

服役温度对多壁碳纳米管/ $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ 复合正极材料性能的影响

王玉慧* 张循海 王超会

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 通过煅烧的方式制得多壁碳纳米管(MWCNT)质量分数为3%的MWCNT/ $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ 锂离子电池复合正极材料,并测试了复合正极材料在不同服役温度环境下的电化学性能: -20和60℃下服役时,其放电容量分别高达169、303 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且展示出良好的倍率性能和循环稳定性。结合电化学阻抗测试结果可知,MWCNT均匀附着在层状粒子的表面,有效减少了电解液对电极材料的侵蚀,阻碍了表面膜的生成,同时提高了材料的电子电导率。

关键词: 富锂层状正极材料; 多壁碳纳米管; 服役温度; 电化学性能

中图分类号: O646.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)04-0661-07

DOI: 10.11862/CJIC.2021.084

Effect of Service Temperature on Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes/ $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ Composite Positive Materials

WANG Yu-Hui* ZHANG Xun-Hai WANG Chao-Hui

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

Abstract: In this paper, the electrochemical performance of the composite material with MWCNT content (mass fraction) of 3% at -20 and 60 °C was reported, and the results show that the specific capacities were as high as 169 and 303 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, as well as superior rate performance and cycle stability. Combined with the results of the electrochemical impedance test, it can be concluded that MWCNTs were attached to the surface of the layered particles uniformly, which can reduce the corrosion of the electrode material effectively, hinder the production of the solid electrolyte interface film, and improve the electronic conductivity of the material.

Keywords: lithium-rich layered cathode materials; multi-walled carbon nanotubes; service temperature; electrochemical performance

0 引言

锂离子二次电池因在电动汽车及混合动力汽车领域的大规模应用而备受瞩目^[1]。很多的正极材料,如 LiMn_2O_4 (尖晶石结构)、 LiFePO_4 (橄榄石结构)以及层状的 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$ 等)^[2-7]可用容量均低于200 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,很难满足应用领域中对锂离子电池高能量密度的需求,进而严重制约了它们的应用。应运而生的层状富锂材料 $\alpha\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot$

$(1-\alpha)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等)可提供大于200 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量^[8-12]和1 000 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度,成为最有竞争力的正极材料。

富锂层状正极材料具有诸多优点,也存在缺陷。比如,它们存在着结构稳定性差和离子电导率低的缺陷。近几年,为了解决这些问题,研究者们针对富锂材料进行了一系列的表面改性处理,如包覆、掺杂等。其中使用的包覆材料包括氟化物(AlF_3 、 CaF_2 、 CoF_2)^[13-15]、氧化物(TiO_2 、 Al_2O_3)^[16-17]及磷化

收稿日期:2020-10-09。收修改稿日期:2021-03-03。

黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(No.2018103)资助。

*通信联系人。E-mail: wangyuhui19860604@163.com, Tel: 13763450930

物(Li_3PO_4 、 AlPO_4 、 FePO_4)^[18-20]。掺杂材料包括 $\text{Cr}^{[21]}$ 、 $\text{B}^{[22]}$ 等。此外,与之相关的还有界面(CEI)膜和固体电解质界面(SEI)膜,它们是很好的离子导体,主要负责锂离子的运输和电极/电解质界面的稳定,是2个电极界面的重要组成部分,与材料的电化学性能密切相关。

我们之前的工作^[23]是利用多壁碳纳米管(MWCNT)与富锂层状材料 $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ 简单混合煅烧的方式进行复合,并对不同复合量的MWCNT电极材料的电化学性能进行研究,结果表明,与MWCNT复合可以改善材料的电化学性能,且MWCNT复合量(质量分数)为3%的复合电极材料在室温下表现出最佳的性能。据报道,富锂层状系列材料在高温条件下可以提供 $240\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上的比容量^[24-25]。我们在之前工作的基础上^[23],进一步对MWCNT复合量为3%的电极材料进行低温及高温的性能检测,期望MWCNT同样可以改善其高、低温条件下的性能,为其在高、低温条件下的应用提供支持 and 帮助。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,AR,纯度不低于99.5%)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,AR,纯度不低于99.5%)、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,AR,纯度不低于99.5%)、 Li_2CO_3 (广东汕头市西陇化工厂,AR,纯度不低于97.0%)和柠檬酸(北京化工厂,AR,纯度不低于99.5%)。

实验仪器主要有:磁力搅拌器,高温鼓风干燥箱,天津中环电炉有限公司的箱式电阻炉,德国Bruker公司的AXS型X射线衍射仪(XRD,工作电压40 kV,电流40 mA,Cu靶, $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 18\text{ nm}$,步长 0.01° ,停留时间0.2 s,角度范围 $10^\circ\sim 70^\circ$),Hitachi SU8020扫描电子显微镜(SEM,工作电压20 kV),武汉蓝电(Land)公司生产的CT2001A型充放电测试仪,法国Bio-Logic公司生产的VSP多通道电化学工作站。本实验电化学阻抗(EIS)谱测试的频率范围为1 MHz~1 mHz,交流电压振幅为10 mV。循环伏安(CV)测试的扫描速率为 $0.2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

1.2 实验过程

1.2.1 材料的制备

富锂材料 $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ 是通过传统溶

胶-凝胶法配合淬火工艺制得。首先将按照化学计量比称量好的Ni、Co、Mn原料溶于去离子水中。然后将溶液放在磁力搅拌器上加热。再将柠檬酸和质量过量5%的 Li_2CO_3 混合溶液缓慢加入到上述澄清混合溶液中。滴加氨水控制其酸碱度,使pH值达到7.3左右,加热混合溶液至凝胶状态后将其置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥。干燥完成后,将凝胶材料研磨成粉后放入箱式电阻炉中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧处理5 h,最后再将预烧完成的粉末压制成片状,置于箱式电阻炉中 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结12 h后迅速取出,放入预先准备好的液氮中进行淬火得目标产物 $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ (标记为L-M-0)。

将MWCNT与目标产物按质量比3:97放入含有酒精的玛瑙研钵中研磨混合。再将其放入有惰性气体气氛保护的管式炉中 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结5 h,得到MWCNT复合量为3%的复合电极材料 $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2\text{-3}$ (标记为L-M-3)。

1.2.2 电化学性能检测

以合成的L-M-0及L-M-3材料分别作正极,锂片作负极。选用Celgard 2400薄膜作为隔膜。以 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6$ 的碳酸二甲酯+碳酸亚乙酯+碳酸甲乙酯(1:1:8,V/V)混合溶液为电解液。电池进行恒流充放电测试的电压区间为2.0~4.8 V。在电化学工作站上完成电极材料的EIS和CV的测试。

2 结果与讨论

2.1 复合电极材料的结构及形貌表征

图1是L-M-0和L-M-3复合电极材料的XRD图。该图表明L-M-3电极材料具有高度的结晶化特性,其衍射峰均能与空间群为 $R\bar{3}m$ 的O3型层状结构衍射峰一一对应。说明MWCNT的引入并没有改变体材料的层状结构属性。通过计算得出材料的

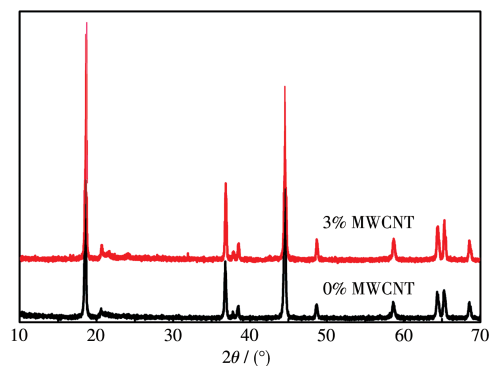


图1 L-M-0和L-M-3复合材料的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the L-M-0 and L-M-3 composites

晶胞参数 $a=0.286\ 4(8)\ \text{nm}$, $c=1.427\ 0(0)\ \text{nm}$ 。

L-M-3复合电极材料的SEM图表明, MWCNT均匀地附着在层状材料的表面, 没有发生明显团聚现象(图2)。

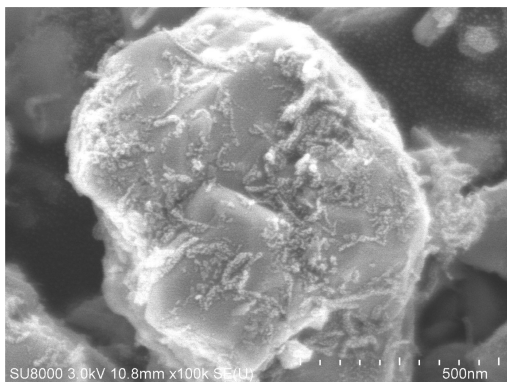


图2 L-M-3复合材料的SEM图

Fig.2 SEM image of L-M-3 composite

2.2 电化学性能检测

图3为L-M-0及L-M-3复合电极材料在 $-20\ ^\circ\text{C}$ (图3a)、室温(图3b)及高温(图3c)条件下的首次充放电

电曲线(电流密度为 $40\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)。L-M-0、L-M-3材料在室温、0.2C倍率下首次充电容量分别高达331和320 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电容量分别可达234和243 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 与之对应的库仑效率为71%和76%。2个材料在 $-20\ ^\circ\text{C}$ 下首次采用0.1C倍率进行预充处理之后, 再以0.2C倍率进行循环。其首次充电容量可分别达到169和243 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电容量分别是112和169 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 与之相对应的库仑效率为66%和70%。通过对比不难发现, MWCNT的加入, 明显改善了材料在低温下的首次充放电容量。对比图3b和图3c发现, 高温下2个材料的充放电容量较之室温均有明显增加。L-M-3材料在高温下的首次充电过程的极化现象较室温有所减弱。

图4为L-M-0、L-M-3材料在 $-20\ ^\circ\text{C}$ (图4a)、室温(图4b)及高温(图4c)条件下的充放电循环性能图。对比图4a、4b可以看出, 室温0.2C倍率下2个材料循环30次后的放电容量分别为199和227 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为85.3%和93.4%。 $-20\ ^\circ\text{C}$ 下2个材料的首次(以第2次为准)放电的放电容量为94和152

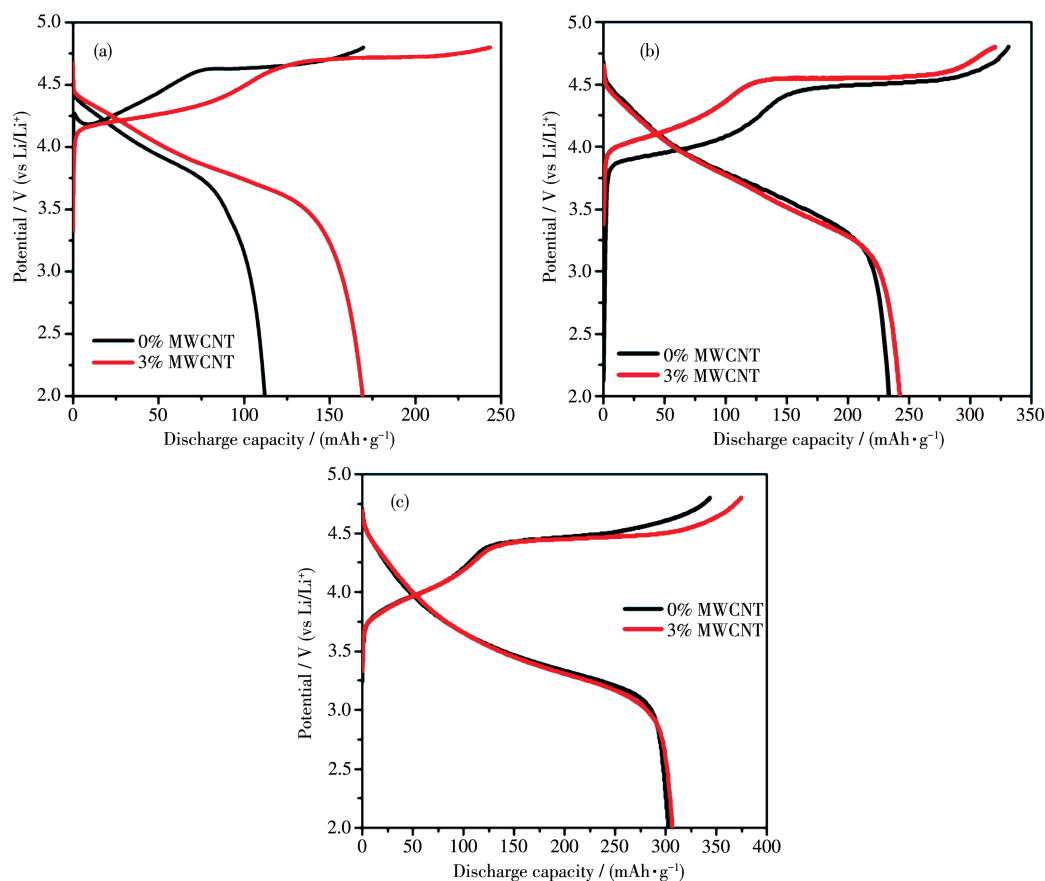


图3 L-M-0、L-M-3复合材料在 $-20\ ^\circ\text{C}$ (a)、室温 (b)和 $60\ ^\circ\text{C}$ (c)的首次充放电曲线

Fig.3 First charge-discharge curves of the L-M-0 and L-M-3 composites at $-20\ ^\circ\text{C}$ (a), room temperature (b) and $60\ ^\circ\text{C}$ (c)

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。30次循环后的放电容量分别为88和141 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为93.5%和92.7%。由此可知,MWCNT的引入也提高了材料在低温下的电化学循环稳定性。

观察图4c可知,2个材料在60℃时的首次放电容量分别为303、307 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,30次循环后放电容量

仍然为240、280 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,均高于室温下的容量,且L-M-3材料经过30次充放电后的容量保持率可高达93%。不难发现,MWCNT的引入可以有效提高材料在高温下的放电容量及循环稳定性。

图5为L-M-0和L-M-3材料在-20℃及室温下的倍率性能图。由图5a可以看出,MWCNT的引入,明

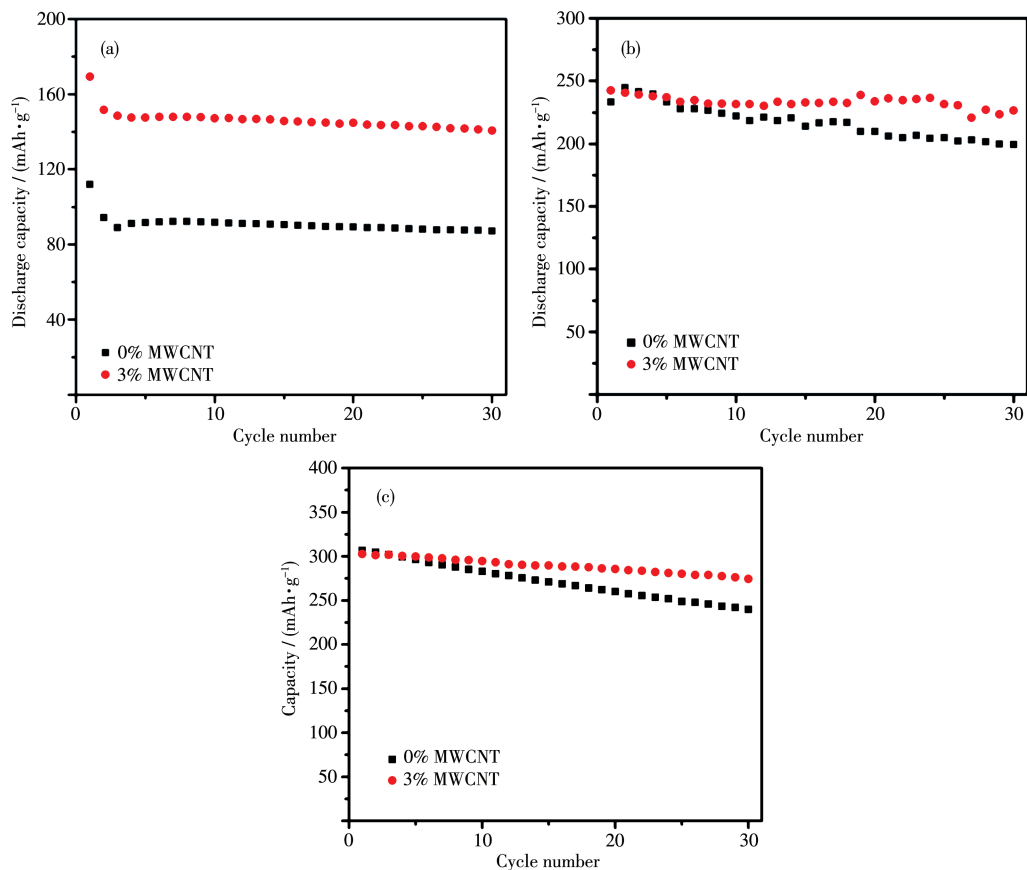


图4 L-M-0、L-M-3复合材料在-20℃(a)、室温(b)和60℃(c)的循环性能

Fig.4 Cycle performance of the L-M-0 and L-M-3 composites at -20 °C (a), room temperature (b) and 60 °C (c)

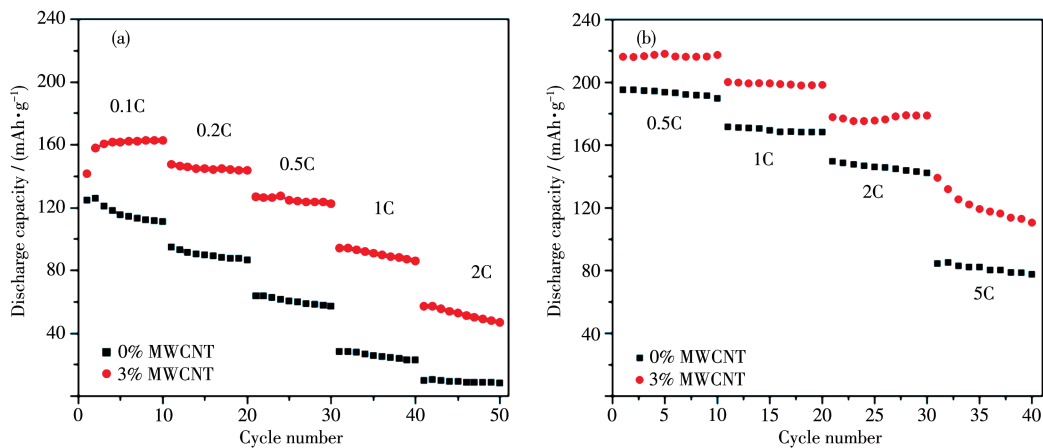


图5 L-M-0和L-M-3复合材料在-20℃(a)和室温(b)条件下的倍率性能

Fig.5 Rate performance of L-M-0 and L-M-3 composites at -20 °C (a) and room temperature (b)

显提升了材料在-20 ℃下的倍率性能,这与室温下两者倍率性能的趋势相同。

图6a、6b分别为L-M-0和L-M-3材料的室温条件下的CV曲线。图6c与图6a相比,其首次CV曲线中只在4.79 V处出现了一个氧化峰,而这个氧化峰极有可能因为温度低导致电极极化,且同时发生过渡金属氧化与氧释放,出现了峰的重叠。图6d的首次CV曲线中出现了与图6c相同的现象,在后续的第3和第4次循环时出现了氧化峰明显变宽的现象。峰的宽化表明此时参加反应的离子数量增多,

导致容量也相应增加。

图6f与图6e相比,氧释放所对应的氧化峰峰值电流明显增大,相对应的材料的充电容量也有所增加,这与充电曲线一致。图6f表明材料在后续3个循环的CV曲线基本重合,且在2.71 V处Mn³⁺的还原峰与图6e相比有明显的减小,这些现象都可以说明材料的循环稳定性有所提高。

对比L-M-0和L-M-3材料的高低温电化学性能与其相应的室温电化学性能发现,引入MWCNT后,材料的高温及低温电化学性能均有大幅提升。结

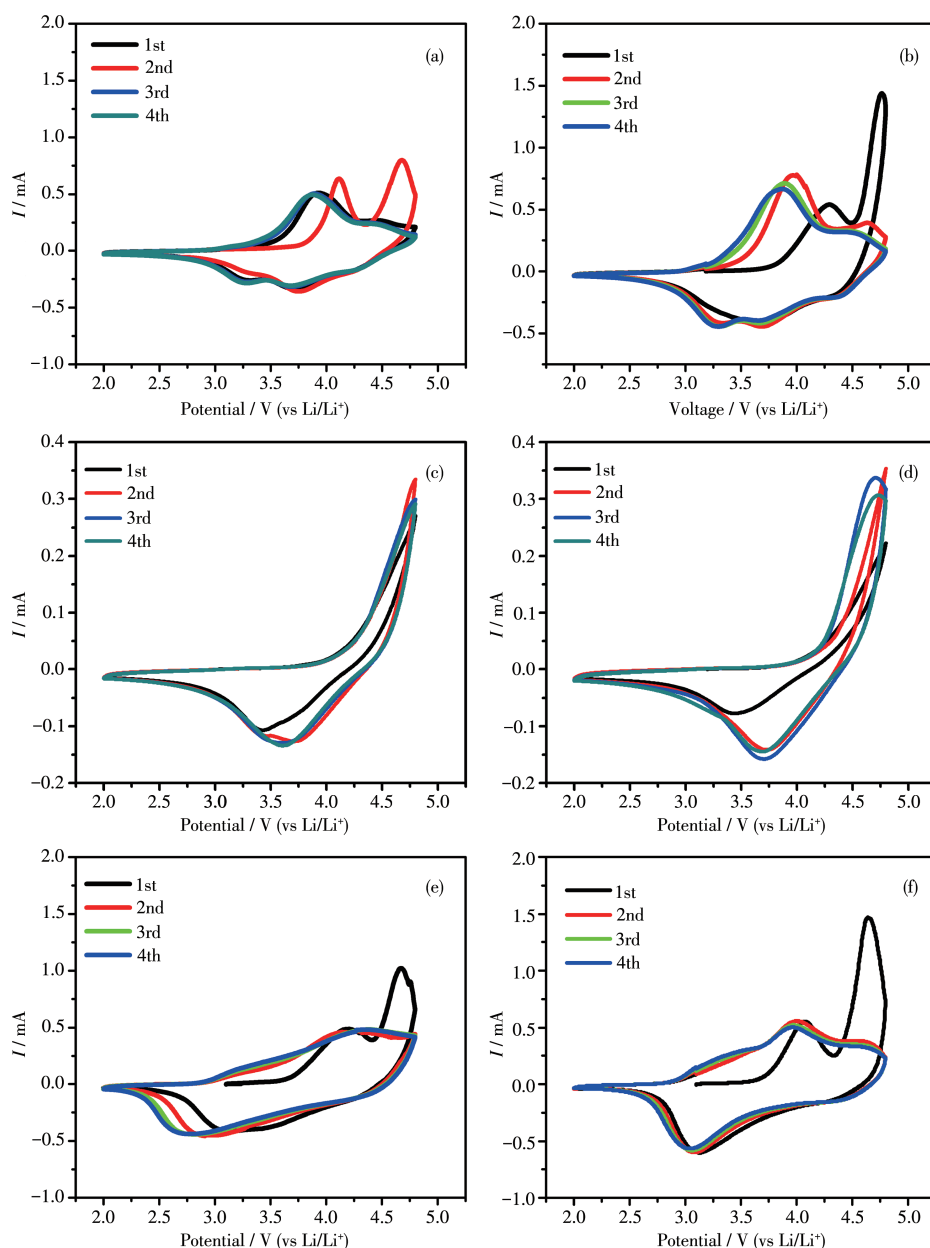


图6 (a、c、e) L-M-0和(b、d、f) L-M-3复合材料在(a、b) 室温、(c、d) -20 ℃及(e、f) 60 ℃的CV曲线

Fig.6 CV curves of (a, c, e) L-M-0 and (b, d, f) L-M-3 composite at (a, b) room temperature, (c, d) -20 ℃ and (e, f) 60 ℃

合SEM图,我们初步推测,是MWCNT在粒子之间的均匀分布提高了材料的电导率。为证实这一推测,我们又对材料在低温及高温下的电化学阻抗进行了研究,结果如图7、图8所示。

根据图7拟合所得的等效电路如图8所示,结果列于表1中,其中 R_s 是电池的体电阻, R_f 和 C_{sl} 是表面膜电阻和电容, R_{ct} 和 C_{dl} 是电荷转移电阻和双电

容, Z_w 是锂离子扩散涉及的Warburg电阻。电极材料在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 服役时, R_f 和 R_{ct} 较室温下的增加明显,而与MWCNT复合后在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,相应的 R_f 和 R_{ct} 均有大幅减小,这一现象说明材料在低温条件下服役时,其 R_f 较大,电荷转移过程也较室温下变得迟缓,导致电化学性能变差,通过与MWCNT的复合,可以有效抑制表面膜的形成,提高材料的低温

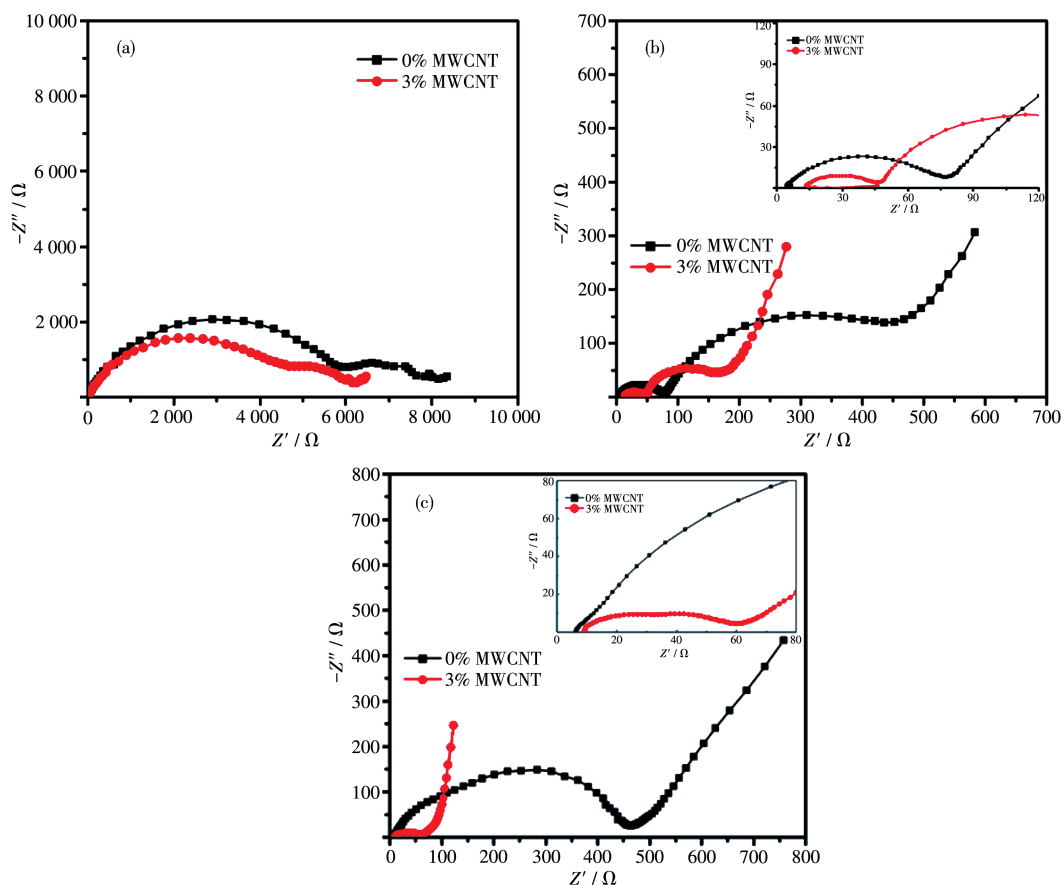


图7 L-M-0和L-M-3复合材料在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a)、室温 (b)和 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c)的Nyquist图

Fig.7 Nyquist plots of L-M-0 and L-M-3 composites at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), room temperature (b) and $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c)

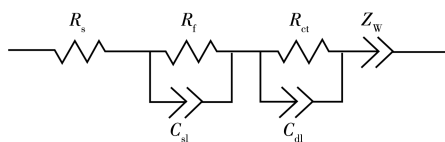


图8 拟合交流阻抗时使用的等效电路

Fig.8 Equivalent circuit used in fitting AC impedance

表1 L-M-0和L-M-3复合材料在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、室温和 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的阻抗参数

Table 1 Impedance parameters of L-M-0 and L-M-3 composites at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, room temperature and $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sample	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$		Room temperature		$60\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	R_f/Ω	R_{ct}/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω
L-M-0	5 577	3 785	74.57	501.5	397.8	423.5
L-M-3	4 790	3 739	36.09	153.8	33.36	55.77

性能。

而L-M-0在60℃下服役时, R_{ct} 比室温下的增长了4倍多,这极可能是高温加速了电解液/电极材料的界面反应,进而使表面膜电阻增加的缘故。经过与MWCNT复合后,材料的表面膜电阻和电荷转移电阻都明显减小,这可能是MWCNT均匀附着在层状粒子的表面,有效减少了电解液对电极材料的侵蚀,阻碍了表面膜的产生,同时提高了材料的电子电导率所引起的。低温下L-M-0与L-M-3的 R_{ct} 相差较小,而高温下二者的 R_{ct} 相差较明显,推测 R_{ct} 受温度影响更大。

3 结 论

主要研究了MWCNT复合量(质量分数)为3%的富锂层状复合正极材料MWCNT/Li_{1.18}Ni_{0.15}Co_{0.15}Mn_{0.52}O₂的高(60℃)低(20℃)温性能。通过对电化学性能结果的分析,可以得出这一复合电极材料在-20℃下可以提供169 mAh·g⁻¹的比容量,相对其他已报道的材料在这一温度下提供的容量高^[26-29],且在60℃提供的比容量高达303 mAh·g⁻¹,具有良好的循环性能。实验结果表明,Li_{1.18}Ni_{0.15}Co_{0.15}Mn_{0.52}O₂与MWCNT的复合,可以有效地提升富锂层状正极材料Li_{1.18}Ni_{0.15}Co_{0.15}Mn_{0.52}O₂在高、低温条件下的电化学性能且初步推测其电荷转移电阻受温度影响更为明显。

参考文献:

- [1] Thackeray M M, Wolverton C, Isaacs S D, Wen Y, Chen C H. *J. Power Sources*, **2014**,**268**:491-497
- [2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**:1188-1194
- [3] Liu Y Y, Yang Z, Li J L, Niu B B, Yang K, Kang F Y. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**:13883-13893
- [4] Nakamura T, Gao H Z, Ohta K, Kimura Y, Tamenori Y, Nitta K, Ina T, Oishid M, Amezawa K. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**:5009-5019
- [5] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, Goodenough J B. *Mater. Res. Bull.*, **1980**,**15**:783-789
- [6] Lee S W, Kim M S, Jeong J H, Kim D H, Chung K Y, Roh K C, Kim K B. *J. Power Sources*, **2017**,**360**:206-214
- [7] Park S H, Kang S H, Belharouak I, Sun Y K, Amine K. *J. Power Sources*, **2008**,**177**:177-183
- [8] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, Vaughey J T, Hackney S A. *Electrochem. Commun.*, **2006**,**8**:1531-1538
- [9] Yabuuchi N, Yoshii K, Myung S T, Nakai I, Komaba S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:4404-4419
- [10] Park S H, Kang S H, Johnson C S, Amine K, Thackeray M M. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**:262-268
- [11] Lee D K, Park S H. *J. Power Sources*, **2006**,**162**:1346-1350
- [12] Li G R, Feng X, Ding Y, Ye S H, Cao X P. *Electrochim. Acta*, **2012**,**78**:308-315
- [13] Liu X Y, Liu J L, Huang T, Yu A S. *Electrochim. Acta*, **2013**,**109**:52-58
- [14] Chong S K, Chen Y Z, Yan W W, Guo S W, Tan Q, Wu Y F, Jiang T, Liu Y N. *J. Power Sources*, **2016**,**332**:230-239
- [15] Zhang X F, Belharouak I, Li L, Lei Y, Elam J W, Nie A, Chen X Q, Yassar R S, Axelbaum R L. *Adv. Energy Mater.*, **2013**,**3**:1299-1307
- [16] Dannehl N, Steinmüller S O, Szabó D V, Pein M, Sigel F, Esmezzan L, Hasenkox U, Schwarz B, Indris S, Ehrenberg H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**49**:43131-43143
- [17] Chen D R, Zheng F, Li L, Chen M, Zhong X X, Li W S, Lu L. *J. Power Sources*, **2017**,**341**:147-155
- [18] Wu F, Zhang X X, Zhao T L, Li L, Xie M, Chen R J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:3773-3781
- [19] Wang Z Y, Liu E Z, He C N, Shi C S, Li J J, Zhao N Q. *J. Power Sources*, **2013**,**236**:25-32
- [20] Sebastien S, Juliette B, Denis S. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**,**3**(9): 8646-8657
- [21] Li S Y, Fu X L, Liang Y W, Wang S X, Zhou X N, Dong H, Tuo K Y, Gao C K, Cui X L. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**,**8**(25):9311-9324
- [22] 王玉慧,王超会,岳成娥,于岩. 电源技术, **2018**,**42**:1098-1102
- [23] WANG Y H, WANG C H, YUE C E, YU Y. *Chinese Journal of Power Sources*, **2018**,**42**:1098-1102
- [24] Deng H, Belharouak I, Yoon C S, Sun Y K, Amine K. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157**:A1035-A1039
- [25] Johnson C S, Li N C, Lefief C, Thackeray M M. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**:787-795
- [26] Kou J W, Chen L, Su Y F, Bao L Y, Wang J, Li N, Li W K, Wang M, Chen S, Wu F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:17910-17918
- [27] Liao X Z, Ma Z F, Gong Q, He Y S, Pei L, Zeng L J. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:691-694
- [28] Rui X H, Jin Y, Feng X Y, Zhang L C, Chen C H. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:2109-2114
- [29] Li Z, Wang Y H. *Electrochem. Commun.*, **2011**,**13**:1016-1019