, 首次放电比容量达到 213.8 mAh/g, 与 SEM 图像分析得到的结果一致。样品 S4 与样品 S1~S3 相比, 随着 Cr 的含量减少比容量逐渐变大, 而与样品 S5 (放电比容量为 163.9 mAh/g) 相比放电比容量又大, 与不含有 Cr 元素的样品 S6 相比放电比容量同样大, 因此从我们制备的样品来看, Cr 元素的含量为样品 S4 中的量比较合适, 即样品 S4 是所制备的这一组 6 个样品中 Cr 元素含量的最佳点^[7]。从放电曲线上可以看出, 样品 S1~S5 在 4.85 V 附近有个放电平台, 可以归结为 Cr^{4+} 还原为 Cr^{3+} , 而从样品 S6 (此样品中没有 Cr 元素) 中没有观察到此平台, 很有可能是发生了

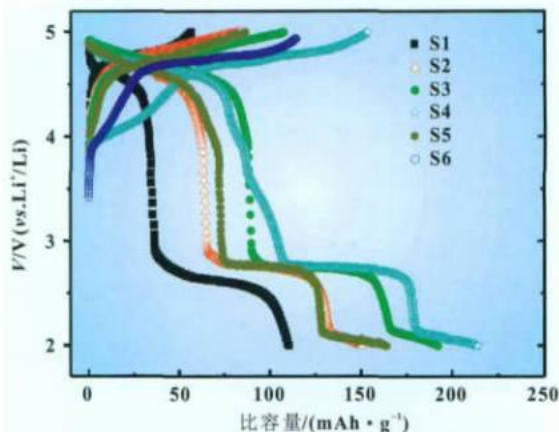


图4 样品S1~S6的首次0.2 C充放电曲线

歧化反应^[9]。所有样品在 4.7 V 附近都有一个放电平台, 此平台是 Ni^{4+} 氧化为 Ni^{2+} 。所有样品在 4.1 V 附近都有一个很小的放电平台, 此为 Mn^{4+}/Mn^{3+} 的氧化还原对的特征, 说明在此固熔体中有极少量的 Mn^{3+} 。所有样品在 3 V 以下的放电平台是 Mn 元素的氧化还原反应产生的, 与 Li_2MnO_4 放电过程类似, 放电过程主要分为两步, 即在 4 V 左右, 另一平台在 3 V 以下。

图 5 所示为样品 S1~S6 在 0.1 C、2.0~5.0 V 高电压范围的循环性能曲线。从图 5 可以看出: 经 30 次循环后, 样品 S1~S5 达到稳定需要比较多的循环次数, 达到稳定后性能下降比较慢。样品 S6 经过几次循环后, 放电比容量在循环 30 次后保持不变^[12], 放电比容量从初始的 156.7 mAh/g 增加到 184.8 mAh/g。样品 S1~S5 随着循环次数的增加容量逐渐衰减可以归结为 Cr 元素在电极表面发生了歧化反应, 在脱锂的过程中 Cr(VI) 离子占据了四面体的位置形成了一种不可逆的结构, Li. Oswald 和 Sigala 已经报道了在高压下循环时会形成 Cr(VI)。充放电和循环数据表明此种锂离子电池材料具有良好的电化学性能和循环稳定性。

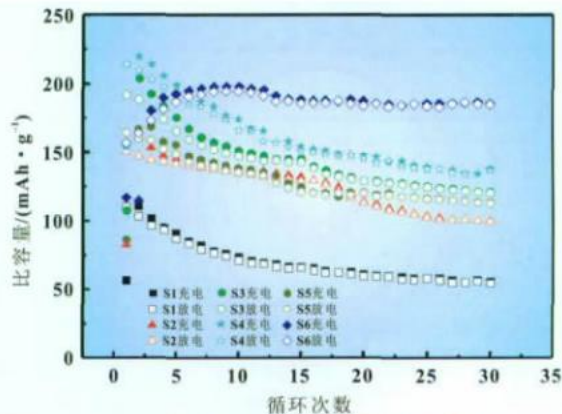


图5 样品S1~S6的循环性能曲线

3 结论

本文利用水热法及后退火处理合成了锂离子电池正极材料镍铬锰酸锂, 该材料结晶度高, 微观形貌良好, 粒径均匀, 且电化学性能良好, 其中样品 S4 充电比容量达到 153.5 mAh/g, 放电比容量达到 213.8 mAh/g; 样品 S6 循环 30 次后容量没有衰减。此外水热法作为合成锂离子电池正极材料其工艺简单, 成本

低,对环境友好,是一种较为理想的方法。

参考文献:

[1] GREY C P, DUPRE N. NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries[J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4493-4512.
 [2] WANG J L, YANG J, WAN C R, et al. Sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Adv Funct Mater, 2003, 13(6): 487-492.
 [3] DING Y H, ZHANG P, JIANG Y, et al. Effect of rare earth elements doping on structure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion battery[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(13/14): 967-971.
 [4] 丁燕怀, 张平, 姜勇, 等. Ti, F 复合掺杂改进 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(10): 1839-1841.
 [5] CAO Q, ZHANG H P, WANG G J, et al. A novel carbon-coated LiCoO_2 as cathode material for lithium ion battery[J]. Electrochem Commun, 2007, 9(5): 1228-1232.
 [6] DENG H, BELHAROUAK I, WU H, et al. Effect of cobalt incorporation and lithium enrichment in lithium nickel manganese oxides[J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(7): A776-A781.

[7] DENG H X, BELHAROUAK I, COOK R E, et al. Nanostructured lithium nickel manganese oxides for lithium-ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(4): A 447-A452.
 [8] JIAO L F, ZHANG M, YUAN H T, et al. Effect of Cr doping on the structural, electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.6+x}\text{Cr}_x\text{O}_2]$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) as cathode materials for lithium secondary batteries[J]. J Power Sources, 2007, 167(1): 178-184.
 [9] LIU D Q, HAN J T, GOODENOUGH J B, et al. Redox behaviors of Ni and Cr with different counter cations in spinel cathodes for Li-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(7): A770-A775.
 [10] CHRISTOPHER R F, KYLER J C, MIAOFANG C, et al. Synthesis-structure-property relations in layered, "Li-excess" oxides electrode materials $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Ni}_{1-2x/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{O}_2]$ ($x=1/3, 1/4, \text{ and } 1/5$) [J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(11): A1202-A1211.
 [11] RAJAKUMAR S, THIRUNAKARAN R, SIVASHANMUGAM A, et al. Synthesis, characterization and electrochemical properties of $\text{LiCr}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ spinels as cathode material for 5 V lithium battery [J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(3): A333-A339.
 [12] LI D C, NOGUCHI H, YOSHIO M. Electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$) prepared by spray dry method [J]. Electrochim Acta, 2004, 50(2/3): 427-430.

(上接第 365 页)

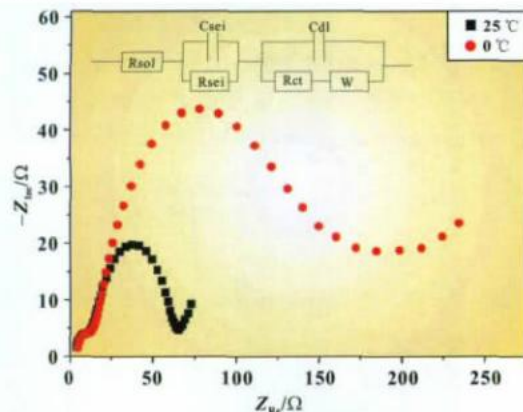


图 6 2# 扣电在不同温度下的 EIS

的是电极中锂离子的扩散阻抗^[4]。

由表 3 可知溶液电阻(R_{sol})、SEI 膜电阻(R_{sei})在整个温度范围内变化不大,对电池低温性能的影响较小;而电荷传递电阻(R_{ct})随着温度的降低而显著增加;且在整体温度范围内 R_{ct} 随温度的变化都明显大于 R_{sei} 和 R_{sol} 。这是因为随着温度的降低,电解液的离子电导率随之降低,SEI 膜电阻和电化学反应电阻随之增大,导致低温下欧姆极化、浓差极化和电化学反应极化均增大,在电池的放电曲线上就表现为平均电压和放电容量均随着温度降低而降低。分别对比 1# 扣电和 2# 扣电在 25 °C 的内阻可以看出:1# 扣电的 R_{sol} 、 R_{sei} 比 2# 扣电大, R_{ct} 比 2# 扣电小, 0 °C 也出现同样的结果。温度降低到 0 °C, 1# 扣电的 R_{ct} 从 19.77 Ω 增加到 40 Ω, 增加了 102.3%, 2# 扣电的 R_{ct} 从 40.36 Ω 增加到 104 Ω, 增加了 157.7%, 明显大于 1# 扣电粒径小的磷酸铁锂, 其原因为: LiFePO_4 的粒径小, 比表面积大, 锂离子在 LiFePO_4

材料内部扩散路径减小,材料的电化学反应活性增强,因此 R_{ct} 较小,表现出更好的低温放电性能;但 LiFePO_4 比表面积大,电池在化成时形成较致密的 SEI 膜,因此 R_{sei} 较大^[5-6]。

3 结论

磷酸铁锂在 25 ~ -20 °C 温度范围内,平均电压和放电容量均随着温度降低而降低。当温度降至 -20 °C 时, D50 为 2.59、3.06 μm 的磷酸铁锂电池的放电容量分别为 25 °C 时放电容量的 64.33% 和 38.88%, 放电平均电压分别比 25 °C 时降低了 0.545 V 和 0.431 V。粒径小材料具有较高的放电容量、放电平台。

电化学阻抗图谱(EIS)显示,溶液电阻(R_{sol})和 SEI 膜电阻(R_{sei})在 25 ~ 0 °C 温度范围内变化不大,对电池低温性能的影响较小;而电荷传递电阻(R_{ct})随着温度的降低而显著增加;在相同的温度下,相比粒径为 3.06 μm 的磷酸铁锂,粒径为 2.59 μm 的磷酸铁锂 R_{sol} 、 R_{sei} 较大, R_{ct} 较小。同时对比 25 °C 和 0 °C 的 EIS 图谱可以发现, D50 为 2.59、3.06 μm 的磷酸铁锂 R_{ct} 分别增加了 102.3% 和 157.7%, 说明粒径大的磷酸铁锂的 R_{ct} 随温度的变化更大。

参考文献:

[1] 冯祥明, 张晶晶, 李荣富, 等. LiFePO_4 锂离子电池的低温性能[J]. 电池, 2009, 39(1): 36-37.
 [2] 汪艳, 唐致远, 张泽波. 适用宽温度范围的锂离子电池电解质溶液[J]. 电源技术, 2007, 31(4): 285-287.
 [3] 杨春巍, 张若昕, 胡信国, 等. LiFePO_4 锂离子电池低温性能研究进展[J]. 电池工业, 2(14): 125-128.
 [4] ZHANG S S, XU K, JOW T R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 1057-1061.
 [5] ZHANG S S, XU K, JOW T R. The low temperature performance of Li-ion batteries[J]. Power Sources, 2003, 115: 137-140.
 [6] LIAO X Z, MA Z F, GONG Q, et al. Low temperature performance of LiFePO_4/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10: 691-694.

表 3 不同温度下的阻抗值

| 样品编号 | 温度/°C | R_{sol}/Ω | R_{sei}/Ω | R_{ct}/Ω |
|------|-------|------------------|------------------|-----------------|
| 1#扣电 | 25 | 5.11 | 10.40 | 19.77 |
| | 0 | 5.84 | 12.03 | 40.00 |
| 2#扣电 | 25 | 3.66 | 9.10 | 44.36 |
| | 0 | 4.70 | 9.96 | 104.00 |