

空心球形 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的制备及电化学性能研究

冯玉龙 彭涛 史天柱 (茅台学院, 贵州 仁怀 564500)

摘要: 本文基于柯肯达尔效应, 通过固相法制备获得了球形富锂 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 材料, 并研究了其作为锂离子电池正极材料的电化学性能。研究表明: 所制备的富锂 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 材料呈微米级球形结构。电流密度 0.1C 下恒电流充放电循环性能测试中, 循环 90 周其放电比容量还有 $210.3\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 0.5C 下, 循环 50 周后其放电比容量达 $171\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在倍率性能测试中, 电流密度 1C 时放电比容量还能保持在 $154\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本研究为制备空心富锂电极材料提供了一条值得借鉴的实验方法, 对大规模制备具有参考意义。

关键词: 空心球形; 柯肯达尔效应; 正极材料; 电化学性能

0 前言

现阶段主要的商品化的锂离子电池正极材料主要为 LiCoO_2 , LiFePO_4 , 三元材料 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ($0 < x, y < 1, x+y < 1$) 等。 LiCoO_2 由于 Co^{3+} 具有毒性, 且钴为稀缺资源, 成本高和对于安全性的要求, 其使用范围受到了限制^[1-2]; LiFePO_4 因其电子和离子导电性低, 纯相合成较难且难以兼顾容量和振实密度^[3-4]; $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 综合 LiCoO_2 、 LiMnO_2 和 LiNiO_2 的优点, 得到很多研究小组的关注^[5-6]。

但锂离子电池应用领域的拓展特别是在纯电动车方面的应用要求高比能量 ($300\text{W} \cdot \text{h/kg}$ 左右) 的电池, 因此迫切需要高比特性材料, 尤其是高比容量的锂离子电池正极材料, 而这三类商品化的正极材料的实际比容量普遍低于 $200\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 难以满足要求; 而富锂材料基于 Li_2MnO_3 的高比容量 ($200\sim 300\text{mA} \cdot \text{h/g}$) 正极材料 $z\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-z)\text{LiMO}_2$ ($0 < z < 1$), 成为满足这一要求的最有希望的材料之一, 引起了广泛的关注并成为研究热点。但也存在一些固有问题阻碍其商业化发展, 例如, 首次库伦效率低、循环性能和倍率性能差等问题, 还需进一步研究^[7-8]。

基于此, 本文利用高温下 Ni、Mn 金属扩散速率不同形成的柯肯达尔效应制备中空球形结构的二元富锂材料, 通过改变材料的形貌结构, 最终达到提升材料电化学性能的目的。具体研究内容包括:

①以硫酸锰和醋酸镍为原料通过柯肯达尔效应^[9] 制备中空球形二元富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$;

②以制备的中空球形 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 材料作为锂电池正极材料研究其电化学性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂及设备

试剂: 硫酸锰, 醋酸镍, 硝酸锂, 碳酸氢铵, 无水乙醇, 聚偏氟乙烯, 锂片, 乙炔黑, 电解液 $1\text{mol/LLiPF}_6 + \text{DEC} + \text{DMC}$ (体积比 1:1:1)。以上试剂均为分析纯。

主要设备: XMT-400A 马弗炉、UN-lab 氩气手套箱、AB104-N 电子分析天平等。

1.2 实验方法

1.2.1 球形 MnO_2 的制备

称取 10mmol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 100mmol 的 NH_4HCO_3 分别溶于 200mL 去离子水中, 然后量取 20mL 无水乙醇, 将量取的水和配好的 NH_4HCO_3 溶液同时加入到剧烈搅拌的 MnSO_4 溶液中, 在室温下持续搅拌反应 2h 得到白色沉淀。

用水和无水乙醇交替离心洗涤三次, 在 60°C 真空烘箱中干燥 12h 得到白色粉末 MnCO_3 。将制备的 MnCO_3 放入马弗炉中, 升温速率为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 400°C 下恒温 5h , 自然降温到室温得到多孔球形 MnO_2 。

1.2.2 二元镍锰富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的制备

称取一定量的多孔 MnO_2 、 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、 LiNO_3 按照元素摩尔比例 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}=6:3:1$, 其中锂源过量其理论质量的 2% , 分散于一定量的乙醇中, 搅拌分散挥发至干燥, 将分散好的材料放入 80°C 烘箱中彻底干燥, 然后将其混合物研磨 30min 以上。

混好的料放入马弗炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 850°C , 恒温 15h , 然后升温至 900°C 恒温 1h , 然后自然冷却至室温得到富锂材料。

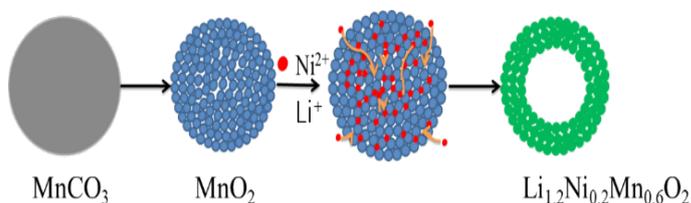


图 1 中空球形 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的合成示意图

1.2.3 电化学性能测试

将电极材料与乙炔黑及 PVDF 按照质量比为 $8:1:1$ 研磨混合均匀, 涂于集流体铝箔上, 干燥后将铝箔在冲片机上冲片, 制成正极极片。

将所组装的半电池在 LandCT2001C 型电池测试系统上进行恒流充放电测试, 测试不同电流密度下循环的循环性能和倍率性能, 其中正极材料的测试电压窗口为 $2\sim 4.8\text{V}$ 。

1.3 材料的分析表征

利用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析材料的物相结构。利用美国 TecnaiG2F30 高分辨透射电镜、德国蔡司 Supra55 普通扫描电镜对材料的表面形貌和微观结构进行了表征。利用德国斯派克分析仪器公司型号为 SPECTROARCOSEOP 的电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 对材料的元素比例测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为研究样品的结构, 采用 XRD 对其进行表征, 所得结果见图 2 所示。

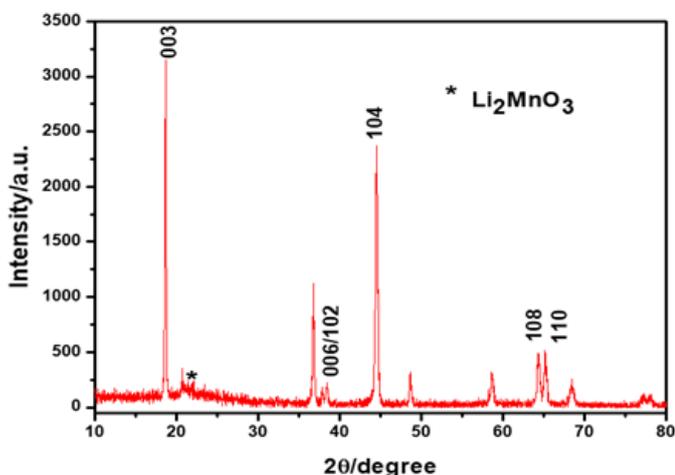
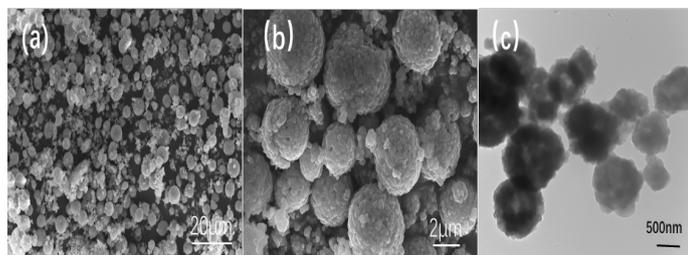


图 2 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 材料的 XRD 图

由图可知制备得到了单一组成的二元富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 。其中 $I_{003}/I_{104} > 1.2$, 说明合成的材料层状结构良好, 阳离子之间的混排程度较低。进一步结合 ICP-AES 对材料组成进行了分析测试, 结果表明复合材料中 Li:Ni:Mn 元素物质的量比为 1.205:0.21:0.6, 这与设计的富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 基本吻合。

2.2 SEM 和 TEM 分析



(a, b) SEM; (c) TEM 图片

图 3 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$

图 3 分别是富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的 SEM、TEM 图, 其中图 3a、b 是 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的 SEM 表征, 由图可知材料呈球状结构, 粒径分布在 2-4 μm , 且存在一定的团聚现象。图 3c 是 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的 TEM, 由图可

知材料呈空心球形, 空腔大小不均匀。这是由于柯肯达尔效应造成的。

在焙烧形成 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 材料的过程中, 实心球体内部镍原子和锰原子向外扩散速率相对较快, 球体外围气氛中氧原子向球体内部扩散的速率相对较慢, 在球体和空气界面附近处镍锰原子和氧原子快速形成壳层以后, 球体内部的镍锰原子则继续向外扩散, 向壳层运动, 最终形成空心球形制备得到了空心材料^[9]。

2.3 电化学性能测试

本文对产物空心球形 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 材料进行了电化学性能测试。

图 4a 为材料样品在电流密度分别为 0.1C (1C=250 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 电压范围在 0.01-3V 循环时的放电循环曲线。

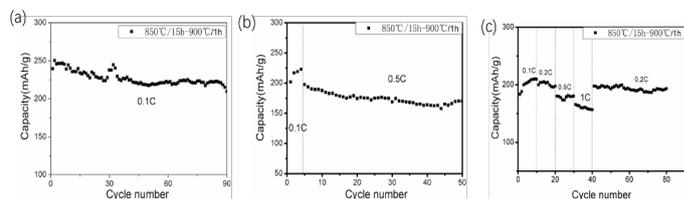
从图 4a 中可以看出, 材料在 0.1C 电流密度下循环 90 周后, 比容量为 210.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,

图 4b 是电流密度为 0.5C 时 (前四周用 0.1C 电流密度对电极材料活化), 充放电循环 50 周后, 其比容量为 171 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 4c 为材料在 0.1C-1C 不同电流密度下的倍率性能测试。

从图中可以看出, 材料表现出了较为优异的倍率性能, 在电流密度 0.1C、0.2C、0.5C、1C 下, 其比容量分别为 212.4、199、181.3、154 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 最后在电流密度 0.2C 下, 继续循环 40 周, 比容量仍能稳定保持在 195.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

由以上实验结果可知, 富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 获得了较好的循环稳定性和倍率性能, 主要是因为空心结构有利于缓解锂离子在充放电过程中产生的体积膨胀应力, 从而保持材料的结构稳定; 有利于缩短在充放电中锂离子在电极材料中的脱嵌路径, 增加电极材料的比表面积, 电极-电解液的接触界面, 这些优势加速了大电流下的锂离子和电子交换速率。



(a) 0.1C; (b) 0.5C; (c) $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的倍率性能曲线

图 4 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的循环性能测试

3 结论

本文通过柯肯达尔效应成功制备得到了中空球形 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 正极材料, 并在电化学性能测试中表现出了优异的循环稳定性和倍率性能, 在电流密度为 0.5C 时, 循环 50 周, 比容量仍保持在 171 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 倍率性能测试中, 电流密度为 1C 时, 其比容量仍有 154 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

本文所述方法制备了空心球形富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ ，有效改善了其电化学性能，具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Li L, Yuan Q, Ye S, et al. In-Situ Formed Lithium Ionic Conductor Thin Film on the Surface of High-Crystal-Layered LiCoO_2 as High-Voltage Cathode Materials[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021.
- [2] Thomas A P, Das A, Raphael L R, et al. Lithium Cobalt Oxide (LiCoO_2): A Potential Cathode Material for Advanced Lithium-Ion Batteries[M].2021.
- [3] Li Y, Wang L, Liang F, et al. Enhancing high rate performance and cyclability of LiFePO_4 cathode materials for lithium ion batteries by boron doping[J]. Journal of Alloys and Compounds,2021,880(6):160560.
- [4] Mao Y. Preparation and properties of battery material nano- LiFePO_4 [J]. Material Design & Processing Communications, 2021.
- [5] Yang B, Zhou L, Hu X, et al. Enhancing the electrochemical performances of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material by anion/cation co-doping[J]. Ionics,

2021.

- [6] 韩彬. 锂电池三元正极材料的最新研究进展 [J]. 电源技术,2020,v.44;No.353(02):149-154.
- [7] Liu J, Liu Q, H Zhu, et al. Effect of Different Composition on Voltage Attenuation of Li-Rich Cathode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. Materials, 2020,13(1).
- [8] Li L, Liu Y, Yu H, et al. Hollow spherical $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by facile molten salt method for enhanced long-cycle and rate capability of lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds,2021,855:157376.
- [9] Yin Y, et al. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect. Science, 2004.304(5671):711-714.

作者简介:

冯玉龙(1988-),男,贵州仁怀人,硕士,讲师,从事锂离子电池电极材料研究。

基金项目:贵州省教育厅青年成长项目黔教合 KY[2018] 443

(上接第 102 页)要采用双端行波测距法;当故障线路两端由于某种原因只有一端的行波故障数据而无法实现双端测距时,只能采用单端行波测距法,此时对于线路的故障测距来说,不能完全做到精确定位。

4 优化改进措施

输气管道跨度大,站场数量多,站场变电站均为用户终端变电站,电源基本都引自当地电网企业。如果电源线路装设双端测距装置,在站场变电站内装设行波测距装置没有问题,但在上级电源点变电站内装设行波测距装置的实施难度较大,一是在建设期间,需要和众多的当地供电部门做好协调工作,确保装置能够安装到位;二是装置挂网运行期间,正常的运行维护也是需要考虑的问题。从以上因素考虑,采用单端行波测距装置也能解决目前站场外线路运行维护中的一些实际问题。就目前已安装单端行波测距装置的站场,可以从以下两个方面进行优化改进:

①考虑装置算法及自动测距软件的技术提升,同时增强设备单端查找故障点反射波的筛查能力,能够判断故障点距离本侧或对侧较近时,剔除周边变压器等设备对故障行波的反射波;

②在电源端变电站无法安装行波测距装置的情况下,考虑在站场外线路电源侧终端杆处装设户外型行波测距装置(和已安装装置采用一家产品)及配套设备,对站场变电站已安装的行波测距装置进行技术升级,

并实现信息互通,以实现双端测距。

5 结束语

该压气站 35kV 变电站内行波测距装置基本能够在外线路发生故障时,判断出架空线路上故障点的位置,尽快恢复供电。但对于某些特殊情况,当站场外线路故障时,装置能够正确启动,但却无法判别是线路何处故障还是上级电源点的故障,究其主要原因是未实现行波测距的双端配置。本文通过对单端和双端行波测距法技术原理、优缺点的对比、分析,提出优化改进措施,以便于行波测距技术更好地服务于输气管道外线路的运维。

参考文献:

- [1] 覃剑,等. 输电线路单端行波故障测距的研究 [J]. 电网技术,2005.
- [2] 任帅. 故障录波与单端行波测距一体化研究 [J]. 华北电力大学,2016.
- [3] 杨军. 行波测距技术在输电线路上的应用 [J]. 科技与创新,2019.
- [4] 陈凤涛,等. 输电线路单端行波测距法和双端行波测距法的对比 [J]. 电气技术与经济,2020.

作者简介:

张书华(1966-),男,大学本科,高级工程师,长期从事电气工程设计及相关的研究工作。