

学校编码: 10384

学号: 32420131152298

分类号 _____ 密级 _____

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂离子电池富锂正极材料 $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$
($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}; 0 < x < 1$) 的研究

Study of Lithium Excess Cathode Materials
 $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}; 0 < x < 1$) for Li-ion
Batteries

杨 春

指导教师姓名: 杨 勇 教授

专业 名称: 能源 化工

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

锂离子电池是当前最具有发展潜力的动力与储能电池体系, 衡量锂离子电池性能的一个重要指标是电池的能量密度。为了实现更高的电池能量密度, 我们需要采取提高电池材料的比容量, 或提高电池平均放电电压的途径来实现这一目标。由于目前锂离子电池负极材料如石墨材料理论比容量一般都比较低, 因此如何实现锂离子电池正极材料的高比容量及其高工作电压成为了当前锂离子电池研究的重要课题。由于富锂锰基正极材料在充电到高电压下可以可逆脱嵌较多的锂离子, 具有较大的比容量, 因此, 富锂材料成为了目前正极材料研究的一个重要课题。

本硕士学位论文以高温固相法合成了一系列基于 Li_3NbO_4 的富锂正极材料 $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ ($x = 0.11, 0.25, 0.43, 0.67$)。通过优化合成条件, 确定了最优的材料合成温度和反应时间, 并结合 XRD 分析, 确定当 x 取值在 0.25~0.67 之间时, 可合成出纯固溶体晶相材料, 该晶相属立方晶系, 为 Fm-3m 空间群。论文选择 $x = 0.43$ 和 $x = 0.25$ 的两种材料开展相应的电化学研究。电化学研究结果表明, $x = 0.43$ 和 $x = 0.25$ 的样品均具有较好的电化学性能, 首次放电比容量达到了 216 mAh/g, 相当于 1.8 个锂离子的脱嵌。虽然两者在长周期的充放电循环下都有明显的容量和电压衰退, 但 $x = 0.25$ 的材料电压衰退更严重, 我们推测这是由于 $x = 0.43$ 的材料含有更多的 Li_3NbO_4 组分, 起到了稳定晶格结构的作用。

为了进一步理解相关材料中 Li_3NbO_4 的作用及其相关的电化学反应机理, 我们选择 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMnO}_2$ 材料对其充放电反应机理进行了深入研究。非原位 XRD 测试结果表明: 该材料在充放电循环过程中结构较稳定, 伴随着 Li^+ 离子的脱出, 材料晶格常数减小, 但整个循环过程中没有观察到新相出现。XPS 分析的结果表明, 在充电过程中 Mn^{3+} 被氧化到 Mn^{4+} , 而 Nb^{5+} 在充电过程中结合能也向高能方向偏移, 说明 Nb 在循环过程中也起到了提供电子的作用。比较充放电循环到不同状态下 Mn 的 XAFS 测试进一步证实了 Mn 在充电过程中的价态变化都是在 4.3V 以下完成的。整个充电过程可以分为两步, 4.3V 以下时, 脱出 Li^+ 离子的同时 Mn^{3+} 被氧化到 Mn^{4+} 。在高于 4.3V 后, Mn 的价态不再发生变

化，主要由铌和氧的共同作用来进行电荷补偿。

为了探讨掺杂元素对该系列材料电化学性能的影响，本文还通过固相法成功制备了掺钴的含铌富锂材料 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0.25, 0.5$)，XRD 测试数据表明掺入了 Co^{3+} 的样品同样属于立方晶系，Fm-3m 空间群， Co^{3+} 取代了 Mn^{3+} 的位置，随着掺 Co^{3+} 量增加，材料晶格常数有所减小，晶格常数随掺 Co^{3+} 量变化的规律具有固溶体的特点。电化学性能测试表明，掺入适当的 Co^{3+} 后材料的传荷阻抗变小，倍率性能得到了提升，循环性能也得到了一定改善。

关键词：锂离子电池；富锂正极材料；铌酸锂；电化学性能

Abstract

Lithium ion batteries have great potential in electrical vehicles and energy storage. A critical criterion for lithium ion batteries is the energy density. There are two ways to achieve a higher energy density: to elevate the average discharge voltage or to improve the specific capacity of the battery. The specific capacity of the anode is much larger than that of cathode, so cathode is now the key point of the battery research, and it is also very important to the energy density of the whole battery. Lithium rich materials are possible to release more lithium ions than traditional layered materials, therefore they attracted much attention of the researchers all over the world.

In this paper, we optimized the synthesis conditions and successfully synthesized a series of Li_3NbO_4 based lithium excess materials $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ ($x = 0.11, 0.25, 0.43, 0.67$). XRD results shows that the samples of $0.25 \leq x \leq 0.67$ share the same structure. They are very well crystallized, have a cubic structure with space group of Fm-3m. Electrochemical study reveals that the samples with $x = 0.25$ or $x = 0.43$ has better electrochemical performance, they both deliver about 216 mAh/g in the initial cycle. Lithium rich materials always suffer from voltage decay, but the sample of $x = 0.25$ decays more severely. We speculate that Li_3NbO_4 is critical in stabilizing the structure, because the sample with $x = 0.43$ has more Li_3NbO_4 .

We employed the sample $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57 \text{LiMnO}_2$ to research the mechanism of the electrochemical process. Ex-situ XRD results shows that the structure of the material is very stable, the extraction of lithium ions leads to the decrease of lattice parameter, but no new phase is observed in the whole process. XPS tests show that in the charging process, Mn^{3+} is oxidized to Mn^{4+} , and the peaks of Niobium also shifts to higher binding energy, it proves that Niobium transfers extra electron to Oxygen. EX-situ XAFS of Mn proves that Mn^{3+} is oxidized to Mn^{4+} before 4.3V. So the charging process can be divided into two stages, in the first stage, lithium ions are extracted from the structure and Mn^{3+} is oxidized to Mn^{4+} , in the second stage, the oxidization of oxygen accounts for the charge compensation.

We also successfully synthesized Co^{3+} doped material $0.43 \text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57 \text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0.25, 0.5$), XRD results indicates that the Co^{3+} doped materials also has a rock-salt structure with Fm-3m space group. The lattice parameter decreases as the amount of Co^{3+} increases. The electrochemical tests shows that a moderate amount of Co^{3+} doped material has a decreased charge transfer resistance, the rate capability is improved, and the cycle performance is also better than the undoped material.

Key words: Lithium ion battery; Lithium rich material; Li_3NbO_4 ; Electrochemical performance

摘 要	i
Abstract	iii
目 录	I
Table of Content.....	III
第一章 绪 论	1
1.1 锂离子电池发展简介	1
1.2 锂离子二次电池的工作原理	2
1.3 锂离子电池的组成	4
1.3.1 锂离子电池负极	4
1.3.2 锂离子电池的电解液	7
1.3.3 锂离子电池的隔膜	8
1.4 锂离子电池正极材料	8
1.4.1 层状氧化物正极材料	9
1.4.2 尖晶石型材料	12
1.4.3 聚阴离子型材料	13
1.4.4 富锂型材料	15
1.5 本文研究目的及主要内容	22
参考文献	24
第二章 实验和仪器方法	31
2.1 主要化学试剂	31
2.2 材料合成及表征	31
2.2.1 惰性气氛保护下的合成装置	31
2.2.2 X 射线粉末晶体衍射技术 (XRD)	32
2.2.2 扫描电子显微镜技术 (SEM)	32
2.2.3 X 射线光电子能谱技术 (XPS)	33
2.2.4 同步辐射 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS)	33
2.3 电极材料电化学性能测试	35
2.3.1 电极制备	35
2.3.2 电池的组装与拆卸	36
2.3.3 充放电测试	37
2.3.4 循环伏安技术 (CV)	37
2.3.5 电化学阻抗谱技术 (EIS)	37
参考文献	38
第三章 富锂正极材料 $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x) \cdot \text{LiMnO}_2$ ($0 < x < 1$) 的研究	39
3.1 引言	39
3.2 Li_3NbO_4 的合成、表征及电化学性能	39
3.2.1 Li_3NbO_4 的合成	39
3.2.2 Li_3NbO_4 的晶体结构	40

3.2.3 Li_3NbO_4 的电化学性能测试	41
3.3 $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ 的合成、表征及电化学性能	42
3.3.1 合成方法	42
3.3.2 $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ 的合成	45
3.3.3 $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ 结构与形貌	45
3.3.4 $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ 的电化学性能	46
3.4 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMnO}_2$ 的充放电机理研究	48
3.4.1 电化学性能测试	48
3.4.2 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMnO}_2$ 的非原位 XRD 研究	52
3.4.3 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMnO}_2$ 的非原位 XPS 研究	53
3.4.4 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMnO}_2$ 中 Mn 元素的 XAFS 研究	55
3.5 本章小结	57
参考文献	58
第四章 富锂正极材料 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 研究	61
4.1 引言	61
4.2 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 的合成、表征及电化学性能	61
4.2.1 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 的制备	61
4.2.2 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元材料的制备	62
4.3 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的合成、表征及电化学性能	63
4.3.1 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的制备	63
4.3.2 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的结构与形貌	64
4.3.3 $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的电化学性能	65
4.4 本章小结	71
参考文献	72
第五章 总结与展望	73
发表的文章	75
致谢	76

Table of Content

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	iii
Table of Content in Chinese	I
Table of Content	III
Chapter 1. Introduction	1
1.1 The development of lithium ion batteries	1
1.2 Working principle of lithium ion batteries	2
1.3 Components of lithium ion batteries	4
1.3.1 Anode materials.....	4
1.3.2 Electrolyte	7
1.3.3 Separator.....	8
1.4 Cathode materials of lithium ion batteries	8
1.4.1 Layered oxide cathode materials.....	9
1.4.2 Spinel cathode materials	12
1.4.3 Poly-anion cathode materials	13
1.4.4 Lithium-rich materials.....	15
1.5 The purpose and content of this dissertation	22
References	24
Chapter 2. Experiments, instruments and methods	31
2.1 Reagents and materials	31
2.2 Synthesis and characterization of materials	31
2.2.1 Tube oven under Ar atmosphere.....	31
2.2.2 X-Ray diffraction (XRD)	32
2.2.2 Scanning electron microscope (SEM)	32
2.2.3 X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS)	33
2.2.4 Synchrotron radiation XAFS	33
2.3 Electrochemical measurements	35
2.3.1 Preparation of electrodes.....	35
2.3.2 Battery assembly and disassembly	36
2.3.3 Charge-discharge test	37
2.3.4 Cyclic voltammetry test (CV)	37
2.3.5 Electrochemical impedance spectrum (EIS)	37
References	38
Chapter 3. Research of $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$ ($0 < x < 1$)	40
3.1 Introduction	40

3.2 Synthesis, characterization and electrochemical performances of Li_3NbO_4	40
3.2.1 Synthesis of Li_3NbO_4	40
3.2.2 Structure of Li_3NbO_4	41
3.2.3 Electrochemical performance of Li_3NbO_4	42
3.3 Synthesis and characterization of $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$	42
3.3.1 Optimizing synthesis method	42
3.3.2 Synthesis of $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$	42
3.3.3 Structure and morphology characterization	45
3.3.4 Electrochemical performance	46
3.4 The charge-discharge mechanism of $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot (1-x)\text{LiMnO}_2$	48
3.4.1 Electrochemical performance.....	48
3.4.2 Ex-situ XRD experiment.....	52
3.4.3 Ex-situ XPS study	53
3.4.3 Ex-situ EXAFS study of Mn.....	55
3.5 Summary	57
Reference	58
Chapter 4. Synthesis, characterization and electrochemical performance of $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni, Co, Mn}$)	61
4.1 Introduction	61
4.2 Synthesis, characterization and electrochemical performance of $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni, Co, Mn}$)	61
4.2.1 Synthesis of $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$	61
4.2.2 Synthesis of $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	62
4.3 Synthesis, characterization and electrochemical performance of $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	63
4.3.1 Synthesis of $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	63
4.3.2 Structure and Morphology of $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	64
4.3.3 Electrochemical performance of $0.43\text{Li}_3\text{NbO}_4 \cdot 0.57\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	65
4.4 Summary	71
Reference	72
Chapter 5. Conclusions and prospects	73
Publications	75
Acknowledgements	76

第一章 绪论

能源是人类社会进步和经济发展的重要物质基础，当前技术成熟的常规能源主要有煤、石油、天然气等。随着社会的发展，人类对于能源的需求越来越高。传统的化石能源大多属于不可再生能源，随着人们的开采和使用面临着资源枯竭的问题。另一方面，传统能源的大量使用也导致了温室效应、雾霾等严重的环境问题出现，对人类的生存和发展造成了严重的威胁。面对这些挑战，人们对新能源进行了大量的研究和探索，开发了各种化学电池。化学电池是指将化学能通过电化学的氧化还原反应转换为电能的能源^[1]。自从 18 世纪 A. Volta 发明伏打电池以来，人们先后发明了铅酸电池、酸性锌锰电池、镍氢电池、锂离子电池等等^[2-5]。化学电源发展到今天，锂离子电池由于具有比能量高、电压高、循环性能好、安全性好等优点^[6,7]，得到了非常广泛的研究和应用。目前在手机、笔记本电脑等电子产品上，锂离子电池的应用非常成功，随着新能源汽车的快速发展，在动力电池、化学储能等方面，锂离子电池的地位也在逐渐提升^[8,9]。随着对锂离子电池的需求越来越大，如何提高锂离子电池的安全性、稳定性、储能密度、充放电倍率等问题都成为了目前大家都非常关注的一些急需解决难题^[10,7]。

本文从电池的发展历史出发，结合锂离子电池的基本原理，综述锂离子电池技术的发展，并着重阐述富锂正极材料的研究现状和我们的研究思路。

1.1 锂离子电池发展简介

锂离子电池始于 20 世纪 70 年代，最早设计锂离子电池的是美国化学家 M. Stanley Whittingham^[11,12]，最早制备成功的锂离子电池的正极是硫化钛，负极是金属锂，硫化钛结构中含有密排六方八面体原子团层，一层钛原子处于两层硫原子之间，锂离子可以插入层状间隙中，放电时锂占据层间的八面体位， Ti^{4+} 转变为 Ti^{3+} ，充电时则发生相反的过程，恢复原来的结构。由于 Li 在充放电过程中处于正极→负极→正极的运动状态，锂离子在两极之间反复进行嵌入和脱出，因此也被称为摇椅电池^[13,14]。由于锂是一种性能非常活泼的元素，在

正常的条件下容易燃烧，因此，后来的研究开始用锂化合物逐渐代替了金属锂。发展至 1991 年，日本 SONY 公司推出了以 LiCoO_2 为正极、石墨做为负极的锂离子电池^[15]，石墨电极解决了枝晶的问题，大大提高了安全性，而钴酸锂做正极可以提高电池的工作电压，开路电位可达 3.6V，能量密度也达到了 $150\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右，这种锂电池具有很高的实用价值，从此走上了商业化生产的道路^[16]。在此之后，锂离子电池发展非常迅速，研究者们发现了具有橄榄石结构的 LiFePO_4 ^[17,18]、尖晶石型的 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ^[19,20]等多种正极材料。随着锂离子的广泛应用，锂离子电池相关产业也迅速发展。尤其是近年来由于环境问题、能源问题的困扰，电动汽车的市场越来越大，动力电池行业对于锂离子电池的需求也在急剧提高，因此无论是学术界，还是工业界，都在积极进行电池新材料的研究和开发。

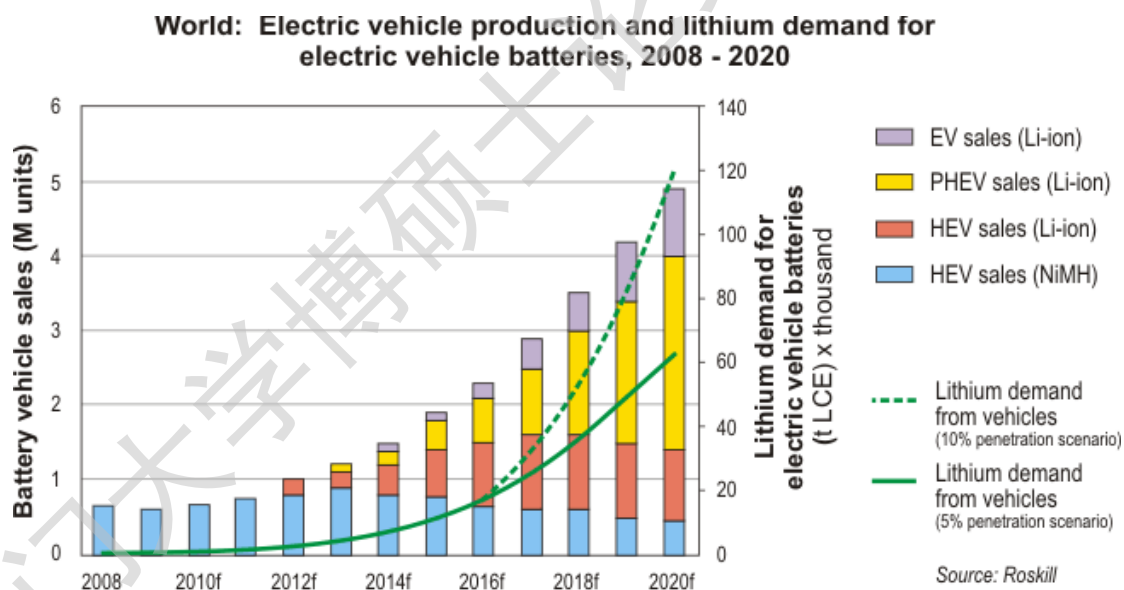


图 1.1. 世界电动汽车增长量及锂需求量 2008-2020

1.2 锂离子二次电池的工作原理

锂离子二次电池实际上是一种浓差电池，正负电极分别由可嵌入 Li^+ 的不同物质组成。如图所示，充电时，锂离子从正极脱出，从电解液中向负极移动，并进入负极，同时电子从外电路流向负极。而放电正好是一个相反的过程，锂离子从负极脱出，经由电解液嵌入正极，电子从外电路流向正极以保持电荷平

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.