

微球 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料的制备及在改性电解液中的电化学性能

马士平 崔永莉* 朱洪刚 左文卿 史月丽 庄全超

(中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221116)

摘要: 利用共沉淀辅以高温烧结法制备了椭球形三元高镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (LNCM811) 正极材料, 并用 XRD、SEM 和 TEM 对其结构和形貌进行表征。利用 CV 和恒流充放电测试 LNCM811 在添加质量含量分别为 2% (w/w) DTD (硫酸乙烯酯)、1% (w/w) MMDS (甲烷二磺酸亚甲酯) 及其复合添加剂 2% DTD+1% MMDS 的电解液中的电化学性能, 并利用 EIS 测试其充放电过程中的动力学特性。结果发现相较于 1% MMDS, 2% DTD 能较为显著提高 LNCM811 在常温的首周放电容量和首周库伦效率; 1% MMDS 和 2% DTD 均能提高电极材料的长循环寿命, 室温 25 °C 条件下 2% DTD 比 1% MMDS 效果更显著, 而高温 60 °C 下 1% MMDS 比 2% DTD 更为明显; LNCM811 正极无论在室温下还是高温下在复合添加剂的电解液中均具有最好循环性能。EIS 测试表明 2% DTD+1% MMDS 复合添加剂能显著降低 LNCM811 动力学阻抗。

关键词: 锂离子电池; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料; 添加剂; 电化学性能

中图分类号: O646; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)07-1303-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.158

Synthesis and Electrochemical Performance in Modified Electrolyte of Microspheres $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

MA Shi-Ping CUI Yong-Li* ZHU Hong-Gang ZUO Wen-Qing SHI Yue-Li ZHUANG Quan-Chao

(School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

Abstracts: Microsphere high-nickel ternary $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (LNCM811) cathode was synthesized by the chemical co-precipitation method with a simple solid-state reaction, and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM). Electrochemical behavior of LNCM811 was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), combining with cyclic voltammogram (CV) and charge/discharge test in the 1 mol·L⁻¹ LiPF₆·EC:EMC electrolyte with 2% (w/w) ethylene sulfate (DTD) and 1% (w/w) methylene methanedisulfonate (MMDS) additives either singly or in combination at room temperature of 25 °C or elevated temperature of 60 °C. It is found that compared with 1% MMDS, the 2% DTD can slightly improve the initial coulombic efficiency and initial discharge capacity of the LNCM811 at room temperature. Both 2% DTD and 1% MMDS can improve the long cycling performance of LNCM811, and the 2% DTD additive is better than the 1% MMDS additive at 25 °C, however, the 1% MMDS is better than the 2% DTD at elevated temperature of 60 °C. After long cycles, the LNCM811 cathode has the best cycling performance with additive combination 2% DTD+1% MMDS. EIS results reveal that the additive blend of 2% DTD+1% MMDS can drastically lower the kinetics impedances.

Keywords: lithium ion battery; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode; electrolyte additives; electrochemical performance

收稿日期: 2018-01-30。收修改稿日期: 2018-04-12。

中央高校基本科研业务费(No.2015XKMS068)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lilyshuoxu@163.com

0 引言

随着新能源电动汽车的快速发展,人们对锂离子电池的安全性、能量与功率密度、循环性能、成本和环境友好等方面提出了更高的要求。现有的传统正极材料的比容量,已经不能满足动力电池日益增长的高比能量和高比功率需求^[1-3]。1999 年首次出现的 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5$) 镍钴锰三元过渡金属复合氧化物由于综合了 LiNiO_2 的高比容量、 LiCoO_2 优越的循环性能和 LiMnO_2 的高安全性及低成本等优点受到研究者的广泛关注^[4-7]。目前新能源汽车主要使用低镍的三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (如 333、442), 因较低的 Ni 含量降低了 Li/Ni 混排, 较高的 Mn 含量使得结构更加稳固, 从而晶体结构比较完整, 具有好的循环性能和安全性能, 已获得应用。但随着国家对新能源汽车扶持政策, 电动汽车对能量密度的要求越来越高, 而高比容量的高镍材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (简称 LNCM811) 在三元材料中越来越受到重视^[8]。

然而高镍 LNCM811 由于 Ni^{2+} 的半径 (0.069 nm) 和 Li^+ 的半径 (0.076 nm) 接近, 合成过程中它们极易占据对方的位置, 导致阳离子出现混排效应, 造成首周库伦效率低, 一般都小于 90%; 高温循环时, 由于会产生不稳定的、与电解液发生反应的 Ni^{4+} , 导致其容量迅速衰减^[9-10]; 富镍材料在空气中容易吸水, 缓慢生成 Li_2CO_3 , 表面会发生物理和化学吸附形成 Li_2O 和 LiOH , 导致表面 pH 值高, 易于与有机电解液发生副反应^[11-14]; 此外还存在压实密度小、制备工艺苛刻等问题^[15]。针对以上问题, 目前广泛采用 2 种方式对高镍 LNCM811 进行改性。一是杂原子掺杂改性^[16], 抑制 Li/Ni 的阳离子混排, 有助于减少首次不可逆容量, 同时提高材料的结构稳定性, 如 Mg、Na 等离子掺杂^[17-18], Yi 等^[19]通过 Mg 离子的掺杂, Fan 等^[20]通过 Na 离子的掺杂, 都提高了 NCM811 电极的循环稳定性能; 另一种是表面包覆, 以减少表面 pH 值较高的 LNCM811 与电解液的直接接触, 降低活性物质溶解到电解液中或者与电解液发生副反应, 同时改善材料的表面性能, 电池充放电循环时的产热量也相应减少, 常用的包覆材料为金属氧化物、氟化物^[21-23], 金属磷酸盐类^[24-25]等。此外, Sun 等^[26]制备了核壳结构的 $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ 也展示出优越的电化学性能; 以上的方法主要针对电极材料进行改性。

然而作为新能源汽车的锂动力电池正极材料不仅要具有高比能量而且必需具有高温 ($\geq 55\text{ }^\circ\text{C}$) 安全性, 而电解液添加剂是改善锂离子电池循环性和安全性的最经济有效的方法之一^[27]。最近的研究表明亚硫酸基团的硫代有机添加剂在锂离子电池长循环寿命、降低阻抗等方面表现出一定潜力^[28]。Zuo 等^[29-30]证明甲烷二磺酸亚甲酯 (MMDS) 电解液添加剂能显著地提高 LiCoO_2 与 NCM111 的容量保持率; 经过一系列研究, Xia 等^[31-33]发现含硫的添加剂包括 MMDS、硫酸乙烯酯 (DTD)、三亚甲基硫酸酯 (TMS)^[31]、亚硫酸乙烯 (ES)^[32] 和 丙基-1,3-丙磺酸内酯 (PES)^[33] 均能提高三元电极材料 NCM111/石墨锂离子全电池的电化学性能, 这是因为 MMDS、DTD 等硫代有机溶剂是锂离子电池固体电解质相界面膜 (SEI) 很好的成膜添加剂, 能有效的改善 SEI 膜的特性进而提升电池的性能。因此, 全面理解三元高镍 LNCM811 电极材料在改性电解液中电化学性能及其在循环过程中的电子、离子的传输特性以及电极界面电荷传递等动力学过程是必要的。

本文利用共沉淀方法制备三元高镍球形 LNCM811 正极材料, 并研究其在添加 MMDS 和 DTD 及其两者复合添加的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 -乙烯碳酸酯 (EC): 碳酸甲乙酯 (EMC) ($V_{\text{EC}}:V_{\text{EMC}}=3:7$) 电解液中的电化学性能及高温下的循环性能, 并系统研究了其电极界面的动力学特性。

1 实验部分

1.1 材料的制备

微球 LNCM811 的制备采用 LiOH 与 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体通过简单的固相烧结法制备。而前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 采用共沉淀制备, 其步骤如下: 称取适量物质的量之比为 8:1:1 的 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 共混并溶解在不断搅拌的去离子水中。将上述的混合溶液倒入一个搅拌速度为 $800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的充满氮气的反应器中, 保持反应器约 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温, 加入氨水并反应 30 min, 并用分液器将预先配制好的 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴加到混合液中, 保持混合液的 pH 值为 11。将沉淀物过滤并用去离子水多次清洗以除去多余的盐, 然后于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥。制得的干燥沉淀产物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 按物质的量之比 1:1.1 充分混合后置于氧气流速为 $0.2\sim 0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的管式炉中, 先在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧结 10 h, 然后升温到 $770\text{ }^\circ\text{C}$ 高温

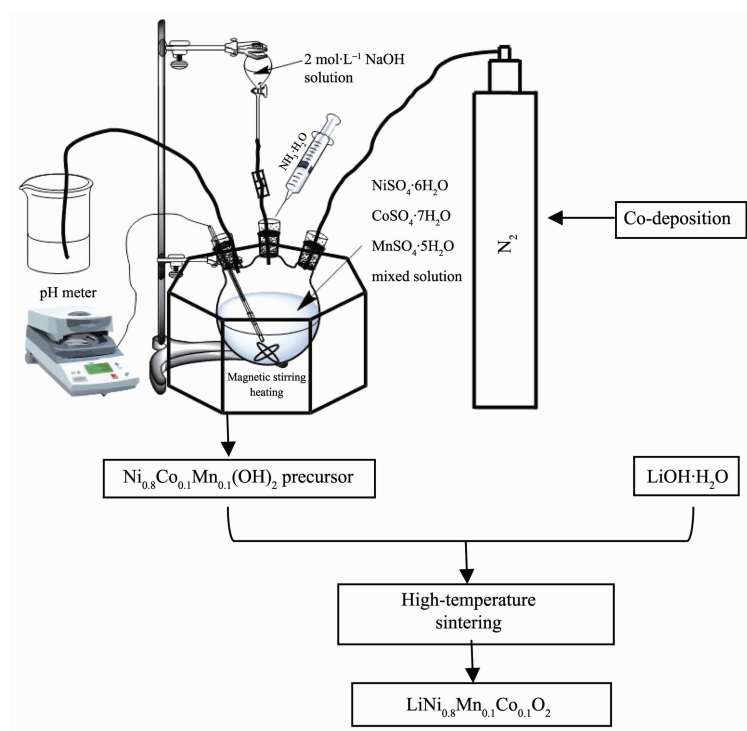


图 1 LNCM811 材料制备工艺流程图

Fig.1 Schematic drawing of the LNCM811 synthesis process

煅烧 20 h, 随炉冷却后即得产物三元高镍过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。图 1 给出了 LNCM811 材料制备工艺流程。

1.2 材料的表征

采用德国布鲁克公司生产的 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的物相进行分析。测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$), X 射线管电压为 40 kV, 电流 30 mA, 测角仪半径 250 mm, 扫描速度为 $0.1\ \text{s}\cdot\text{step}^{-1}$, 采样间隔 $0.019\ 45^\circ$, 扫描角度 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用日本 XL30S-FEG 场发射扫描电镜 (SEM) 观察样品的形貌, 工作电压为 10 kV。采用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜 (TEM) 对样品进行观察, 加速电压为 20~200 kV。

1.3 电池的组装及测试

将质量比为 8:1:1 的 LNCM811 活性材料、导电碳黑 (上海杉杉有限公司) 和聚四氟乙烯 (PVDF, HSV910, USA) 溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP, Alfa Aesar, A. Johnson Matthey Company, China) 中, 充分搅拌后均匀地涂敷在铝箔表面, 于 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h, 并在压片机上以 10 MPa 的压力将其压成薄片电极, 其中活性物质的负载量约为 $1.1\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

空白电解液为 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ ($V_{\text{EC}}:V_{\text{EMC}}=3:7$, 东莞杉杉电池材料有限公司), 而含添加剂

的电解液是将 DTD 和 MMDS 按质量分数分别为 2% 和 1% 的比例添加或混合添加到上述电解液中。图 2 给出了 DTD 和 MMDS 电解液添加剂的化学结构简式, 可见 2 种添加剂均含有硫基团, 分别为 $-\text{SO}_4$ 与 $-\text{SO}_3$ 。

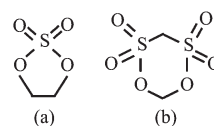


图 2 DTD (a) 和 MMDS (b) 的化学结构简式

Fig.2 Chemical structures of the electrolyte additives DTD (a) and MMDS (b)

充放电测试用 CR2025 扣式电池, 其中 LNCM811 作为工作电极, 金属锂 (天津中能锂业有限公司, 99.9%) 作为对电极, 隔膜为 Celgard 2300。在高精度电池测试仪 (2XZ-2B, 深圳新威尔电子有限公司) 上进行恒流充放电, 电流密度为 $50\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 电位为 3.0~4.4 V, 测试温度分别为室温 ($25\ ^\circ\text{C}$) 和高温 $60\ ^\circ\text{C}$ 。循环伏安 (CV) 和电化学阻抗谱 (EIS) 均在电化学工作站 (CHI660D, 上海辰华仪器公司) 上完成, 采用三电极模拟电池, 金属锂作为参比电极和辅助电极。CV 的电位扫描速率为 $0.1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电位为 3.0~4.4 V; EIS 测试频率范围为 $10^{-2}\sim 10^5\ \text{Hz}$, 施加的交流信

号振幅为 5 mV,测试前,电极在设定的极化电位下极化 1 h 以保持状态的稳定,获得的阻抗用 Zview 软件模拟分析。

2 结果与讨论

2.1 LNCM811 结构与形貌

图 3 为制备的 LNCM811 材料的 XRD 图。对照标准 PDF No.70-4314,可以看出各衍射峰均存在,说明合成材料的结构与层状 α -NaFeO₂ 相同,属于 $R\bar{3}m$ 空间群。因此制备的 LNCM811 属于层状的六方晶系,峰形尖锐无杂质峰,说明制备的材料结晶度好,结构较为完整。此外,晶面(003)和(104)对应特征峰的衍射强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}=1.9$,说明制备的高镍三元 LNCM811 层状结构较完整,且阳离子混排程度低^[34]。

图 4 为制备的 LNCM811 电极材料 SEM 和 TEM 图。从图 4(a,b)可以看出,混锂煅烧制备的 LNCM811 呈椭球形结构,长宽约 10 $\mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$,椭球之间排列较为疏松;而椭球又由粒径约 100~500

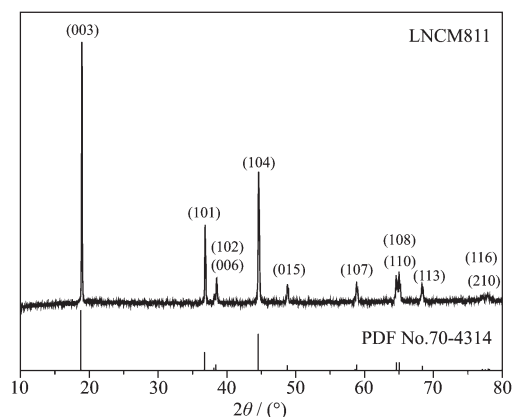


图 3 制备的 LNCM811 电极材料 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of the synthesized LNCM811 material

nm 二次颗粒紧密堆积而成,同时结合图 4(c,d),可见此椭球为二次颗粒紧密实心堆积,非空心结构。此种结构不仅有利于锂离子嵌脱过程中引起的体积效应以及电解液的浸润,同时有利于提高振实密度和缩短锂离子扩散路径^[35-36]。

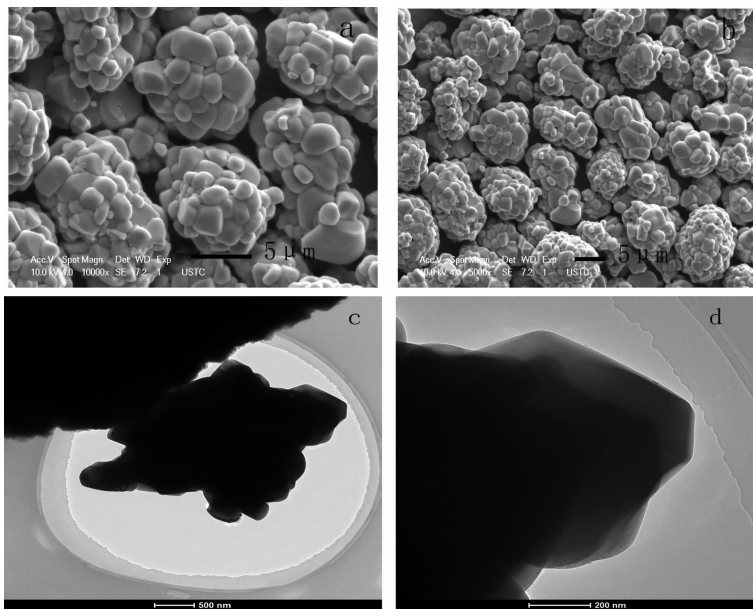


图 4 LNCM811 电极材料的 SEM (a, b)和 TEM (c, d)图

Fig.4 SEM (a, b) and TEM (c, d) images of the synthesized LNCM811 material

2.2 材料的电化学性能

图 5 为制备的 LNCM811 电极的首周充放电曲线和循环性能曲线。从图 5a 可以看出,高镍 LNCM811 在不同添加剂的电解液中的首周充放电曲线上均存在 3 个平台,对应的充放电电压分别约为 4.35、4.05 和 3.75 V。LNCM811 电极在空白电解液、添加 2% DTD、添加 1% MMDS 以及复合添加 2% DTD+1% MMDS 电解液中的首周放电容量分别

为 211.5、217.9、211.9 和 215.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,对应的库伦效率为 89.8%、92.9%、90.5%和 90.2%,可见,添加剂对提高三元高镍电极首周库伦效率作用不大。在图 5b 中,经过 80 周循环后,高镍 LNCM811 电极在空白电解液、添加 2% DTD、添加 1% MMDS 以及复合添加 2% DTD+1% MMDS 电解液中的放电容量分别衰减到 163.3、184.6、177.3 和 189.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,相对于首周放电容量的保持率分别为 77.2%、84.7%、83.7%

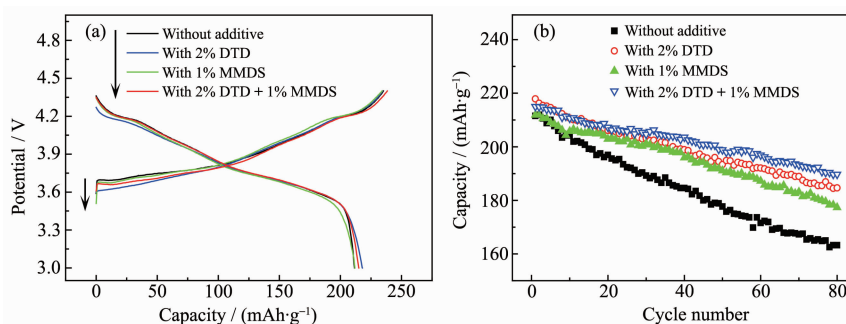


图 5 室温下 LNCM811 电极在不同添加剂电解液中的首周充放电曲线和循环性能曲线

Fig.5 Initial charge-discharge curves and cyclic performance of the LNCM811 electrode in the blank electrolyte with or without additives at room temperature

和 88.2%,可以看出添加剂 DTD 和 MMDS 均能提高 LNCM811 在常温下的充放电循环性能,这是因为添加剂 MMDS,DTD 的还原电位都高于 EC 和 EMC,可以在电极极化过程中优先被还原,在电极表面形成一层致密的 SEI 膜,SEI 膜的形成可以有效提高有机溶剂的氧化电位,阻止锂离子自发脱嵌,降低有机溶剂对其的破坏,从而提高了电池的循环性能^[37-38]。相比较 MMDS 添加剂,DTD 添加剂能较为明显提高 LNCM811 首周容量及其库伦效率和长循环性能,而 2% DTD+1% MMDS 复合添加剂对提高电极材料的长循环寿命最显著,这可能与添加剂的量有一定关系。

众所周知,锂离子动力电池的使用必须安全、可靠,而这些受到电池工作电压和温度限制。绝大多数动力锂离子电池在工作时的温度在 55 ℃甚至更高的温度下,如此高的温度易使电池系统热力学稳定性差^[39]。为了进一步考察 DTD 和 MMDS 添加剂在高温 60 ℃下对电极材料 LNCM811 循环性能的影响,图 6 给出了 LNCM811 电极高温 60 ℃下在不同添加剂电解液中循环性能。可以看出,在高温 60 ℃下,电极材料 LNCM811 在空白电解液、添加 2% DTD、添加 1% MMDS 以及复合添加 2% DTD+1% MMDS 电解液中的首周放电容量分别为 192.7、196.9、184.4 和 191.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,可见,高温 60 ℃下,2% DTD 添加剂能在一定程度上提高高镍材料的首周放电容量,而 1% MMDS 则相反;循环 50 周后,对应的容量衰减为 101.1、112.9、111.4 和 115.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,90 周后,相较于首周放电容量的保持率分别为 38.3%、47.5%、50%和 51.4%。可见,添加 2% DTD 和添加 1% MMDS 均能提高电极材料在高温 60 ℃下的充放电循环性能,且 1% MMDS 添加剂在高温下对提

高 LNCM811 长循环影响比 2% DTD 添加剂更为明显,而复合添加剂 2% DTD+1% MMDS 最为显著,这可能与添加剂中含有更多的 $-\text{SO}_x$ 基团有关,因此此基团可以提高电解液的高温稳定性^[29]。

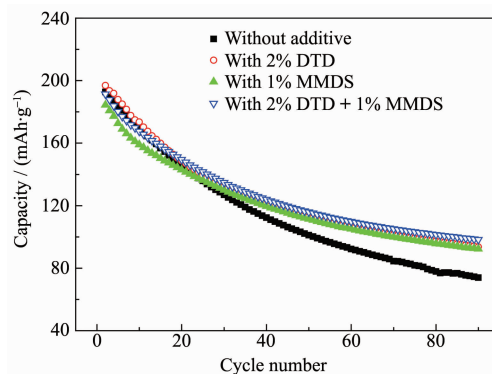


图 6 LNCM811 电极在高温 60 ℃下不同添加剂电解液中的循环性能

Fig.6 Cyclic performance of LNCM811 electrode in the blank electrolyte with or without additives at 60 ℃

2.3 材料的循环伏安

图 7 和图 8 分别给出了 LNCM811 电极材料在空白电解液及其添加复合添加剂中电压 3.0~4.4 V、扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的前 3 周 CV 曲线。从图 7 可以看出,高镍 LNCM811 电极在 3 V 附近均没有出现氧化还原峰,说明在锂离子嵌脱过程中没有发生 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的转换^[40]。在空白电解液中,首次充放电时,其循环伏安曲线上出现 2 对较为显著的氧化还原峰,分别为 3.68 和 3.88 V、4.15 和 4.22 V,在电位 3.97 和 4.02 V 处出现一对较弱的氧化还原峰,这 3 对氧化峰与锂离子嵌脱过程中发生的相变有关,它们对应着斜方相(R_1)向单斜相(M),单斜相(M)向斜方相(R_2),斜方相(R_2)向另一斜方相(R_3)的转变^[41-42]。在随

后的循环过程中, 3.88 V 的还原峰降低到 3.76 V 但峰的强度几乎保持不变, 对应的氧化还原电位差从 0.2 V 降低为 0.08 V, 说明此氧化还原峰对应的极化电位差降低, 这与首周锂离子嵌脱时电极材料发生部分不可逆相变有关, 也与 LNCM811 电极材料低的首周库仑效率相一致。图 8 中, 在复合添加 2% DTD+1% MMDS 的电解液中, CV 曲线特征几乎没有发生太大变化, 在电位分别为 3.65 和 4.02 V、4.14 和 4.24 V 出现较为显著的氧化还原峰, 3.95 V 仅出现一个弱氧化峰, 其对应的还原峰可能与 4.02 V 强的还原峰融合在一起了, 在随后的循环中才在 4.03 V 附近出现一弱的还原峰。相较于空白电解液, 复合添加剂的电解液中氧化还原峰的电位差较大, 如首周电位为 3.65 和 4.02 V 的一对氧化还原峰第 2 周降低到 3.65 和 3.80 V, 对应的电位差从 0.37 V 降低到 0.15 V, 说明 LNCM811 电极材料在复合添加剂电解液中的极化明显增大, 这可能与添加的复合添

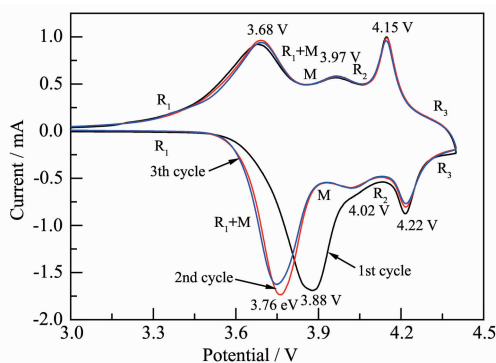


图 7 LNCM811 电极材料在空白电解液的循环伏安曲线

Fig.7 CV curves of the LNCM811 electrode in the blank electrolyte

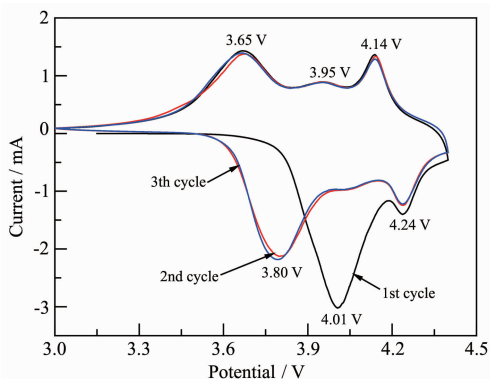


图 8 LNCM811 电极材料在添加复合添加剂中的循环伏安曲线

Fig.8 CV curves of the LNCM811 electrode in the blank electrolyte with 2% DTD+1% MMDS

加剂使电解液的浓度增大, 导致电锂离子移动困难有关; 此外, 还可发现在 2% DTD+1% MMDS 复合添加剂的电解液中, 首次循环后, 随后 CV 曲线的重叠性好, 表明锂离子的嵌脱具有相对好的可逆性和循环性。

2.4 材料的电化学阻抗谱

EIS 是研究电极与电解液界面上电化学反应过程的一种功能强大的手段之一, 被广泛应用于锂离子在电极材料中嵌脱的动力学研究^[43-44]。为了深入探究复合添加剂 2% DTD+1% MMDS 对三元高镍 LNCM811 材料动力学行为的影响, 图 9 给出了室温 25 °C 下空白电解液及其添加复合添 2% DTD+1% MMDS 中的 LNCM811 的 EIS。可以看出, 三元高镍 LNCM811 电极在 3.9 V 时的 EIS 均是由中高频区的 3 个圆弧(HFA、HMFA、MFA)与低频区一条斜线(LFL)组成, 根据前期的研究成果^[45-46], HFA 与电极和电解液间形成的界面膜 SEI 有关, HMFA 归属于电极材料的电子电导率, MFA 则与锂离子嵌脱过程中的电荷转移有关。

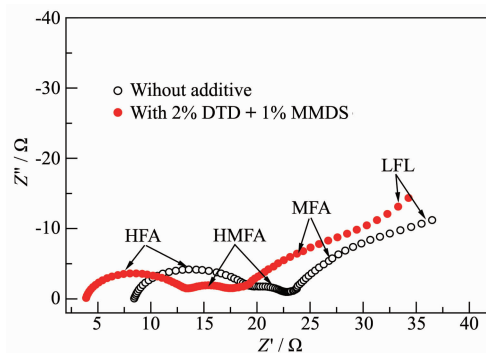


图 9 室温下 LNCM811 电极材料在 3.9 V 下空白电解液及其添加复合添加剂中的 EIS

Fig.9 EIS of the LNCM811 cathode at 3.9 V in the blank electrolyte with or without additive at room temperature

根据以上 EIS 实验结果, 图 10 给出用于拟合 NCM811 电极 EIS 的模拟等效电路, 其中 R_s 代表溶液欧姆电阻, R_{SEI} 为 SEI 膜电阻, R_e 为电极材料电子电阻, R_{ct} 为锂离子脱嵌产生的电荷传递电阻, 用恒相角元件(CPE) Q_{SEI} 、 Q_e 、 Q_{dl} 和 Q_D 分别表示 SEI 膜电阻、电子电阻以及电荷传递电阻相对应的双电层电容和有限扩散阻抗。图 11、12 及 13 分别给出了三元高镍 LNCM811 电极在 3.9 V 时, 利用等效电路图 10, 从 EIS 数据模拟获得的 R_{SEI} 、 R_s 及 R_{ct} 与循环次数的关系。

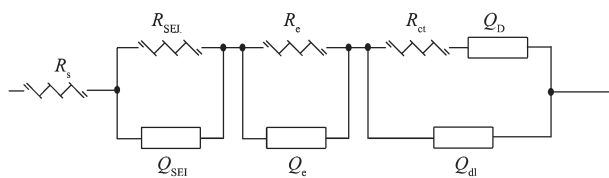
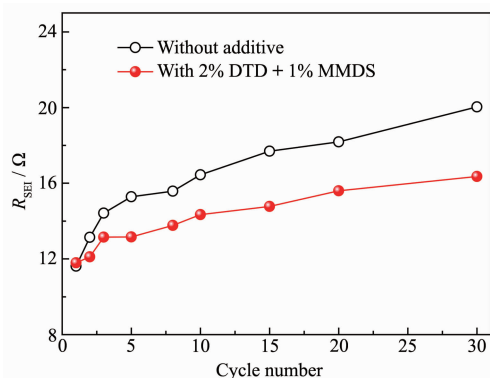
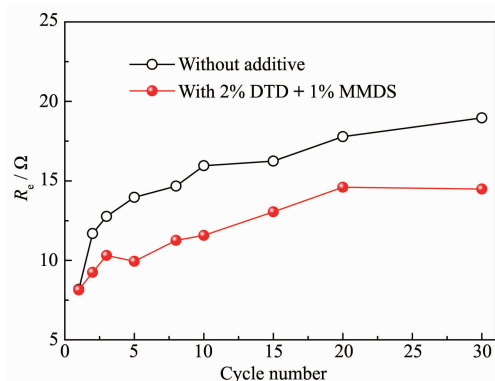
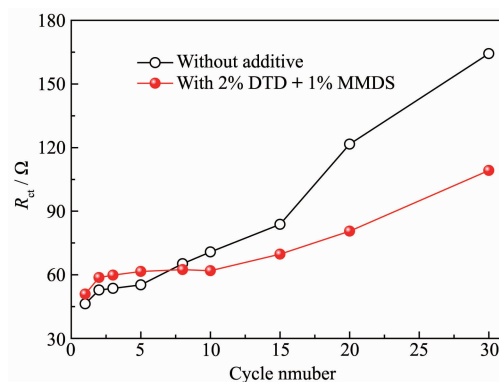


图 10 用于拟合 LNCM811 电极的 EIS 的等效电路图

Fig.10 Equivalent circuit proposed for fitting EIS of the LNCM811 electrode

图 11 LNCM811 电极的 R_{SEI} 在 3.9 V 时在不同电解液中与循环次数的关系Fig.11 R_{SEI} of the LNCM811 electrode at various cycle times at 3.9 V in the blank electrolytes with or without additive图 12 LNCM811 电极的 R_e 在 3.9 V 时不同电解液中与循环次数的关系Fig.12 R_e of the LNCM811 electrode at various cycle times at 3.9 V in the blank electrolytes with and without additive

从图 11 可以看出,首周循环时 R_{SEI} 无论在空白电解液还是添加复合添加剂中,其值几乎相等,约为 11.7Ω ,这说明复合添加剂并不能显著影响首周充放电时 LNCM811 电极表面 SEI 膜的形成,这与图 5 中首周库伦效率测试结果相一致,但随着循环次数的升高, R_{SEI} 值均缓慢增长,但添加复合添加剂对应的 R_{SEI} 值明显比空白电解液中的低,30 周循环后,

图 13 LNCM811 电极的 R_{ct} 在 3.9 V 时在不同电解液中与循环次数的关系Fig.13 R_{ct} of the LNCM811 electrode at various cycle times at 3.9 V in the blank electrolyte with or without additive

R_{SEI} 在空白电解液及其添加复合添加剂中的阻抗值分别为 16.4 和 12.0Ω ,我们在前期的研究^[38]中发现,SEI 膜的电阻 R_{SEI} 与其厚度 l 成反比关系,这说明 LNCM811 电极在添加复合添加剂中形成的 SEI 膜相对较薄且稳定性好,这有利于锂离子的嵌脱及提高其循环稳定性。

图 12 显示高镍 LNCM811 电极的 R_e 在 3.9 V 时在不同电解液中与循环次数的关系,可以看出 R_e 随电极材料循环次数升高的变化趋势与 R_{SEI} 相似,即首周循环时, R_e 在不同电解液中的值相近,均为 8.1Ω ,随着循环次数的升高, R_e 逐渐增大,30 周后,其在空白电解液及其添加复合添加剂中的值分别升高到 19.0 和 14.5Ω ,这表明复合添加剂 2% DTD+1% MMDS 能有效地降低 LNCM811 电极在长循环时的电子电阻,有利于锂离子电池的大功率充放电。

图 13 为高镍 LNCM811 电极的 R_{ct} 在 3.9 V 时在不同电解液中与循环次数的关系,可以看出首周循环时, R_{ct} 在空白电解液及其添加复合添加剂中对应的值分别为 46.3 和 50.9Ω ,前 10 周,复合添加剂中对应的 R_{ct} 略大于空白电解液中,这是因为 2% DTD+1% MMDS 复合添加剂能在一定程度上提高电解液浓度,导致锂离子嵌脱过程中的电荷转移困难,从而造成 R_{ct} 的增大;随着循环周数升高, R_{ct} 值先缓慢升高然后迅速增大,尤其空白电解液中的 R_{ct} 的增幅更为显著,30 周后,分别增大到 164.3 和 109.2Ω ,说明随着循环次数升高,锂离子嵌脱越来越困难,这与电极材料嵌脱过程中发生部分不可逆相变有一定的关系;此外,还可发现,复合添加剂

2% DTD+1% MMDS 能有效地减低 R_a 及抑制其升高速度, 这与复合添加剂可稳定 SEI 膜和提高电解液的稳定性有一定关系。

3 结 论

利用共沉淀辅以高温烧结法制备了微米椭球形三元高镍 LNCM811 正极材料, 并研究其在添加 2% DTD、添加 1% MMDS 以及复合添加 2% DTD+1% MMDS 的电解液中的电化学性能。结果表明无论是单一添加剂还是复合添加剂均能提高 LNCM811 正极的常温下首周放电容量、首周库伦效率以及循环性能, 常温下添加 2% DTD 具有最高的放电容量 $217.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 92.9% 的首周库伦效率; 80 周循环后, 在 2% DTD+1% MMDS 复合添加剂的电解液中具有最好的循环性能, 对应的容量保持率为 88.2%。高温 60 °C 下, 添加剂 2% DTD 和 1% MMDS 均能提高 LNCM811 循环性能, 且 1% MMDS 添加剂比 2% DTD 更为明显, 而复合添加剂更能显著提高 LNCM811 在高温下循环性能, 90 周循环后容量保持率为 51.4%。EIS 测试表明 2% DTD+1% MMDS 复合添加剂能显著降低 LNCM811 的动力学阻抗。

参考文献:

- [1] TANG Zi-Long(唐子龙), LE Bin(乐斌), ZHANG Zhong-Tai(张中太), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2005**, **26**:2093-2096
- [2] HE Hui(贺慧), CHENG Xuan(程璇), ZHANG Ying(张颖), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2004**, **35**:667-671
- [3] Gummow R J, Kock A, Thackeray M M. *Solid State Ionics*, **1994**, **69**(1):59-67
- [4] Tsai Y W, J. Hwang B, Ceder G, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(12):3191-3199
- [5] HU Guo-Rong(胡国荣), LU Wei(卢苇), LIANG Long-Wei(梁龙伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(1):159-165
- [6] ZHENG Zhuo(郑卓), HUA Wei-Bo(滑伟博), WU Zhen-Guo(吴振国), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(2):307-314
- [7] HU Guo-Rong(胡国荣), WANG Wei-Gang(王伟刚), DU Ke(杜柯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **1**(34):63-72
- [8] Kim M H, Shin H S, Shin D, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **159**(22):1328-1333
- [9] Abraham D P, Twisten R D, Balasubramanian M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2002**, **4**(8):620-625
- [10] Bang H J, Joachin H, Yang H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, **153**(4):A731-A737
- [11] Xiong X H, Wang Z X, Yue P, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **222**:318-325
- [12] Shizuka K, Kiyohara C, Shima K, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **166**(1):233-238
- [13] Zhang Z R, Liu H S, Gong Z L, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**(4):A599-A603
- [14] Liu H S, Yang Y, Zhang J J. *J. Power Sources*, **2007**, **173**(1):556-561
- [15] Zheng J M, Wu X B, Yang Y. *Electrochim. Acta*, **2011**, **56**(8):3071-3078
- [16] Woo S W, Myung S T, Bang H, et al. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**(15):3851-3856
- [17] Chen M M, Zhao E Y, Chen D F, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**, **56**:8355-8362
- [18] Vu D L, Lee J W. *J. Solid State Electrochem.*, **2017**, **4**(9):1-9
- [19] Yi T F, Li Y M, Yang S Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, **8**(47):32349-32359
- [20] Fan S S, Zhong H, Yu H, et al. *Sci. China Mater.*, **2016**, **59**(8):618-628
- [21] Xiong X H, Wang Z X, Guo H J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:1284-1288
- [22] Cho Y, Lee Y S, Park S A, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **56**(1):333-339
- [23] Woo S U, Yoon C S, Amine K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, **154**(11):A1005-A1009
- [24] Lee D J, Scrosati B, Sun Y K. *J. Power Sources*, **2011**, **196**(18):7742-7746
- [25] Hu G R, Deng X R, Peng Z D, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**(5):2567-2573
- [26] CONG Chang-Jie(丛长杰), ZHANG Xiang-Jun(张向军), LU Shi-Gang(卢世刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(7):1319-1323
- [27] Sheng S Z. *J. Power Sources*, **2006**, **162**(2):1379-1394
- [28] Abe K, Colera M, Shimamoto K. *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, **161**(6):A863-A870
- [29] Zuo X X, Fan C J, Xiao X, et al. *J. Power Sources*, **2012**, **219**:94-99
- [30] Zuo X X, Fan C J, Xiao X, et al. *ECS Electrochem. Lett.*, **2012**, **1**(3):A50-A53
- [31] Xia J, Sinha N N, Chen L P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, **161**(3):A264-A274
- [32] Xia J, Aiken C P, Ma L, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, **161**(6):A1149-A1157
- [33] Xia J, Ma L, Aiken C P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2014**,

- 161**(10):A1634-A1641
- [34]XING Yun(邢云). *Thesis for Master of Hebei University of Technology*(河北工业大学硕士论文), **2015**.
- [35]Li J F, Xiong S L, Li X W, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(5):2045-2054
- [36]Li J F, Xiong S L, Li Y W, et al. *Nano Energy*, **2013**,**2**(6):1249-1260
- [37]ZHENG Zhuo(郑卓), WU Zheng-Guo(吴振国), XIANG Wei(向伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(3):479-486
- [38]ZHUANG Quan-Chao(庄全超), XU Shou-Dong(徐守冬), QIU Xiang-Yun(邱祥云), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2010**,**22**(6):1044-1057
- [39]Wang Q S, Sun J H, Yao X L, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**(2):A329-A333
- [40]Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M. et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**,**140**(7):1862-1870
- [41]Oh S H, Lee S M, Cho W I, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**(18):3637-3644
- [42]Cho J, Park B. *J. Power Sources*, **2001**,**92**:35-39
- [43]Thomas M G S R, Bruce P G, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**,**132**(7):1521-1528
- [44]Levi M D, Gamolsky K, Aurbach D, et al. *Electrochim. Acta*, **2000**,**45**(11):1781-1789
- [45]Zhuang Q C, Wei T, Du L L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(18):8614-8621
- [46]Cui Y L, Wang M Z, Wang J L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2016**,**180**:46-52