

溶胶-凝胶法制备富锂锰基材料

陈 垒*, 樊俊豪, 马翠环, 崔海滨

(河南工程学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450007)

摘要:以乙酸盐为原料、柠檬酸为螯合剂,氨水调节 pH,采用溶胶-凝胶法制备高容量的富锂锰基材料,并考察了滴加速度、压片处理和掺铌改性对富锂锰基材料性能的影响。通过 X 射线衍射和激光颗粒粒度分析表征了材料的晶体结构和颗粒组成,并制备纽扣电池,测试了材料的电化学性能。X 射线衍射测试结果表明,材料具有完整的富锂锰基材料的晶体结构。压片处理和减慢滴加速度的材料首次放电容量为 210 mA·h/g 左右,而掺铌改性材料的首次放电容量是 250 mA·h/g 左右。压片处理和掺铌改性的材料在大电流下容量有所提高。通过优化合成富锂锰基材料的实验条件,为材料的量产提供了理论依据和工艺参数支持。

关键词:锂离子电池;富锂锰基材料;充放电容量;滴定速度;掺铌改性

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0143-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.031

Preparation of lithium-rich manganese-based materials by sol-gel method

CHEN Lei*, FAN Jun-hao, MA Cui-huan, CUI Hai-bin

(College of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: A kind of high-capacity lithium-rich manganese-based material is prepared through sol-gel method by using acetate as raw material, citric acid as chelating agent, and ammonia solution for pH adjustment. The effects of titrating speed, tableting treatment and niobium-doped modification on the properties of lithium-rich manganese-based materials are investigated. Crystal structure and particle composition of the materials are characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and laser particle size analysis. A button cell is made from the materials to test the electrochemical properties. X-ray diffraction measurements indicate the materials have a complete crystal structure of lithium-rich manganese-based materials. The first discharge capacity of the materials that are made by tableting and slowing titration speed is around 210 mA·h·g⁻¹, while that of the niobium-doped modified materials is about 250 mA·h·g⁻¹. The capacity of both tabletted and niobium-doped materials has some improvement under large current. By optimizing the synthesis conditions for lithium-rich manganese-based materials, it provides theoretical basis and process parameter support for mass production of materials.

Key words: lithium ion battery; lithium-rich manganese-based materials; charge and discharge capacity; titration speed; niobium-doped modification

环境问题和能源的过度开采造成的枯竭使得社会的经济发展和进步受到阻碍^[1-3]。因此,人们不断寻找新的绿色能源,而绿色能源最重要的方面之一是绿色化学能源。绿色化学能源中的锂离子电池由于具有较高的能量密度、环境友好等优点目前被广泛应用^[4-6]。

作为锂离子电池中正极材料的富锂锰基具有较高的工作电压(3.5~4.5 V)、可逆比容量高(约 300 mA·h/g)、相对较低的成本等,从而引起人们的广泛关注。合成富锂锰基的方法有共沉淀法、高温固相法、水热法、溶胶-凝胶法等。溶胶-凝胶法制备富锂锰基材料具有纯度高、合成温度低、合成时间短、粒径小、粒度分布窄、均一性好、比表面积大等诸多优点^[7-9]。

笔者采用溶胶-凝胶法制备了富锂锰基材料,主要考察了滴加速度、压片处理及掺铌改性对材料

性能的影响,并通过 X 射线衍射和激光颗粒粒度分析表征了材料的晶体结构和颗粒组成。并组制备纽扣电池,测试材料的电化学性能。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

(CH₃COO)₂Ni·4H₂O、(CH₃COO)₂Co·4H₂O、CH₃COOLi·2H₂O、(CH₃COO)₂Mn·4H₂O、抗坏血酸、柠檬酸、去离子水、氨水、氯化铌、聚偏氟乙烯(PVDF)、乙炔黑、无水乙醇、N-甲基吡咯烷酮、聚丙烯隔膜、pH 试纸、三口烧瓶、若干烧杯、悬挂瓶、悬挂针等。

1.2 实验方法

将计量比为 Li:Mn:Ni:Co=1.2:0.54:0.13:0.13(物质的量的比,锂盐过量 5%,因为煅烧时锂会损失)取相应质量的乙酸锂、乙酸锰、乙酸镍、乙

收稿日期:2019-06-12;修回日期:2020-02-10

基金项目:河南省高等学校重点科研项目计划(16A530005)

作者简介:陈垒(1984-),男,博士,讲师,主要研究方向为能源化工及新能源材料,通讯联系人,chenlei904@126.com。

酸钴混溶于蒸馏水并置于瓶 1 中,称量一定量的柠檬酸 [$n(\text{柠檬酸}) : n(\text{金属离子}) = 1 : 1$]、抗坏血酸 (抗坏血酸的质量是柠檬酸质量的 1%) 溶于蒸馏水并置于吊瓶 2 中。将其滴加混合后形成溶胶,放进干燥箱,120℃ 下干燥 12 h 成凝胶。将前驱体磨细,在马弗炉中煅烧 5 h (450℃)。取出压片,接着在马弗炉中煅烧 12 h (900℃),取出并在研钵中研磨成粉末。过筛 200 目,得到富锂锰基材料。2 h 滴加完成的材料标记为 LRM1、12 h 滴加完成的材料标记为 LRM2,5 MPa 压力下压片处理的材料标记为 LRM31、普通手动振实的材料标记为 LRM32,掺 10% 五氧化二铌改性的材料标记为 LRM4。

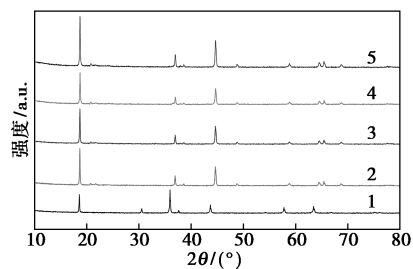
1.3 测试方法

利用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对材料进行测定;利用英国 Malvern 公司生产的 Mastersizer 3000 型激光粒度仪测试分析材料的粒度的大小;利用新威测试仪测试制作纽扣电池;通过得到的数据绘制不同倍率下的放电容量图、循环性能图、容量电压图、平均容量图和容量保持率图;最后通过循环伏安测试分析其氧化还原过程。

2 结果与讨论

2.1 XRD 衍射测试

材料的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—LRM1;2—LRM2;3—LRM31;4—LRM32;5—LRM4

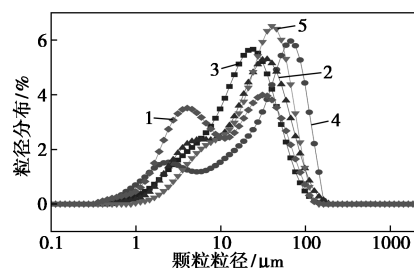
图 1 材料的 XRD 图

由图 1 可以看出,LRM2、LRM31、LRM32 和 LRM4 这 4 种材料在 $2\theta = 18^\circ$ 和 $2\theta = 43^\circ$ 的衍射峰较强,与文献中 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 的数据相吻合^[10]。LRM1 有差距,衍射峰出现在 $2\theta = 18^\circ$ 和 $2\theta = 36^\circ$,与富锂锰基材料的标准衍射峰差距较大,且 LRM1 的杂峰也较多。

2.2 激光粒度测试

5 种材料的激光粒度测试结果分别如图 2、表 1 所示。由图 2 可知,材料的粒度分布在 10~100 μm 。

但是滴加速度快的 LRM1 材料的粒径分布范围有 2 个:2~3 μm 和 20~30 μm 。其余 LRM2、LRM31、LRM32 和 LRM4 的粒径分布范围大都在 10~100 μm 。由表 1 可知,滴加速度减慢可以减小材料的颗粒粒径;压片处理,颗粒粒径减小。



1—LRM1;2—LRM2;3—LRM31;4—LRM32;5—LRM4

图 2 5 种材料的激光粒度图

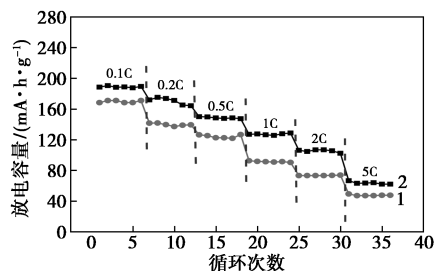
表 1 激光粒度测试

样品	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{[4,3]}/\mu\text{m}$
LRM1	2.23	12.30	56.1	22.1
LRM2	1.70	5.32	62.9	37.9
LRM31	3.62	18.60	51.5	24.0
LRM32	2.46	38.60	102.0	45.7
LRM4	5.83	30.20	71.3	35.4

2.3 电化学性能测试

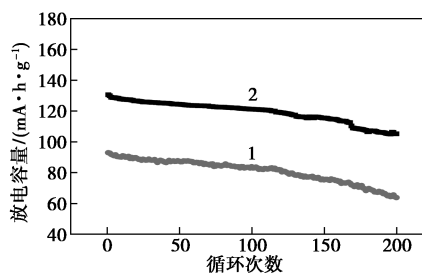
2.3.1 滴加速度方面的影响

LRM1、LRM2 不同倍率下的放电容量如图 3 所示,LRM1、LRM2 在 1 C 下的循环性能如图 4 所示。



1—LRM1;2—LRM2

图 3 LRM1、LRM2 不同倍率下的放电容量



1—LRM1;2—LRM2

图 4 LRM1、LRM2 在 1 C 下的循环性能

由图3可知,LRM1、LRM2的放电容量在0.1 C时分别为165 mA·h/g和190 mA·h/g,LRM2相比LRM1提高25 mA·h/g。

由图4可知,LRM1的放电容量为92~63 mA·h/g,LRM2放电容量为130~105 mA·h/g,LRM1的容量的保持率为69%,LRM2的容量的保持率为80%,提高了11%。

2.3.2 压片处理的影响

在分析电化学性能测试时,分别从不同倍率下的放电容量、1 C下的循环性能、容量电压等方面分析压片对合成的富锂锰基材料的影响。

LRM31、LRM32不同倍率下的放电容量如图5所示。由图5可以看出,测试的倍率变化了,电压是2.0~4.8 V,LRM31、LRM32虽然放电容量也在下降,但是两者差距不大。在0.2 C时,LRM31的放电容量达175 mA·h/g,LRM32的放电容量达163 mA·h/g左右;在1 C时,LRM31的放电容量达146 mA·h/g,LRM32的放电容量达127 mA·h/g左右。虽然两者放电容量降低了,但LRM31、LRM32放电容量很接近。但LRM32起始0.1 C的放电容量很不稳定,而压过片的LRM31自始至终很稳定。LRM31、LRM32的放电容量在0.1 C时分别为211、187 mA·h/g,提高24 mA·h/g。

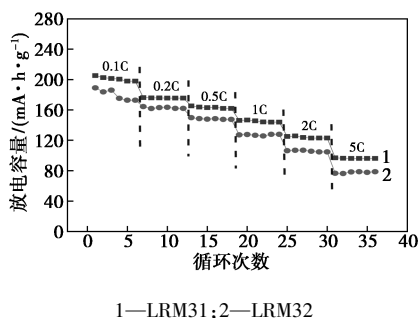


图5 LRM31、LRM32不同倍率下的放电容量

LRM31、LRM32在1 C下的循环性能如图6所示。由图6中可以看出,LRM31在1 C时的第1次放电容量仅为146 mA·h/g,循环200圈后,放电容量降为116 mA·h/g左右。LRM32在1 C时的第1次放电容量仅为128 mA·h/g,在200次循环后,放电容量降为94 mA·h/g。与首次放电对应,LRM31的容量损失率为24%,LRM32的容量损失率为27%左右。所以压片的LRM31材料容量损失少。压片的LRM31比不压的LRM32好,但是影响不大。LRM31的放电容量为148~116 mA·h/g,LRM32的放电容量为128~94 mA·h/g,LRM31的容量保持率

为79%,LRM32的容量保持率为74%,材料LRM31相对于LRM32容量保持率提高了5%。

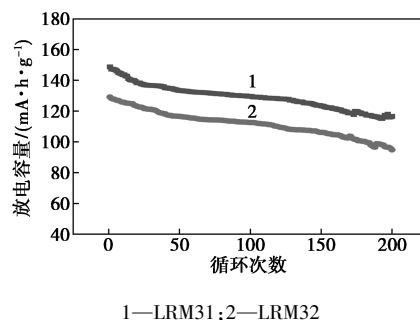


图6 LRM31、LRM32在1 C下的循环性能图

LRM31、LRM32相比,压片的LRM31更好。这是由于压片后材料的强度增加,充放电过程中材料不容易坍塌。

2.3.3 掺铈改性的影响

在电化学性能测试方面,分别从不同倍率下的放电容量、1 C下的循环性能、容量电压等方面分析掺铈对合成的富锂锰基材料的影响。LRM31、LRM4不同倍率下的放电容量如图7所示,电压为2.0~4.8 V。LRM31、LRM4在1 C下的循环性能如图8所示。

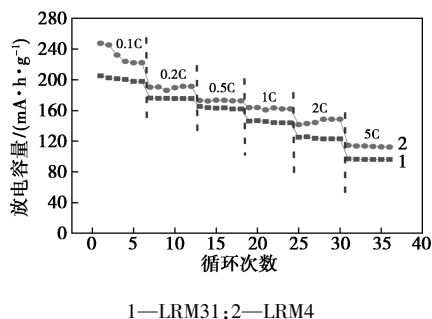


图7 LRM31、LRM4不同倍率下的放电容量

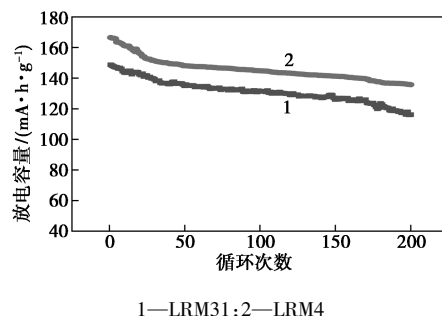


图8 LRM31、LRM4在1 C下的循环性能图

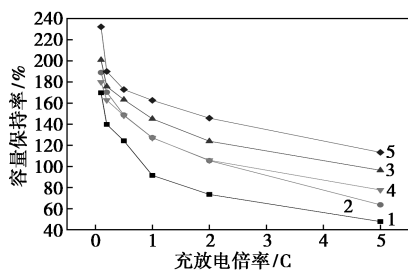
由图7可知,LRM4在0.1、0.2、0.5、1、2 C和5 C下的放电容量分别为247、190、173、163、148 mA·h/g和114 mA·h/g左右。而LRM31在0.1、0.2、0.5、1、2 C和5 C下的放电容量分别为208、

176、163、146、120 mA·h/g 和 97 mA·h/g 左右。材料 LRM4 相对于 LRM31 分别提高 39、14、10、17、28 mA·h/g 和 17 mA·h/g。LRM31 放电容量在不同的倍率下均在降低,但 LRM31、LRM4 放电容量在 0.2 C 和 0.5 C 时很接近。但是 LRM4 在起始 0.1 C 的放电容量很不稳定。

由图 8 可以看出,LRM4 在 1 C 时的第 1 次放电容量仅为 166 mA·h/g,循环 200 次后,放电容量降为 135 mA·h/g 左右。而 LRM31 在 1 C 时首次放电容量为 148 mA·h/g,在 200 次循环后,放电容量降为 116 mA·h/g。与首次放电对应,LRM31 的容量的损失率为 24%,LRM32 的容量的损失率为 27% 左右。即 LRM4 的容量保持率为 82%,LRM31 的容量保持率为 79%,相比 LRM4 提高了 3%。所以掺铈的 LRM4 材料容量损失减少。掺铈的材料不论首次放电率还是 200 次循环效果均在大范围改进。因此,掺铈的 LRM4 材料的首次放电容量高、倍率性能好。铈的加入提供了更多锂的嵌入位点。

2.3.4 材料的变倍率测试

几种材料在 0.1、0.2、0.5、1、2 C 和 5 C 不同倍率时的容量图如图 9 所示。



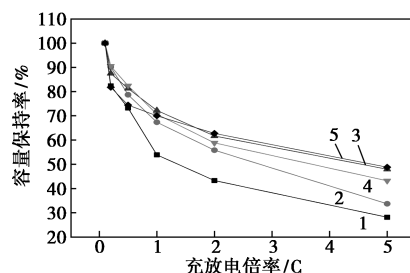
1—LRM1;2—LRM2;3—LRM31;4—LRM32;5—LRM4

图 9 材料在不同倍率下的容量图

从图 9 中可以看出,滴加速度不同的 LRM1 和 LRM2 在 0.1 C 时的放电容量分别为 169、188 mA·h/g,在 5 C 时的放电容量分别是 47、63 mA·h/g。压片方面的 LRM31 和 LRM32 在 0.1 C 时的放电容量分别为 200、179 mA·h/g,在 5 C 时的放电容量分别为 77、96 mA·h/g。掺铈的 LRM4 在 0.1 C 时的放电容量为 232 mA·h/g,在 5 C 时的放电容量为 113 mA·h/g。所以滴加速度减慢、压片且掺铈的 LRM4 材料不管在小倍率下还是在大倍率下放电容量均大幅增长。

滴加速度不同、压片、掺铈这几种富锂锰基材料在不同倍率下的放电容量保持率如图 10 所示。由图 10 可知,在滴加速度方面,材料 LRM1 在 2 C 下

容量保持率仅有 43%,而 LRM2 在 2 C 下容量保持率提高到 55%,说明滴加速度减慢提高了富锂锰基容量保持率。在压片方面,材料 LRM32 在 2 C 下容量保持率仅为 58%,而 LRM31 在 2 C 下容量保持率为 61%,LRM31 相比较 LRM32 在 5 C 只提高 3%。而掺铈改性材料 LRM4 在 2 C 下的容量保持率为 62%,相比 LRM31 进一步提升。



1—LRM1;2—LRM2;3—LRM31;4—LRM32;5—LRM4

图 10 材料在不同倍率下的容量保持率图

2.3.5 循环伏安测试

富锂锰基材料的首次循环伏安曲线如图 11 所示。

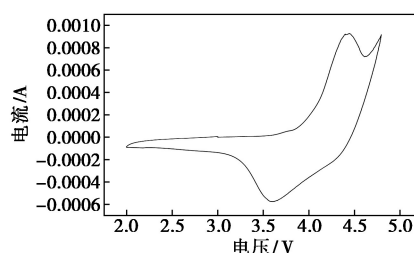


图 11 富锂锰基材料的首次循环伏安曲线

由图 11 中可以看出,均有一对氧化还原峰。首周电压为 4.25 V 左右,第 1 个氧化峰为 Ni²⁺ 的氧化,4.5~4.8 V 间的氧化峰是 Li₂O 的不可逆脱出,3.0~2.5 V 之间的峰对应 Ni 和 Mn 的还原。

第 2 周、第 3 周的循环伏安曲线如图 12 所示。由图 12 可以看出,每次循环伏安曲线是可逆的。其中 4.5 V 氧化峰处 LRM 的 Li⁺、O²⁻ 出去,空位被其他金属离子占用。在 2.6 V 的还原峰 LRM 中 Li⁺ 进

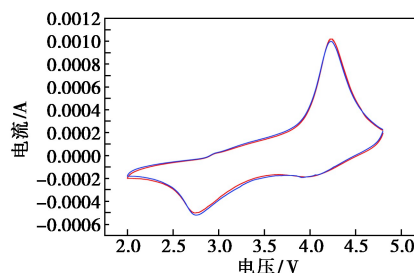


图 12 第 2 周、第 3 周循环伏安曲线

入。而这2次测试(材料的第2周和第3周)的循环伏安贴合在一起,结构LRM富锂锰基材料异常优秀。说明材料具有很好的循环性,所发生的氧化还原反应可逆。正电流的氧化峰、负电流的还原峰的差势1.9 V。氧化峰处 Ni^{2+} 被氧化,处在充电平台。还原峰处的放电平台, Mn^{4+} 被还原。随着循环的继续,氧化还原峰会削弱。

3 结论

(1)利用溶胶-凝胶法制备了5种富锂锰基材料,考察了滴加速度、压片处理和掺铋改性对材料性能的影响。XRD测试表明,溶液滴加速度较快时制备的材料的晶体结构存在显著缺陷。材料的颗粒度在10~100 μm 。

(2)制备纽扣电池测试表明,在0.5 C时,LRM1的容量为125 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,滴加速度减慢的LRM2的容量为145 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。没压片的LRM32、压片的LRM31和掺铋的LRM4在0.5 C下的容量分别为148、163 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和175 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。表明滴加速度减慢、压片处理、掺铋改性可以显著提高材料的充放电容量。

(3)在较高电流2 C下充放电测试表明,LRM31和LRM4材料的容量保持率分别为61%和62%,压片处理和掺铋改性可以显著改善材料的大倍率充放电性能。通过优化合成富锂锰基材料的实验条件,为材料的量产提供了理论依据和工艺参数支持。

(上接第142页)

- [7] Aguado J, Serrano D P, Miguel G S, *et al.* Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(1): 153-161.
- [8] Serrano D P, Aguado J, Escola J M. Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastics into fuels and chemicals catalysis[J]. *ACS Catal*, 2012, 2(9): 1924-1941.
- [9] Ali M F, Nahid M, Halim Hamid Redhwi S S. Study on the conversion of waste plastics/petroleum resid mixtures to transportation fuels[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2004, 6(1): 27-34.
- [10] Garforth A, Fiddy S, Lin Y H, *et al.* Catalytic degradation of high density polyethylene: An evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 1997, 294(1): 65-69.
- [11] Dong M, Gu X, Zhang S, *et al.* Effects of acidic sites in HA zeolite on the fire performance of polystyrene composite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(26): 9145-9154.
- [12] Panda A K, Singh R K. Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(3): 198-202.

参考文献

- [1] 樊永军,徐秋红,汤宏伟,等.锂离子电池正极材料 LiCoO_2 的新制备研究[J]. *周口师范学院学报*, 2005, 30(2): 36-38.
- [2] Thackeray M, David W, Bruce P, *et al.* Lithium insertion into manganese spinels[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 18(34): 461-472.
- [3] Goodenough T, Thongtem S. Characterization of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ prepared using succinic acid as a complexing agent[J]. *Inorganic Materials*, 2006, 42(2): 202-209.
- [4] 胡林. 原位硼酸铁锂/磷酸铁锂杂化硅酸亚铁锂离子动力电池正极材料[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [5] 刘祥欢,张联齐,彭敏,等.锂离子电池富锂锰基正极材料的研究进展[J]. *稀有金属*, 2017, 41(5): 534-552.
- [6] 王国华,夏永高,刘兆平.锂离子电池富锂锰基正极材料专利技术分析[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(3): 388-395.
- [7] 吴锋,李宁,安然,等.基于 Li_2MnO_3 的富锂类高比容量锂离子电池正极材料的研究进展[J]. *北京理工大学学报*, 2012, 32(1): 1-11.
- [8] Liu X, Wu J, Huang X, *et al.* Predominant growth orientation of $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ cathode materials produced by the NaOH compound molten salt method and their enhanced electrochemical performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(36): 15200-15208.
- [9] Huang U, Nodwell E, Sundher A. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 44(12): 180-183.
- [10] Shi S J, Tu J P, Tang Y Y, *et al.* Preparation and characterization of macroporous $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries via aerogel template[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 140-148. ■
- [13] 刘贤响,尹笃林.废塑料降解制燃料的研究进展[J]. *化工进展*, 2008, (3): 348-357.
- [14] 张建雨,于硕,冯跃跃,等.废旧聚乙烯催化降解制备聚乙烯蜡[J]. *塑料科技*, 2010, 38(9): 51-54.
- [15] 邱柏欣,顾幸勇,董伟霞,等.烧成温度对高岭土质瓷坯体性能影响与表征[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(10): 2094-2098.
- [16] Gong J, Liu J, Chen X, *et al.* Striking influence of NiO catalyst diameter on the carbonization of polypropylene into carbon nanomaterials and their high performance in the adsorption of oils[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(64): 33806-33814.
- [17] 郭为民,凌新龙,乐志文,等.沉淀法合成阳极材料 NiO 及其SOFC性能研究[J]. *电源技术*, 2010, 34(9): 904-906.
- [18] Sistani P B, Rashid A K, Beidokhti S M. Microstructural and diametral tensile strength evaluation of the zirconia-mullite composite[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 7127-7136.
- [19] Gong J, Liu J, Wan D, *et al.* Catalytic carbonization of polypropylene by the combined catalysis of activated carbon with Ni_2O_3 into carbon nanotubes and its mechanism[J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 449(1): 112-120.
- [20] Mastral J F, Berruoco C, Ceamanos J. Pyrolysis of high-density polyethylene in free-fall reactors in series[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(4): 1365-1371. ■