

一种碳纳米管改性富锂锰基正极材料的策略

李 钊^{1,2} 王 忠^{*,1,2} 李 强^{1,2} 班丽卿^{1,2} 庄卫东^{1,2} 卢世刚^{1,2}

(¹ 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(² 国联汽车动力电池研究院有限责任公司, 北京 100088)

摘要: 采用一种新策略对 $\text{Li}_{1.184}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.516}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ 进行改性, 即通过气流破碎、高压均质混合分散和喷雾干燥的方法得到与碳纳米管复合的富锂锰基正极材料(CNT@LMR)。使用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)和拉曼光谱(Raman)的方法对改性的材料进行了表征, 发现碳纳米管导电网络均匀地分布在富锂锰基正极材料的表面, 而且在材料内部的一次颗粒之间也有大量的碳纳米管存在。电化学性能测试表明, 碳纳米管改性后的富锂锰基正极拥有更好的倍率性能和循环寿命。在 5C 倍率下经过改性的富锂锰基正极的放电比容量为 $141.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于未改性的富锂锰基正极的放电比容量 ($76.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 和碳纳米管仅作为富锂锰基正极导电剂时的放电比容量 ($110.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。在 1C 倍率下循环 100 次后, 碳纳米管改性的富锂锰基正极的容量保持率在 87.2%, 高于富锂锰基正极 (77.8%)。不同循环次数下的电化学阻抗谱表明, 均匀分布在富锂锰基正极材料表面的碳纳米管网状结构有效地改善了电极/电极液的界面反应, 抑制了电极固体电解质界面(SEI)膜的增厚和减缓了电极的极化。同时, 材料内部的碳纳米管导电网络降低了一次颗粒间的内阻并加快了电极的电荷转移过程。

关键词: 锂离子电池; 富锂锰基材料; 碳纳米管; 复合正极; 导电网络

中图分类号: O646.541

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)09-1561-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.192

A Strategy for Carbon Nanotubes Modified Lithium-Manganese-Rich Cathode Material

LI Zhao^{1,2} WANG Zhong^{*,1,2} LI Qiang^{1,2} BAN Li-Qing^{1,2} ZHUANG Wei-Dong^{1,2} LU Shi-Gang^{1,2}

(¹General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(²China Automotive Battery Research Institute Co., Ltd., Beijing 100088, China)

Abstract: $\text{Li}_{1.184}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.516}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ -modified carbon nanotubes network composite (CNT@LMR) cathode materials were synthesized by a novel strategy that adopted these technologies of compressed air crush, high pressure micro-fluidization dispersion and spray dehydration. The microstructures and morphologies were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffractometer (XRD) and Raman spectroscopy, which indicated that CNTs conductive network were uniformly distributed on the surface of lithium-manganese-rich (LMR) and existed between primary particles from LMR inside. The novel network structure built on Li-rich cathode material not only took advantage of CNTs as conductive additives, but also combined the characteristic of CNTs network acts as a surface modification layer. The electrochemical tests demonstrated that CNTs modified LMR electrode had higher rate capability and cycle stability. For example, CNT@LMR had discharge specific capacity of $141.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 5C-rate, compared to the capacity of pristine LMR ($76.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) and composite LMR electrode with CNT conductive additives ($110.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). After 100 cycle tests at 1C-rate, the capacity retention of CNTs modified LMR was 87.2% compared to pristine LMR of

收稿日期: 2019-05-14。收修稿日期: 2019-06-11。

国家重点研发计划(No.2018YFB0104400)和国家自然科学基金-联合基金(No.U1764255)资助项目。

*通信联系人。E-mail: wzw99@126.com

77.8%. According to electrochemical impedance spectroscopy (EIS) with different cycle tests, CNTs network structure on the surface of LMR improved electrode/electrolyte interface reaction, restrained solid electrolyte interphase (SEI) film growth and polarization of LMR electrode, and CNTs conductive network inside LMR reduced resistance and accelerated charge transfer process for primary particle.

Keywords: lithium-ion battery; lithium-manganese-rich material; carbon nanotubes; composite cathode; conductive network

0 引言

随着环境和能源问题的日趋严峻, 电能作为清洁能源, 已在出行和储能等领域逐步取代化石能源^[1]。比如, 很多国家开始制定纯电动汽车取代燃油汽车的技术路线图。不过, 电动汽车目前还无法取代燃油汽车, 这在于其储能装置和动力来源的掣肘, 即锂离子电池的低能量和功率密度及循环寿命短的问题^[2]。锂离子电池能量密度的提升根本在于其正负极材料比容量密度的提升, 因此开发高比容量密度的正负极材料尤为重要^[3]。市面上, 成熟的锂离子电池正极材料的比容量往往低于 200 mAh·g⁻¹, 无法使锂离子电池能量密度突破 300 Wh·kg⁻¹。富锂锰基正极材料($x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, M=Mn, Co, Ni)的比容量可以达到 250 mAh·g⁻¹, 是实现高能量密度动力电池的优选材料^[4]。但是富锂锰基正极材料存在着诸多问题, 例如: 不可逆容量高和首次库伦效率低(<80%), 这不利于锂离子电池电芯的正负极容量(N/P)比的设计; 倍率性能差, 无法满足动力电池高功率充放电的要求; 循环过程中电压衰减严重, 导致动力电池的放电电压过低, 造成大量的能量损失^[5]。面对诸多问题, 许多科学家和工程师开展了对富锂锰基正极材料进行很多改进工作^[6-7]。

与传统的三元正极材料 LiMO_2 (M=Mn, Co, Ni) 不同, 富锂锰基正极材料的 Li_2MnO_3 相在充电到 4.5 V 以上会发生电化学反应($\text{Li}_2\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO}_2$), 这导致富锂锰基正极材料的结构不稳定和电极/电解液的界面反应增多^[8-9]。一些研究表明^[10-11], 对富锂锰基正极材料进行表面改性能有效稳定其结构和抑制电极/电解液的界面反应。氧化物、氟化物、磷酸盐和碳材料等相继用于对富锂锰基正极材料的表面改性工作^[12-14]。碳材料相比于电子惰性化合物材料而言, 具有良好的电子电导率和易合成加工性, 同时来源广泛且价格低廉^[15]。而碳纳米管作为新型的纳米碳材料, 具有很多独特优势^[16-17]。碳纳米管的一维纤维状结构能够有效地连接电极活性材料, 提升材料和

电极的电子电导能力; 碳纳米管具有高机械强度, 添加后能够使电极极片具有较高的韧性, 可有效抑制电极材料在充放电循环过程中因体积变化而引起的剥落; 碳纳米管具有高长径比和高比表面积, 与电极材料均匀复合后, 可提高电极材料在电解液中的浸润性。

碳纳米管作为锂离子电池正负极材料的导电添加剂的研究已经较为成熟, 将适量的碳纳米管(0.5~5%(w/w))加入电极材料中, 能有效提高锂离子电池的功率特性, 具有很高的实用价值^[18]。但是, 作为导电添加剂的碳纳米管在正极材料颗粒间的均匀分散是个难题。通过增加机械分散的强度和时间会破坏正极的二次球形颗粒, 加入化学分散剂则会在电极里引入非活性物质。因此, 一些工作直接将碳纳米管与正极材料进行复合来解决碳纳米管在材料颗粒间分散难的问题。Guo 等^[19]将酸化的多壁碳纳米管材料与富锂锰基正极材料复合, 在材料表面形成了碳纳米管导电网络, 有效地提升了富锂锰基正极材料的倍率性能。不过, 富锂锰基正极材料的微观形貌一般是由一次颗粒通过分子间作用力聚集而形成的二次颗粒。碳纳米管与富锂锰基正极材料直接复合, 只能在材料的二次球形颗粒表面形成碳纳米管导电网络, 虽可以增强二次颗粒之间的电导特性, 但却无法改善二次颗粒内部大量的一次颗粒之间的导电状况。

本文提出了碳纳米管改性富锂锰基正极材料的一种新策略。基于课题组前期的工作^[20-21], 制备了富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.184}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.516}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ 。接着采用气流破碎、高压均质混合分散和喷雾干燥的方法得到了与碳纳米管复合的富锂锰基正极材料, 解决了碳纳米管直接作为导电添加剂的均匀分散问题, 并实现了碳纳米管在富锂锰基正极材料表面和内部一次颗粒之间均匀分布的效果。通过对改性的材料进行一系列地表征, 证实了材料二次球形颗粒表面存在紧密的碳纳米管网状结构, 材料内部一次颗粒之间也存在碳纳米管网络。为了评价纳米碳管改性富锂锰基正极的效果, 制备了 3 种电极, 分别为碳纳米

管改性前、改性后的富锂锰基正极以及用碳纳米管做导电剂的富锂锰基正极,并对其进行了电化学性能测试。对比发现,碳纳米管改性的富锂锰基正极具有最优的倍率性能,证实了碳纳米管导电网络能够大幅度提升富锂锰基正极电导特性。最后,不同循环次数下的电化学阻抗谱表明,分布在富锂锰基正极表面的碳纳米管网状结构改善了电极/电解液界面反应,抑制了电极固体电解质界面(SEI)膜的增厚和电极的过度极化;富锂锰基正极材料颗粒内部的碳纳米管导电网络降低了颗粒间的内阻并加快了电极的电荷转移过程。

1 实验部分

1.1 材料与电极制备

富锂锰基正极材料的制备:按化学式 $\text{Li}_{1.184}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.516}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ 中各金属元素物质的量之比称取总质量为 200 g 的 MnCO_3 、 NiO 、 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 混合粉末,加入 1 L 去离子水,在球磨机中研磨 1 h。然后将混合物浆料转移到砂磨机,再加入 1 L 去离子水进行超细磨 4 h。将超细磨后的浆料进行喷雾干燥,得到喷雾干燥粉末。称取适量粉末置于马弗炉中升温至 900 °C 后焙烧 20 h,随炉冷却至室温,将获得的粉体过 300 目筛,得到富锂锰基正极材料(LMR)。

碳纳米管改性富锂锰基正极材料:通过气流破碎机对富锂锰基正极材料进行破碎,二次球形颗粒基本被破碎为小的一次颗粒(LMR broken)。然后加入多壁碳纳米管水分散液(5%(w/w) CNTs,管径为 7~11

nm,管长 1~10 nm,购自江苏天奈公司),在搅拌式分散机中进行搅拌预分散,富锂锰基正极材料和碳纳米管的质量比为 0.99:0.01。将此混合浆料以 600 Pa 的压力泵入高压均质混合机(Ω Omega® 500,德国 NETZSCH 公司)处理 10 圈,得到 1%(w/w)碳纳米管与富锂锰基一次颗粒复合的浆料(CNT & LMR dispersed)。最后,浆料通过喷雾干燥机进行干燥重新造粒,并在 80 °C 烘箱中干燥 12 h,得到了碳纳米管改性的富锂锰基正极材料(CNT@LMR)。图 1(a)反映了从富锂锰基正极材料破碎到与碳纳米管均匀分散以及重新造粒电镜表征图,图 1(b)示意图形象地展示了这种碳纳米管改性富锂锰基正极材料的方法。

富锂锰基正极制备:将富锂锰基正极材料、导电剂和粘结剂(PVDF)按质量比 80:10:10 的比例,加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)后在匀浆机中均匀混合,然后通过涂布机将浆料涂覆在铝箔上,充分干燥后可得到富锂锰基正极极片(活性物质面密度为 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)。基于此方法,制备了未经改性的富锂锰基正极(LMR)、经碳纳米管改性的富锂锰基正极(CNT@LMR)和碳纳米管作为导电剂的富锂锰基正极(CNT/LMR)。其中在 CNT/LMR 电极制备过程中导电剂的添加组分为碳纳米管和导电炭黑的复合导电剂(质量比为 0.08:0.92),即碳纳米管的作为导电剂的质量与作为改性材料的质量相同。将富锂锰基正极压实后(压实密度为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),裁切成 14 mm 的圆片,在真空烘箱中干燥后移入手套箱后组装成扣式半电池。

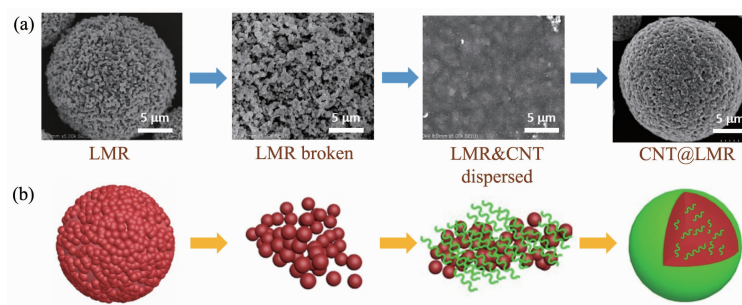


图 1 (a) CNT@LMR 制备流程的 SEM 图和(b)示意图

Fig.1 (a) SEM images and (b) schematic illustration of synthesis process of CNT@LMR

1.2 材料表征和电化学测试

材料和极片的表观形貌在扫描电子显微镜(SEM)上观测(Hitachi S-4800,日本 Hitachi 公司),工作电压为 10 kV。材料颗粒的结构和形貌在透射电子显微镜(TEM,Tecnai G2 F20,美国 FEI 公司)观察,管加速电压为 200 kV。材料的结构和组成通过 X 射

线衍射(XRD)分析仪(SmartLab,日本 Rigaku 公司)测试和激光共聚焦显微拉曼散射光谱仪(Raman,日本 Horiba 公司)上测试分析得到。XRD 的测试参数是 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154 \text{ 439 nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 200 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫速 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步长 0.02° 。Raman 测试的激发波长为 532 nm,测试的

波长范围是 $100\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 。扣式半电池的一系列充放电测试在充放电测试仪(武汉蓝电公司)上进行,测试模式设置为倍率充放电($1\text{C}=200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)。扣式半电池的循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试在电化学工作站(Autolab 302N,瑞士万通公司)上完成。电化学阻抗谱的交流信号振幅为 5 mV ,频率为 $100\text{ kHz}\sim 0.1\text{ Hz}$ 。电化学交流阻抗谱的等效电路模型和数据拟合在 Zview 软件上完成。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

通过高温固相合成方法得到了富锂锰基正极材料(LMR),通过 SEM 图可以明显看出该材料是由一次小颗粒团聚形成的二次球形大颗粒材料(图 2(a)),利用高压气流破碎机的高压气流将二次球形颗粒完全打散为一次小颗粒。一次小颗粒与碳纳米管水分散液充分混合并喷雾干燥重新造粒后,能够得到碳纳米管改性的富锂锰基二次球形颗粒(CNT@LMR)。如图 2(b)所示,碳纳米管紧密地缠绕在一次球形颗粒之间,在二次颗粒表面形成了致密的碳纳米管网络。

富锂锰基正极材料的 XRD 图如图 2(c)所示。图

中材料的衍射峰尖锐,表明该方法制备的富锂锰基正极材料具有较好的晶体结构。主要衍射峰均与六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构(空间群 $R\bar{3}m(166)$)的衍射峰对应,在 $20^\circ\sim 25^\circ$ 有一组较小的超晶格峰,这是由于 Li_2MnO_3 相过渡金属层中 Li 和 Mn 原子的有序排列造成的^[22-23]。根据文献报道^[24], (003)和(104)晶面衍射峰的强度比是判定 Li^+ 和 Ni^{2+} 之间阳离子混排的指标。本文所制备的富锂锰基正极材料的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 强度比值为 1.33,高于 1.2,表明所制备的富锂锰基正极材料的阳离子混排程度较低。同时,从 XRD 图中可以清楚地观察到(006)/(102)和(108)/(110)晶面衍射峰的分裂,表明该材料具有较好的二维层状结构^[25]。CNT@LMR 与 LMR 的 XRD 图相比,没有发现明显的晶格参数的变化,说明这种机械混合的改性过程温和,碳纳米管没有破坏和影响原始材料的结构。同时,为了更好的确定富锂锰基正极材料表面是否有一层致密的碳纳米管网络结构,通过使用 Raman 光谱对改性材料进行了测试。如图 2(d)所示,富锂锰基正极材料的拉曼光谱主要是 600 cm^{-1} 的 A_{1g} 振动模(ν_1)和 500 cm^{-1} 左右的 E_g 振动模(ν_2)构成,这是由 Li_2MnO_3 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 组分的 Raman 光谱叠加而成^[26-27]。经过碳纳米管改性的富锂锰基材料的拉

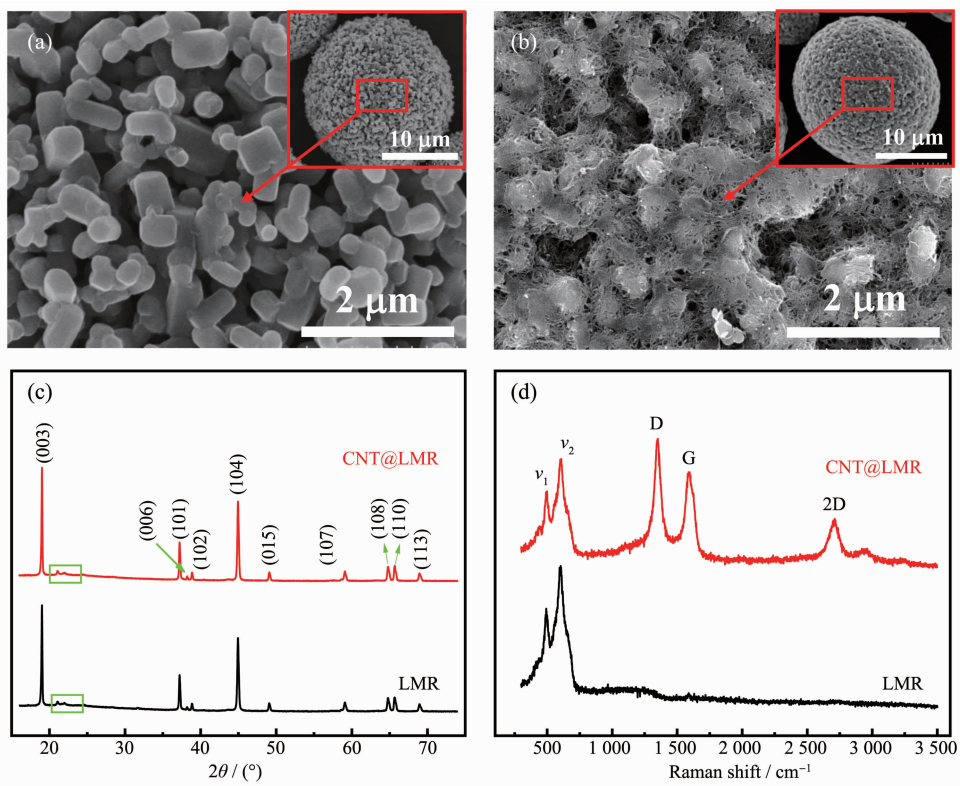


图 2 (a) LMR 和(b) CNT@LMR 的 SEM 图; (c) LMR 和 CNT@LMR 的 XRD 图和(d) Raman 图

Fig.2 (a) SEM images of the (a) LMR and (b) CNT@LMR; (c) XRD patterns and (d) Raman spectrum of LMR and CNT@LMR

曼光谱不仅存在 $450\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 之间的 2 个特征峰, 同时在 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ (G 峰)、 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ (D 峰) 和 $2\,700\text{ cm}^{-1}$ (2D 峰, 也称 G' 峰) 附近出现了碳纳米管的特征峰^[28], 进而验证了碳纳米管导电网络均匀地分布在富锂锰基正极材料表面。

通过碳纳米管改性富锂锰基正极材料的目的不仅是在富锂锰基正极材料二次颗粒表面形成碳纳米管导电网络, 同时要达到碳纳米管穿插在材料内部一次颗粒之间的效果。通过将该复合材料的二次颗粒破碎开后, 使用 SEM 和 TEM 对材料内部的一次

颗粒进行观察。如图 3(a) 所示, CNT@LMR 材料内部一次颗粒中也有大量的碳纳米管存在。图 3(b) 的 TEM 图表明碳纳米管存在于 LMR 的一次颗粒之间, 其在材料内部的一次颗粒之间构筑的导电网络可以良好地改善材料一次颗粒之间的电导特性。因此, 通过二次球形颗粒气流破碎为一次颗粒后, 碳纳米管与一次颗粒经过高压均质混合分散, 最后喷雾干燥重新造二次球形颗粒的机械物理方法, 可以实现碳纳米管在富锂锰基正极材料表面和内部均匀分布的效果。

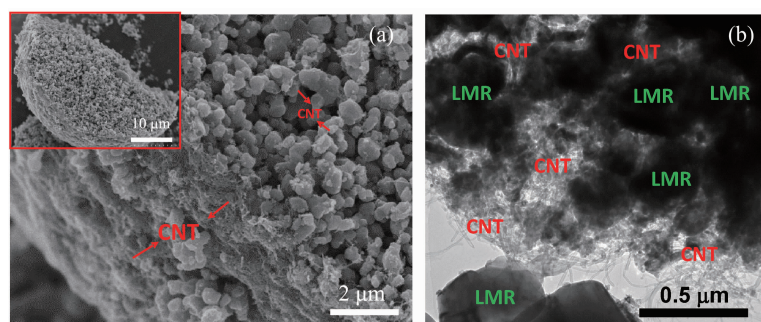


图 3 (a) CNT@LMR 一次颗粒的 SEM 图和(b) TEM 图

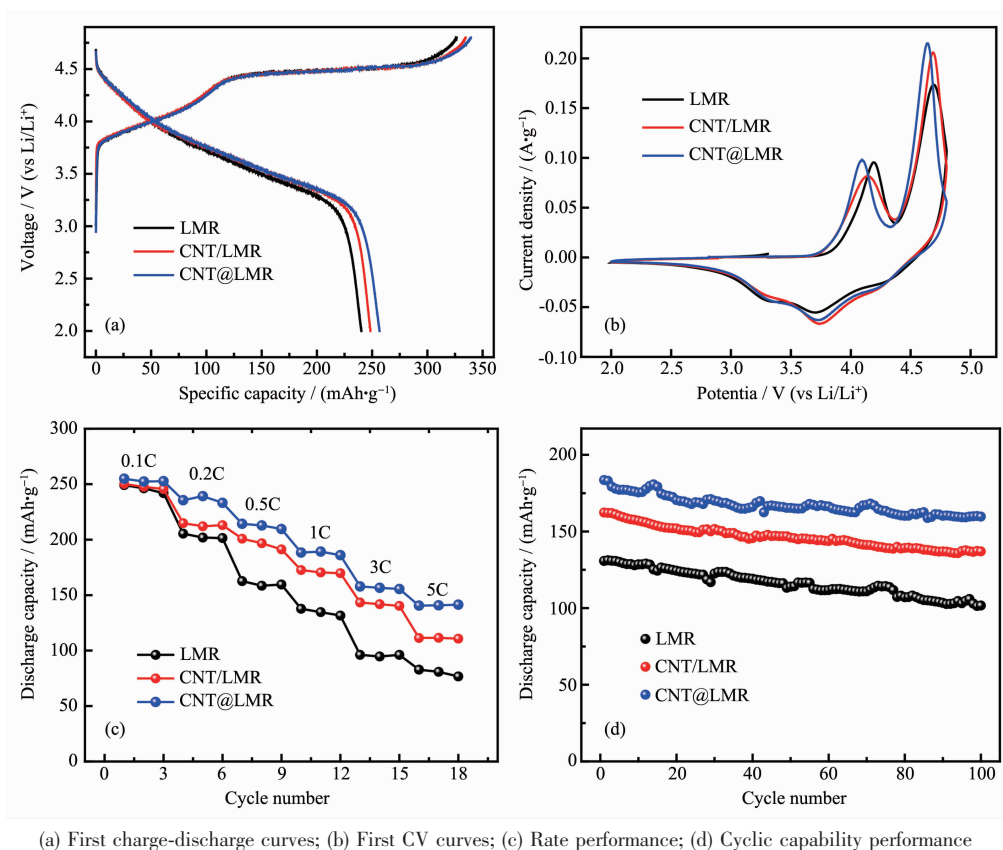
Fig.3 (a) SEM and (b) TEM images of primary particle of CNT@LMR

2.2 电化学性能测试

通过一系列的电化学性能测试来验证碳纳米管改性的富锂锰基复合正极的实用价值。将 LMR、CNT@LMR 和 CNT/LMR 的 3 种正极分别组装成扣式半电池, 在电池测试仪上进行相同条件下的对比测试。图 4(a) 是富锂锰基 3 种正极在 $2.0\sim 4.8\text{ V}$ 电压范围内, 以 0.1C 的倍率首次充放电的曲线 ($1\text{C}=200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)。充电曲线均由 4.45 V 以下的斜坡区和 4.45 V 以上的平台区组成, 而放电曲线呈现下斜特征。充电 4.45 V 以下的曲线对应的是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 组分中锂离子脱出反应。相应地, 充电 4.45 V 以上的平台曲线是 Li_2MnO_3 组分电化学活化过程 ($\text{Li}_2\text{MnO}_3\rightarrow\text{Li}_2\text{O}+\text{MnO}_2$), 即锂离子从锂层和金属层脱出, 同时伴随着 Li_2MnO_3 的晶格氧流失和结构重排^[29]。在图 4(a) 中, 3 种富锂锰基正极的充放电曲线的形状和平台均保持一致, 说明碳纳米管不论作为改性材料还是导电剂, 都未改变富锂锰基材料的本征电化学特性。但是, CNT@LMR 具有最高的首次放电比容量 $256.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且首次库伦效率可达 75.6% 。而 LMR 只有 $240.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电比容量, 首次库伦效率也只有 73.5% 。CNT/LMR 的首次放电比容量为 $248.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于 LMR 的首次放电比容

量, 说明碳纳米管作为导电剂确实改善了富锂锰基正极的电导特性。CNT@LMR 具有最高的放电比容量和库伦效率, 这是因为碳纳米管在富锂锰基正极材料表面和内部均形成了导电网络, 而且其高比表面积增加了电极与电解液的接触面积, 这些共同促进了锂离子和电子在充放电过程中在电极表面和内部的迁移。同时, 材料表面致密的碳纳米管网络减少了电极与电解液的界面副反应, 进而减少了不可逆容量的损失, 从而提高了电极的首次库伦效率。

图 4 (b) 显示了 3 个富锂锰基正极在第 1 圈的 CV 曲线, 扫描速率设置为 $0.2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压窗口为 $2.0\sim 4.8\text{ V}$ 。富锂锰基正极在 4.1 V 附近的氧化峰, 对应的是 $\text{Ni}^{2+}\rightarrow\text{Ni}^{4+}$ 的氧化反应, 而在 4.6 V 附近的氧化峰, 则为 Li_2MnO_3 组分中脱锂和不可逆的 Li_2O 生成反应。电极有 3 个明显的还原峰, 分别是在 4.22 、 3.74 和 3.33 V , 对应的是过渡金属离子 Co^{4+} 、 Ni^{4+} 和 Mn^{4+} 的还原^[30]。从图 4(b) 中看出, 相比 LMR 正极, CNT/LMR 和 CNT@LMR 的氧化峰逐步向左偏移, 说明碳纳米管在富锂锰基材料之间形成的导电网络促进了电极中电子的迁移速率, 使得过渡金属离子的氧化反应加快^[31]。同时, CNT@LMR 在 4.6 V 附近的氧化峰的响应电流强度最高且峰形变窄, 表明碳纳



(a) First charge-discharge curves; (b) First CV curves; (c) Rate performance; (d) Cyclic capability performance

图 4 富锂锰基材料改性前后的电化学测试

Fig.4 Electrochemical tests of LMR before and after modification

米管网络均匀分布在材料表面可以改善高电位下电极/电解液的界面反应,稳定电极材料结构,减少不可逆容量损失,这与图 4(a)中 CNT@LMR 拥有最高首次库伦效率相一致。

图 4(c)是 3 种富锂锰基正极的倍率性能对比图。可以清晰地看到,随着电流密度的不断增加,经碳纳米管改性后的富锂锰基正极的高放电比容量优势越发明显。CNT@LMR 在 5C 大电流下的放电比容量为 $141.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, CNT/LMR 的放电比容量为 $110.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 LMR 的放电比容量只有 $76.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在大电流下碳纳米管改性前后的放电比容量相差将近一倍,由此可知,碳纳米管本征的优良电导和比表面积高等特性很好的提高了富锂锰基材料和电极的电导率,提升了电极与电解液的浸润性,从而大幅度提升了富锂锰基正极的倍率性能。

图 4(d)是 3 种正极在 1C 倍率下循环 100 次的循环性能图。CNT@LMR 的首次放电比容量为 $183.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 次后放电比容量为 $160.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 87.2%。未经改性的 LMR 在循环 100 次后的放电比容量衰减为 $101.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,

容量保持率只有 77.8%。CNT/LMR 在 100 次后的放电比容量为 $133.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 82.4%。由此可知,碳纳米管改性的富锂正极在 1C 倍率下循环 100 次后拥有最高的比容量。这说明了碳纳米管改性的富锂锰基正极不仅能够实现碳管与导电炭黑构成的“点-线”导电网络来促进电极中电子的传导,同时富锂锰基正极材料表面和内部的碳纳米管导电网络,能有效地改善电极/电解液的界面反应,即减缓了过渡金属从材料晶格到电解液中的溶出,抑制了电解液与材料内部活性氧反应后发生的分解。此外,材料表面存在致密的碳纳米管网络层保护了电极材料不被电解液中 HF 侵蚀,从而在循环次数不断增加的情况下稳定了电极结构^[32]。

2.3 电极表征和测试

为了更好地说明碳纳米管改性富锂锰基正极材料倍率性能和循环性能提升的原因,采用 SEM 和 EIS 对改性前后的电极进行了表征和测试。图 5 为碳纳米管改性富锂锰基正极前后的 SEM 图,电极极片未经过柱形对辊机辊压,这样可以更好地看清碳管与颗粒之间的形貌。因为导电炭黑为纳米级易于

团聚,因此,即使经过匀浆机的快速搅拌导电炭黑仍不能均匀分散在富锂锰基正极材料球形颗粒之间。单纯的导电炭黑只能大幅度改善电极整体的导电性,而无法在颗粒之间构成导电网络(图 5(a,c))。而对于经过碳纳米管改性的富锂锰基正极,碳纳米管不仅弥补了导电炭黑团聚导致的无法充分分散在颗粒之间的不足,起到了连接富锂颗粒的作用,同时与导电炭黑一起协同作用,构筑了“点-线”导电网络。从图 5(b,d)中可以清晰看出,碳纳米管与导电炭黑一起在富锂锰基正极表面构筑的导电网络提升了电极的导电性、电极与电解液的浸润性,改善了电极/电解液界面反应。

富锂锰基正极一般在小电流密度下充放电循环 3 次后,电极表面生成的 SEI 膜才能够稳定存在,且

随着循环次数的不断增加,电极表面的 SEI 膜增厚和电极极化增大。因此,分别将 LMR、CNT/LMR 和 CNT@LMR 三种电极在 0.1C 倍率下充放电循环 5 次后和在 1C 倍率下充放电循环 100 次后进行了 EIS 测试。随后,构建等效电路模型对 EIS 测试谱图进行了拟合。图 6(a,b)分别是 3 种电极在循环 5 次和 100 次的 EIS 测试谱图(测试和拟合谱线),图 6(c)是拟合等效电路模型,表 1 是 EIS 拟合参数。 R_1 是溶液电阻, R_2 是电极 SEI 膜的离子扩散电阻, R_3 为电极/电解液界面的电荷转移电阻。CPE 是具有电容效应的常相位角元件,即 CPE 的相位角不随频率变化而变化,只与指数 P 有关。用 CPE 代替电容 C ,是为了更好的拟合 EIS 谱线低频区的不规则半圆。CPE_{1,T} 和 CPE_{2,T} 分别是 EIS 拟合前后 2 个半圆的容

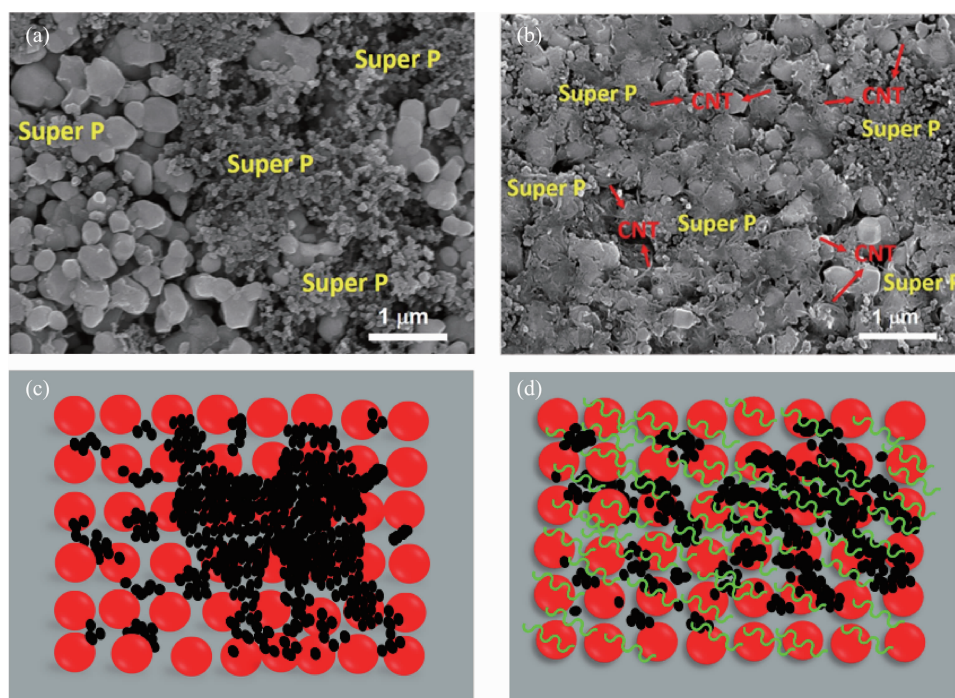


图 5 (a, c) LMR 和(b, d) CNT@LMR 的 SEM 图和示意图

Fig.5 SEM image and schematic illustration of (a, c) LMR and (b, d) CNT@LMR

表 1 富锂锰基正极改性前后的 EIS 拟合参数

Table 1 Fitting EIS parameters of LMR electrodes before and after modification

Sample	R_1 / W	SEI films			Charge transfer			Warburg diffusion		
		R_2 / W	CPE _{1,T} / mF	CPE _{1,P}	R_3 / W	CPE _{2,T} / mF	CPE _{2,P}	W_R	W_T	W_P
LMR-5th	3.19	6.59	0.12	0.62	5.75	0.1	0.87	2.71	0.004	0.37
CNT/LMR-5th	3.38	5.43	0.04	0.69	4.08	0.1	0.92	2.74	0.006	0.4
CNT@LMR-5th	3.18	4.21	0.12	0.63	5.11	0.11	0.85	2.08	0.004	0.4
LMR-100th	3.25	7.07	0.23	0.48	22.99	0.05	0.86	366.6	9.05	0.55
CNT/LMR-100th	3.36	5.5	0.67	0.48	14.37	0.09	0.85	314.3	3.92	0.66
CNT@LMR-100th	3.44	5.12	0.13	0.58	7.31	0.11	0.85	109.1	1.33	0.34

抗(电容对交流电的阻碍作用)。CPE_{1-P} 和 CPE_{2-P} 表示拟合的修正指数 P 。当 P 值接近于 1 时, CPE 的电容特性越强, 即反应以电荷转移控制为主; 当 P 值接近于 0.5 时, 反应以离子扩散控制为主。对于韦伯扩散阻抗(Z_w)来说, W_R 是韦伯扩散系数, Z_w 与 W_R 成正比关系。 W_T 是指扩散深度与颗粒扩散系数的比值, W_p 是韦伯扩散阻抗拟合的修正指数。

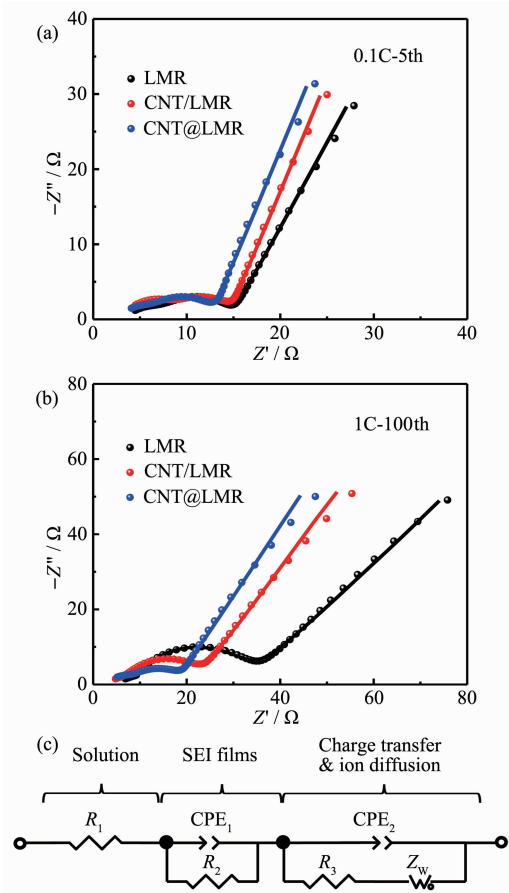


图 6 (a, b) 正极材料在不同测试条件下的 EIS;
(c) 等效电路图

Fig.6 (a, b) EIS of electrodes at different test conditions;
(c) Equivalent circuit diagram

结合图 6(a)和表 1 数据可知, 3 种电极的溶液电阻 R_1 基本相同, 这保证了 3 种电极的 EIS 曲线拟合数据的一致性和可比性。LMR、CNT/LMR 和 CNT@LMR 电极的 R_2 分别是 6.59、5.43 和 4.21 Ω , 说明碳纳米管改善了富锂锰基正极材料表面的电极/电解液界面反应, 有效地降低了 SEI 膜的厚度和电阻, 有利于锂离子在电极表面的固相扩散。CNT@LMR 电极的 R_3 为 5.11 Ω , 低于 LMR 电极的 5.75 Ω , 表明了碳纳米管增大了电极表面区域并提升了富锂锰基正极的电子电导特性, 进而提高了富锂锰基正极的

倍率性能。通过图 6(b)和表 1 数据来观察 3 种电极在循环 100 次后的电化学阻抗的变化, 进而探究碳纳米管改性富锂锰基正极材料的循环寿命好的原因。与图 6(a)相比, 膜阻抗、电荷转移阻抗和韦伯扩散阻抗均有较大增加, 这是因为随着电极循环次数不断增加, 电解液的消耗、电极表面副产物的增加和电极材料内部结构的变化等导致的电极极化增大。图 6(b)表明 CNT@LMR 的电化学阻抗谱线中第 1 个半圆和第 2 个半圆明显小于另外 2 个电极。在第 1 个半圆所代表的 R_2 数值中, CNT@LMR 电极的值为最小的 5.12 Ω 。在第 2 个半圆所代表的 R_3 中, LMR、CNT/LMR 和 CNT@LMR 电极的 R_3 值分别是 22.99、14.37 和 7.31 Ω , 体现了碳纳米管改性对富锂锰基正极的极化降低和促进其电荷转移的作用。最后对比 3 种电极的韦伯扩散系数(W_R), CNT@LMR 电极的数值为最小, 证明了在低频交流阻抗测试条件下, 碳纳米管改性的富锂锰基正极材料拥有最优的离子扩散特性。

3 结 论

采用了一种新策略实现了碳纳米管对富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.184}[\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.516}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ 的表面和内部的复合改性。碳纳米管在材料表面和内部构筑的导电网络, 有效地提升了材料的电子电导能力, 大幅度提高了富锂锰基正极的倍率性能。在 5C 倍率放电下, 碳纳米管改性的富锂锰基正极材料的比容量可达到 141.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。碳纳米管在富锂锰基正极材料表面的致密网状结构改善了富锂锰基正极/电解液的界面反应, 抑制了 SEI 膜的生长并减缓了电极极化, 从而提升了富锂锰基正极材料的容量循环保持率。碳纳米管改性的富锂锰基正极材料在 1C 倍率下循环 100 次后, 容量保持率为 87.2%。

参考文献:

- [1] Chu S, Cui Y, Liu N. *Nat. Mater.*, **2017**, *16*(1):16
- [2] Li M, Lu J, Chen Z W, et al. *Adv. Mater.*, **2018**, *30*:1800561
- [3] Goodenough J B, Park K S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(4): 1167-1176
- [4] YAN Wu-Wei(严武渭), LIU Yong-Ning(柳永宁), CHONG Shao-Kun(崇少坤), et al. *Progress in Chemistry*(化学进展), **2017**, *29*(2/3):198-209
- [5] Nayak P K, Erickson E M, Schipper F, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*(8):1702397

- [6] Zheng J M, Myeong S, Cho W, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**,**7**:1601284
- [7] Li W D, Song B H, Manthiram A. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**(10):3006-3059
- [8] Zheng J M, Xu P H, Gu M, et al. *Chem. Mater.*, **2015**,**27**(4):1381-1390
- [9] Hu E Y, Yu X Q, Lin R Q, et al. *Nat. Energy*, **2018**,**3**(8):690-698
- [10] Pang S L, Wang Y G, Chen T, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**(4):5397-5402
- [11] Xiao B W, Sun X L. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**(29):1802057
- [12] Park K J, Lee B S, Park J H, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**,**18**(23):15861-15866
- [13] Chen D R, Zheng F, Li L, et al. *J. Power Sources*, **2017**,**341**:147-155
- [14] Zheng F H, Deng Q, Zhong W T, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**,**6**(12):16399-16411
- [15] Li H Q, Zhou H S. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**(9):1201-1217
- [16] Lee S W, Yabuuchi N, Gallant B M, et al. *Nat. Nanotech.*, **2010**,**5**(7):531
- [17] Liu X M, Huang Z D, Oh S W, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2012**,**72**(2):121-144
- [18] Yuan W Y, Zhang Y, Cheng L F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(23):8932-8951
- [19] Guo L C, Zhao N Q, Li J J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(1):391-399
- [20] YIN Yan-Ping(尹艳萍), LU Hua-Quan(卢华权), WANG Zhong(王忠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(10):1966-1970
- [21] Wang Z, Yin Y P, Ren Y, et al. *Nano Energy*, **2017**,**31**:247-257
- [22] Johnson C S, Li N C, Lefief C, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**(4):787-795
- [23] Toprakci O, Toprakci H A, Li Y, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**241**:522-528
- [24] Weill F, Tran N, Croguennec L, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**172**(2):893-900
- [25] Gong Z L, Liu H S, Guo X J, et al. *J. Power Sources*, **2004**,**136**(1):139-144
- [26] Ruther R E, Dixit H, Pezeshki A M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**(32):18022-18029
- [27] CHEN Dan-Dan(陈丹丹), LI Guang-She(李广社), FAN Jian-Ming(范建明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(4):703-711
- [28] ZHANG Ying-Ying(张莹莹), ZHANG Jin(张锦). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2012**,**70**(22):2293-2305
- [29] Lim J S, Moon J, Gim J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(23):11772-11777
- [30] Lu Z H, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(7):A815-A822
- [31] Li X C, Zheng L L, Zang Z, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**744**:41-50
- [32] Ma D T, Zhang P X, Li Y L, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**:11257