

微量 CNTs 包覆对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料电化学性能的影响

Effect of micro carbon nanotubes coating on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material

张淑娴^{1,2}, 邓凌峰^{1,2,3}, 连晓辉^{1,2}, 谭洁慧^{1,2}, 李金磊^{1,2}

(1 中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 长沙 410004; 2 中南林业科技大学 材料表面科学与技术湖南省重点实验室, 长沙 410004; 3 湖南烯能新材料有限公司, 长沙 410205)
ZHANG Shu-xian^{1,2}, DENG Ling-feng^{1,2,3}, LIAN Xiao-hui^{1,2}, TAN Jie-hui^{1,2}, LI Jin-lei^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2 Hunan Province Key Laboratory of Materials Surface and Interface Science and Technology, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 3 Hunan Xineng New Material Co., Ltd., Changsha 410205, China)

摘要: 利用高温固相法制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料, 通过混酸处理和离心过滤 CNTs 以得到单壁碳纳米管 (SWCNTs), 再添加分散剂二甲基甲酰胺 (DMF) 后与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 混合, 利用超声分散与喷雾干燥法将不同量的 CNTs 均匀包覆在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的表面。CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料通过 SEM、XRD 以及电化学测试系统进行表征和测试。结果表明 CNTs 包覆量为 0.5% (质量分数) 的 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料性能最佳。在 0.1, 5 C 下的首次放电比容量分别为 215.59, 175.78 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 0.1 C 下充电、大倍率 5 C 下放电, CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料仍能保持首次放电容量的 81.54%, 比纯的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 提高了 10.48%。在 1 C 倍率下循环 100 次其容量保持率可达 93.02%, 比纯的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 提升了 15.42%。

关键词: 碳纳米管; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; 微量包覆; 电化学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000893

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)05-0068-07

Abstract: High nickel ternary cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ was prepared by high temperature sintering method, and the carbon nanotubes were treated in mixed acid. The single wall carbon nanotubes were obtained by centrifuging. Then dispersant (DMF) and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ were mixed, and different amounts of carbon nanotubes were coated on the surface of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by ultrasonic dispersion and spray drying method uniformly. CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ composites were characterized and tested by SEM, XRD and electrochemical test system. The results show that the composite with 0.5% (mass fraction) carbon nanotubes has the best morphology and the best electrochemical performance. The first discharge specific capacities at different rates such as 0.1 C and 5 C are 215.587 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and 175.78 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. When charged at 0.1 C and discharged at a large rate of 5 C, the CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ composites can still maintain the first discharge capacity of 81.54%, which is 10.48% higher than that of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ which is not coated with carbon nanotubes. After 100 cycles at 1 C, the capacity retention rate is 93.02%, which is 15.42% higher than that of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ which is not coated with carbon nanotubes.

Key words: carbon nanotubes; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; trace coating; electrochemical performance

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 综合了 Ni, Co, Mn 的优点, 具有较高的容量, 作为锂离子电池三元正极材料备受关注^[1-3]。但是由于在实际应用中仍存在许多问题: (1) 阳离子混排严重, 因为 Li^+ 与 Ni^{2+} 具有相似的半径, 所以 Ni^{2+} 将占据 Li^+ 的空位并阻碍 Li^+ 的传递, 降低材料的容量; (2) 结构易变, 随着 Li 空位的增多, 会使材料颗粒破裂、粉化, 材料结构的完整性会受到破坏, 影响材料的结构稳定性; (3) 虽然随着 Ni 含量的增加, 比容量会有所升高, 但是在不断地循环过程中会出现相变和晶格畸变引起结构退化, 甚至会使颗粒表面产生微裂纹, 降低材料的循环稳定性; (4) 由于阳离子混排以及结构相变等现象严重, 使材料在充放电的过程中容易坍塌, 造成电池内阻增大, 电解液-材料界面的副反应也会加剧。在不断的充放电循环后, 电能和化学能不断转变为热能, 影响电池的安全性^[4-8]。为了改善这些问题, 许多研究人员通过掺杂 Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Mo^{6+} 等阳离子来改进三元正极材料^[9-11]。目前在改善正极材料性能的措施中, 包覆可以有效提高材料的性能, 并且减少电解液的腐蚀性, 具有很广阔的应用前景^[5]。Becker 等^[12]采用 1% (质量分数, 下同) 的氧化钨包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 改善了电池循环过程的结构稳定性和热稳定性, 并且通过 SEM 观察颗粒微裂的现象有所改善。Xu 等^[13]采用超导体材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 发现 1% 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的复合材料的循环性能最佳, 在 2.7~4.3 V 之间循环 170 次、1 C 下仍保持 75.86% 的容量, 相对于裸露的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 提高了 37.46%。但超导体材料 LTO 的导电性和容量抗衰减能力有待提高^[11], 选择导电性优异、性价比高且操作简单的材料进行包覆是研究的重点。CNTs 是具有导电性的一维纳米材料, 一维结构可以加快 Li^+ 的传播速率, 且 CNTs 本身具有一定的导电容量^[14-15]。邓凌峰等^[16]研究 CNTs 对天然石墨的包覆改性, 所获得的复合负极材料在 0.1 C 下放电比容量为 $427 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相对于未被包覆 CNTs 的天然石墨 ($356 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 增加了 20%, 循环 100 次后容量仍可以保持 93.6%。Cheng 等^[17]用 CNTs 和 AlF_3 涂层包覆 LiCoO_2 制备出 $\text{LiCoO}_2/\text{CNTs}@\text{AlF}_3$ 正极材料在高温 50 °C 下仍有较强的储锂能力。

本研究针对以上问题, 将极微量的 CNTs 包覆到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 表面, 操作简单, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的结构不会受到影响。通过高温固相法制备出颗

粒大小均一完整的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。采用经处理后的单壁碳纳米管进行包覆, 单壁碳纳米管具有一定的柔软性以及较大的比表面积, 即较好的吸附性。将经处理后的单壁碳纳米管超声分散于蒸馏水中, 加入分散剂 DMF, 分散均匀后加入 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 通过喷雾干燥得到在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 表面均匀包覆 CNTs 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料, 以提高 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的充放电比容量、循环性能和倍率性能。

1 实验材料及方法

1.1 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料的制备

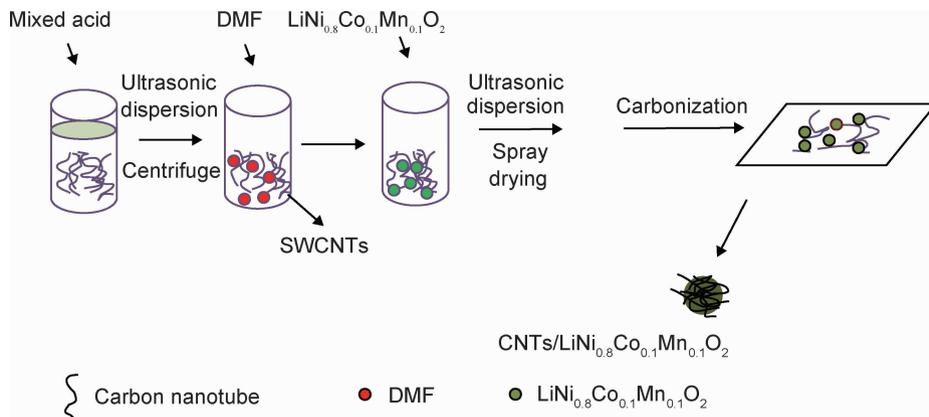
称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2 = 1.06 : 1$ (摩尔比), 采用高温固相法在 850 °C 下烧结 15 h, 得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末。将 CNTs (苏州格物化学科技有限公司, 纯度 $\geq 98\%$) 置于硝酸和硫酸的混合液中超声分散 2 h, 再进行离心过滤掉多壁的碳纳米管, 用蒸馏水清洗至 $\text{pH} = 7$ 后干燥即得纯化的单壁 CNTs。分别加入 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 1% 纯化的 CNTs 超声分散于蒸馏水中, 加入一定量的 DMF (二甲基甲酰胺), 形成稳定的分散液。按照一定比例加入 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末, 继续进行超声分散。最后将混合液放入喷雾干燥器 (BUCHI B-290) 内的雾化槽中, 石英反应管的反应温度为 450 °C, 启动设备经蒸发、干燥等过程收集 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料, 最后将制得的 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料放入管式电阻炉 (HTL1100-100) 中, 300 °C 烧结 4 h 进行炭化, 在烧结过程中通入氩气做保护气体。制备工艺流程图如图 1 所示。

1.2 电化学性能测试

按质量比 3 : 5 : 92 称取乙炔黑、聚偏氟乙烯、CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮混合制成浆料, 铝片上涂匀浆料后在真空干燥箱 (BZF-50) 中干燥 8 h。扣式电池在真空手套箱 (氩气氛围下) 中制成。使用深圳新威电池测试系统分析电池性能, 使用电化学工作站 (CHI604C) 测试交流阻抗。

1.3 样品的物理性能测试

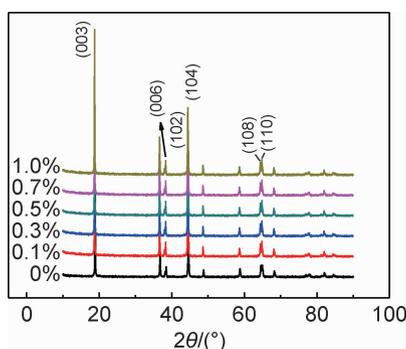
XRD 采用 Bruker AXS D8 X 射线衍射仪, 产物颗粒形貌的观察采用 SU8000 场扫描电镜, 发射电压 15 kV。

图1 CNTs/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 复合材料制备工艺图Fig. 1 Process flow chart of CNTs/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ composites

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图2是样品通过XRD测试所得到的X射线衍射图谱,通过拟合计算晶胞参数(见表1),可以得出各个样品都具有较大的晶格常数 c/a 值,也表示了层状结构较为明显,且不同CNTs包覆量的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂都具有良好的 α -NaFeO₂层状结构;且CNTs/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂复合材料的(108/110), (006/102)这两组峰分裂明显,结构较完整。阳离子的混排程度用 $R=I_{(003)}/I_{(104)}$ 的峰强比来表示,比值 R 越大混排程度越低。研究表明: $R \geq 1.2$ 时,其混排程度较低^[18-19]。通过拟合计算晶胞参数得到表1中的 R 值,可以观察到包覆CNTs的复合材料的 R 值都高达1.4,说明通过CNTs包覆一定程度上降低了LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂的混排程度。包覆量为0.5%的CNTs/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂复合材料的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 峰强比值在这六组中最大,混排程度最低,而且CNTs的加入并不影响LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂结构。CNTs具有独特的管状结构以及和球形LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂形成的间隙增

图2 CNTs/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 复合材料的X射线衍射图Fig. 2 XRD patterns of CNTs/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ composites表1 CNTs/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 复合材料的晶胞参数Table 1 Cell parameters of CNTs/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ composites

Sample	a/nm	c/nm	c/a	$R=I_{(003)}/I_{(104)}$
0% CNTs	0.28779	1.41988	4.9337	1.375807
0.1% CNTs	0.28736	1.42098	4.9449	1.415897
0.3% CNTs	0.28687	1.42044	4.9515	1.415907
0.5% CNTs	0.28614	1.41987	4.9622	1.416087
0.7% CNTs	0.28634	1.41945	4.9572	1.415867
1% CNTs	0.28658	1.42025	4.9559	1.415763

大了Li⁺的脱-嵌空间,更有利于锂离子的传递,从而有效降低了Li⁺和Ni²⁺交错占位现象的产生。而在通过包覆CNTs,在复合材料再次热处理的过程中一定程度上也改善了阳离子的混排程度。

2.2 CNTs/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 复合材料的形貌

图3为CNTs/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂复合材料的扫描电镜图,其中图3(a)为LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂的扫描电镜图,图3(b),(c)为CNTs包覆量为0.5%的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂的扫描电镜图以及局部放大图。从图3中可以清楚地看出正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂为球形颗粒,其结构较完整,CNTs本身具有一定的柔软性和较大的比表面积,从图3(c)中可以观察到LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂表面成功均匀地包覆着CNTs,也没有团聚现象的出现。根据研究表明,若CNTs包覆量过多会出现团聚现象,这会阻碍Li⁺的传递,损害材料的电化学性能。实验结果得到0.5%CNTs包覆LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂的电化学性能最佳。CNTs的包覆有助于材料结构的稳定性,缓解颗粒在循环过程中结构相变的现象,而且CNTs与球形LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂形成的间隙以及本身独特的管状结构会促进Li⁺的扩散,提高复合材料的充放电比容量。

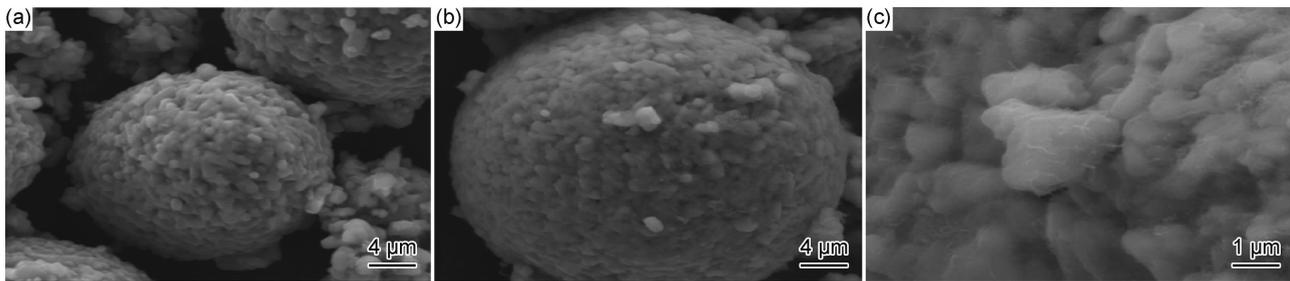


图 3 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料的扫描电镜图
 (a) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; (b), (c) 包覆 0.5% CNTs 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
 Fig. 3 SEM images of CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ composites
 (a) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; (b), (c) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ coated with 0.5% CNTs

2.3 电化学性能分析

2.3.1 首次充放电分析

图 4 为不同 CNTs 包覆量的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在 0.1 C 下, 2.7~4.5 V 充放电电压范围内的首次充放电曲线图。首次充放电比容量随着 CNTs 包覆量的增大先增加再减小。其中 CNTs 包覆量为 0.5% 的首次充放电比容量最大, 即 $229.703 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $215.587 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次充放电效率高达 93.85%。而 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 首次充放电比容量只有 $209 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $190.16 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 即 CNTs 的包覆增大了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的比容量。CNTs 具有独特的管状结构有利于 Li^+ 的扩散; CNTs 本身存在较高的比容量, 包覆在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的表面提高了锂离子电池的充放电比容量。

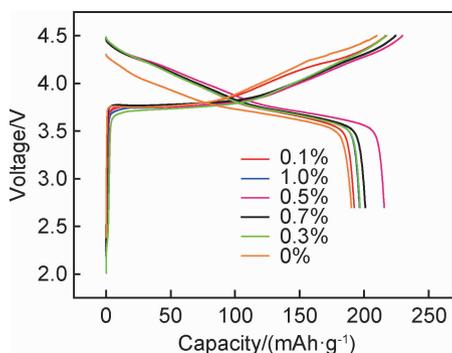


图 4 在 0.1 C 下不同 CNTs 含量复合材料的首次充放电比容量曲线图
 Fig. 4 Capacity curves of the first charge and discharge of composites with different CNTs contents at 0.1 C

2.3.2 循环性能分析

根据以上的表征以及首次充放电分析, CNTs 包覆量为 0.5% 的复合材料形貌以及充放电性能最好。图 5 为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料以及 CNTs 包覆量为 0.5% 的 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料

在 1 C 下循环 100 次的放电性能图。复合材料在 1 C 下首次循环放出的比容量为 $205.32 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 次后仍有 93.02%。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在 1 C 下循环放出的比容量为 $170.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 次后只有 77.60%。包覆 CNTs 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 容量衰减较慢, 具有更长的寿命。CNTs 的独特结构以及与球状 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 形成的间隙, 使 Li^+ 有一个连续稳定的脱-嵌空间, 提高了材料的循环性能与稳定性能。

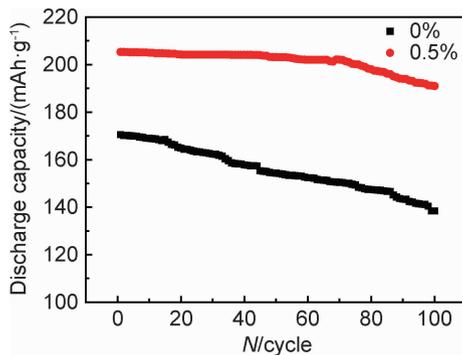


图 5 0%, 0.5% CNTs 含量复合材料循环 100 次的放电性能
 Fig. 5 Discharge performance of composites with 0% and 0.5% CNTs content for 100 cycles

2.3.3 倍率性能分析

图 6 为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料以及 CNTs 包覆量为 0.5% 的 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料在不同倍率下的放电比容量图。由图 6 可以看出复合材料的放电比容量都随着倍率的增大逐渐减小, CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料在 5 C 下的放电比容量高于 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。在 0.1 C 和 5 C 下 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的放电比容量分别为 $190.16 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $135.14 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料 5 C/0.1 C 的容量比为 71.06%。在相同条件下 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料的放电比

容量达 $215.59 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $175.78 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料 5 C/0.1 C 的容量比为 81.54%, 提高了 10.48%。大倍率会增大电池的极化, 而 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料的结构有利于 Li^+ 的传递。CNTs 的纳米孔隙以及超大比表面积可以防止电解液对材料结构的损害, 减少电子在电极的局部积累, 提升电池的大倍率性能。

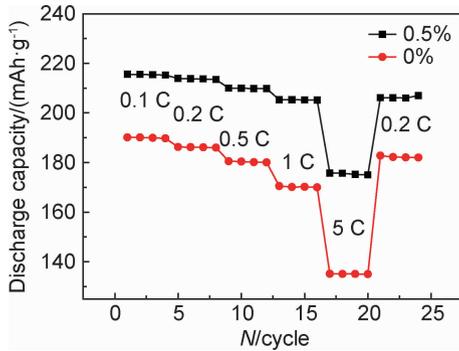


图6 0%, 0.5% CNTs 含量复合材料不同倍率下的放电性能
Fig. 6 Discharge performance of composites with 0% and 0.5% CNTs content at different rates

2.3.4 阻抗曲线分析

图7~9为CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在不同条件下充放电后典型的Nyquist图, 高频区的($2 \times 10^4 \sim 24.9 \text{ Hz}$)第一个半圆代表电解质极化形成的SEI膜阻抗(R_{SEI}), 中频区的($24.9 \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{ Hz}$)第二个半圆是电荷转移阻抗(R_{ct}), 在低频区($2.5 \times 10^{-2} \sim 7.9 \times 10^{-3} \text{ Hz}$)的倾斜区域指Warburg阻抗(W_0)^[20-21]。图7为CNTs不同包覆量材料的Nyquist图, 可以看出包覆CNTs的复合材料都比纯的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的阻值低, 阻值随着CNTs的包覆量先增加后降低, 0.5% CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的最低。图8和图9分别为纯的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和包覆0.5% CNTs的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 循环100次后和在不同倍率下充放电后的Nyquist图。可以更清楚地看到包覆CNTs后的材料阻值减小了很多, 从而降低了电化学极化, 改善电化学性能。图10是不同条件下阻抗测试拟合 R_{ct} 阻值的柱状图。由图10可以清晰地看出随着电池循环次数的增多, 电池中电荷转移阻抗(R_{ct})也逐渐增大, 但是包覆CNTs的复合材料比纯的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的阻抗有所下降。CNTs的一维结构可以加快 Li^+ 的传递速度, 降低 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的内阻, 使材料具有高导电性; 其独特管状结构和产生的空隙也为电子、离子提供了更多、更广的运输通道, 有利于电子、离子的迁移, 而CNTs较高的导电率和独特的结构也有助于电子的传递。而从图7~

10也可以看出, 0.5% CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的电阻最小, 电化学性能最佳。小的电阻也有助于循环性以及电池安全性的提高。

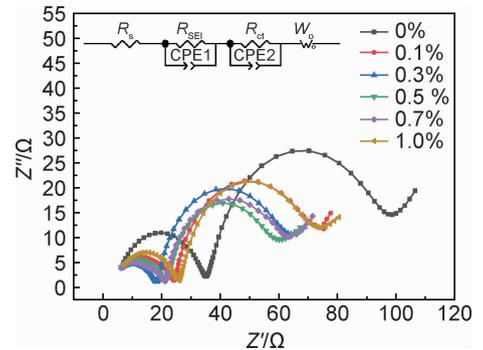


图7 复合材料首次充放电后的Nyquist图
Fig. 7 Nyquist diagram of the composites after the first charge and discharge

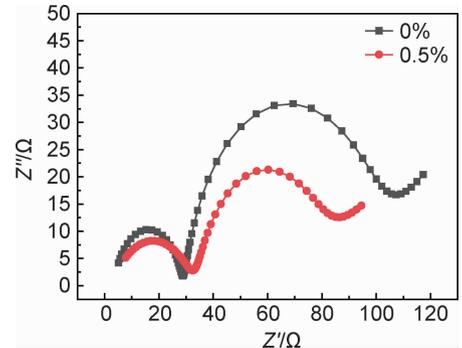


图8 复合材料循环100次后的Nyquist图
Fig. 8 Nyquist diagram of the composites after 100 cycles

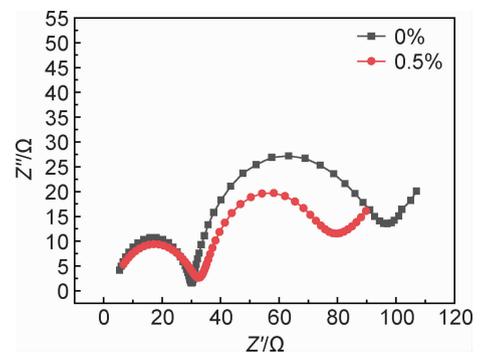
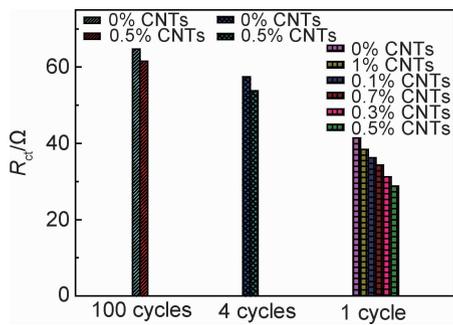


图9 复合材料在不同倍率下充放电后的Nyquist图
Fig. 9 Nyquist diagram of the composites at different rates after charge and discharge

3 结论

(1) 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 通过高温固相法制备而得, 利用超声分散与喷雾干燥法将不同量的CNTs包覆在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的表面,

图 10 不同条件下阻抗测试拟合 R_{ct} 阻值图Fig. 10 R_{ct} of impedance test fitting under different conditions

发现 0.5% 的 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的结构最好, CNTs 包覆均匀、形貌完整。

(2) 0.5% 的 CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料性能最好。在 0.1 C 和 5 C 下的首次放电比容量分别为 $215.59 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $75.78 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 0.1 C 下充电, 大倍率 5 C 下放电, CNTs/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料仍能保持 0.1 C 下放电容量的 81.54%, 比纯的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 增加了 10.48%。在 1 C 循环 100 次后仍有 93.02% 的容量保持率, 比纯的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 增加了 15.42%。通过阻抗测试发现材料的电阻减小, 其倍率性能得到改善。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 本身具有较高的充放电比容量, 通过包覆微量的 CNTs 进行调控提高 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的容量, 改善循环性能和倍率性能。

参考文献

[1] LIANG C, KONG F, LONGO R C, et al. Unraveling the origin of instability in Ni-rich $\text{LiNi}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ (NCM) cathode materials[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2016, 120(12): 6383-6390.

[2] JU S H, KANG I S, LEE Y S, et al. Improvement of the cycling performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode active materials by a dual-conductive polymer coating[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2014, 6(4): 2546-2550.

[3] LIU W, OH P, LIU X, et al. Nickel-rich layered lithium transitional-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries[J]. Angewandte Chem Electrode Materials, 2015, 54(15): 4440-4457.

[4] YAN P, ZHENG J, LV D, et al. Atomic-resolution visualization of distinctive chemical mixing behavior of Ni, Co, and Mn with Li in layered lithium transition-metal oxide cathode materials[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(15): 5393-5401.

[5] 冯泽, 孙旦, 唐有根, 等. 富镍三元层状氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料[J]. 化学进展, 2019, 31(2/3): 442-454.

FENG Z, SUN D, TANG Y G, et al. Rich-nickel ternary layered oxide $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(2/3): 442-454.

[6] LIM J M, HWANG T, KIM D, et al. Intrinsic origins of crack generation in Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ layered oxide cathode material[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 39669-39677.

[7] 李想, 葛武杰, 王昊, 等. 高镍系三元层状氧化物正极材料容量衰减机理的研究进展[J]. 无机材料学报, 2017, 32(2): 113-119.

LI X, GE W J, WANG H, et al. Research progress on the capacity fading mechanisms of high-nickel ternary layered oxide cathode materials[J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(2): 113-119.

[8] 袁颂东, 杨灿星, 江国栋, 等. 锂离子电池高镍三元材料的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(10): 1-8.

YUAN S D, YANG C X, JIANG G D, et al. Research progress in nickel-rich ternary materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(10): 1-8.

[9] LU Y, PANG M, SHI S, et al. Enhanced electrochemical properties of Zr^{4+} -doped $\text{Li}_{1.20}[\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion battery at elevated temperature[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 2981-2983.

[10] WEIGEL T, SCHIPPER F, ERICKSON E M, et al. Structural and electrochemical aspect of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials doped by various cations [J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(2): 508-514.

[11] SUSAI F A, KOVACHEVA D, CHAKRABORTY A, et al. Improving performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries by doping with molybdenum-ions: theoretical and experimental studies[J]. Applied Energy Materials, 2019, 2(6): 4521-4532.

[12] BECKER D, BÖRNER M, NÖLLE R, et al. Surface modification of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material by tungsten oxide coating for improved electrochemical performance in lithium-ion batteries[J]. Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(20): 18404-18414.

[13] XU Y D, XIANG W, WU G Z, et al. Improving cycling performance and rate capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coating[J]. Electrochemical Acta, 2018, 268: 358-360.

[14] WU Z, HAN X, ZHENG J, et al. Depolarized and fully active cathode based on $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ embedded in carbon nanotube network for advanced batteries [J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4700-4705.

[15] 胡成果, 王万录. 碳纳米管的电化学性质及其应用[J]. 功能材料, 2005, 36(5): 730-733.

HU C G, WANG W L. Investigation of electrochemical properties and their applications on CNT electrodes [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(5): 730-733.

[16] 邓凌峰, 彭桦艳, 覃昱坤, 等. 碳纳米管包覆量对天然石墨负极材料的电化学性能的影响[J]. 功能材料, 2016, 47(12): 12129-12132.

DENG L F, PENG H Y, QIN Y K, et al. Effects of CNT content on electrochemical properties of nature graphite anode materials[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(12): 12129-12132.

[17] CHENG Q, ZHOU J, KE C, et al. Method for synthesis of ze-

- olitic imidazolate framework-derived $\text{LiCoO}_2/\text{CNTs}@\text{AlF}_3$ with enhanced lithium storage capacity [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(18): 11993-11996.
- [18] 阮泽文. $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 高镍三元正极材料的制备与改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
RUAN Z W. Synthesis and modification of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ nickel rich cathode materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [19] 李龙. 锂离子电池镍钴锰三元正极材料的合成与改性[D]. 北京: 清华大学, 2012.
LI L. Synthesis and modification of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode material for lithium battery [D]. Beijing: Tsinghua University, 2012.
- [20] 邓凌峰, 彭辉艳, 覃昱坤, 等. 碳纳米管与石墨烯协同改性天然石墨及其电化学性能[J]. *材料工程*, 2017, 45(4): 121-127.
DENG L F, PENG H Y, QIN Y K, et al. Combination carbon nanotubes with graphene modified natural graphite and its electrochemical performance[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(4): 121-127.
- [21] 刘力. 锂硫电池正极材料的制备及其电化学性能的研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2018.
LIU L. Synthesis and electrochemical performance of sulfur-contained cathode materials for lithium sulfur batteries [D]. Shihezi: Shihezi University, 2018.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金重点资助项目(31530009)
收稿日期:2019-09-27; **修订日期:**2019-12-30
通讯作者:邓凌峰(1970—), 男, 副教授, 博士, 主要从事能源材料的研究, 联系地址: 湖南省长沙市天心区韶山南路 498 号中南林业科技大学材料科学与工程学院(410004), E-mail: denglingfeng168@126.com
- (本文责编: 解 宏)