

全浓度梯度高镍正极材料的可控制备及性能

张 建¹, 张勇杰¹, 杨成云², 罗海波², 谢晓华¹, 夏保佳¹

(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050; 2. 云南能投汇龙科技股份有限公司, 云南 玉溪 653100)

摘 要: 针对全浓度梯度高镍正极材料批次一致性控制问题, 采用 Ni、Co、Mn 三种溶液单独配制, 各自通过程序精确控制流量进入反应釜的新思路和梯度降温烧结方式, 实现可控制备。制备的全浓度梯度 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 的 0.1 C 放电比容量为 210.9 mAh/g, 制作成的 18650 电池比能量为 240 Wh/kg 和 669 Wh/L, 具有较好的大电流充放电能力, 适用于 $-20\sim 55\text{ }^\circ\text{C}$, 1 000 次循环后容量保持率为 85.2%。高镍正极材料的浓度梯度化设计, 显著提高了材料表面结构的稳定性, 与商业化的高镍正极材料相比, 在循环性能、倍率和安全性能等方面都具有明显优势。

关键词: 全浓度梯度; 高镍正极材料; 可控制备; 循环性能; 安全性

中图分类号: O 646; TQ 152

文献标志码: A

DOI: 10.19328/j.cnki.1006-1630.2020.02.004

Controllable Preparation and Performance of Full Concentration-Gradient High Nickel Cathode Material

ZHANG Jian¹, ZHANG Yongjie¹, YANG Chengyun², LUO Haibo², XIE Xiaohua¹, XIA Baojia¹

(1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Yunnan Energy Investment Heolo Technology Co., Ltd., Yuxi 653100, Yunnan, China)

Abstract: Aiming at the batch consistency control problem of full concentration-gradient (FCG) high nickel cathode materials, a new idea is presented, in which Ni, Co, and Mn solutions are separately prepared and their flow amounts into the reactor are precisely controlled by a program. Along with the gradient cooling sintering method, controllable preparation can be achieved. The specific discharge capacity of the prepared FCG $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ is 210.9 mAh/g at 0.1C. The 18650-type battery made with such cathode materials has the specific energy of 240 Wh/kg and 669 Wh/L, and has a good high-current charge/discharge capability. It is suitable for operations at the temperature range from $-20\text{ }^\circ\text{C}$ to $55\text{ }^\circ\text{C}$. After 1 000 cycles, its capacity retention rate is 85.2%. The concentration-gradient design of high nickel cathode materials significantly improve the stability of the surface structure. Compared with commercial high nickel cathode materials, the high nickel cathode materials prepared by the concentration-gradient design have significant advantages in cycle performance, rate, safety, etc.

Key words: full concentration-gradient (FCG); high nickel cathode material; controllable preparation; cycle performance; safety

0 引言

锂离子电池具有比能量高、循环寿命长、自放电率小和热效应小等特点, 成为当前二次电池的主流发展方向之一, 在航空航天领域展现出广阔的

应用前景。正极活性材料作为锂离子蓄电池的重要组成部分, 是制约电池能量密度、循环寿命、安全性和成本的重要因素。因此, 高克比容量、长循环寿命和高可靠性正极活性材料的开发已成为锂离

收稿日期: 2019-12-23; 修回日期: 2020-02-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21975277); 云南省省院省校科技合作项目(2015IB025)

作者简介: 张 建(1977—), 男, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为锂离子电池及其关键材料。

通信作者: 夏保佳(1961—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为锂离子电池及其关键材料。

子蓄电池的关键技术之一。

高镍正极材料(Ni的摩尔分数 ≥ 0.8)在目前实际应用的锂离子电池正极材料中具有明显的能量密度优势^[1]。Ni含量的增加虽然会提升正极材料的比容量,但是也会造成材料的循环稳定性和安全性能的下降,同时带来电池循环和高温储存过程中的产气问题,限制了其实际应用,尤其是在大容量电池中的应用^[2]。这些问题的本质与高镍正极材料的基本属性密切相关,包括充电时材料表面形成的高活性 Ni^{4+} ,容易发生表面重构;充放电过程中的体积效应引发的内应力诱导二次颗粒产生微裂纹^[3]。近年来,研究者们尝试了掺杂、包覆、核壳结构和梯度核壳结构等多种改进方法,试图兼顾高比容量和高稳定性两方面的优点,然而改善效果仍不理想^[4-7]。

近年来,全浓度梯度结构被证明是一种在不损失可逆比容量的前提下,有效改善高镍正极材料性能的方法,尤其是可以大幅提升循环性能和热稳定性^[8-9]。全浓度梯度结构指颗粒从内核到外壳组分浓度连续变化,通常是从内核到外壳Ni含量逐渐降低,其核心是在保持Ni总量不变的情况下,降低表层Ni含量,从而提高二次颗粒表层自身结构稳定性并降低与电解液之间的副反应。颗粒内部高Ni组分在充放电过程中体积效应和相变更明显,但受外部低Ni组分低体积效应的束缚,会在颗粒表面形成压应力,压应力会增加颗粒的抗压碎强度并促进 Li^+ 在颗粒中的扩散,这有利于其循环寿命的提高^[10]。因此,全浓度梯度高镍正极材料作为新型的高容量正极材料日益受到关注,成为研发的热点。

全浓度梯度高镍正极材料制备过程中仍存在梯度前驱体批次性控制,以及高温烧结过程中离子扩散均匀化带来的“去梯度”效应等问题,目前国内尚没有批量化产品^[11]。因此,探寻一种可控和可工程化的全浓度梯度高镍正极材料的制备方法是十分重要的。

1 实验

1.1 材料制备

针对前驱体中Ni、Co、Mn三种元素连续梯度均匀性不好控制的技术难题,采用Ni、Co、Mn三种溶液单独配制,各自通过程序精确控制流量进入反应釜,设计加工了100 L程控反应釜,如图1所示。

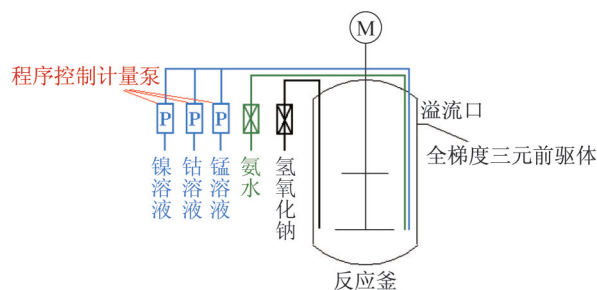


图1 反应釜结构

Fig.1 Schematic diagram of the reactor

分别配置2 mol/L的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的金属盐溶液,沉淀剂 NaOH 浓度为4 mol/L,络合剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为0.8 mol/L。反应过程中控制温度为55℃,氨浓度为0.38~0.40 mol/L,搅拌速度为500 r/min,三种金属盐的总流量为20 mL/min,pH值为11.8~10.8。在 N_2 气氛下反应140 h后在搅拌下陈化12 h,再经过滤、洗涤、80℃烘干后得到梯度前驱体 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 。

梯度前驱体与电池级氢氧化锂按1:1.02的物质的量比例混合均匀后,装入坩埚中,在 O_2 气氛下进行烧结。先在560℃下保温6 h,自然降温冷却后再次混合;然后进行第二次高温烧结,升到最高温度820℃后以 $-0.15^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温到720℃;最后自然冷却到室温后取出,经研磨、过300目得到全浓度梯度 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 。

1.2 样品性能检测与评价

1.2.1 物理性能检测分析

产物的表面形貌采用日本电子株式会社的JSM-6510型扫描电子显微镜(SEM)进行观测。颗粒截面的元素分析采用英国牛津仪器公司Inca X-sight型能谱仪(EDS)进行线扫。粒度分析所用的仪器为丹东百特公司生产的BT-9300H型激光粒度分析仪。物相结构分析使用日本Rigaku公司的D/MAX 2200PC型X射线衍射仪(XRD),采用Cu靶,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,范围为 $15^\circ \sim 70^\circ$ 。元素含量分析采用美国热电公司的icap 6300型电感耦合等离子体光谱仪(ICP)进行检测。过渡金属溶出分析是将正极材料与电解液按1:20质量比在60℃下存储7 d后,过滤出电解液用ICP进行元素含量测试。

1.2.2 电化学性能分析

扣电制作:将正极材料、导电炭黑(SP)、导电石

墨(KS6)、聚偏氟乙烯(PVDF)以 85:3:6:6 质量比例在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合均匀后涂在铝箔上,在 120 ℃真空下烘干 8 h。烘干后的正极片用冲片机冲成直径为 14 mm 的极片。在 Ar 氛围的手套箱中组装成以金属锂为负极、聚丙烯微孔薄膜为隔膜、海容 8054 为电解液的 CR2025 型纽扣电池。

循环性能测试:采用 BTS-5 V5m A 新威电池测试仪进行充放电容量测试,测试的电压范围为 2.75~4.30 V。将扣式电池以 0.1 C(1 C=180 mA/g)充放电 1 次活化后以 1 C 进行循环测试。

倍率性能测试:以 0.2 C 充电并依次按 0.5 C/1 C/2 C/5 C/10 C 的倍率进行放电,每个倍率放电 5 次循环。

电化学交流阻抗(EIS)测试:采用 Bio-Logic 公司的 VSP-300 电化学综合测试仪测试。测试的频率范围为 $10^5 \sim 10^{-1}$ Hz,施加的交流信号振幅为 5 mV,获得的阻抗数据用 Nova 1.6 软件进行拟合。

18650 型电池制作:首先,将正极材料与 SP、KS6、PVDF 按质量比 94.5:2.0:1.0:2.5 在 NMP 中混合均匀,并涂在铝箔的两面制成正极片;其次,将石墨负极材料(CMS)与 SP、PVDF 按 93.5:2.5:4.0 的质量比在 NMP 中混合均匀,并涂在铜箔的两面制成负极片;正极片、负极片经辊压裁切后,以聚丙烯微孔薄膜作为隔膜,采用卷绕法制作电芯;将电芯装入钢壳后、注液、封口制得 18650 型电池。

循环测试:采用 Arbin 公司的 BT-5HC-5V/100 A 充放电测试仪进行循环性能测试。测试的电压范围为 3.0~4.2 V,充放电电流为 1/3 C。

1.2.3 热稳定性分析

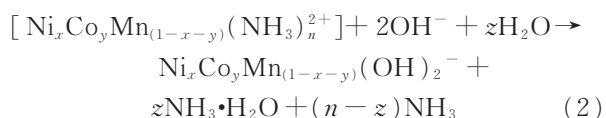
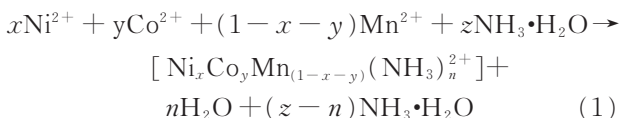
将正极材料组装成 CR2025 型电池,以 0.1 C 充电至 4.3 V,然后进行恒压充电到电流小于 0.05 C。在 Ar 氛围的手套箱中解剖、分离出正极片经碳酸二甲酯(DMC)漂洗、晾干后,将正极材料从铝箔上刮下来。称取一定量的正极材料于高压坩埚,并加入 2 倍质量的电解液,用 NETZSCH 公司的差热分析仪(DSC 200F3)进行热分析,气氛为 N_2 ,升温速率为 10 ℃/min,范围从室温到 300 ℃。

2 结果与讨论

2.1 形貌与粒度分析

梯度前驱体颗粒从内核到外壳组成是连续变

化的,采用间歇法共沉淀控制结晶工艺,同时将晶体成核和晶体生长两个阶段分开。因此,共沉淀过程需要精细调控反应条件以控制不同的成核和生长速率。过渡金属离子在进入反应釜后先与氨形成络合物,然后和 OH^- 发生沉淀反应,具体反应式如下:



反应前期以较高的 pH 值和较低的氨浓度开釜,提高过渡金属离子的过饱和度,进行造核。中后期逐渐降低 pH 值并提高氨浓度,降低体系中游离态过渡金属离子浓度,抑制晶核形成速率,使其在晶核表面沉淀,促进晶粒生长。另外,不同比例的 Ni、Co、Mn 实现共沉淀的 pH 也不同, Ni 含量越高共沉淀所需的 pH 也越高,共沉淀反应过程中需要根据三者比例的变化及时调节 pH 值^[12]。

本文设计的前驱体内核组分为 $Ni_{0.9}Co_{0.08}Mn_{0.02}(OH)_2$, 表面组分为 $Ni_{0.62}Co_{0.08}Mn_{0.30}(OH)_2$, 平均组分为 $Ni_{0.82}Co_{0.08}Mn_{0.10}(OH)_2$ 。经过 140 h 的共沉淀反应,合成得到了二次球形的前驱体,如图 2(a)所示。烧结后的材料仍为球形,但一次颗粒的形貌相较于前驱体有明显的变化,烧结后一次颗粒形貌由片状转变为短棒状,并紧密排列在二次颗粒表面,如图 2(b)所示。

前驱体的粒度分布呈现正态分布且较为集中, D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别为 8.7、10.5 和 14.6 μm , 如图 3 所示,得到的前驱体的振实密度约为 2.10 g/cm³。

2.2 浓度梯度分析

为研究合成的前驱体和烧结后材料的颗粒内部成分的变化,采用聚焦离子束(FIB)对颗粒进行切割,在截面直径方向进行 EDS 线扫描分析各元素组成。

前驱体和烧结后材料颗粒截面 SEM 照片及径向各元素组成曲线如图 4、图 5 所示。从 EDS 变化曲线可以看出,梯度前驱体径向成分的变化与设计相吻合,呈现多斜率连续梯度,从内到外斜率逐渐增大。

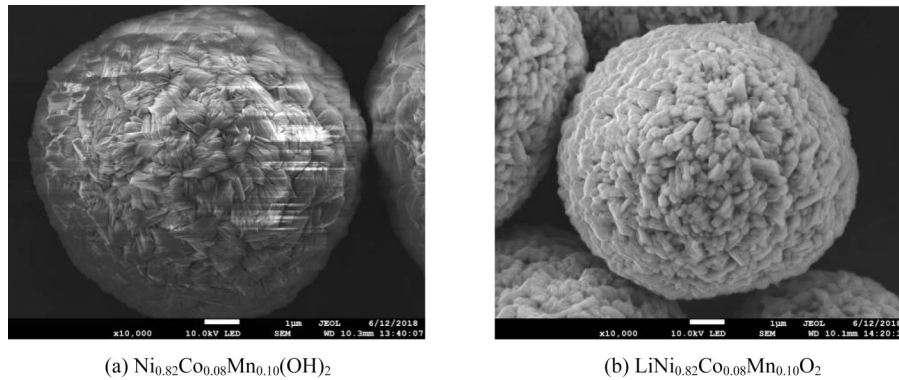


图 2 梯度 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of FCG $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ and $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$

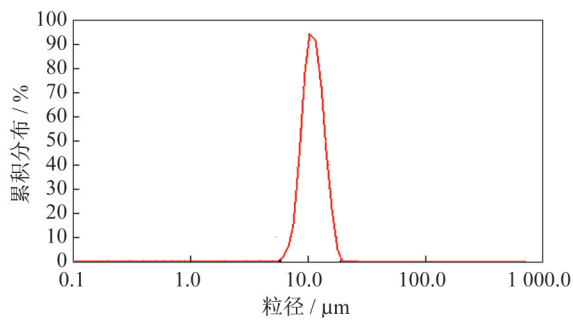
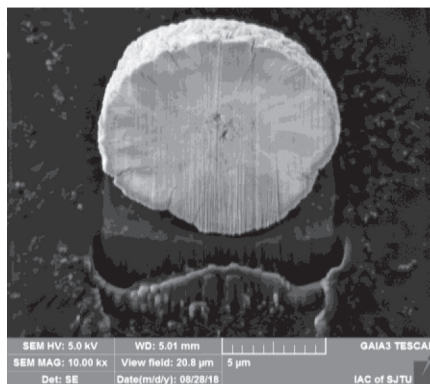


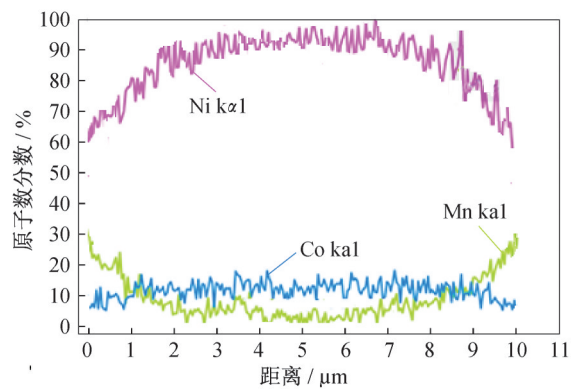
图 3 梯度 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 粒度分布曲线

Fig.3 Particle size distribution curve of FCG $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$

采用梯度降温方式烧结后的材料颗粒内部组成为 $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, 表面成分为 $\text{LiNi}_{0.68}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.24}\text{O}_2$, 相比前驱体, 梯度有一定程度下降。但传统的升到最高温度后保温一定时间后降温的烧结方式相比, 本文的梯度降温烧结方式既可以兼顾材料颗粒径向不同组分的锂化烧结, 形成良好的层状结构, 又可以有效抑制 Ni、Co、Mn 离子的固相扩散, 最大限度地保持前驱体中元素的梯度分布^[13]。



(a) 颗粒截面 SEM 照片



(b) 径向元素 EDS 曲线

图 4 梯度 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 颗粒截面及径向元素组成

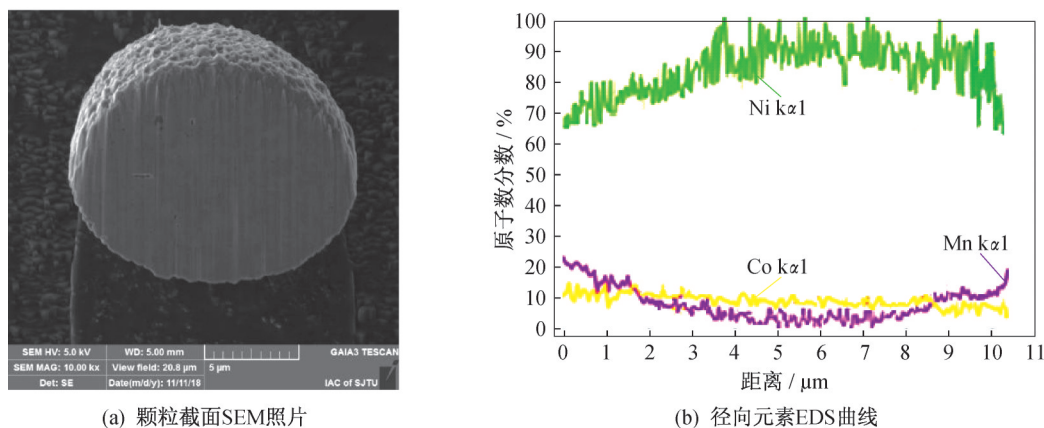
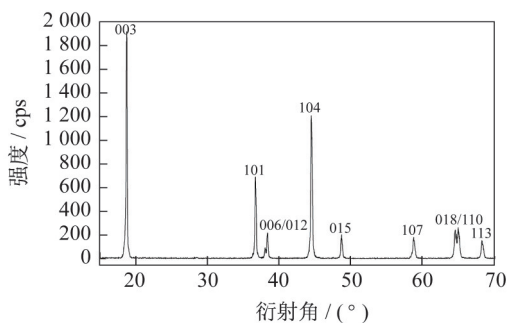
Fig.4 Particle cross section and radial element composition of FCG $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$

2.3 XRD 分析

烧结后的材料为典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 无杂质峰, 如图 6 所示。

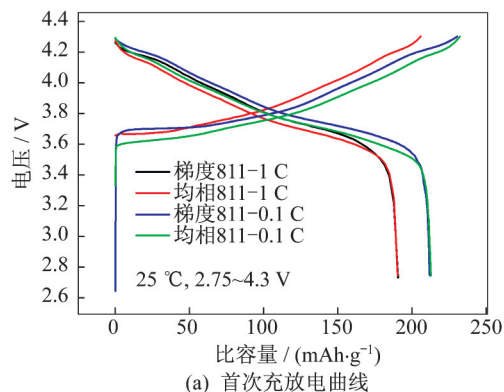
在层状结构中, 常以 (006)/(012) 和 (018)/(110) 峰的分裂情况判断层状结构的完善程度, 分

裂越明显则层状结构越好。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 峰强比值可用于判断阳离子混排情况, 比值越大, 阳离子混排度越低, 通常要求比值大于 1.2。本文烧结样品的 (006)/(012) 和 (018)/(110) 两对衍射峰明显分开, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值为 1.55, 表明合成的材料层状结构发育完善, 阳离子有序度高。

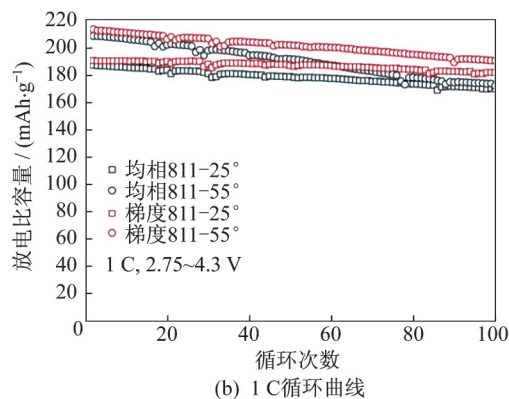
图 5 梯度 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 颗粒截面及径向元素组成Fig.5 Particle cross section and radial element composition of FCG $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 图 6 梯度 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱Fig.6 XRD patterns of FCG $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$

2.4 电化学性能

将合成的梯度 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (标记为梯度 811) 和商品化的均相 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ (标记为均相 811) 按照同样的方法组装成 CR2025 型扣式电池, 进行电化学性能的对比较研究。从图 7 的首次 0.1 C 充放电曲线和不同温度下的 1 C 循环曲线可以看出, 两种材料的放电比容量相当, 但是梯度 811 具有更高的首次库伦效率和更好的循环稳定性, 尤其是在 55 °C 下, 具体对比数据见表 1。



(a) 首次充放电曲线



(b) 1 C 循环曲线

图 7 梯度和均相 811 正极材料首次充放电和 1 C 循环曲线

Fig.7 First charge-discharge curves and 1 C cycle curves of FCG and homogeneous 811 cathode materials

表 1 梯度和均相 811 正极材料的电化学性能

Tab.1 Electrochemical properties of FCG and homogeneous 811 cathode materials

项目	0.1 C 比容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	首次库伦 效率/%	1 C 比容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	100 次循环容量 保持率/%
梯度 811-25 °C	210.9	90.9	191.6	94.8
梯度 811-55 °C	—	—	213.5	89.2
均相 811-25 °C	209.6	89.0	190.8	90.3
均相 811-55 °C	—	—	209.6	82.4

梯度 811 的倍率放电性能也优于均相 811,表现在梯度 811 的 10 C 放电比容量高于 150 mAh/g,而均相 811 的 10 C 放电比容量在 143 mAh/g 左右,如图 8 所示。可见,倍率性能的提高与梯度材料中具有更高的 Li^+ 扩散系数有关^[11]。

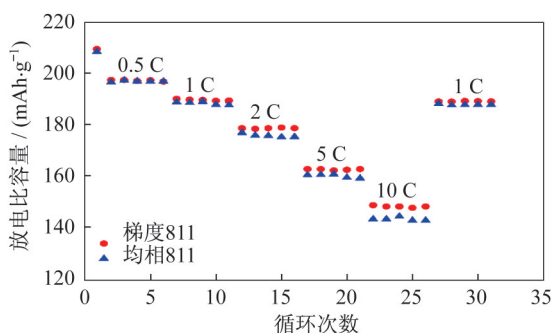
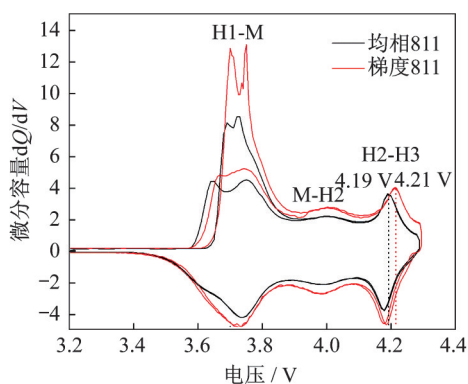


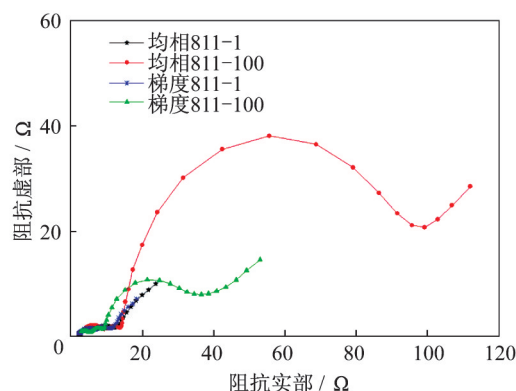
图 8 不同倍率时梯度和均相 811 正极材料的放电性能

Fig.8 Discharge capacities of FCG and homogeneous 811 cathodes at various rates



(a) 前两次循环的 dQ/dV 曲线

高镍正极材料在电化学反应过程中,材料内部发生三个相变,先由原来的六方相(H1)转变为单相(M),再转变为第二个六方相(H2),最后变成第三个六方相(H3),其中 H2 到 H3 的相变会引起 c 轴急剧收缩,导致结构不稳定和微裂纹的产生,该相变与循环稳定性密切相关^[2]。从图 9(a)的微分电容曲线(dQ/dV)可以看出,梯度 811 的 H2-H3 相变电位相比均相 811 从 4.19 V 提高到 4.21 V,延迟了相变的发生,有利于提高材料的结构稳定性。为进一步研究梯度 811 与均相 811 循环稳定性的差异,分别对活化后和 100 次循环后充电态电池的电化学阻抗谱进行测试,如图 9(b)所示。电化学阻抗谱图经等效电路拟合,结果表明,活化后梯度和均相 811 的电荷转移阻抗(R_{ct})比较接近,分别为 5.4 Ω 和 5.8 Ω ,100 次循环后两种材料的 R_{ct} 分别为 25.3 Ω 和 85.6 Ω ,梯度 811 循环过程中 R_{ct} 的增长得到了明显的抑制。



(b) 100 次循环前后的阻抗谱

图 9 梯度和均相 811 正极材料前两次循环的 dQ/dV 曲线和 100 次循环前后的阻抗谱

Fig.9 dQ/dV curves of the first two cycles of FCG and homogeneous 811 cathode materials and the impedance spectra before and after 100 cycles

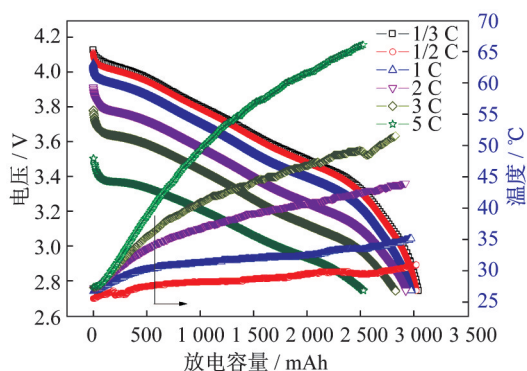
2.5 全电池性能

为了考核材料在实际应用中的性能,将制备的梯度 811 材料制作成 18650 电池。电池在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、1/3 C 电流的放电容量为 3 036 mAh,中值电压为 3.646 V,按此计算,电池的质量与体积比能量分别为 240 Wh/kg 和 669 Wh/L。

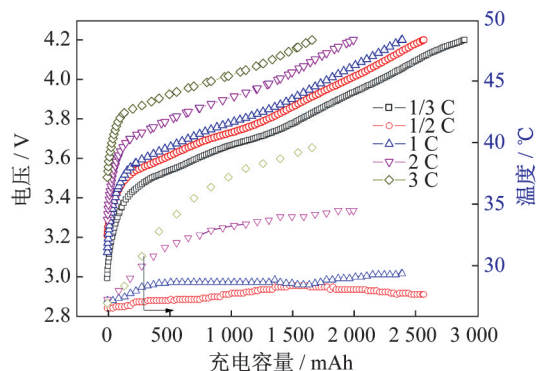
18650 电池在 25 $^{\circ}\text{C}$ 不同倍率下的放电性能如图 10(a) 所示,具体数据见表 2。从测试结果可知,电池具有较好的倍率放电能力,3 C 和 5 C 放电容量分别达到 1/3 C 的 92.9% 和 83.1%。放电倍率越大,

电池表面温升增长率也越快,且表面最高温升值也越高。主要原因是放电过程中,电池内部的生热量主要是由其内部的焦耳热产生的,随着放电倍率的增大,电池内部的生热量增加,导致电池表面温升加剧。

18650 电池在 25 $^{\circ}\text{C}$ 不同倍率下恒流充电性能如图 10(b) 所示,具体数据见表 3。从测试结果可知,电池具有良好的大电流充电能力,2 C 和 3 C 恒流充电容量分别达到 1/3 C 的 68.8% 和 57.3%,同样倍率下充电的温升要明显低于放电。



(a) 不同倍率放电和温升曲线



(b) 不同倍率充电和温升曲线

图 10 不同倍率时 18650 电池的放电和充电性能

Fig.10 Discharge and charge properties of 18650-type battery at various rates

表 2 25 °C 下不同倍率时 18650 电池的放电数据

Tab.2 Discharge data of 18650-type battery at 25 °C and various rates

放电倍率	1/3 C	1/2 C	1 C	2 C	3 C	5 C
放电容量/mAh	3 036	3 014	2 968	2 916	2 821	2 523
容量百分数/%	100	99.3	97.8	96.0	92.9	83.1
中值电压/V	3.646	3.625	3.543	3.412	3.303	3.141
平台保持率/%	100	99.4	97.2	93.6	90.6	86.1
温升/°C	—	5.4	8.4	16.8	24.3	38.8

表 3 25 °C 下不同倍率时 18650 电池的恒流充电数据

Tab.3 Constant current charge data of 18650-type battery at 25 °C and different rates

充电倍率	1/3 C	1/2 C	1 C	2 C	3 C
充电容量/mAh	2 889	2 561	2 384	1 989	1 656
容量百分数/%	100	88.6	82.5	68.8	57.3
中值电压/V	3.763	3.796	3.826	3.915	3.992
温升/°C	—	1.1	2.2	7.2	12.6

18650 电池以 1/3 C 在不同温度下的放电性能具体数据见表 4, 其放电曲线如图 11 所示。电池在 55 °C 下极化降低, 放电容量和中值电压均略有提高。在 -20 °C 下电池极化增大, 放电容量和中值电压均降低。结果表明, 电池可以在 -20~55 °C 温度内使用。

表 4 18650 电池不同温度下放电数据

Tab.4 Discharge data of 18650-type battery at different temperatures

放电温度	25 °C	55 °C	-20 °C
放电容量/mAh	3 036	3 099	2 587
容量百分数/%	100	102.1	85.2
中值电压/V	3.646	3.655	3.409
平台保持率/%	100	100.2	93.5

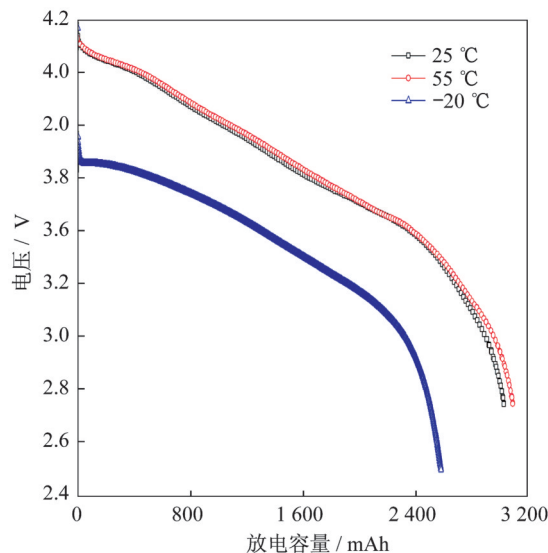


图 11 18650 电池不同温度下的放电曲线

Fig.11 Discharge curves of 18650-type battery at different temperatures

为了考核电池的长期循环稳定性, 将电池在 25 °C、3.0~4.2 V、1/3 C 下进行充放电循环。从图 12 的循环曲线可以看出, 电池循环 1 000 次后容量保持率为 85.2%, 表现出优良的循环性能。

2.6 热稳定性分析

高镍正极材料的安全性是其实际应用中最大的瓶颈问题。为了考核梯度化设计对 811 正极材料安全性的影响, 对比测试了充电态的梯度和均相 811 正极材料在电解液中的 DSC 曲线, 如图 13 所示。从图 13 中可以看出, 梯度 811 正极材料的放热峰为 256.8 °C, 放热量为 773 J/g, 相比均相 811 正极材料, 热稳定性明显提升。

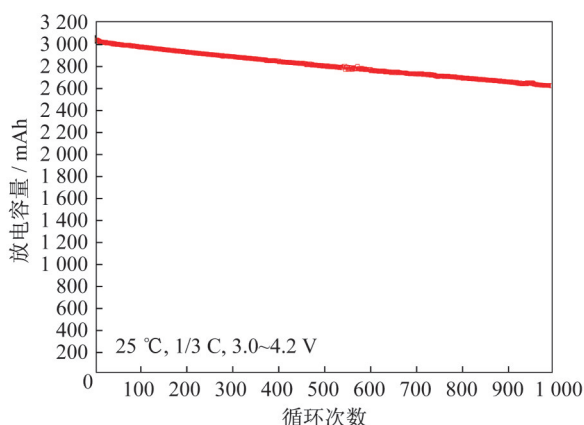


图 12 18650 电池循环曲线

Fig.12 Cycle curves of 18650-type battery

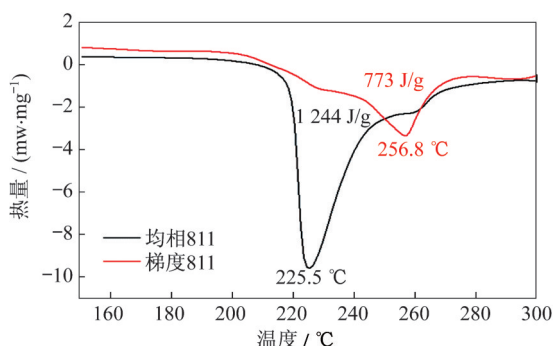


图 13 梯度和均相 811 正极材料的 DSC 曲线

Fig.13 DSC curves of FCG and homogeneous 811 cathode materials

2.7 过渡金属溶出分析

过渡金属在电解液中的溶出也是高镍正极材料容量衰减的重要原因之一,一方面会减少正极活性物质的含量,另一方面过渡金属在负极析出会破坏负极表面的固体电解质(SEI)膜。为了测试材料与电解液的相容性,将材料浸泡于电解液中,在 60 °C 下搁置 7 d 后,检测电解液中的过渡金属元素含量,结果见表 5。从对比数据可以看出,梯度 811 正极材料中过渡金属在电解液中的溶解量明显低于均相 811 正极材料。

表 5 梯度和均相 811 正极材料电解液浸泡实验数据

Tab.5 Electrolyte soaking experimental data of FCG and homogeneous 811 cathode materials

元素	Ni	Co	Mn	合计
均相 811	14.60	2.97	0.42	17.99
梯度 811	6.41	1.12	1.06	8.59

3 结束语

本文开发了全浓度梯度高镍正极材料的可控和工程化的制备方法。合成的全浓度梯度 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 为二次球形、粒度分布集中、层状结构完善且阳离子有序度高。该材料 0.1 C 放电容量为 210.9 mAh/g,首次库伦效率为 90.9%,1 C 放电容量为 191.6 mAh/g,25 °C 和 55 °C 下 1 C 循环 100 次后容量保持率分别为 94.8% 和 89.2%。该材料的循环稳定性、倍率性能、热稳定性和过渡金属在电解液中的溶解等性能,都明显优于商业化的均相 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 材料。将合成的材料制作成 18650 电池,比能量为 240 Wh/kg 和 669 Wh/L,电池具有较好的大电流充放电能力,适应 3 C 充电和 5 C 放电,可以在 -20~55 °C 温度范围使用,电池循环 1 000 次后容量保持率为 85.2%。通过梯度结构设计,可以有效抑制高镍正极材料充放电过程中的不可逆相变,提高其与电解液的相容性,抑制了循环过程中电荷转移阻抗的增加,从而在保持高容量的基础上,带来循环性能、倍率和安全性能的显著提升。

参考文献

- [1] HOU P, ZHANG H Z, ZI Z Y, et al. Core-shell and concentration-gradient cathodes prepared via co-precipitation reaction for advanced lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5 (9): 4254-4279.
- [2] HOON H R, KANG J P, CHONG S Y, et al. Capacity fading of Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.95$) cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: bulk or surface degradation? [J]. Chemistry of Materials, 2018, 30: 1155-1163.
- [3] NOH J, YOUN S, YOON 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: 121-130.
- [4] YUAN S, LIU L, TANG B, et al. Synthesis and electrochemical properties of cathode material $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ via Li, Mg, Al doping [J]. Advanced Materials Research, 2014, 1058: 302-306.
- [5] YANG J, HOU M Y, HALLER S, et al. Improving the cycling performance of the layered Ni-rich oxide cathode by introducing low-content Li_2MnO_3 [J]. Electrochimica Acta, 2016, 189: 101-110.

(下转第 68 页)