

P-O共价键对三元高镍正极的改性

韩奇高¹, 楼平², 张炜鑫¹, 管敏渊², 曹元成^{1*}

¹华中科技大学, 湖北 武汉

²国网浙江省电力有限公司湖州供电公司, 浙江 湖州

Email: yccao@hust.edu.cn

收稿日期: 2021年7月18日; 录用日期: 2021年8月24日; 发布日期: 2021年8月31日

摘要

强P-O共价键构成的框架结构带来突出的稳定性,能有效的对三元高镍正极表面进行保护,可以有效的降低正极的界面阻抗,通过缓解表面相变降低电荷转移阻抗。在基于锂金属组装的电池,改性的正极发挥出高达204 mAh/g的比容量,且倍率性能也得到了很大的提升。

关键词

三元高镍正极, 界面阻抗, 比容量, 倍率性能

Modification of Ternary High Nickel Cathode by P-O Covalent Bonding

Qigao Han¹, Ping Lou², Weixin Zhang¹, Minyuan Guan², Yuancheng Cao^{1*}

¹Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei

²Huzhou Power Supply Company, State Grid Zhejiang Electric Power Co. Ltd., Huzhou Zhejiang

Email: yccao@hust.edu.cn

Received: Jul. 18th, 2021; accepted: Aug. 24th, 2021; published: Aug. 31st, 2021

Abstract

The framework structure composed of strong P-O covalent bonds brings outstanding stability and can effectively protect the ternary high nickel cathode surface, which can effectively reduce the interfacial impedance of the cathode and lower the charge transfer impedance by mitigating the surface phase transition. In lithium metal-based assembled batteries, the modified cathode exerts a specific capacity of up to 204 mAh/g, and the multiplicative performance is greatly improved.

*通讯作者。

Keywords

Ternary High Nickel Cathode, Interfacial Impedance, Specific Capacity, Rate Performance

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

新能源汽车取代汽车的趋势大大促进了锂离子电池的发展。作为锂离子电池的重要组成部分和电化学反应的载体,正极材料决定了电池的能量密度和电化学性能[1]。根据结构类型,它们被分为层状结构正极、尖晶石结构正极和多离子型正极。层状正极因其高容量而脱颖而出[2]。常见的层状材料包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 , 它们具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 晶体结构[3] [4] [5]。钴酸锂正极因其稳定的电化学性能而被广泛地应用于移动设备。但锂离子的脱出量不能超过 50%, 否则层状结构将转化为尖晶石相[6]。此外,部分 O_2 会被释放,导致容量下降[7]。因此,钴酸锂正极在实现理论容量方面面临巨大挑战。 LiNiO_2 的理论容量可以达到 274 mAh/g,但容量受到锂离子层中低平均价态和 Li-Ni 混淆分布的限制[1]。具有分层结构的 LiMnO_2 的理论容量为 286 mAh/g,在充放电过程中容易转变为其他非分层材料,导致容量损失[8]。

Liu 等人利用 LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 LiMnO_2 的优点,发明了 Li-Ni-Co-Mn-O 体系[9]。它已被开发出几种类型。NCM523、NCM622、NCM811 等。镍的含量充分发挥了高容量的作用,钴元素用于防止镍在锂离子层中的混乱分布,锰元素具有稳定结构的作用[10]。对高能量密度的需求促进了高镍含量正极的发展,然而,随着镍含量的增加,严重的循环稳定性也随之上升[11]。

在高镍正极的充电过程中,由于锂离子的脱离而形成的空位将导致过渡金属元素也更容易迁移到锂层,进而导致材料从层状结构向岩盐的相变,从而带来较大的电荷传输阻抗,影响锂电池的速率性能[12]。此外,由于正极材料和电解液在高电压下极易发生副反应,部分产物粘附在正极颗粒表面,阻碍了锂离子在活性材料表面的迁移,界面阻抗激增,影响电池的电化学性能[13]。

为了改善锂离子电池的电化学性能,以满足它们的应用要求,人们进行了大量的实验研究,其中表面包覆是一种十分有效的方法[14] [15] [16]。由强的 P-O 共价键组成的框架结构赋予了 LiPO_3 突出的稳定性,可以有效地保护正极表面,通过缓解表面相变来降低正极的界面阻抗,降低电荷传输阻抗。

2. 实验部分

2.1. 极片制作

NCM811 正极材料, SuperP, PVDF 按照 95:3:2 的质量比在 NMP 中进行分散; NCM811 正极材料, SuperP, PVDF, Li_3PO_4 按照 90:3:2:5 的质量比在 NMP 中进行分散; NCM811 正极材料, SuperP, PVDF, LiPO_3 按照 90:3:2:5 的质量比在 NMP 中进行分散。分散完成后使用浆料进行涂布、烘干,裁片。

2.2. SEM 测试

使用蔡司 Sigma300 扫描电镜和 SmartEDX 能谱仪设备进行极片微观形貌的表征。

2.3. 电化学性能测试

使用 CT2001A 设备进行倍率性能的测试; 使用 Auto-Lab 电化学工作站进行阻抗谱图的测试。

3. 结果与讨论

3.1. SEM 测试结果

对未改性三元高镍 NCM811 正极、 Li_3PO_4 和 LiPO_3 改性三元高镍正极进行 SEM 测试，未改性三元高镍正极的相应结果如图 1 所示，镍、钴、锰元素均匀分布。同时可以看出图 2 中 Li_3PO_4 和图 3 中 LiPO_3 均匀的附着在 NCM811 正极颗粒的表面。

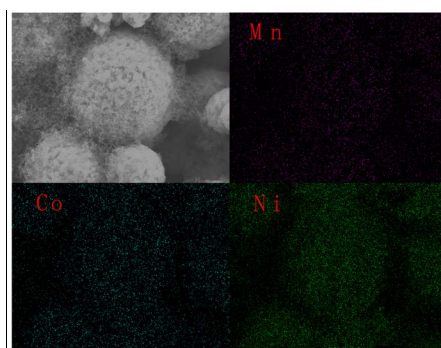


Figure 1. The results of EDS energy spectrum analysis of unmodified ternary high nickel cathode NCM811

图 1. 未改性三元高镍正极 NCM811 的 EDS 能谱分析结果

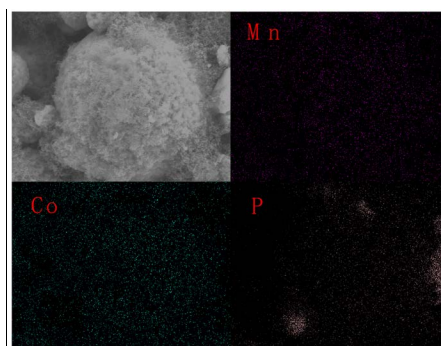


Figure 2. The results of EDS energy spectrum analysis of ternary high nickel cathode NCM811 modified by Li_3PO_4

图 2. Li_3PO_4 改性三元高镍正极 NCM811 的 EDS 能谱分析结果

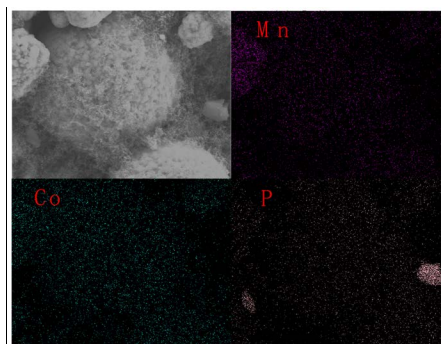


Figure 3. The results of EDS energy spectrum analysis of ternary high nickel cathode NCM811 modified by LiPO_3

图 3. LiPO_3 改性三元高镍正极 NCM811 的 EDS 能谱分析结果

3.2. 电化学阻抗测试结果

通过对比未改性和 Li_3PO_4 、 LiPO_3 改性的三元高镍正极 NCM811 的阻抗谱图,通过图 4 可以看出 LiPO_3 对界面阻抗的改善效果,而 Li_3PO_4 改性后的 NCM811 的界面阻抗增大很多,这一差别将影响后续的倍率性能。

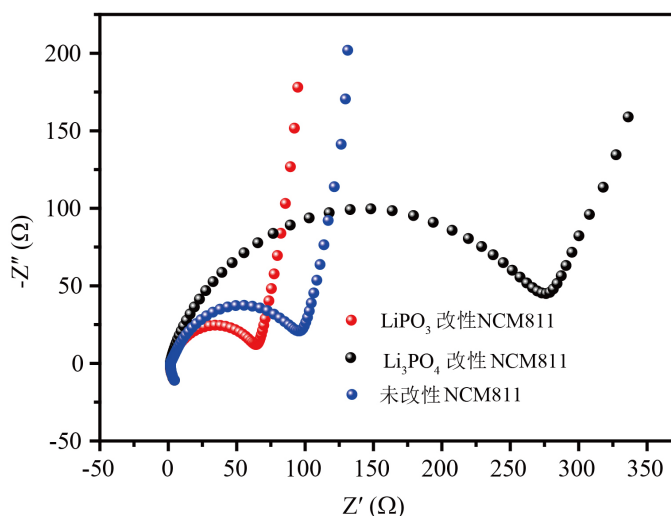
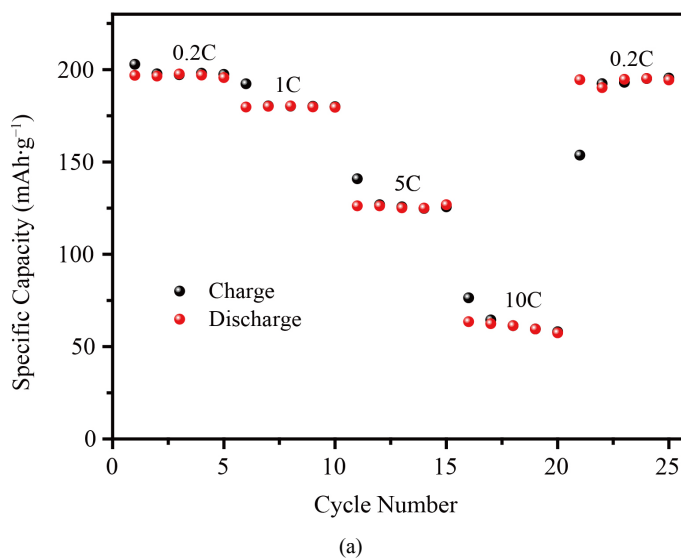


Figure 4. The impedance spectra of unmodified and Li_3PO_4 , LiPO_3 modified ternary high nickel cathode NCM811

图 4. 未改性和 Li_3PO_4 、 LiPO_3 改性的三元高镍正极 NCM811 的阻抗谱图

3.3. 倍率性能

由于 Li_3PO_4 改性后的 NCM811 正极的界面阻抗过大,导致倍率性能较差,而经过 LiPO_3 改性的 NCM811 正极相较于未改性的 NCM811 正极在容量的发挥和倍率性能上有了一定的提升,具体结果如图 5 所示,在 0.2C, 1C, 5C, 10C 的充放电过程,三元高镍正极的充放电比容量得到很多提高。



(a)

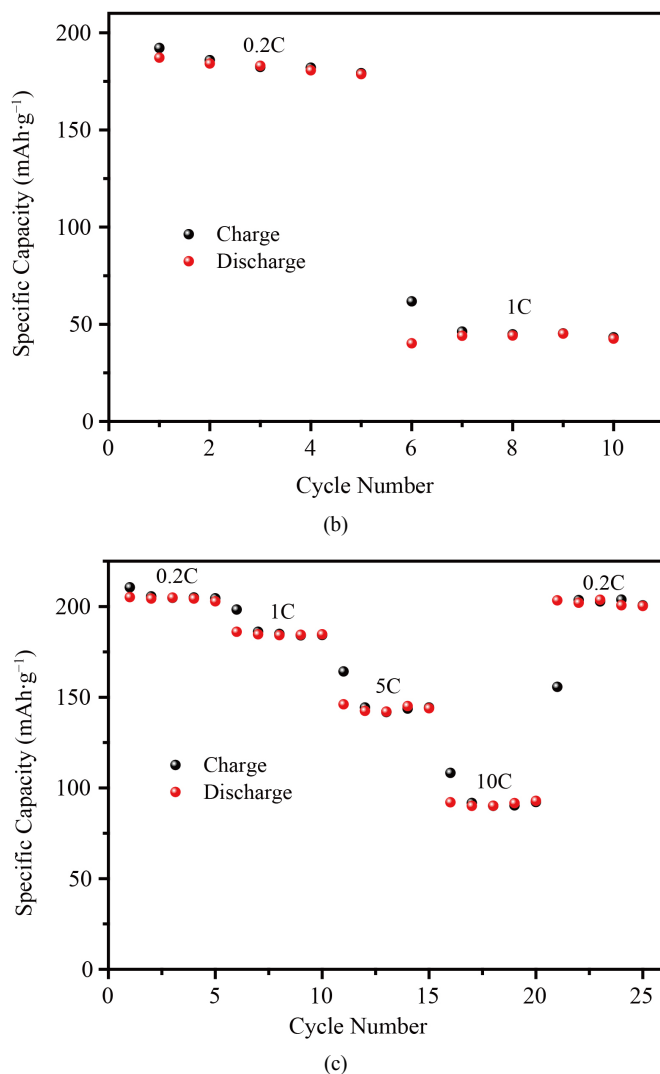


Figure 5. The rate performance of (a) unmodified and (b) Li_3PO_4 , (c) LiPO_3 modified ternary high nickel cathode NCM811
图 5. (a) 未改性, (b) Li_3PO_4 改性, (c) LiPO_3 改性的三元高镍正极 NCM811 的倍率性能

基金项目

退役电池资源锂盐非酸碱法绿色回收途径研究(5211UZ2000K1), 国网浙江省电力有限公司湖州供电公司。

参考文献

- [1] 唐仲丰. 锂离子电池高镍三元正极材料的合成, 表征与改性研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [2] 唐爱东, 王海燕, 黄可龙, 等. 锂离子电池正极材料层状 Li-Ni-Co-Mn-O 的研究[J]. 化学进展, 2007, 19(9): 1313-1321.
- [3] Ozawa, K. (1994) Lithium-Ion Rechargeable Batteries with LiCoO_2 and Carbon Electrodes: The LiCoO_2/C System. *Solid State Ionics*, **69**, 212-221. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90411-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90411-1)
- [4] Dahn, J.R., Sacken, U.V., Jozkowiak, M.W., *et al.* (1991) Rechargeable $\text{LiNiO}_2/\text{Carbon}$ Cells. *Journal of the Electro-*

- chemical Society*, **138**, 2207-2211. <https://doi.org/10.1149/1.2085950>
- [5] Armstrong, A.R. and Bruce, P.G. (1996) Synthesis of Layered LiMnO₂ as an Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, **381**, 499-500. <https://doi.org/10.1038/381499a0>
- [6] Ohzuku, T. and Ueda, A. (1994) Solid-State Redox Reactions of LiCoO₂ (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 2972-2977. <https://doi.org/10.1149/1.2059267>
- [7] 周格. 锂离子电池失效分析——过渡金属溶解沉积及产气研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2019.
- [8] Xiao, X.L., *et al.* (2010) Hydrothermal Synthesis of Orthorhombic LiMnO₂ Nano-Particles and LiMnO₂ Nanorods and Comparison of Their Electrochemical Performances. *Nano Research*, **2**, 923-930. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9094-8>
- [9] Liu, Z., Yu, A. and Lee, J.Y. (1999) Synthesis and Characterization of LiNi_{1-x-y}Co_xMnyO₂ as the Cathode Materials of Secondary Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, **81**, 416-419. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00221-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00221-9)
- [10] 董生德, 周园, 海春喜. 用于锂离子电池镍钴锰三元正极材料的改性研究进展[J]. 高分子通报, 2018(8): 112-118.
- [11] 柏祥涛, 班丽卿, 庄卫东. 高镍三元正极材料的包覆与掺杂改性研究进展[J]. 无机材料学报, 2020, 35(9): 16-30.
- [12] 冯耀华. 高镍型锂离子电池正极材料 LiNi_(0.8)Co_(0.1)Mn_(0.1)O₂ 制备及改性[D]: [博士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2020.
- [13] Xie, H., Liang, Z., Luo, D., *et al.* (2020) A General Route of Fluoride Coating on the Cyclability Regularity of High-Voltage NCM Cathodes. *Chemical Communications*, **56**, 12009-12012.
- [14] 王弈麟, 刘凯, 王保国. 高镍三元正极材料的表面包覆策略[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(5): 1514-1529.
- [15] 邓七九, 田聪聪, 凤帅帅, 等. 锂离子电池高镍三元正极材料 LiNi_{1-x-y}Co_xMnyO₂ 的改性研究进展[J]. 电源学报, 2019, 17(5): 153-161.
- [16] 王辉. 锂离子电池高镍三元正极材料 LiNi_(0.8)Co_(0.1)Mn_(0.1)O₂ 的合成及改性研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2016.