

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: X2010192004

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂离子电池富锂锰基正极材料

优化、包覆改性与中试放大研究

Optimization, Surface Coating and Pilot Research
of Li-rich Mn-based Cathode Material
for Li-ion Batteries

王伟立

指导教师姓名: 杨 勇 教授

第二导师姓名: 刘新平 高级工程师

专 业 名 称: 化学工程与生物工程

论文提交日期: 2015 年 11 月

论文答辩时间: 2015 年 12 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2015 年 12 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要	i
Abstract	iii
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池发展简介	1
1.1.1 锂离子电池的工作原理	1
1.1.2 锂离子电池的发展历程	3
1.1.3 锂离子电池的应用与展望	4
1.2 主流锂离子电池正极材料简介	5
1.2.1 LiCoO ₂ 钴酸锂材料	6
1.2.2 NCM 三元材料	7
1.2.3 LiMn ₂ O ₄ 锰酸锂材料	9
1.2.4 LiFePO ₄ 磷酸铁锂材料	10
1.2.5 LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 高压锂镍锰尖晶石材料	11
1.2.6 (1-x)LiMO ₂ xLi ₂ MnO ₃ 富锂锰基正极材料	12
1.3 本论文的研究思路及主要研究内容	16
参考文献	17
第二章 实验仪器和方法	21
2.1 实验材料与设备	21
2.2 材料合成方法	23
2.3 仪器表征与测试方法	23
2.3.1 X-射线衍射技术 (XRD)	23
2.3.2 扫描电子显微镜技术 (SEM)	23
2.3.3 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)	24
2.3.4 振实密度测试	24
2.3.5 颗粒粒径测试	25
2.4 电池制作与电化学性能测试	25
2.4.1 电极制备	25
2.4.2 电池组装	27
2.4.3 电化学性能测试	29
2.4.3.1 扣式电池充放电测试	29
2.4.3.2 软包全电池充放电测试	29
参考文献	29
第三章 层状/岩盐相对比对富锂材料性能的影响	30
3.1 引言	30

3.2	$(1-x)\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的合成方法	30
3.3	$(1-x)\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的表征	32
3.3.1	$(1-x)\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的 XRD 结构表征	32
3.3.2	$(1-x)\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的 SEM 形貌分析	33
3.3.3	$(1-x)\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的 ICP-AES 元素测定分析	34
3.4	$(1-x)\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的电化学性能表征	35
3.5	本章小结	37
	参考文献	37
第四章 $0.45\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot 0.55\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的包覆改性研究		39
4.1	引言	39
4.2	镍锰氧化物包覆改性富锂材料的合成方法	40
4.3	包覆改性富锂材料的表征	41
4.3.1	包覆改性富锂材料的 XRD 结构表征;	41
4.4	包覆改性富锂材料的电化学性能测试	43
4.5	本章小结	48
	参考文献	48
第五章 富锂材料中试放大和高比能量电池制作探索		50
5.1	引言	50
5.2	公斤级改性富锂材料的合成方法	50
5.3	公斤级改性富锂材料的表征	51
5.3.1	公斤级改性富锂材料的 XRD 结构表征	51
5.3.2	公斤级改性富锂材料的 SEM 形貌表征	52
5.3.3	公斤级改性富锂材料的粒径分析测试	53
5.4	公斤级改性富锂材料的电化学性能表征	54
5.5	本章小结	57
	参考文献	58
第六章 论文的总结与展望		60
攻读硕士期间发表的文章和专利		63
致谢		64

摘要

由于层状富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等) 的实际放电比容量高达 250 mAh/g , 且同时具有热稳定性好、成本低以及对环境相对友好等优点, 使得该材料成为高比能量锂离子电池正极材料研究的热点之一。然而, 尽管富锂锰基材料的放电容量较高, 由于其首次充电脱出的 Li 无法完全回嵌到材料晶格中, 导致该材料首次不可逆容量损失较大。另外, 富锂锰基材料由于充放电循环时材料结构的不可逆变化及电极/电解液界面膜改变等原因, 材料容量和放电电压随循环进行衰退严重, 这些问题都严重影响与制约了富锂锰基材料商品化的应用与发展。

本论文对组成为 $(1-x)\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的富锂锰基正极材料的合成配方优化、表面包覆改性, 采用了 x-光衍射(XRD)、电子扫描电镜(SEM)、电感耦合等离子-原子发射光谱(ICP-AES)和充放电测试等多种研究方法和手段, 对合成材料的结构、形貌以及电化学性能等进行了研究。对优化配方及工艺后的改性富锂材料进行了公斤级中试放大实验, 并成功制作软包全电池, 以完整测试富锂锰基材料的电化学性能。

首先我们采用共沉淀+高温烧结法制备层状/岩盐相不同配比材料, 材料的化学计量配比如下: $(1-x)\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ($x = 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6$)。XRD 及 ICP-AES 的分析结果表明上述几种不同组分配比的材料结构晶型均较好, 材料的组成比基本符合化学计量比的富锂锰基固溶体材料。SEM 结果表明不同的化学组分配比对材料的颗粒大小及微观形貌影响不大, 因此决定材料微观形貌的因素在于合成工艺设计及过程控制。电化学分析结果表明, 当 $x=0.55$ 时, 富锂材料具有最佳的电化学性能。首圈放电容量 ($2-4.6\text{V}$, $30\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 可达 $262\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库伦效率为 85% , 1C ($2-4.6\text{V}$, $200\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 放电容量 $213\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 120 圈后剩余容量为 $172\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率约为 85% 。

通过共沉淀 + 高温烧结法制备镍锰氧化物包覆的改性富锂锰基材料。通过 XRD 和电化学性能测试, 我们发现在相同的煅烧条件下, 越高的镍锰氧化物包覆比例, 富锂层状相向尖晶石相的转变越明显, 虽然此时首次充放电效率明显提升, 但主体结构的塌陷导致电化学性能急剧劣化, 充放电容量及循环性能明显下

降。在相同的镍锰氧化物包覆比例下，煅烧温度越高，富锂锰基材料中层状相向尖晶石相的转变也越明显，同样导致材料性能的劣化。经过配方比例和合成工艺的优化，我们发现利用 0.5%wt 镍锰氧化物对富锂 $0.45\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ $0.55\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 进行包覆改性，二次烧结在 500 °C、3h 条件下制备的改性富锂材料具有最佳的电化学性能。材料首圈充放电（电流密度 $30\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，电压区间 2-4.6V），放电容量为 $257\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，首次充放电效率为 85.2%略有提升；1C 循环充放电（电流密度 $200\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，电压区间 2-4.6V），放电容量为 $201\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，循环 150 圈容量保持率平均 87.1%，循环性能显著改善。

最后，我们采用共沉淀+喷雾干燥+高温烧结法合成出 $0.45\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ $0.55\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 公斤级的富锂锰基材料，再利用共沉淀+高温烧结法对富锂材料进行包覆改性，合成出公斤级 $0.45\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ $0.55\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -0.5%wt $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料。XRD 结果可知，公斤级材料与小试材料的衍射峰基本吻合且没有观察到与任何杂质相相关的衍射峰，说明合成公斤级材料的技术路线可行，得到与实验室小试材料一致的富锂固溶体材料。SEM 图及粒径分析结果可看出所合成材料为一次颗粒 100nm 左右，二次颗粒为 15 μm 左右的纳微结构颗粒，二次颗粒的形貌、大小、分布状态由喷雾干燥工步的工艺条件所控制。软包装全电池电化学性能测试结果表明，富锂材料可用于制备高比能电池（能量密度高于 220Wh/kg）。

关键词：锂离子电池；富锂锰基正极材料；镍锰氧化物包覆；软包全电池

Abstract

Due to specific capacity of layered Li-rich Mn-based cathodes $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ $(1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn},$ and so on) is higher than 250 mAh/g, besides their good thermal stability, low cost and being relative environment-friendly, this kind of cathodes gets many concerns as high specific energy cathodes of Li-ion batteries. Although Li-rich Mn-based cathodes have large discharge capacity, their first irreversible capacity is also large due to the deinserted Li during first charge process could not totally insert into lattice. In addition, other factors like the irreversible structural change during cycling and the changing of electrode/electrolyte interphase result in severe capacity fading and reducing discharge voltage, these above all restrict development and application of commercial Li-rich Mn-based cathodes.

In this dissertation, synthetic optimizing and surface coating were used to improve electrochemical performance of Li-rich Mn-based cathode $(1-x)\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$, different methods like X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), and electrochemical test were used to characterize the structure, morphology, and electrochemical performance of this material. The kilogram-scale test was used with this Li-rich material after material modification, pouch cell was assembled to fully test the electrochemical performance of this Li-rich Mn-based cathode.

First co-precipitation and high-temperature sintering were used to synthesize $(1-x)\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ($x = 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6$) with different ratio of layer/rock salt phase. XRD and ICP-AES results show the materials all have good crystallinity, and materials with different components are corresponding to different stoichiometry Li-rich Mn-based solid solutions. SEM result shows different components have less influence on particle size and morphology, thus the key factor of morphology was in synthetic process and processing control. Electrochemical test

shows Li-rich material has best performance when $x=0.55$, which the first discharge capacity is 262 mAh/g, the first columbic efficiency is 85 % at low rate (2-4.6 V, 30 mAh/g), and the first discharge capacity is 213 mAh/g, the capacity remains 172 mAh/g after 120 cycles at high rate (2-4.6 V, 200 mAh/g).

Co-precipitation and high-temperature sintering were used to synthesize the Li-rich Mn-based material with Ni/Mn oxide coating. According to XRD and electrochemical test, we found that at the same sintering condition, the higher ratio by Ni/Mn oxide coating is, the more obvious that Li-rich layered material turns to spinel phase be. Although the first columbic efficiency has been obviously improved, the collapse of main structure leads to severe deterioration of electrochemical performance, with obviously fading of capacity and cycling stability. At the same ratio by Ni/Mn oxide coating, the higher sintering temperature is, the more obvious that Li-rich layered material turns to spinel phase be, also leads to severe deterioration of electrochemical performance. After formula and synthetic process have been optimized, we found that the Li-rich $0.45\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot 0.55\text{Li}_2\text{MnO}_3$ material with 0.5 % wt Ni/Mn oxide coating, second sintering condition with 500 °C and 3h has the best electrochemical performance. The first discharge capacity is 257 mAh/g, the first columbic efficiency is 85.2% at low rate (2-4.6 V, 30 mAh/g), which has been slightly improved; The first discharge capacity is 201 mAh/g, the columbic efficiency remains 87.1% after 150 cycles at high rate (2-4.6 V, 200 mAh/g), which has been obviously improved.

At last co-precipitation, spray drying and high temperature sintering were used to synthesize kilogram-scale Li-rich Mn-based material, then co-precipitation and high temperature sintering were used to material modification by surface coating, we got the kilogram-scale $0.45\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot 0.55\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\% \text{wt LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material. XRD pattern shows diffraction peaks of kilogram-scale material are corresponding to the peaks of gram-scale material, and no peaks of impurity were found in the pattern. SEM imaging and particle size analysis show the primary particle size is about 100 nm, the second particle size is about 15 nm, the morphology, size and distribution state of second particle are controlled by synthetic process of

spray drying. Electrochemical test with full pouch cell shows this Li-riched material could be used at high specific density batteries(energy density is higher than 220 Wh/kg).

Key word: Li-ion battery; Li-rich Mn-based cathode material, Ni/Mn oxide coating; full pouch cell.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

随着能源危机和环境污染等问题的日益突出，开发可持续发展的新能源，建设低碳社会成为当务之急。锂离子电池作为一种新型高能绿色电池备受关注。锂离子电池首先由日本 SONY 公司在 1990 年研究成功并实现商品化，它是在二次锂电池的基础上发展起来的，是以 LiCoO_2 为正极，石墨碳为负极的锂离子电池^[1]。

与其他充电电池相比，锂离子电池具有电压高、比能量高、充放电寿命长、无记忆效应、对环境污染小、快速充电、自放电率低等优点。作为一类重要的化学电池，锂离子电池被广泛应用于手机、笔记本电脑、数码相机及便携式小型电器所用电池和潜艇、航天、航空等用途，目前正逐步走向电动汽车和规模化储能等领域^{[2]-[4]}。在全球能源与环境问题越来越严峻的情况下，交通工具纷纷改用储能电池为主要动力源，锂离子电池被认为是高容量、大功率电池的理想之选。锂离子电池在多方面展示了广阔的应用前景和潜在的巨大经济效益，迅速成为近年来广为关注的研究热点。

1.1 锂离子电池发展简介

1.1.1 锂离子电池的工作原理

锂离子电池是一种依靠 Li^+ 经过电解液在正负极材料间嵌入和嵌出而达到充放电目的的电池，也属于浓差电池。锂离子电池的构造（如图 1.1 所示）。锂离子电池主要由正极、负极以及电解液三部分组成，分别采用铝箔和铜箔作为正极和负极的集流体。正极材料一般采用电势相对较高的含锂金属氧化物，如层状结构的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 和富锂材料、橄榄石型结构的 LiFePO_4 和尖晶石型结构的 LiMn_2O_4 等；负极材料通常采用电势相对较低且能够可嵌锂的物质，如石墨、石墨烯等；电解液为溶有锂盐（如 LiAsF_6 、 LiPF_6 和 LiClO_4 等）的有机溶液。有机溶剂主要有碳酸丙烯酯（PC）、碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二甲酯（DMC）和二乙基碳酸酯（DEC）等。当锂离子电池充电时， Li^+ 从正极嵌出，经过电解液和隔膜，嵌入到负极材料中，同时正极活性物质会释放出一个电子，经过外电

路回到负极，这就构成了一个完整的充电过程。放电过程与充电过程恰好相反。

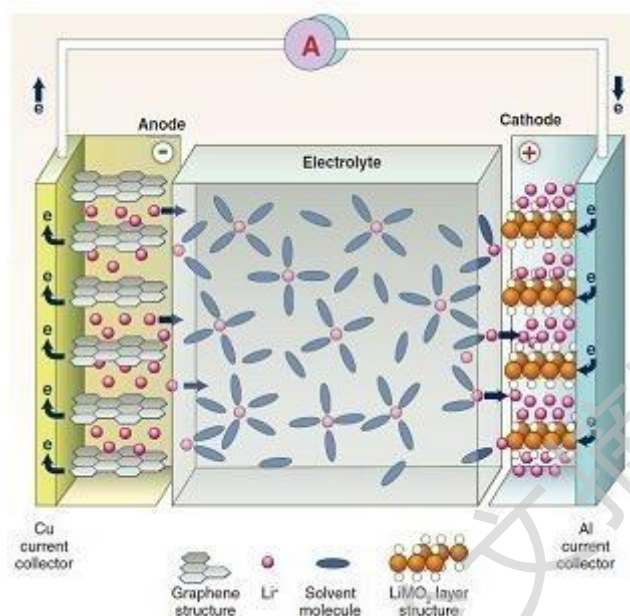
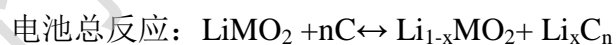
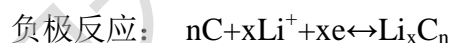
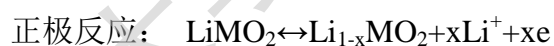
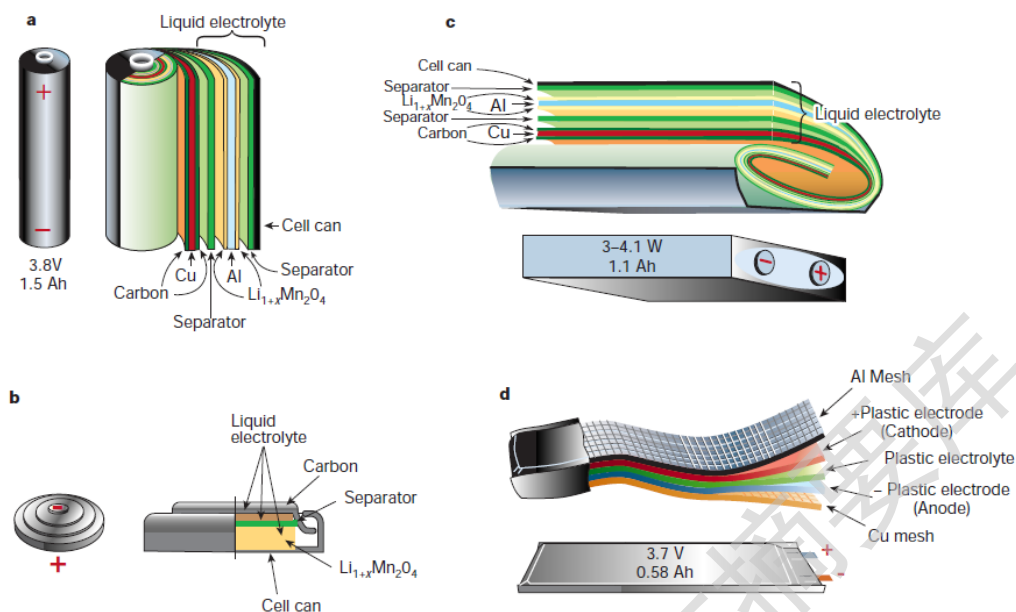


图 1.1 锂离子电池结构示意图^[5]

目前商业化的锂离子电池通常以石墨为负极，以 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 等材料作为正极材料。这些材料的共同特点是其结构均为层状或者多孔的主体结构，锂离子可以很容易的嵌入/脱出并生成相应的化合物。下面以层状材料 (LiMO_2) 体系为例，阐述在充放电过程中电池正、负电极上所发生的电化学反应^[6]：



图 1.2 不同类型锂离子电池的结构示意图^[7]

根据需要，锂离子电池可以制作成各种不同的形状，如：圆柱状电池、矩形电池、软包装（咖啡袋状）电池等。它们都具有相同的基本结构特征，即有一个正极，一个负极，置于正负极之间的隔膜，以及电解质等（如图 1.2 所示）。

1.1.2 锂离子电池的发展历程

目前所研究的锂电池可大致分为锂原电池和锂可充电电池。而锂可充电电池则可分为锂金属二次电池，锂离子电池和聚合物锂电池三个发展阶段。早在 20 世纪 50 年代，很多学者就已经开始了对锂电池的研究，进入 70 年代后，锂电池开始进入商业化应用。锂原电池开发成功后约 10 年左右时间，研究者们便成功开发出了负极为金属 Li，正极为 Ti_2S 的锂二次电池^[8]，之后该种电池经过进一步的改进，于 80 年代推向市场，实现了以金属 Li 为负极， MoS_2 为正极的锂充电电池的商品化^[9, 10]。然而该种锂可充电电池在充放电过程中，金属锂可产生沉淀，从而在电池极片上生成锂枝晶，有可能刺穿隔膜使电池内部短路，引发电池起火甚至爆炸等非常严重的安全事故^[11, 12]。为此锂电池学术界的学者提出了一个具有颠覆性的方案：放弃使用金属锂做阳极，而选择一种嵌锂电势较低的嵌锂化合物代替它，阴极则选用一种嵌锂电势较高的嵌锂化合物。这样电池两边都有空间让锂离子嵌入，在充放电循环过程中锂离子在两边电极中来回嵌入与脱嵌，就

像摇椅一样左右摇摆，这种锂充电电池概念被形象地称为“摇椅式电池”椅式电池念被形象地称为为嵌锂化合物代替它，阴极则选用一种嵌这一概念是由斯坦福的 Arman 于 1980 年首次提出^[13]。

同年，由 J.B.Goodenough 教授^[14, 15]领导的课题组研究发现了嵌锂性能比较优异的一系列层状结构化合物 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)。1990 年日本研究学者 Nagoura 等^[16]将 LiCoO_2 作为电池正极，石油焦为负极成功制作出锂离子二次电池。同年，日本 Sony 公司将碳作为负极，首次成功开发以 LiCoO_2 为正极的锂离子电池，并于 1991 年将这种循环性能良好的锂可充电电池推向市场。他们将这一技术命名为“池推向市场。他们即锂离子技术”^[17]。这一类型电池成本较低、安全性较好的特点再次掀起了人们对锂电池的研发热潮。随后的 20 年中，研究学者在锂离子电池基础和应用领域开展了大量的工作。我国的锂离子电池技术起步较晚，经过引进学习和自主研发于 1997 年开始走向产业化。如今国内在锂电池领域的研究发展很快，取得了非常大的进展。但与国外相比，国内的研究工作还有一定的差距^[18]。

1.1.3 锂离子电池的应用与展望

表 1-1 锂离子电池与铅酸、镍氢、镉镍电池主要性能比较^[19]

性能指标	锂离子电池	铅酸电池	镍氢电池	镉镍电池
工作电压/V	3.6	2	1.2	1.2
电池容量	50mAh~50Ah	3Ah~3000Ah	10mAh~3Ah	100mAh~7Ah
重量比能量/(W 能量 h~7A	150	35	70	50
体积比能量/(W 能量 h~7	450	90	140	100
充放电寿命/次	500~1000	300~400	300~700	300~600
自放电率/(%/月)	6~9	5	30~50	25~30
工作温度/°C	-20~60	-40~60	-40~50	-40~50
大电流放电性能	较低	高	较低	较高
记忆效应	无	无	略有	有
安全性	低	高	较高	较高
回收循环利用	低	高	低	低
技术成熟度	一般	高	较高	较高
成本	高	低	较高	较低
有害物质	--	铅	--	镉

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.