

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.05.017

LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 正极材料的 TiO₂ 包覆改性

姜华伟¹ 刘亚飞^{1,2} 陈彦彬^{1,2}

(1. 北京当升材料科技股份有限公司, 北京 100160;

2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘 要: 为改善 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 一次料性能, 采用简便易行的干法包覆方式进行处理。研究了 TiO₂ 包覆量一定时热处理温度、保温时间对材料的物理指标, 以及容量、倍率、循环寿命和存储等电性能的影响。X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等分析结果表明, 当热处理温度 500 °C、保温时间 12 h 时, 材料表面有明显包覆物, 但无新物相生成。3.0~4.3 V 下扣式电池 0.1C 放电容量为 181.2 mA·h/g, 比未包覆材料的提高 2.6 mA·h/g; 在 3.0~4.4 V 下, 45 °C 下 1C 充放电 80 周, 循环保持率由未包覆的 95% 提升至 97.2%。将热处理后材料制成 600 mA·h 的小软包电池, 在 3.0~4.2 V 下, 60 °C 放置 7 d 后测试, 包覆后样品鼓胀率由包覆前的 8.3% 降低到 4.5%, 容量保持率和容量恢复率分别由 89.1% 和 90.2% 提升到 98.3% 和 99.1%。

关键词: LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂; 三元正极材料; TiO₂ 包覆

中图分类号: TQ13; TM912

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2020)05-0088-06

Surface modification of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ coated with TiO₂

JIANG Hua-wei¹ LIU Ya-fei^{1,2} CHEN Yan-bin^{1,2}

(1. Beijing Easpring Material Technology Co. Ltd., Beijing 100160, China;

2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: In order to further improve the performance of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ bare, the effects of heat treatment temperature and holding time on the physical and electrical properties of bare are studied by a simple dry coating method. X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy (SEM) tests show that there are obvious coating substance on the surface of the material, but no new phase is formed. When heat treatment temperature is 500 °C and holding time is 12 h, the discharge capacity of sample tested with coin cell is 181.2 mA·h/g at 0.1C over 3.0—4.3 V, which is 2.6 mA·h/g higher than that of uncoated, and its capacity retention increases from 95% to 97.2% after 80 cycles at 1C and 45 °C over 3.0—4.4 V. The coating material consumes the residual alkali of the bare surface, alleviates the chemical erosion of the electrolyte. The cycle life and storage performance of the material are improved. Full cell test shows that the swelling rate decreases from 8.3% to 4.5%, and the capacity retention and capacity recovery increases from 89.1% and 90.2% to 98.3% and 99.1%, respectively.

Key words: LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂; ternary cathode materials; TiO₂-coating

随着新能源汽车对能量密度要求的持续提升以及国家对新能源汽车补贴政策的出台, 市场对高比容量

的锂离子电池三元正极材料(LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂, NCM)的关注持续高涨, 人们对 Ni 摩尔分数在 60% 及以上的三元材料的需求量会越来越大。三元材料随着 Ni 含量的提高, 其放电比容量增加, 但结构稳定性和循环寿命变差^[1]。为了避免这一点, 研究人员一方面通过掺杂来改善材料的电化学稳定性, 另一方面可在材料表面进行包覆改性改善其循

收稿日期: 2020-05-12

第一作者: 姜华伟, 硕士, 工程师, 主要从事锂电正极三元材料开发与量产工作。E-mail: jianghuawei@easpring.com.cn

环寿命。表面包覆物一般会消耗表面残余碱,并减少材料本体与电解液接触引发的副反应,增加表面结构的稳定性,从而改善高镍三元材料的存储性能和循环寿命。

包覆元素和物质结构不同,包覆作用差异较大,因此需要针对动力电池的具体要求进行对应的材料包覆设计。通常情况下,包覆的材料应具有比较稳定的化学结构以及一定的电子、离子电导性。常用的包覆材料一般分为单质包覆、氧化物包覆、氟化物包覆和磷酸盐包覆等。HALL 等^[2]研究了 Al_2O_3 包覆对材料性能的影响,他们通过实验并采用新密度泛函理论计算,提出了一种新观点:电解液中的 LiPF_6 与 Al_2O_3 包覆后形成的表面材料反应生成了 LiPO_2F_2 , 生成物 LiPO_2F_2 是一种常见的电解液添加剂,它的存在有助于减少电解液中生成的 HF 对电极基体的腐蚀,从而改善了 NCM 或 NCA 材料的稳定性和循环寿命。CHO 等^[3]通过液相包覆将纳米级 SiO_2 包覆到 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 材料上, EIS 测试结果表明 SiO_2 包覆有效地抑制了材料界面的副反应。陈巍等^[4]提出用 AlF_3 、 ZrF_4 、 MgF_2 纳米粉末中的一种或几种与三元材料在球磨罐内进行多次混合包覆,对材料进行扣式电池测试的结果表明,包覆后的正极材料具有更好的循环性能及存储性能。SUN 等^[5-6]提出核-壳材料及后续的全梯度概念,其本质上也是在高镍三元材料表面用稳定性较高的材料进行处理,从而改善其稳定性和循环寿命。

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) 相对于低镍系和高镍系的三元材料,在比容量、合成工艺及成本控制上具有综合的比较优势,是市场上需求比较热门的三元正极材料。本文以 NCM622 体系为研究对象,尝试包覆 TiO_2 , 重点讨论包覆物在不同热处理温度和保温时间下对材料性能的影响规律。

1 试验

1.1 样品制备

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 材料(一次料)制备:将碳酸锂与 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 按 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$ 的原子数比 1.06 的比例在球磨机上研磨 5 h,之后在干燥空气气氛下升温至 880 °C 煅烧并保温 12 h,自然冷却到室温,然后对烧结样品进行破碎过筛。

包覆 TiO_2 的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品制备:将制备的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品与纳米级 TiO_2

粉末在球磨罐中进行混合, TiO_2 的包覆量为 0.3%。将混合料在马弗炉中分别在 300、400、500、600、700 °C 系列温度下保温 12 h 进行热处理。将烧结样过筛后进行分样测试。在最优热处理温度下对材料又进行了不同热处理保温时间研究,分别按 10、12、14 h 保温烧结,再将烧结样过筛后分样测试。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪分析样品的微晶结构,用扫描电镜分析样品的微观形貌。电池的充放电测试在武汉 LAND CT2001A 充放电系统上进行。样品电池的充放电均使用 CR2025 型锂离子扣式电池。其中采用金属锂片做负极, 1 mol/L LiPF_6 (EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1) 为电解液,美国 Celgard 2400 做隔膜,电池测试前放置 6 h 以上。为了测试包覆前后的存储性能,采用 053048 规格 600 mA·h 方形小软包电池进行评价。电池正极配方:正极活性物质:导电剂:粘结剂为 98% : 1% : 1%。负极配方:负极:导电剂:粘结剂为 95% : 2.5% : 2.5%,所选隔膜为 Celgard 2400,电解液为金牛电解液。

2 试验结果与讨论

2.1 热处理温度对材料结构和性能的影响

图 1 为不同热处理温度下所得包覆材料样品的 SEM 照片。从图 1 可以看出,当热处理温度在 300~500 °C 时,包覆材料的颗粒表面均有细小的颗粒残留。随着烧结温度的进一步提高,表面的包覆物颗粒粒径变小、晶界更明显、材料表面变得更干净。

材料在包覆前后以及包覆材料在不同温度下经热处理后所得样品的理化指标见表 1。由表 1 可知,样品在包覆前后粒度变化不明显,热处理对粒度的影响也不大,但材料在包覆后其比表面积均大于一次物料的,这是因为包覆物为纳米颗粒,包覆物的存在使得材料比表面积变大。由表 1 还可知,随着热处理温度的升高,包覆后材料的比表面积逐渐减小。这是因为随着热处理温度的升高,颗粒之间的空隙逐渐闭合。另外,随着热处理温度的升高,包覆材料中的 Li_2CO_3 含量逐渐降低, LiOH 含量变化不明显。热处理温度在 500 °C 以上, Li_2CO_3 含量低于一次料的,说明此时包覆物与一次料表面残余碱量发生了反应,消耗了一部分残碱。

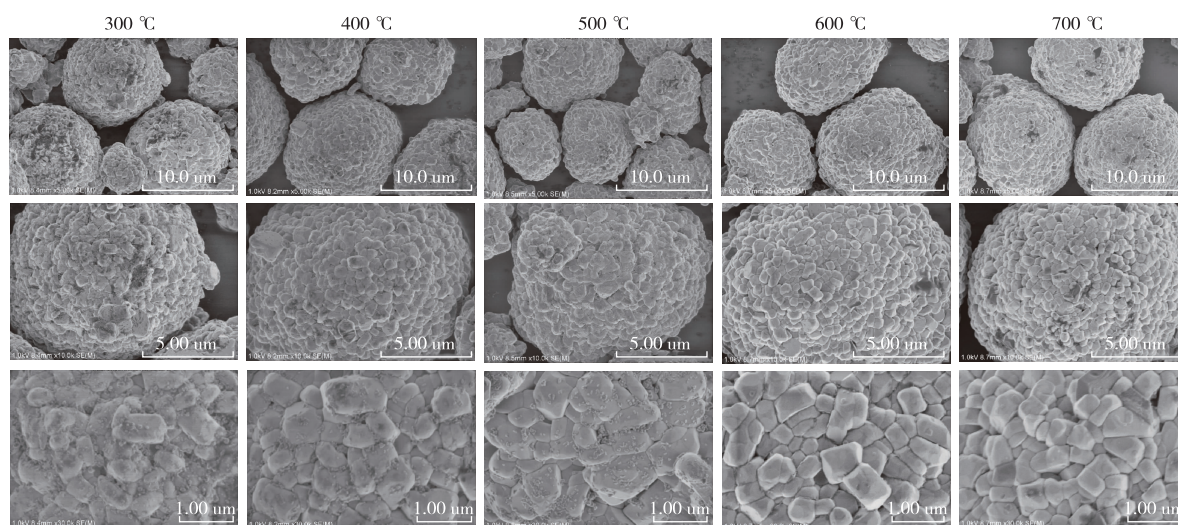


图1 不同热处理温度下所得包覆材料样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the coating material samples obtained at different heat treatment temperatures

表1 材料在包覆前后以及包覆材料在不同热处理温度条件下所得材料的理化指标

Table 1 Physical and chemical indexes of the materials before and after coating and at different heat treatment temperatures

热处理温度/℃	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{100}/\mu\text{m}$	BET/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\%$	$\text{LiOH}/\%$
室温 ¹⁾	4.4	11.1	24.7	0.220	0.356 9	0.164 2
300	4.1	10.8	24.6	0.446	0.381 0	0.121 5
400	4.1	10.8	24.6	0.356	0.322 0	0.127 0
500	4.1	10.7	24.5	0.344	0.293 1	0.121 0
600	4.7	10.8	24.6	0.333	0.279 0	0.118 0
700	4.3	10.6	25.0	0.309	0.231 4	0.120 6

注：1)样品未经包覆，未经热处理

热处理温度分别为 300、400、500、600、700 °C、热处理保温时间为 12 h 时所得样品的 XRD 分析结果如图 2 所示。各材料的晶胞参数等基本指标见表 2。

从图 2 可以看出，热处理后的材料均为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构，各衍射峰很明显，没有其它杂峰出现，说明在不同热处理温度下，包覆物并未改变材料的内部结构。由表 2 可知，当热处理温度在 400 °C 和 500 °C 时，晶胞的 a 和 V 值不变，推测较低温度下， Ti^{4+} 几乎未进入材料晶格内部；烧结温度从 500 °C 提升至 700 °C 时， a 、 V 值减小，一般情况下当少量的 Ti 取代晶体结构中的 Mn 时，由于形成的 Ti—O 的键能(622.0 kJ/mol)大于 Mn—O

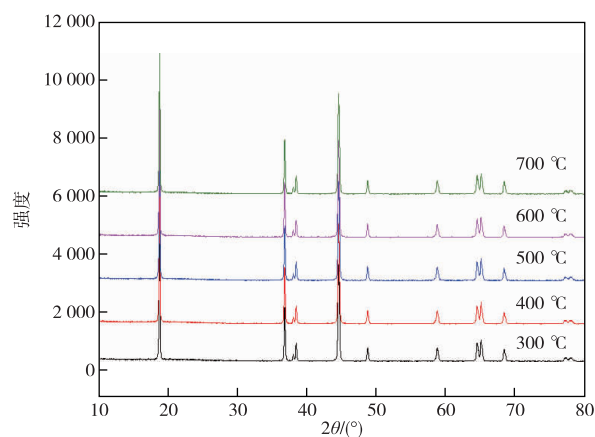


图2 热处理温度不同时所得包覆材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the coating material samples obtained at different temperature

表2 不同热处理温度样品的晶胞参数 a 和 c 、 c/a 及 I_{003}/I_{104}

Table 2 Lattice parameters of the samples treated at different temperatures

热处理温度/℃	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$V/\text{\AA}^3$	I_{003}/I_{104}
300	2.867 6	14.217 7	4.958 0	101.25	1.372 9
400	2.868 1	14.219 3	4.957 8	101.30	1.368 0
500	2.868 1	14.219 2	4.957 7	101.30	1.401 5
600	2.867 9	14.218 7	4.957 9	101.28	1.363 7
700	2.867 8	14.218 1	4.957 8	101.27	1.391 1

的(402.0 kJ/mol), Ti—O 的键长小于 Mn—O 的, 同时 Ti^{4+} 的半径比 Mn^{4+} 的大, 材料的晶胞体积随 Ti 掺杂量增加呈现减小趋势^[7]。本实验数据与上述文献报道结果相一致。根据 I_{003}/I_{104} 值可以看出, 热处理温度为 500 °C 时材料晶胞的 c/a 值较小, I_{003}/I_{104} 较大, 说明该条件下材料的阳离子混排程度较小^[8-9]。

图 3 和图 4 分别给出了未包覆材料以及包覆材料在热处理温度不同时所得样品在 0.1C 下的充放电曲线和容量变化。从图 3 可以看出, 包覆材料的首次放电容量分别为 179.5、180.5、181.2、180.1、178.7 mA·h/g。热处理温度为 400~500 °C 时, 制备的样品容量较高, 温度进一步升高, 充放电容量降低, 但均高于包覆前的 178.6 mA·h/g。500 °C 下处理的样品的首次效率为 89.6%, 也是所有样品中最高的。对比不同热

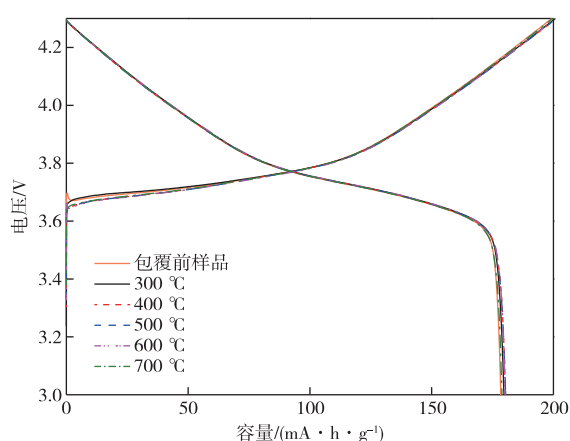


图 3 不同热处理温度下 0.1C 充放电曲线对比

Fig. 3 Initial charge-discharge curves of samples treated at different temperatures

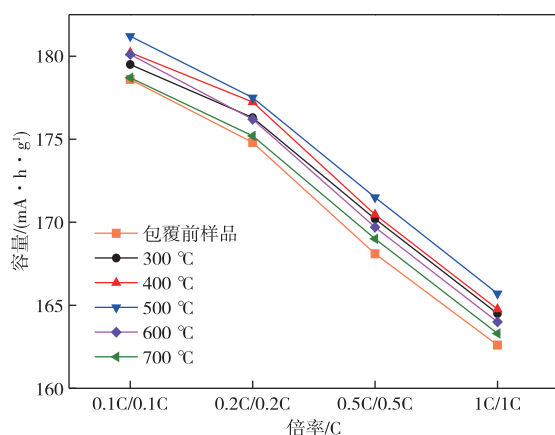


图 4 不同温度下倍率变化数据对比

Fig. 4 The rate images of samples treated at different temperatures

处理温度下所得样品的充放电曲线, 500 °C 热处理过的样品的充电电压较低、放电电压平台较高, 说明其稳定性更好。从图 4 可以看出, 在较低热处理温度条件下, 样品的倍率性能更优。所有处理后的样品倍率性能均优于未包覆的。原因可能是, 包覆物为纳米颗粒, 较低的热处理温度增加了材料表面的活性, 更有利于 Li^+ 的扩散, 使得其倍率性能变好。

图 5 给出了未包覆样品和不同热处理温度下所得包覆样品的 4.4 V、45 °C 循环变化数据。从图 5 可以看出, 经过包覆和不同温度热处理后的样品循环均优于未包覆材料的, 说明材料在包覆后再经热处理, 其电化学性能更趋于稳定, 保护层可阻隔材料本体与电解液的副反应, 改善其循环性能。从图 5 还可以看出, 热处理温度为 500 °C 时, 容量循环和循环保持率均较优; 与未包覆样品的循环容量和保持率相比, 热处理温度从 300 °C 升高到 500 °C 时所得包覆样品的循环容量和保持率均明显改善; 当热处理温度为 600 °C 和 700 °C 时, 包覆样品的初始放电容量变小, 但循环保持率较高。

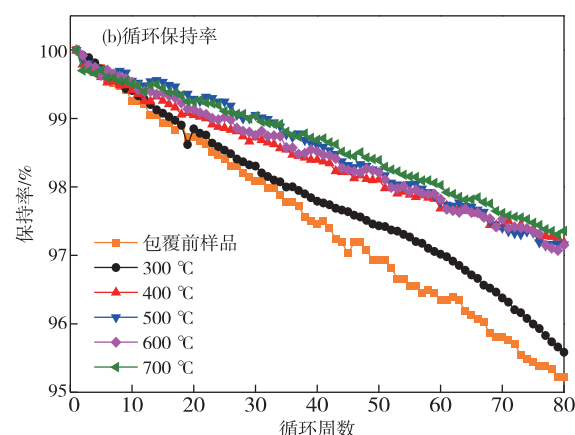
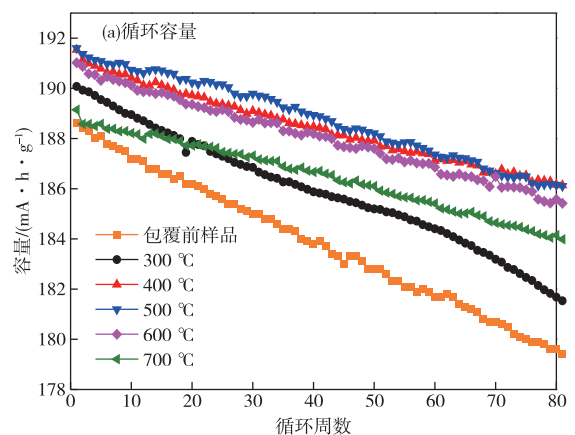


图 5 不同热处理温度下所得包覆样品 45 °C 循环变化数据

Fig. 5 Cycle performance of coated samples at 4.4 V, 45 °C under different heat treatment temperatures

2.2 热处理时间对材料性能的影响

在热处理保温温度 500 ℃、保温时间 12 h 基础上,对比研究了保温时间分别为 10 h 和 14 h 时,保温时间对包覆材料物理和电化学性能的影响。未包覆样品和包覆样品在不同热处理保温时间时所得样品的主要理化性能指标见表 3。

由表 3 可知,随着热处理时间的延长,样品的比表面积逐渐降低,说明随着热处理保温时间的延长,纳米包覆物更容易与一次料表面的残碱发生反应,表面包覆物的减少使得材料的比表面积降低。但与未包覆样品相比,包覆材料表面包覆物的存在使得热处理后样品的比表

面积均高于未包覆的。由于包覆物消耗了材料表面的残余锂,热处理后样品残余锂含量均降低,保温时间越长,碱量降低越明显。不同热处理时间的样品容量均优于包覆前样品的,随着保温时间延长容量降低,保温时间为 12 h 时容量最高。

热处理保温时间对材料 45 ℃ 循环性能的影响如图 6 所示。从图 6 可以看出,当保温时间分别由 10 h 延长到 14 h 时,材料的循环初始容量依次降低,容量保持率逐渐变好。与未包覆样品相比,不同保温时间热处理后所得包覆样品的循环初始容量和循环保持率均明显改善。

表 3 不同热处理保温时间对材料性能的影响

Table 3 Physical and chemical properties of the samples treated at different temperatures

保温时间/h	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{100}/\mu\text{m}$	BET/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\%$	$\text{LiOH}/\%$	0.1C 充电/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.1C 放电/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	首次效率/ %
包覆前样品	4.4	11.1	24.7	0.220	0.306 9	0.144 2	200.9	178.6	88.9
10	4.0	10.5	24.3	0.351	0.300 8	0.123 0	202.0	179.6	88.9
12	4.1	10.7	24.5	0.344	0.293 1	0.121 0	201.7	180.1	89.3
14	4.3	10.8	24.7	0.340	0.289 6	0.120 5	201.6	178.7	88.6

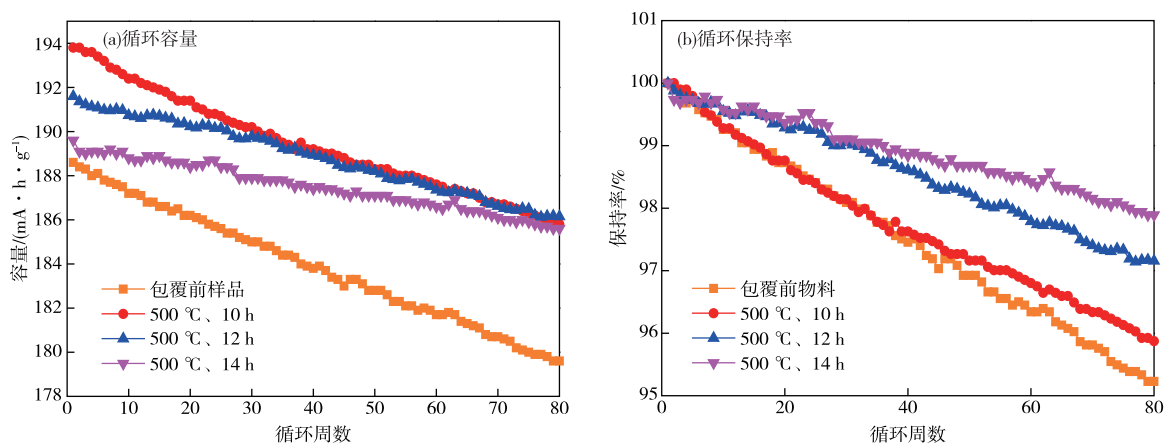


图 6 热处理保温时间对材料在 4.4 V, 45 ℃ 循环性能的影响

Fig. 6 Effect of heat treatment holding time on 4.4 V, 45 ℃ cycle performance of materials

综合来看,当保温温度为 500 ℃,保温时间为 12 h 时所得样品的残余锂、容量和 45 ℃ 循环综合性能最优。

2.3 包覆对材料存储性能影响

未包覆一次料的表面残余碱量较高,由其做成的电池容易与电解液中的 HF 反应,造成电池鼓胀。将最佳条件下制备的样品和包覆前的材料分别按相同条件制作成 600 mA · h 软包小电池,并对制备的小电池在 60 ℃ 的恒温电池柜里放置 7 d 后进行存储性能测试,具体测试结果见表 4。

表 4 包覆前后材料存储性能指标对比

Table 4 Comparison of storage performance indexes between uncoated materials and coated materials under optimum conditions

项目	包覆前/%	热处理后/%
热侧鼓胀	10.5	6.7
冷侧鼓胀	8.3	4.5
容量保持率	89.1	98.3
容量恢复率	90.2	99.1

由表 4 可知,与未包覆未处理的一次料相比,经过 TiO_2 包覆并经热处理后的样品其存储性能指标均较优。冷侧鼓胀率由 8.3% 降低至 4.5%,容

量保持率和恢复率由 89.1% 和 90.2% 分别增加至 98.3% 和 99.1%。

3 结论

1) 纳米 TiO_2 对 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ 一次料进行包覆并经热处理可解决一次料碱量高、存储性能差、循环寿命低的问题。

2) 最佳包覆量和热处理工艺条件为: TiO_2 包覆量 0.3%、热处理温度 500 °C、热处理保温时间 12 h。

3) 与未包覆的一次物料相比, 经过包覆和热处理所得样品的表面残碱量降低、BET 减小, 扣式电池 0.1C 放电容量增加了 2.6 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 在 3.0~4.4 V、45 °C 下 1 C 充放电条件下 80 周循环保持率由 95% 提升至 97.2%。最后样品组装成 600 $\text{mA} \cdot \text{h}$ 的小软包电池后在 60 °C 下放置 7 d 后的鼓胀率由一次料的 8.3% 降低到包覆后的 4.5%, 容量保持率和容量恢复率分别由 89.1% 和 90.2% 提升到 98.3% 和 99.1%。

参考文献

- [1] NOH H J, YOUN S J, YOON C S, et al. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 233: 121-13.
- [2] HALL D S, GAUTHIER R, ELDESOKY A, et al. New chemical insights into the beneficial role of Al_2O_3 cathode coatings in lithium-ion cells [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 14095-14100.
- [3] CHO W, KIMSM, SONG J H, et al. Improved electrochemical and thermal properties of nickel rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials by SiO_2 coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 45-50.
- [4] 陈巍, 欧阳云鹏, 李鲲, 等. 金属氟化物包覆三元材料及其制备方法: CN 108232131A [P]. 2018-06-29.
CHEN W, OUYANG Y P, LI K, et al. Ternary material coated with metal fluoride and its preparation method: CN 108232131A [P]. 2018-06-29.
- [5] SUN Y K, MYUNGS T, KIM M H, et al. Synthesis and characterization of $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ with the microscale Core-Shell structure as the positive electrode material for lithium batteries [J]. *Journal of Chemistry Society*, 2005, 127: 13411-13418.
- [6] SUN Y K, CHEN Z H, NOH H J, et al. Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries [J]. *Nature Materials*, 2012, 9(11): 942-947.
- [7] 王伟刚, 胡国荣, 周兴华, 等. 富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的纳米 TiO_2 掺杂改性[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 10(10): 39-45.
WANG W G, HU G R, ZHOU X H, et al. Modification of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode materials by means of nano- TiO_2 doping[J]. *Journal of South China University of Technology (Nature Science Edition)*, 2017, 10(10): 39-45.
- [8] WHITTINGHAM M S. Lithium batteries and cathode materials [J]. *Chemistry Review*, 2004, 104: 4271-4302.
- [9] 邢军龙, 杨续来. 锂离子电池正极材料中的阳离子混排现象[J]. *电池工业*, 2013(5): 257-261.
XING J L, YANG X L. Cation mixing in cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Chinese Battery Industry*, 2013(5): 257-261.