

富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 的 二次颗粒粒径对其倍率性能的影响

尹艳萍 卢华权 王 忠 孙学义 庄卫东* 卢世刚

(北京有色金属研究总院动力电池研究中心, 北京 100088)

摘要: 采用碳酸盐共沉淀的方法成功制备了不同二次颗粒粒径的富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 。并运用 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FESEM)、激光粒度测试和电化学测试等手段对所得材料的结构、形貌、粒度分布及电化学性能进行表征。结果显示, 不同二次颗粒粒径的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 在材料结构上没有明显的差别, 且首次放电比容量接近, 均达到了 $281 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但是, 二次颗粒粒径越小, 富锂层状材料的表现出的倍率性能越优异, 当二次颗粒的 D_{50} 为 $4.59 \mu\text{m}$, 其在 3C 倍率下的放电容量达到了 $199 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为二次颗粒粒径越小, 富锂层状材料可更好的与导电剂和电解液接触, 且锂离子的扩散路径更短, 从而表现出更好的倍率特性。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 富锂层状; 二次颗粒粒径; 电化学性能

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)10-1966-05

DOI: 10.11862/CJIC.2015.271

Effect of Different Second Particle Size on Rate Capability of Li-Rich Layered Cathode Materials $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$

YIN Yan-Ping LU Hua-Quan WANG Zhong SUN Xue-Yi ZHUANG Wei-Dong* LU Shi-Gang

(R&D Center for Vehicle Battery and Energy Storage, General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Li-rich layered cathode materials $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ with different second particle size distribution were prepared by carbonate based co-precipitation. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), laser particle size analyze and electrochemical performance tests. The results showed that there were no significant differences in structures between the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ materials with different second particle size, and the three samples had similar discharge capacities ($281 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) for the first cycle. However, the sample with smaller second particle size showed a much superior rate capability to the sample with bigger particle size. When the D_{50} of second particle size reduced to $4.59 \mu\text{m}$, the sample delivered a discharge capacity of $199 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 3C-rate. The improvement in rate capability could be attributed to the smaller particle size, which gives a better contact between the active material and the electrolyte/conductive agent, at the same time a shorter diffusion path.

Key words: lithium-ion batteries; cathode material; Li-rich layered; second particle size; electrochemical performance

富锂层状正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$, $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等过渡金属元素) 具有超高的放电比容量 ($\geq 250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 被认为是发展能量密度大

于 $250 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锂离子动力电池的重要候选正极材料, 引起了广泛的关注, 成为近期研究的热点, 这类材料也可以用层状材料的通式 $\text{Li}[\text{Li}_{x/3}\text{M}_{1-x}\text{Mn}_{2x/3}]\text{O}_2$

收稿日期: 2015-02-02。收修改稿日期: 2015-08-27。

国家自然科学基金 (No.51302017)、北京市科技计划 (No.Z121100006712002)、863 计划 (2012AA110102) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wdzhuang@126.com; 会员登记号: E330000139M。

($0 < x < 1$, $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等)来表示^[1-4]。近年来,随着研究的不断深入,材料的各项指标不断提高,并逐步走向工业化生产^[5-8]。

但是,富锂层状正极材料的倍率性能较差,一方面是富锂层状正极材料的组成 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$, $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等)中的 Li_2MnO_3 组分为绝缘相,大大降低了材料的电导率,从而导致材料的倍率性能较差。另一方面,在材料首次充电至 4.5 V 以上时,材料会发生结构转变^[9],在结构转变后,材料中锂离子的扩散通道受到阻碍,锂离子扩散速度随之降低,也导致了材料的倍率性能较差。为了克服倍率性能差的缺点,大量文献报道了对材料进行表面包覆或纳米化来提高材料的性能^[10-14]。通过表面包覆,降低界面阻抗可以一定程度上提高材料的倍率性能。通常使用的包覆材料为氧化物、磷酸盐或氟化物等^[11-15],然而,这些包覆层均为绝缘相,却不同程度的降低了材料的电导率。纳米化的材料具有较高的比表面积,有利于改善活性材料与电解液及导电炭黑的接触,且能缩短锂离子的扩散路径,便于锂离子和电子的传输,可有效提高电池的容量特性、循环稳定性和倍率性能^[16]。然而,纳米化只是降低材料一次颗粒的粒度,而通常这类材料都是由这些纳米化的一次颗粒团聚而成的微米级的二次颗粒。由于二次团聚体内部的颗粒与导电剂和电解液的无法直接接触,因此二次颗粒的尺寸大小也直接影响了锂离子和电子的传导速度,从而影响材料的倍率性能。由此可见,二次颗粒粒径的大小也是影响材料倍率性能的关键因素之一。

本文采用共沉淀的方法制备了富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$, 通过对共沉淀过程的控制获得了二次颗粒粒径的前驱体,再经配锂高温焙烧获得了 3 种二次颗粒粒径不同的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$, 研究了这 3 种不同的二次颗粒粒径对 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 的结构、形貌及其电化学性能的影响,尤其是倍率性能的影响。

1 实验部分

本文得到的不同二次颗粒粒径的富锂层状材料是采用碳酸盐共沉淀法制备的,制备过程中通过对共沉淀的条件变化,得到了不同粒度分布的产物。

起始原料为 Li_2CO_3 (高纯,99.9%,赣锋锂业), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,98.5%,天津福晨化学试剂厂),

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯,99%,天津福晨化学试剂厂), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,99%,国药集团化学试剂有限公司)。

首先按化学计量比称取硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰溶解在去离子水中得到混合溶液,在搅拌条件下,用蠕动泵将金属硫酸盐混合溶液、 NaCO_3 溶液及氨水溶液共同滴加到反应釜中,通过控制加料速度将反应溶液的 pH 值控制在 7.5~8.5,反应釜采用水浴恒温 50 ℃,调节反应时间,分别为 6、10、20 h。反应完毕后,过滤、洗涤,在 120 ℃的真空干燥箱内干燥 12 h 后得到 3 种二次颗粒粒径不同的前驱体 MCO_3 ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$)。把这 3 种前驱体分别与 Li_2CO_3 混合均匀后,在空气气氛下 600 ℃焙烧 6 h,继续升温到 800 ℃保温 20 h,焙烧结束,随炉冷却到室温,得到 3 种二次颗粒粒径不同的富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 。粒径从大到小依次标记为样品 a、样品 b、样品 c。

采用 XRD(PANalytical X-Pert PRO MPD,荷兰)分析材料的结构,Cu 靶 $K\alpha$ 射线,靶电流 40 mA,靶电压 40 kV,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,步长 0.02° 。用 FESEM(HITACHI S-4800,日本)观察了材料的颗粒的形貌。采用马尔文激光粒度仪(Mastersizer 3000,英国)检测了 3 种样品的粒度大小及其分布情况。

材料的电化学性能测试采用钮扣型(CR2032)模拟电池进行。正极材料经烘干后与粘合剂(PVDF)和导电剂(Super-P)以重量比为 80:10:10 称重,加入 NMP 为溶剂,混合成均匀的浆料,涂覆于铝箔上,最后在 120 ℃真空干燥 24 h,经裁剪得到正极片。负极采用锂片,隔膜采用 Celgard 2300,电解液为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6\text{-EC+DMC+EMC}$ (体积比 1:1:1),在氩气气氛手套箱中组装成实验电池。实验电池在 Land 充放电仪(蓝电,武汉)上进行恒流充放电测试和倍率性能测试。实验电池的循环伏安曲线(CV)测试在 Solartron 1287 ELECTROCHEMICAL INTERFACE 进行。

2 结果与讨论

图 1 是 3 种不同二次颗粒粒径的富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 的 FESEM 图像,从图 1 可以看,3 个样品的颗粒形态均为由一次颗粒团聚在一起而形成的球形二次颗粒。且样品 a 的二次颗粒粒径要明显大于样品 b 和 c,样品 a 的二次颗粒粒径为 10~20 μm ,样品 b 的二次颗粒粒径为 5~15

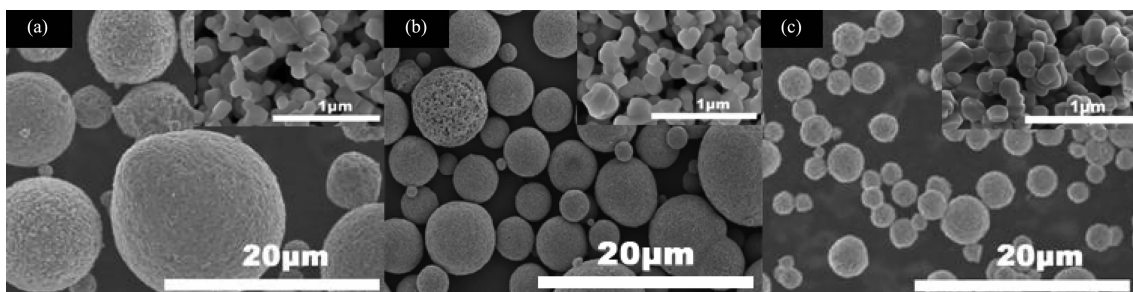


图 1 不同二次颗粒粒径的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 样品的 SEM 图

Fig.1 SEM images of the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ with different second particle size

μm ,而样品 c 的二次颗粒粒径仅 $3\sim5\ \mu\text{m}$ 。从放大倍数为 5×10^4 的 FESEM 照片看,3 种不同二次颗粒粒径样品的一次颗粒没有明显的区别,均为棱角分明的多面体颗粒,一次颗粒的尺寸为 $\sim 100\ \text{nm}$ 。

为了进一步明确 3 种样品的二次颗粒粒径及粒度分布情况,对 3 种样品进行了激光粒度测试。图 2 是 3 种样品的激光粒度分布图。从图 2 可以看出,3 种样品的粒度分布均为正态分布。样品 a、样品 b 和样品 c 的粒度有较大的差别,样品 a 的中粒径 D_{50} 为 $18.5\ \mu\text{m}$,样品 b 的为 $11.9\ \mu\text{m}$,而样品 c 的为 $4.59\ \mu\text{m}$ 。而从最大颗粒 D_{99} 来看,样品 a 为 $55.3\ \mu\text{m}$,样品 b 为 $35.1\ \mu\text{m}$,样品 c 为 $14.4\ \mu\text{m}$ 。无论是中粒径 D_{50} 还是最大粒径 D_{99} ,样品 c 均远小于样品 a 和 b。

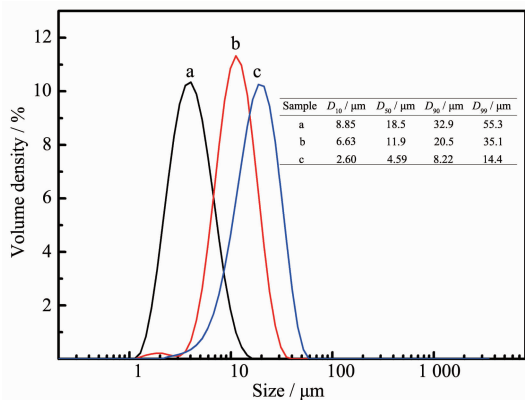


图 2 不同二次颗粒粒径的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 样品的粒度分布图

Fig.2 Particle size distribution of the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ with different second particle size

图 3 是 3 种不同二次颗粒粒径的富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 的 XRD 图。从图 3 的样品 a、样品 b 和样品 c 的 XRD 衍射峰的对比来看,三者的各个衍射峰的位置都相互重合,表明不同的粒度分布的富锂层状材料在其晶胞结构上没有明显差别。除了 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间出现的短程有序的超结

构引起的弱衍射峰外,3 种样品其他的衍射峰均可以标定为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,属于六方晶系, $R\bar{3}m$ 空间群,表明材料具有层状结构的特征。XRD 图中没有多余的杂相峰出现,表明 3 种不同二次颗粒粒径的富锂层状样品中均没有出现杂质相。

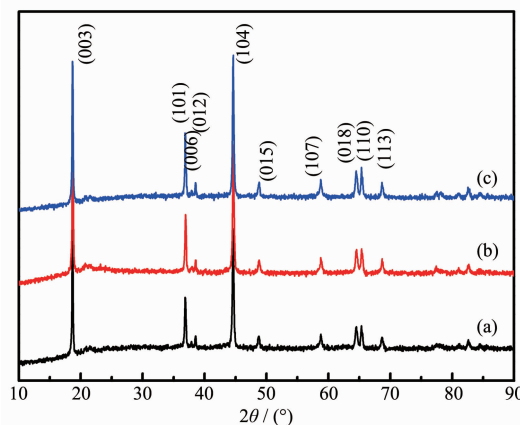


图 3 不同二次颗粒粒径的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ with different second particle size

图 4 为样品 b 前 3 周的 CV 曲线,扫描速度为 $0.05\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电压范围为 $2.0\sim 4.8\ \text{V}$ 。从图中可以看出,样品 b 的第一周充电至 $4.6\ \text{V}$ 出现了一个氧化峰,而这个氧化峰在第二周以后就会消失,说明这个过程是不可逆的。 $4.1\ \text{V}/3.7\ \text{V}$ 这一对氧化还原峰在前 3 周都出现,这一对氧化还原峰对应的是 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的变化,说明在充放电过程中,随着锂离子的脱出与嵌入,伴随着 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的变化。从第二周和第三周的 CV 曲线可以看出,在 $3.1\ \text{V}$ 附近出现了一个还原峰,该还原峰对应的是 Mn^{4+} 向 Mn^{3+} 的转变,说明在随着正极材料的充放电循环的进行,Mn 从刚开始稳定的 +4 价,逐渐的被还原成 +3 价^[17-18]。

图 5 是 3 种不同二次颗粒粒径的富锂层状材

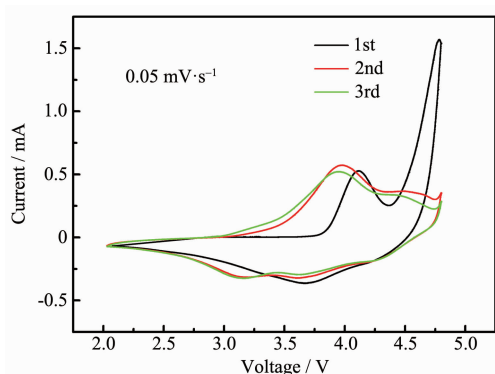
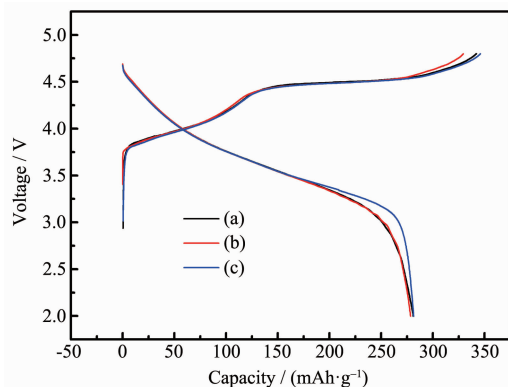


图 4 样品 b 的循环伏安(CV)曲线

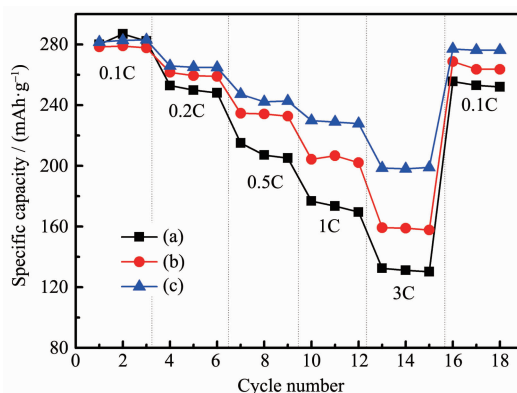
Fig.4 Cyclic voltammograms of sample b

料的首次充放电曲线,充放电电压区间为 2.0~4.8 V,充放电电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图 5 可以看出,3 种不同二次颗粒粒径的富锂层状材料的首次充电曲线基本重合,在首次充电过程中充电曲线中出现了 2 个电压平台,即小于 4.4 V 的平台和大于 4.4 V 平台。结合上述的 CV 曲线,第一个平台对应于 Li^+ 从锂层脱出,晶胞中的镍和钴分别从 Ni^{2+} 和 Co^{3+} 氧化至 Ni^{4+} 和 Co^{4+} 。第二个平台对应于 Li^+ 从过渡金属层中脱出,由于所有过渡金属均已被氧化至最高化合价,无法继续被氧化,此时,随着 Li^+ 的继续脱出,晶胞中的氧以($n_{\text{Li}}:n_{\text{O}}=2:1$)的比例从晶胞中离开,部分锂离子空位随之消失。在接下来的放电过程中,锂离子嵌入至材料的晶胞中,伴随着过渡金属离子的还原 ($\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$)。从放电曲线来看,三者的放电曲线有一定区别,主要表现在放电曲线的尾部(3.0 V 左右),在放电曲线尾部,样品 c 的放电平台高于样品 a 和 b。材料的放电曲线中位

图 5 不同二次颗粒粒径的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 样品的首次充放电曲线Fig.5 Initial charge-discharge curves of the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ with different second particle size

于 3.0 V 的左右的容量贡献主要来自于 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, 而当富锂层状材料放电至 3.0 V 时,其锂离子扩散系数急剧降低,其电荷转移阻抗会大幅增加^[9],因此会产生较大的极化现象,由于样品 c 的粒度小,可以降低极化。然而单从放电容量来看,3 种样品的最终放电容量非常接近,均为 $281 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,3 种的首次库伦效率也基本接近,为 84%。

图 6 是 3 种不同二次颗粒粒径的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 样品的倍率性能曲线,充放电电压区间为 2.0~4.8 V。从图 6 可知,在相同的放电倍率下,二次颗粒粒径最小的样品 c 的倍率放电容量优于大粒径的样品 a 和 b。在 3C 的倍率下,样品 a、b、c 的放电比容量分别为 132、159 和 199 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,占其 0.1C 容量的 47%、57%和 71%。二次颗粒粒径越小,倍率性能越好,这可以归因于样品颗粒的减小,使得材料与导电剂和电解液更好的接触,缩短了锂离子的扩散距离,降低了锂离子的扩散阻抗。

图 6 不同粒径的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 样品的倍率性能Fig.6 Rate performance of the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ with different particle size

3 结 论

采用碳酸盐共沉淀法制备了 3 种二次颗粒粒径不同的富锂层状材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$,并运用 FESEM、XRD、激光粒度、充放电测试及 CV 测试,对不同的二次颗粒粒径的材料的结构形貌及电化学性能进行了表征。FESEM 照片和激光粒度测试结果表明,所制备的样品 c 的二次颗粒粒径最小,其 D_{50} 为 $4.59 \mu\text{m}$,而 XRD 结果表明,不同粒径的样品在材料结构上没有明显的差别。从首次充放电测试来看,不同的二次颗粒粒径的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 的首次放电容量均达到了 $281 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但粒径尺寸最小的样品 c 在放电尾端的放

电平台电压高于其他 2 个样品,而且,二次颗粒粒径越小,其倍率性能越优异,样品 c 在 3C 倍率下的放电容量均达到了 $199 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,表现出优异的倍率性能。这是因为二次颗粒粒径小的富锂层状材料可更好的与导电剂和电解液接触,且锂离子的扩散路径更短,从而表现出更好的倍率特性。因此富锂层状材料存在的电子和离子导电性差的缺点,可以通过降低材料的二次粒径而得到改善,倍率性能大幅改善后的富锂层状材料适合作为非常有前途的正极材料用于制备高比能量的锂离子动力电池。

参考文献:

- [1] Kang S H, Kempgens P, Greenbaum S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(20):2069-2077
- [2] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(30):3112-3125
- [3] DU Ke(杜柯), ZHAO Jun-Feng(赵军锋), WANG Wei-Gang(王伟刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(1):74-80
- [4] Lu Z, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(7):A815-A822
- [5] Thackeray M M, Johnson C S, Amine K, et al. *US Patent*, 6677082 B2. 2004-04-13.
- [6] Ito A, Sato Y, Sanada T, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(16):6828-6834
- [7] Li J, Klpsch R, Stan M C, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(10):4821-4825
- [8] Gallagher K. *Powering the Next Generation of Electric Vehicles*, <http://enviasystems.com/announcement> (accessed Oct 27, 2013)
- [9] Yabuuchi N, Yoshii K, Myung S T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(12):4404-4419
- [10] Wei G Z, Lu X, Ke F S, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**(39):4364-4367
- [11] Zhao Y J, Zhao C S, Feng H L, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2011**,**14**(1):A1-A5
- [12] Kang S H, Thackeray M M. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**(4):748-751
- [13] Wang Q Y, Liu J, Murugan A V, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**(28):4965-4972
- [14] Sun Y K, Lee M J, Yoon C S, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**(9):1192-1196
- [15] WANG Xu-Yang(王旭阳), YE Xue-Hai(叶学海), ZHI Xiao-Ke(鄧晓科), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(4):774-778
- [16] DING Peng(丁朋), XU Yu-Long(徐友龙), SUN Xiao-Fei(孙孝飞). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**(02):293-297
- [17] Soo K J, Jae S S, Kee S N, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, **111**(2/3):213-217
- [18] Kim G Y, Yi S B, Park Y J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **43**(12):3543-3552
- [19] Yu H J, Wang Y R, Asakura D, et al. *RSC Adv.*, **2012**,**2**(23):8797-8807