

学校编码: 10384

密级_____

学号: 32420131152300

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂离子电池锰基富锂正极材料的电化性能优化

Improvement of Electrochemical Performance of
Manganese-based Lithium-Rich Cathode Materials for
Lithium-ion Battery

张 涛

指导教师姓名: 李君涛 副教授

孙世刚 院 士

专 业 名 称: 能源化工

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩日期: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

近年来, 锂离子电池富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$ 等) 由于具有较高的比容量 ($\geq 250\text{mAh/g}$)、热稳定性好、成本低廉以及对环境友好等优点, 引起了研究者的广泛关注和研究。本论文选择 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$ 富锂锰基正极材料作为研究对象, 采用一种简单的熔融盐法, 以改善电化学性能为目标, 对于熔融盐的选择、煅烧温度及时间的控制、熔融盐用量等条件进行研究, 调控了材料的结构并提高了电化学性能; 然后通过使用新型粘结剂, 抑制了该材料的电压衰减, 进一步提高了电化学性能。

1. 分别采用 LiCl 、 NaCl 、 KCl 作为熔融盐, 通过改变温度和熔盐的比例, 合成了富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$ 。对材料进行了 XRD、Raman、SEM、TEM、ICP-OES、恒电位间歇滴定和恒电流充放电测试, 表征了材料的形貌、结构以及电化学性能。其中, 采用 KCl 作为熔融盐, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 12h 所得的材料具有比较均一的颗粒尺寸, 在 0.1 C 的电流密度下首次放电比容量达到 300 mAh/g , 但是材料的倍率性能较差。通过改变 KCl 的用量, 发现随着 KCl 用量的增加, 材料的倍率性能随之提高。经 XRD 精修得出, 是由于材料中 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排降低所致。通过恒电位间歇滴定进一步证明了, 随着 KCl 用量的增加, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排的降低, 材料中 Li^+ 扩散系数增大, 进而提高了倍率性能。

2. 富锂锰基正极材料在循环过程中由于相转变会导致放电电压衰减。我们尝试了通过新型粘结剂的选择, 抑制了材料的电压衰减。采用了以 KCl 作为熔盐合成的 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$ 富锂材料, 分别研究了 PVDF、瓜尔胶作为粘结剂对于电压衰减的影响。采用瓜尔胶为粘结剂的电池在 0.5 C 的电流密度下, 经过 250 周充放电循环后, 平均放电电压由 3.48 V 降至 3.08 V , 容量保持率为 95%; 采用 PVDF 为粘结剂的电池在 0.5 C 的电流密度下, 经过 200 周充放电循环后, 平均放电电压由 3.45 V 降至 2.84 V , 容量保持率仅为 62%。因此, PVDF 对于材料的电压衰减和容量衰减的抑制较小, 瓜尔胶明显提高了材料的循环性能, 抑制了电压衰减。

关键词: 富锂正极材料 熔融盐法 阳离子混排 电压衰减 瓜尔胶 粘结剂

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Recently, layered manganese-based lithium-rich cathode materials with a formula of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (M=Mn, Ni, Co, Cr et al) draw attention of researchers due to the exceptional high capacity, low cost, thermo stability and environmental friendliness. In this work, $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$ has been synthesized by a molten salt method. The experiment conditions, such as molten salt, sintering temperature, amount of molten salt have been carefully investigated. The relationship of electrochemical performance and material structure has been fully discussed. In addition, influence of binders on the electrochemical performance of lithium-rich materials has been explored for the first time.

1. $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.62}\text{O}_2$ was synthesized by using LiCl, NaCl or KCl as molten salt. The synthesized materials were characterized by XRD, Raman spectroscopy, SEM, TEM, ICP-OES, galvanostatic charge-discharge measurement and potentiostatic intermittent titration (PITT). Lithium-rich material synthesized using KCl as molten salt, sintering at 800 °C for 12 hours exhibited discharge capacity of 300 mAh/g at 0.1 C. The rate capability of the synthesized materials increases with the amount of KCl added. The XRD patterns were refined by PDXL program to get the information of cation mixing. Lower $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ mixing could be obtained by larger amount of KCl. The coefficient of Li^+ calculated by PITT measurement was also increased by larger amount of KCl, indicating a better rate capability.

2. The severe voltage fading of lithium-rich cathode materials caused by phase transformation limits its commercial application. In order to suppress the voltage fading, a new aqueous binder was investigated. Compared with conventional PVDF binder, guar gum could suppress the voltage fading of lithium-rich materials. The average discharge voltage for electrodes with PVDF binder shifted from 3.45 V to 2.84 V after 200 cycles at 0.5 C, while for the electrodes with guar gum binder the average discharge voltage shifted from 3.48 V to 3.08 V. The capacity retention at 0.5 C is 62 % and 95 % for PVDF and guar gum binder, respectively.

Keywords: Lithium-rich cathode materials; Molten salt method; Cation mixing; Voltage fading; Guar Gum; Binder

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 锂离子电池简介	1
1.2.1 锂离子电池发展历程.....	1
1.2.2 锂离子电池结构与工作原理.....	2
1.2.3 锂离子电池的特点.....	5
1.3 锂离子电池正极材料	6
1.3.1 层状正极材料.....	6
1.3.2 尖晶石型正极材料.....	9
1.3.3 橄榄石型正极材料.....	10
1.3.4 转化反应型正极材料.....	11
1.4 层状富锂正极材料的结构特点与研究现状	12
1.4.1 层状富锂正极材料的结构特点.....	12
1.4.2 层状富锂正极材料的充放电机理和优、缺点.....	14
1.4.3 层状富锂正极材料的合成方法.....	15
1.5 层状富锂正极材料的改性方法	17
1.5.1 离子掺杂.....	17
1.5.2 表面修饰包覆.....	18
1.5.3 纳米化及形貌、成分控制.....	19
1.5.4 复合材料.....	20
1.6 本论文的选题思路和研究内容	21
第二章 实验试剂、仪器及方法	23
2.1 试剂与仪器	23
2.2 层状富锂材料的制备	24
2.3 富锂材料的表征测试	26
2.3.1 粉末 X 射线衍射法 (XRD)	26

2.3.2 扫描电子显微镜分析 (SEM)	26
2.3.3 透射电子显微镜分析 (TEM)	27
2.3.4 激光拉曼光谱分析 (RAMAN)	27
2.3.5 电感耦合等离子体发射光谱分析 (ICP)	27
2.4 电极的制备及电池组装	28
2.4.1 电极的制备	28
2.4.2 电池的组装	28
2.5 材料的电化学性能测试	29
2.5.1 循环伏安测试 (CV)	29
2.5.2 恒流充放电测试	29
2.5.3 恒电位间歇滴定法测试 (PITT)	30
第三章 熔盐法合成富锂正极材料及其结构、形貌和电化学性能	31
3.1 引言	31
3.2 熔盐法合成层状富锂正极材料	32
3.2.1 LiCl 熔盐体系合成富锂正极材料及电化学性能	33
3.2.2 NaCl 熔盐体系合成富锂正极材料及电化学性能	34
3.3 KCl 熔盐体系合成富锂正极材料及电化学性能	37
3.3.1 固定熔盐比例、改变温度对富锂正极材料的影响	38
3.3.2 固定温度、改变熔盐比例对富锂正极材料的影响	41
3.4 富锂正极材料的晶胞参数精修	48
3.5 富锂正极材料的锂离子扩散系数测试	50
3.6 本章小结	53
第四章 锂离子电池富锂正极材料瓜尔豆胶粘结剂研究	55
4.1 引言	55
4.2 富锂正极材料的表征	58
4.3 瓜尔豆胶和 PVDF 粘结剂的表征	59
4.4 采用瓜尔豆胶粘结剂的富锂正极材料电化学性能	62
4.5 瓜尔豆胶抑制电压衰减的机理分析	66
4.6 本章小结	71
论文总结与展望	73
参考文献	75
攻读硕士学位期间发表论文	89

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Foreword	1
1.2 Introduction of Lithium-ion Battery	1
1.2.1 History of Lithium-ion Battery	1
1.2.2 Working principles of Lithium-ion battery	2
1.2.3 Advantages and Disadvantages of Lithium-ion battery	5
1.3 Cathode Materials for Lithium-ion Battery	6
1.3.1 Layered Cathode Materials	6
1.3.2 Spinel-type Cathode Materials.....	9
1.3.3 Olive-type Cathode Materials	10
1.3.4 Conversion Reaction-type Cathode Materials	11
1.4 Layered Lithium-rich Cathode Materials	12
1.4.1 Structure of Layered Lithium-rich Cathode Materials.....	12
1.4.2 Mechanism and Characteristics of Layered Lithium-rich Cathode Materials	14
1.4.3 Synthesis of Layered Lithium-rich Cathode Materials	15
1.5 Methods to Enhance the Performance of Layered Lithium-rich Cathode Materials	17
1.5.1 Ion-doping.....	17
1.5.2 Surface Coating and Treatment.....	18
1.5.3 Morphology and Element Controlment	19
1.5.4 Composite Materials	20
1.6 Research Contents of This Paper	21
Chapter 2 Experimental Section	23
2.1 Reagents and Instruments	23
2.2 Synthesis of Layered Lithium-rich Cathode Materials	24
2.3 Characterization of Layered Lithium-rich Cathode Materials	26
2.3.1 XRD	26
2.3.2 SEM	26
2.3.3 TEM	27
2.3.4 RAMAN.....	27

2.3.5 ICP	27
2.4 Preparation of Electrodes and Assembling of Battery	28
2.4.1 Preparation of Electrodes	28
2.4.2 Assembling of Battery.....	28
2.5 Electrochemical Performance Testing.....	29
2.5.1 Cyclic Voltammetry	29
2.5.2 Galvanostatic Charge-Discharge Tests.....	29
2.5.3 Potentiostatic Intermittent Titration (PITT)	30
Chapter 3 Characterization of Layered Lithium-Rich Cathode Materials Synthesized by Molten Salt Method	31
3.1 Foreword	31
3.2 Layered Lithium-Rich Cathode Materials Synthesized by Molten Salt Method	32
3.2.1 LiCl as Molten Salt	33
3.2.2 NaCl as Molten Salt.....	34
3.3 KCl as Molten Salt	37
3.3.1 Influence of Sintering Temperature	38
3.3.2 Influence of the Amount of KCl	41
3.4 Refinement of the XRD	48
3.5 Lithion Ion Coefficient Tests	50
3.6 Chapter Summary.....	53
Chapter 4 Investigation of Guar Gum as Binder for Layered Lithium-rich Cathode Materials	55
4.1 Foreword	55
4.2 Characterization of Lithium-rich materials.....	58
4.3 Characterization of Guar Gum and PVDF	59
4.4 Electrochemical Performance of Lithium-rich Materials Using Guar Gum as Binder	62
4.5 Analysis of the Mechanism for Suppressed Voltage Fading.....	66
4.6 Chapter Summary.....	71
Conclusions and Prospect	73
Reference	75
Publications	89
Acknowledgment.....	9

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

人类社会的发展进步离不开对能源的开发、利用，特别是当今世界工业的飞速发展，使得化石能源（石油、天然气）成为了经济发展的命脉。然而随着全球环境、气候的恶化，能源的日益紧缺，人们对于清洁能源的关注持续升温。特别是近年来中国内地空气污染问题的日益突出，清洁能源的开发成为了重要议题。清洁能源包括了风能、太阳能、地热能、潮汐能等，其来源广泛、清洁无污染、可再生，但是受限于时间、地域、季节、天气情况等方面的影响，必须借助高效的储能装置来实现有效利用。

目前，储能技术主要可以划分为物理储能和化学储能。其中物理储能包括了飞轮储能、抽水蓄能、压缩空气储能等，但是这些技术受到特殊条件的限制较大；化学储能主要包括了一次电池、二次电池和超级电容器。由于二次电池的技术和性能具有优势，成为了目前应用最为广泛的化学储能方式，包括了铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池、锂离子电池等。在这些二次电池中，锂离子电池由于具有能量密度高、工作电压高、循环寿命长、无记忆效应、自放电小、方便携带的优点，已经广泛应用于笔记本电脑、智能手机、数码相机、游戏机等移动电子设备中。

近年来随着空气污染和石油短缺问题的日益加剧，电动汽车、混合动力汽车得到了政府部门和科技领域的大力推广。比亚迪、特斯拉等汽车厂商相继推出了采用锂离子电池技术的纯电动汽车，在市场上取得了一定的成功。

因此在可以预见的将来，锂离子电池将在诸多领域发挥举足轻重的作用。随着锂离子电池技术和产能不断增长，新能源产业必将成为未来经济与社会发展进步的不竭动力。

1.2 锂离子电池简介

1.2.1 锂离子电池发展历程

历史上，第一个电池是由意大利人伏打发明的。随后经历了铅酸电池、镍镉

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.