

文章编号:1674-9669(2024)01-0025-09 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2024.01.004

引文格式:文萌,夏鼎峰,钟盛文.前驱体预处理对富锂锰基氧化物电化学的影响[J].有色金属科学与工程,2024,15(1):25-33.

前驱体预处理对富锂锰基氧化物电化学的影响

文萌^{a,b}, 夏鼎峰^{a,b}, 钟盛文^{*a,b}

(江西理工大学,a.材料冶金化学学部;b.江西省动力电池及材料重点实验室,江西赣州341000)

摘要:实验通过小规模共沉淀和固相反应成功合成了无钴富锂锰基前驱体 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$,将前驱体不进行和进行机械粉碎,分别得到2种不同粒径的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=1.626\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.710\text{ }\mu\text{m}$)前驱体。不同粒径大小的前驱体与LiOH以1:1.55的摩尔比混合,经过高温烧结,合成2种颗粒大小的富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.148\text{ }\mu\text{m}$)。实验结果表明,颗粒尺寸影响其物理化学性质和电化学性能。 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148\text{ }\mu\text{m}$)正极材料具有较小颗粒尺寸,显示出优异的电化学性能(在0.5 C下循环100次后,容量为190.7 mAh/g,循环保持率高达91.2%)。研究揭示了一种简易方法改变颗粒大小,并证明了粒径对电化学的重要性。

关键词:富锂锰材料;颗粒大小;电化学;共沉淀法;锂电池

中图分类号:TF111.34;TF124.5⁺1;TG145 **文献标志码:**A

Effect of precursor pretreatment on the electrochemistry of lithium-rich manganese oxides

WEN Meng^{a,b}, XIA Dingfeng^{a,b}, ZHONG Shengwen^{*a,b}

(a. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry; b. Jiangxi Key Laboratory of Power Battery and Materials, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: In this experiment, the cobalt-free lithium-rich manganese precursor $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ was successfully synthesized by small-scale co-precipitation and solid-phase reaction, and the precursor was mechanically crushed with or without the precursor to obtain two different particle sizes of $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=1.626\text{ }\mu\text{m}$ and $0.710\text{ }\mu\text{m}$) precursors. The precursors with different particle sizes were mixed with LiOH in a molar ratio of 1:1.55 and sintered at high temperature to synthesize two Li Mn-rich cathode materials with different particle sizes, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\text{ }\mu\text{m}$ and $1.148\text{ }\mu\text{m}$). The experimental results show that the particle size also affects its physicochemical properties and electrochemical performance. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148\text{ }\mu\text{m}$) cathode material with smaller particle size shows excellent electrochemical performance (capacity of 190.7 mAh/g after 100 cycles at 0.5 C and cycle retention rate of 91.2%). Our study reveals an easy way to change the particle size and demonstrates the importance of particle size for electrochemistry.

Keywords: lithium-rich manganese materials; particle size; electrochemistry; co-precipitation; Li-ion batteries

近年来,由于碳中和与全球能源危机,可再生清洁能源已经引起了很多关注,例如太阳能、风能和水

能。这些可再生能源急需具有稳定存储能力和高转换效率的储能装置。锂离子电池是一种常见的储能

收稿日期:2022-12-21;修回日期:2023-03-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874151)

通信作者:钟盛文(1963—),教授,博士生导师,主要从事锂离子电池及其材料方面的研究。E-mail:zhongshw@126.com

设备,具有高能量转换效率、高能量密度和长寿命性能,已经被应用于许多智能便携式设备中^[1-6]。这些设备需要更高能量密度以满足人们需求。相比其他正极材料,富锂锰基材料因其较高的容量(>250 mAh/g),因此被视为最有潜力的下一代正极材料。然而,富锂锰基材料存在以下问题,例如:首次库仑效率低、电压衰减、倍率性能差,从而限制了其商业化进程^[7-9]。

目前,研究人员主要通过对富锂锰基材料进行掺杂、表面改性和改变电压制度来缓解上述方面的问题,例如通过掺杂F增加材料结构稳定性从而改善电压衰减。与此同时,也可以通过控制粒径大小来改善动力学迟缓和倍率性能差等问题^[10]。此外,通过改变材料颗粒大小,可以改善动力学滞后和不好的倍率性能。前人在共沉淀合成过程中,通过调节pH值^[11]、浓度和转速等参数合成了不同形态和尺寸的前驱体^[12-16],以前的方法在合成过程中影响因素较多,难以保证每次合成过程中各参数的一致性。本实验提供了一种改变颗粒尺寸的方法,可以极大提高实验重复性。本文将共沉淀法合成的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ 前驱体用气流粉碎机进行机械粉碎,得到形状和粒径不同的2种前驱体。将干燥的前驱体和LiOH以 $n(\text{M}):n(\text{Li})=1:1.55$ ($\text{M}=\text{Ni}+\text{Mn}$)在卫星球混合器中混合。混合后的产品在900℃的炉子里以0.2 m³/s的空气气氛烧结14 h,得到2种不同粒度的阴极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ (D_{50} 分别为1.667 μm和1.148 μm)。

1 实验方法

1.1 正极材料的制备

以六水硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、一水硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)和氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为原料在连续搅拌釜式反应器(CSTR)中合成 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ 前驱体。过渡金属溶液的进料速率固定为1.1 mL/min,基础溶液(NaOH和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合物)的泵送速率由pH=11控制。沉淀反应在恒温(55℃)和固定搅拌速度(450 r/min)下进行。将N₂保护气体引入CSTR以防止Mn²⁺氧化。搅拌反应8 h后,静置陈化2 h,而后过滤、水洗至中性,得到前驱体。在120℃的真空烘箱中干燥24 h。将有无经过气流磨处理的前驱体 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ 和LiOH以1:1.55摩尔比混合均匀,后在550℃/6 h至900℃/14 h下进行高温烧结,制备出不同粒径大小的富锂锰正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ 。

1.2 材料结构与形貌表征

采用BT-9300ST型激光粒度仪对所得到的材料粒径进行表征。采用日本理学MiniFlex 600型转靶衍射仪(XRD)对产物进行物相分析,测试条件为:Cu Kα辐射,λ=0.154 06 nm,60 kV管电压,50 mA管电流,扫描范围2θ=10°~80°,步长为0.02°,扫描速率为2 (°)/min;采用德国ZEISS EVO/MA10型扫描电镜表征对所得到的材料形貌进行表征。采用德国ZEISS EVO/MA10型BET对所得到的材料进行比表面积测试。采用X射线光电子能谱仪(XPS;PHI 5700 ESCA)分析表面过渡金属元素(Mn、Ni)的氧化数。通用结构分析系统(GSAS)用于对所有化合物进行结构细化。

1.3 电化学性能测试

将富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ 、黏结剂PVDF、导电剂SP三者按质量比90:6:4称取,固体含量按45%(指质量分数)来确定NMP的量。将PVDF溶于NMP中直至无气泡时,再将称取好的正极材料、导电材料SP放入研钵中手动研磨均匀后,最后将溶解好的PVDF加入混合均匀的固体材料中,在匀浆机中高速转动以形成浆液。用这种浆料涂覆铝箔,并在120℃下干燥30 min。随后进行滚压冲片制备直径为12 mm的圆盘。将圆盘称重后在70℃的真空温度下再干燥12 h。电解液的制备为碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合物(EC:EMC:DMC的体积比例为1:1:1),然后将电解质LiPF₆ (1 mol/L)溶解在该混合物中。隔膜由聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯微孔薄膜(Cellgard 2400)制成。将硬币型电池(CR2032)组装在充满氩气的手套箱中,锂片作为对电极。电压设定为2.0~4.6 V,使用中国深圳市新威尔电子有限公司生产的电化学测试设备设备进行电化学性能测试。所有电化学实验均在25℃下进行。

2 结果与讨论

2.1 粒度分析

图1描述了材料的制备过程。 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=1.626 \mu\text{m}$)样品的激光粒度图谱如图2(a)所示, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148 \mu\text{m}$)样品的激光粒度图谱如图2(b)所示。图2(a)显示了氢氧化物前驱体的粒度分布。大多数直方图曲线在0.5 μm和2 μm处具有最大值,分别为晶核、附聚体碎片。 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=0.710 \mu\text{m}$)样品峰值强度在粒径为0.5 μm时远高于2 μm的沉淀物,表明沉淀物

主要是以晶核的形式存在^[17]。 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=0.710\text{ }\mu\text{m}$)样品峰值强度在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 高于 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的沉淀物,表明沉淀物主要是以附聚体碎片的形式存

在。与此同时,如图 2(b)所示, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.148\text{ }\mu\text{m}$)样品的激光粒度生长符合正态分布。

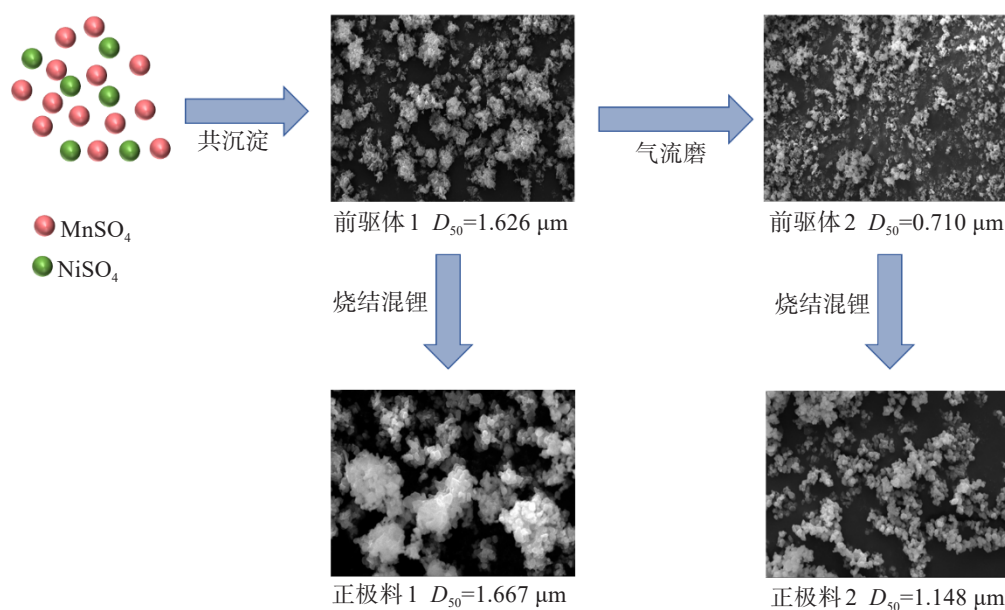


图 1 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ 的合成处理和 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ 的合成过程流程示意

Fig.1 Flow chart of the synthetic treatment of $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ and the synthetic process of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$

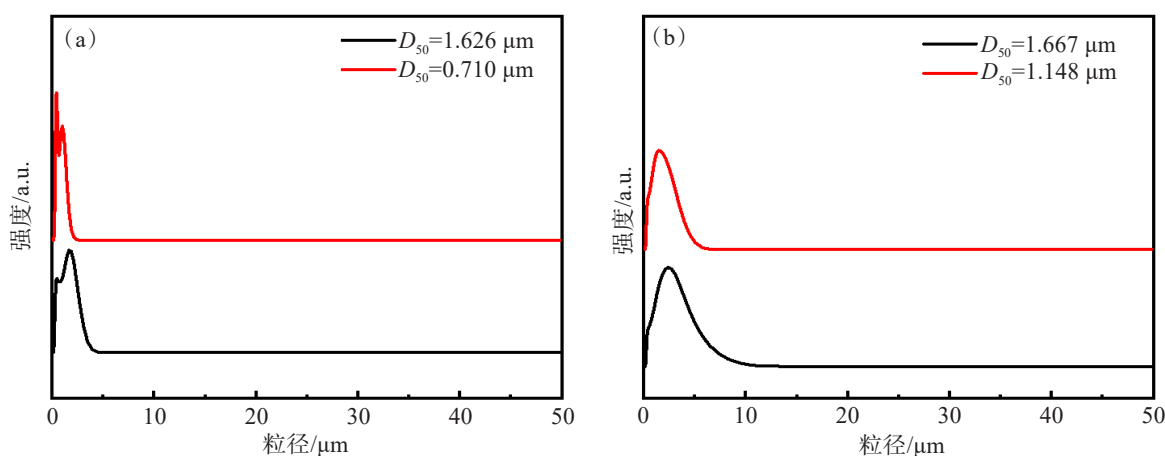


图 2 不同粒径的前驱体及其对应粒径的正极料样品的激光粒度图谱:(a) $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=1.626\text{ }\mu\text{m}$)样品;
(b) $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148\text{ }\mu\text{m}$)样品

Fig.2 Laser particle size mapping of precursors of different particle sizes and their corresponding size of cathode material samples: (a) $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=1.626\text{ }\mu\text{m}$); (b) $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148\text{ }\mu\text{m}$)

2.2 前驱体材料结构分析

通过粉末 XRD 谱验证了 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ 前驱体的晶体结构,如图 3 所示。图 3 中用心型符号突出显示的小峰是 Mn^{2+} 氧化的结果。结果表明,即使在合成过程中通入了 N_2 保护气体,仍然会再合成,洗涤或干燥过程中存在部分 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{3+} 。位于 $2\theta=19^\circ$ 的主峰,由于初级粒子的各向异性生长,强度比其他峰高得多。从图 3 中可以明显看出 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=0.710\text{ }\mu\text{m}$) 的主峰强

度高于 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=1.626\text{ }\mu\text{m}$),表明经过气流磨处理后的前驱体具有更高的各向异性生长。根据文献[7]的报道, $35^\circ\sim 40^\circ$ 之间的宽峰与金属氢氧化物沿 c 轴的堆垛层错有关,该层错与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 相具有相等结构。

2.3 前驱体材料 SEM 分析

为了确定经过气流磨处理前后的前驱体形貌和颗粒大小,进行了 SEM 测试。如图 4(a)所示,未经气流磨处理的前驱体显示出一次片状组成的二次团

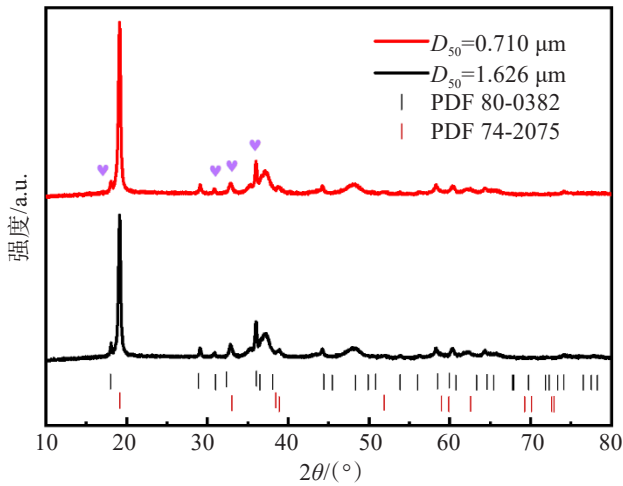


图3 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=1.626\ \mu\text{m}$ 和 $0.710\ \mu\text{m}$)样品的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=1.626\ \mu\text{m}$ and $0.710\ \mu\text{m}$) samples

聚体。如图4(b)所示,经过气流磨处理后的前驱体呈一次分散片状。

2.4 正极材料结构分析

为了确定粒径大小对富锂锰材料结构的影响,进行XRD测试。如图5(a)所示,所有反射的主峰都

指向六方晶系 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构,属于R-3m空间点阵群,还出现了 Li_2MnO_3 相的特征峰。与此同时,没有出现其他的杂峰,这说明合成的材料具有较高的纯度。由图5(b)可以看出颗粒粒径变小后(003)峰向左偏移,表明材料层间距在增大。2个样品在(006)/(012)和(018)/(110)处均显示出明显的相邻峰分裂,表明形成了层状结构。各样品的 c/a 值均大于4.899,说明材料具有很好的层状结构。 $I(003)/I(104)$ 可用于表征阳离子混排程度, $I(003)/I(104)$ 的值越高,材料中的阳离子混排程度越低。从表1中可以清晰地看出 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667$ 和 $1.148\ \mu\text{m}$) 2种材料样品的 $I(003)/I(104)$ 比值均大于1.2,说明2种材料样品的阳离子混排程度较低。对比可以发现, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148\ \mu\text{m}$) 材料样品的 $I(003)/I(104)$ 比值明显大于 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$) 材料样品的 $I(003)/I(104)$ 比值,说明 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148\ \mu\text{m}$) 材料样品具有更低的阳离子混排程度^[18-21]。

为了确定粒径大小对菱面体 LiMO_2 (R-3m)相和单斜 Li_2MnO_3 (C2/m)相组分含量的影响,通过GSAS软件进行XRD Rietveld研究了相组成,具体拟合数据见表1。

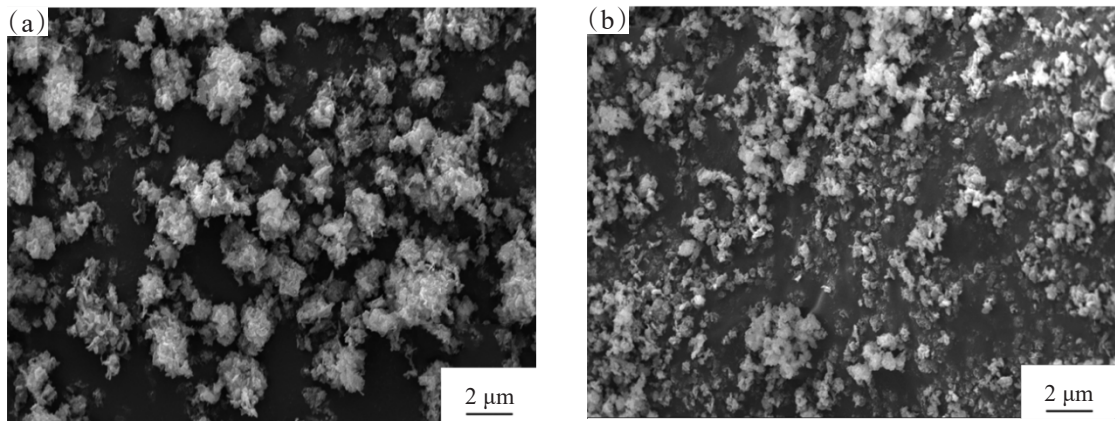


图4 前驱体样品扫描电镜图像:(a) $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=1.626\ \mu\text{m}$)样品;(b) $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=0.710\ \mu\text{m}$)样品

Fig.4 Scanning electron microscope images of precursor samples: (a) $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=1.626\ \mu\text{m}$); (b) $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ ($D_{50}=0.710\ \mu\text{m}$)

2.5 正极材料SEM和BET分析

为了确定不同粒径下正极材料的形貌和颗粒大小进行了SEM测试。结果显示,所有样品均由一次颗粒堆积成的二次颗粒组成,同时部分样品在视觉上具有锋利的边缘和光滑的小平面(图6(a)和图6(b),现象表明这些颗粒具有良好的结晶性。为了确定一次颗粒的大小。进行了粒径统计,如图6(c)和图6(d)对比显示 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148\ \mu\text{m}$)样品具有微弱的一次

颗粒团聚和最小的一次颗粒平均粒径。 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$ 和 $1.148\ \mu\text{m}$)材料样品的BET测试结果如图7所示。 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$ 和 $1.148\ \mu\text{m}$)的BET比表面积分别为 $2.613\ 2\ \text{m}^2/\text{g}$ 和 $3.017\ 3\ \text{m}^2/\text{g}$,可以得知粒径变小后颗粒获得较大比表面积。

2.6 正极材料XPS分析

为了确定过渡金属离子的价态,对2个样品进行了XPS分析。如图8所示,在2个样品的XPS测量中

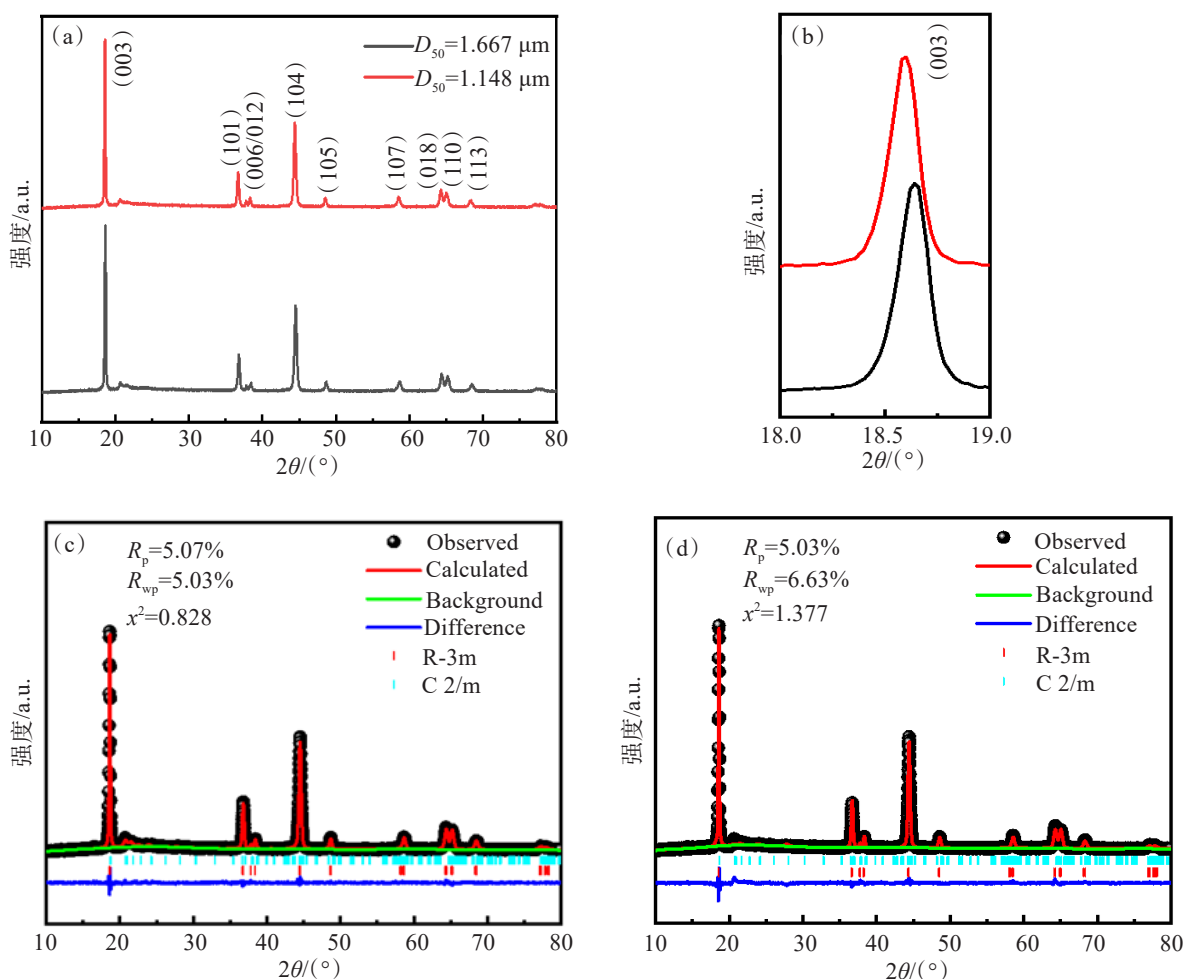


图5 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667$ 和 $1.148\ \mu\text{m}$) 样品的 XRD 图谱和 XRD 精修图谱: (a) XRD 图谱; (b) (003) 峰的 XRD 放大图; (c) $D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$ 样品的 XRD 精修图谱; (d) $D_{50}=1.148\ \mu\text{m}$ 样品的 XRD 精修图谱

Fig.5 XRD patterns and XRD refined patterns of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$ and $1.148\ \mu\text{m}$) samples: (a) XRD pattern; (b) the magnified splitting pair peak of (003); (c) riveted reffinement results of $D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$ sample; (d) riveted reffinement results of $D_{50}=1.148\ \mu\text{m}$ sample

表1 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$ 和 $1.148\ \mu\text{m}$) 样品 R-3m 和 C2/m 相晶格参数

Table 1 R-3m and C2/m phase lattice parameters of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667$ and $1.148\ \mu\text{m}$) samples

样品	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$I(003)/I(104)$	$R_{\text{wp}}/\%$	$R_{\text{p}}/\%$	χ^2
$D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$	2.863	14.260	4.981	1.948	5.03	5.07	0.823
$D_{50}=1.148\ \mu\text{m}$	2.869	14.274	4.976	2.007	6.63	5.03	1.337

都观察到 Ni、Mn、O、C 和 Li 元素的信号。图 8(b) 和图 8(c) 分别显示了 Mn 2p 和 Ni 2p 的拟合 XPS 光谱, 峰面积总结在表 2 中。Mn 2p 的 XPS 光谱(图 8(b)) 在 642.5 eV 的主峰与 Mn^{4+} 的模式相符 641.5 eV 处的微弱峰值与 Mn^{3+} 的模式很匹配。随着粒度的减小, Mn^{3+} 的峰面积从 17.4% 增加到 18.5% (表 2), 而 Mn^{4+} 的量从 82.6% 减少到 81.5%。Ni 2p 的 XPS 光谱(图 8(c)) 显示, 854.5 eV 处的主峰与 Ni^{2+} 匹配,

856.2 eV 处的主峰与 Ni^{3+} 匹配。随着粒径的减小, Ni^{2+} 含量减少, 锂镍混排降低^[22-24]。

2.7 电化学性能分析

$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$ 和 $1.148\ \mu\text{m}$) 电极在 2.0~4.6 V(C/10) 的首次充放电曲线如图 9(a) 所示, 工作电极的放电比容量和库仑效率具体数值如表 3 所示。可以清楚地看出, 小粒径相对于大粒径的电极初始放电比容量和相应的库仑效率均增大^[25-27]。

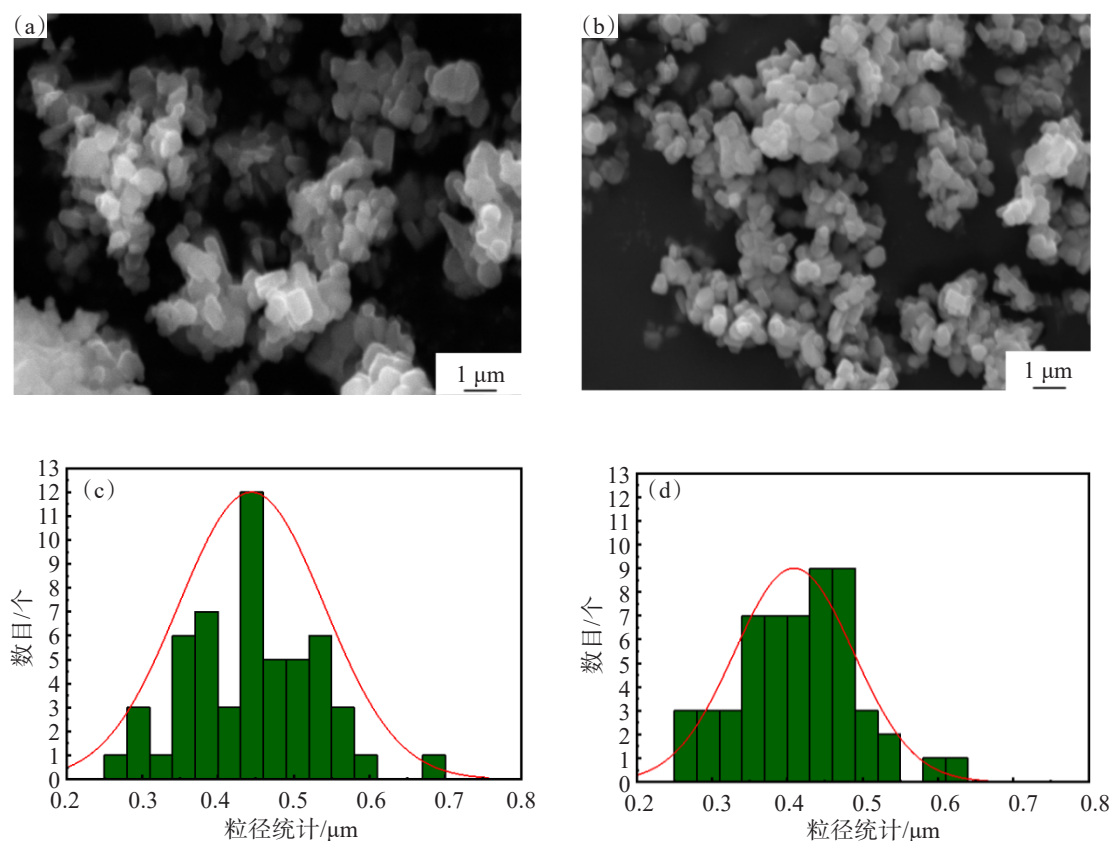


图6 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ 样品扫描电镜图像和粒度统计图: (a) $D_{50}=1.667 \mu\text{m}$ 样品的 SEM 图谱; (b) $D_{50}=1.148 \mu\text{m}$ 样品的 SEM 图谱; (c) $D_{50}=1.667 \mu\text{m}$ 样品的粒径统计图谱; (d) $D_{50}=1.148 \mu\text{m}$ 样品的粒径统计图谱

Fig.6 SEM images and particle size statistics of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ samples: (a) SEM image of $D_{50}=1.667 \mu\text{m}$ sample; (b) SEM image of $D_{50}=1.148 \mu\text{m}$ sample (c) particle size statistics of $D_{50}=1.667 \mu\text{m}$ sample; (d) particle size statistics of $D_{50}=1.148 \mu\text{m}$ sample

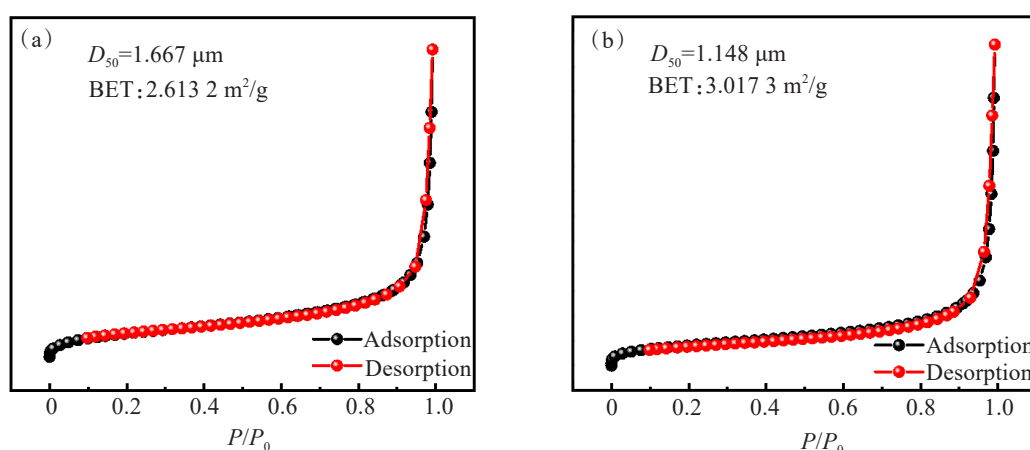


图7 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ 样品的 N_2 吸附-解吸等温线: (a) $D_{50}=1.667 \mu\text{m}$ 样品的 N_2 吸附-解吸等温线; (b) $D_{50}=1.148 \mu\text{m}$ 样品的 N_2 吸附-解吸等温线

Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherms of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ samples: (a) N_2 adsorption/desorption isotherms for $D_{50}=1.667 \mu\text{m}$ sample; (b) N_2 adsorption/desorption isotherms for $D_{50}=1.148 \mu\text{m}$ sample

如图9(b)所示,在2.0~4.6 V范围内0.5 C电压下充电-放电循环曲线显示,含 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148 \mu\text{m}$) 正极的比容量在循环过程中始终高于 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667 \mu\text{m}$)。在100次循环后,

$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667$ 和 $1.148 \mu\text{m}$) 剩余比容量值分别为 190.7 mAh/g 和 237.3 mAh/g , 相应的循环保持率为 91.2% 和 90.9% 。循环稳定性降低是由于粒径变小后比表面积大幅增加,反应活性随之提

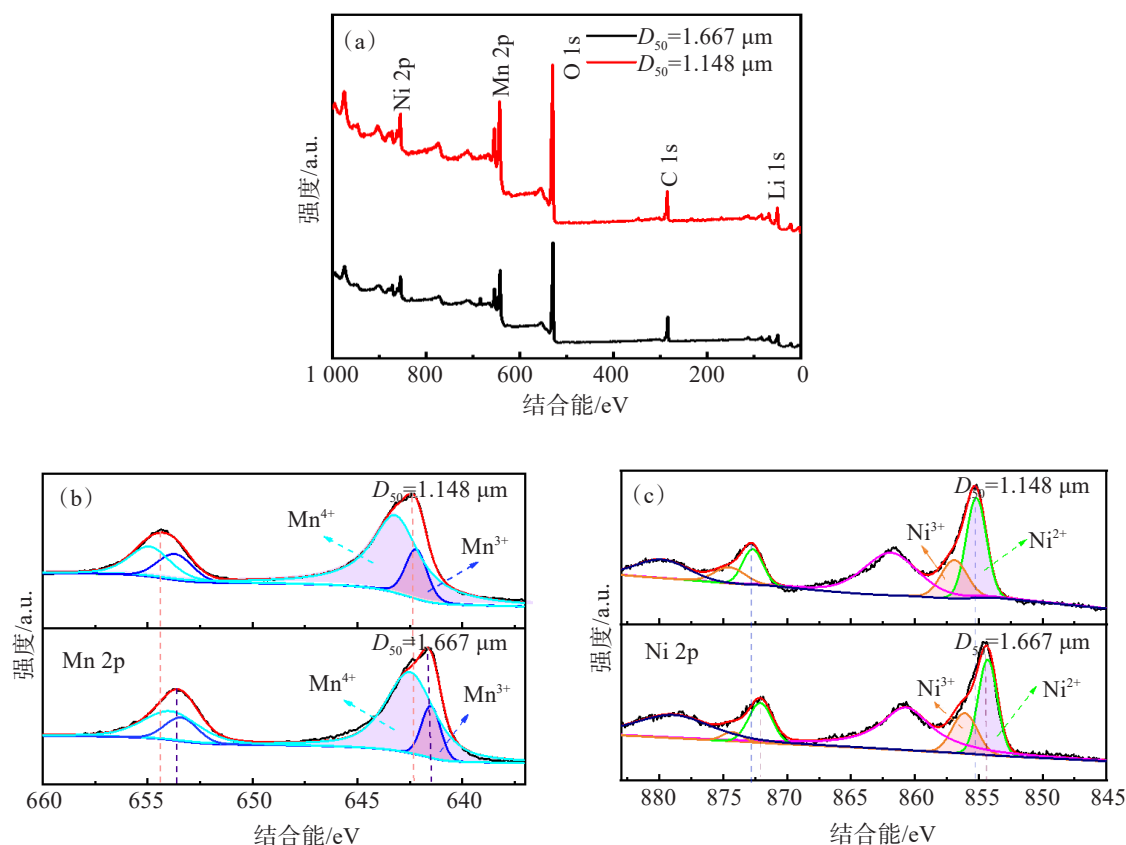


图8 所制备样品的XPS谱:(a) XPS总谱;(b) Mn 2p的XPS光谱;(c) Ni 2p的XPS光谱

Fig.8 XPS spectrum of the prepared samples: (a)XPS spectra; (b) Mn 2p XPS spectra for sample; (c) Ni 2p XPS spectra for sample

表2 XPS图中的 Mn^{2+}/Mn^{3+} 和 Ni^{2+}/Ni^{3+} 相关峰面积数据Table 2 Peak area data related to Mn^{2+}/Mn^{3+} and Ni^{2+}/Ni^{3+} in XPS plots

样品	Mn^{3+}	Mn^{4+}	Ni^{2+}	Ni^{3+}
$D_{50}=1.667 \mu m$	17.4%	82.6%	66.9%	33.1%
$D_{50}=1.148 \mu m$	18.5%	81.5%	64.3%	35.7%

高,引起颗粒与电极液之间副反应增多^[1-3]。如图9(c)所示, $Li_{1.2}Ni_{0.24}Mn_{0.56}O_2$ ($D_{50}=1.148 \mu m$)电极相比 $Li_{1.2}Ni_{0.24}Mn_{0.56}O_2$ ($D_{50}=1.667 \mu m$)表现出更高的倍率性能。主要原因是由于粒径变小大大缩短了锂离子在材料内部传输扩散的路径,有利于锂离子在材料晶格内部的快速脱嵌;同时粒径变小具有更大的比

表面积,增大了电解液与材料的接触面积,表明锂离子脱嵌的活性位点增多,增大了倍率性能。

3 结 论

1)综上所述,通过前驱体预处理合成了不同颗

表3 $Li_{1.2}Ni_{0.24}Mn_{0.56}O_2$ ($D_{50}=1.667 \mu m$ 和 $1.148 \mu m$)的初始充放电数据Table 3 Initial charge-discharge data of $Li_{1.2}Ni_{0.24}Mn_{0.56}O_2$ ($D_{50}=1.667 \mu m$ and $1.148 \mu m$)

样品粒径	充电比容量/(mAh/g)	放电比容量/(mAh/g)	库仑效率/%
$D_{50}=1.667 \mu m$	268.7	213.9	79.6
$D_{50}=1.148 \mu m$	306.8	246.7	80.4

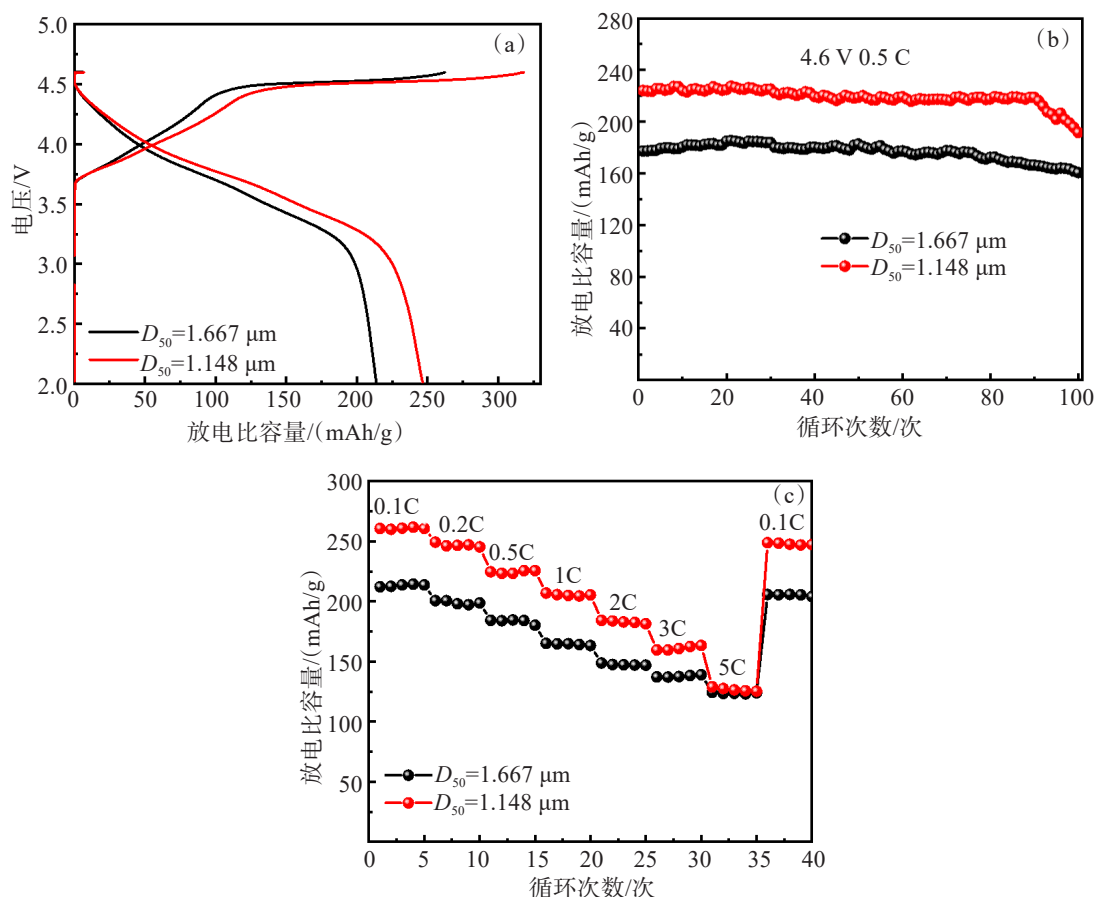


图9 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$ 和 $1.148\ \mu\text{m}$)的电化学性能曲线:(a) 首次化成曲线;(b) 0.5 C循环曲线;(c) 倍率曲线
Fig.9 Electrochemical performance curves of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.667\ \mu\text{m}$ and $1.148\ \mu\text{m}$): (a) initial charge-discharge curves ; (b)cycling stability at 0.5C; (c) the rate capability curves

粒大小的富锂锰正极材料。 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148\ \mu\text{m}$)材料样品显示出最小的平均粒径和最大比表面积。

2)电化学测试结果表明,颗粒大小对富锂层状氧化物的电化学性能具有重要意义。这种独特的形态产生了优异电化学动力学,这使得 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148\ \mu\text{m}$)材料样品具有较优的电化学性能。 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ ($D_{50}=1.148\ \mu\text{m}$)正极材料在0.1 C时的初始放电比容量为246.7 mAh/g。在0.5 C循环100次后,容量为190.7 mAh/g,循环保持率为91.2%。

参考文献:

- [1] 胡伟, 钟盛文, 黄冰. 富锂锰基正极材料的改性及电化学性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(4):32-36.
- [2] 段建峰, 钟盛文, 曾敏. 20 Ah富锂锰动力电池的性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(2):37-40.
- [3] CHOU S L, WANG J Z, SUN J Z, et al. High capacity, safety, and enhanced cyclability of lithium metal battery using a V_2O_5 nanomaterial cathode and room temperature ionic liquid electrolyte[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20

(22): 7044-7051.

- [4] 张盼盼, 黄惠, 何亚鹏, 等. 锂离子电池富锂锰正极材料的最新进展[J]. 材料工程, 2021, 49(3): 48-58.
- [5] DOGAN F, LONG B R, CROY J R, et al. Re-entrant lithium local environments and defect driven electrochemistry of Li- and Mn-rich Li-ion battery cathodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(6): 2328-2335.
- [6] BUMS J, OUYANG B, CHENG J L, et al. Equilibrium particle shape and surface chemistry of disordered Li-excess, Mn-rich Li-ion cathodes through first-principles modeling[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(16): 7210-7219.
- [7] 刘志亮, 李小林, 雷超, 等. W掺杂改性富锂锰层状正极材料[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(6):57-63.
- [8] XIE X, LI H, CAO S, et al. Improving the cycling stability of Li-rich Mn-based cathodes through surface modification of VOPO_4 [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(17): 14148-14156.
- [9] WANG B, CUI J, LI Z J, et al. Surface F-doping for stable structure and high electrochemical performance of Li-rich Mn-based cathode materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 929: 167304.
- [10] LIU J H, CHEN H Y, XIE J N, et al. Electrochemical

- performance studies of Li-rich cathode materials with different primary particle sizes[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 208-214.
- [11] HELBIG J, BEUSE T, SIOZIOS V, et al. Li/Mn-rich cathode materials with low-cobalt content and core-shell particledesign for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(6): 060519.
- [12] LUO D, DING X K, HAO X D, et al. Ni/Mn and Al dual concentration-gradients to mitigate voltage decay and capacity fading of Li-rich layered cathodes[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(8): 2755-2764.
- [13] ZHENG J, MYEONG S, CHO W, et al. Li-and Mn-rich cathode materials: challenges to commercialization[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(6): 1601284.
- [14] MA J, LI B, AN L, et al. A highly homogeneous nanocoating strategy for Li-rich Mn-based layered oxides based on chemical conversion[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 277: 393-402.
- [15] 张宏生. 共沉淀控制结晶法制备富锂锰基锂离子电池正极材料的技术研究[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- [16] 丁晓凯. 无钴富锂锰基层状氧化物正极材料表面改性研究[D]. 广州:广东工业大学, 2022.
- [17] ARBIZZANI C, BALDUCCI A, MASTRAGOSTINO M, et al. Characterization and electrochemical performance of Li-rich manganese oxide spinel/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) as the positive electrode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 553: 125-133.
- [18] 胡柳泉, 何杜, 廖达前, 等. 锂含量对富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 结构与电化学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2015, 35(5): 113-116.
- [19] 班丽卿, 高敏, 庞国耀, 等. 富锂锰基 $\text{Li}_{1.2}[\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 锂离子正极材料的磷改性研究[J]. *材料工程*, 2020, 48(7): 103-110.
- [20] WANG Y Q, YANG Z Z, QIAN Y M, et al. New insights into improving rate performance of lithium - rich cathode material[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(26): 3915-3920.
- [21] 郭乾坤, 黄吉丽, 周苗苗, 等. 单晶 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ 正极材料的合成及电化学性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(4):23-28.
- [22] 段继东. 高性能层状富锂锰基正极材料的设计与电化学性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
- [23] HEKMATFAR M, KAZAZI A, ESHETU G G, et al. Understanding the electrode/electrolyte interface layer on the Li-rich nickel manganese cobalt layered oxide cathode by XPS[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(46): 43166-43179.
- [24] 李中, 洪建和, 何岗, 等. 富锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 的 FePO_4 包覆研究 [J]. *无机材料学报*, 2015, 30(2): 129-134.
- [25] 史晓岩. 富锂锰基体系电池产气及电化学性能研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院, 2021.
- [26] NAVAK P K, ERICKSON E M, SCHIPPER F, et al. Review on challenges and recent advances in the electrochemical performance of high capacity Li-and Mn-rich cathode materials for Li - ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(8): 1702397.
- [27] HY S, FELIX F, RICK J, et al. Direct in situ observation of Li_2O evolution on Li-rich high-capacity cathode material, $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(3): 999-1007.

(责任编辑:赵中波)