

铌复合钇共掺杂改善高镍单晶三元正极材料的高温电化学性能研究^①

李 崇, 马娜妮, 王子钰, 张彩虹, 王慧萍

(陕西彩虹新材料有限公司, 陕西 咸阳 712021)

摘要: 为解决高镍单晶三元正极材料表面残碱高、高温循环性能差等问题, 利用铌与钇等元素共同掺杂对正极材料进行改性, 提高其电化学性能。以高镍单晶三元前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 为原料, 采用高温固相反应合成不同双元素掺杂系列正极材料。结果表明, Nb 与 Y 双掺杂样品具有优异的高温循环稳定性和倍率性能, 45 °C 下循环 50 圈后, 铌与钇双掺杂样品的容量保持率较单掺铌样品高 2.58 个百分点; 2C 倍率充放电条件下, 铌与钇双掺杂样品放电容量比单掺铌的样品高 6.2 mAh/g。

关键词: 高镍; 单晶三元正极材料; 正极材料; 铌掺杂; 钇掺杂; 共掺杂; 高温电化学性能; 高温固相反应

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.03.034

文章编号: 0253-6099(2024)03-0161-05

High Temperature Electrochemical Performance of Monocrystalline High-Nickel Ternary Cathode Material Improved by Co-Doping of Yttrium and Niobium Elements

LI Chong, MA Nani, WANG Ziyu, ZHANG Caihong, WANG Huiping

(Shaanxi Caihong New Material Co Ltd, Xianyang 712021, Shaanxi, China)

Abstract: Aiming at the shortcomings of single crystalline high-nickel ternary cathode material, including high residual alkali on the surface, poor cycle performance at high temperature, co-doping with niobium and yttrium was proposed to modify the cathode material for improving its electrochemical performance. With monocrystalline high-nickel ternary precursor ($\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$) as raw material, a series of cathode materials co-doped with two different elements were synthesized by high-temperature solid-state reaction. The results show that the niobium and yttrium co-doped sample presents excellent cycling stability and rate capability at high temperature. Compared to niobium-doped sample, it can have capacity retention rate higher by 2.58 percentage points after 50 cycles at 45 °C, and discharge capacity higher by 6.2 mAh/g at 2C charge-discharge rate.

Key words: high nickel; monocrystalline ternary cathode materials; cathode material; niobium-doped; yttrium-doped; co-doping; high-temperature electrochemical performance; high-temperature solid-state reaction

锂离子电池因高能量密度、长循环性能和无记忆效应等优点受到广泛关注和应用, 其中锂离子电池正极材料的正确选用是提高锂离子电池性能不可或缺的一部分^[1-2]。随着三元正极材料中镍含量的提高, 材料容量明显提高, 但容量提升的同时, 材料表面对空气的敏感性更强, 会与空气中的水和二氧化碳发生反应产生大量残留锂化合物, 从而影响材料性能^[3]。此外, 循环过程中 Ni^{2+} 容易转变为 Ni^{3+} 和 Ni^{4+} , 易与 Li^+ 发生

混排, 使得材料表面结构发生转变, 影响材料循环稳定性和倍率性能^[4]。因此, 提升正极材料循环稳定性和倍率性能已成为近年来研究热点。

高镍单晶正极材料由一次颗粒长大, 其均一性好, 结构完整, 在锂离子电池充放电过程中能够提供通畅的锂离子扩散迁移通道, 同时可减少正极材料和电解液之间的副反应, 有利于提高电化学性能^[5], 但其高比表面积使电极/电解质界面处存在严重副反应, 导致

① 收稿日期: 2023-12-29

作者简介: 李 崇 (1977—), 男, 陕西渭南人, 硕士, 高级工程师, 主要从事锂离子电池正极材料的研究与开发工作。E-mail: ygf_lichong@163.com

库仑效率降低^[6]。此外,由于Li⁺和Ni²⁺具有相似的离子半径,充放电过程中会发生阳离子混排现象,导致结构相变和不可逆惰性相形成。掺杂是提高电池电化学性能的有效手段之一,微量元素的掺入可以稳定高镍三元正极材料(NCM)的结构,抑制Li/Ni混排、岩盐相形成与氧损失,改善电极反应的可逆性^[7],但也存在一些缺点,如引入杂质相、降低容量等,因而合理选择掺杂元素及掺杂量尤为重要^[8-9]。目前,已有研究表明,Nb⁵⁺的掺杂可增加镍基正极材料的结构稳定性并提高材料的电导率,如文献[10]对LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂进行了铌掺杂改性研究,结果表明铌掺杂及Li₃NbO₄表面改性的协同作用有效提高了正极材料的倍率性能,但铌掺杂后正极材料的高温电化学性能较低。在保证正极材料常温电化学性能的前提下,为提高正极材料的高温电化学性能,本文采用高温固相法对高镍单晶材料LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂进行双金属掺杂改性,对比研究了Nb、Nb/Sr、Nb/Y、Nb/W、Nb/Zr几种掺杂体系的改性效果,结果表明铌与钇共掺杂(Nb@Y-NCM)可有效提高正极材料的循环稳定性和高温性能。

1 实 验

1.1 实验原料与设备

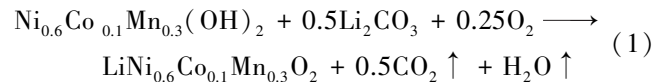
实验原料包括高镍单晶三元前驱体Ni_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}(OH)₂、纳米Nb₂O₅、SrO₂、Y₂O₃、WO₃、ZrO₂、导电炭黑、聚偏二氟乙烯、甲基吡咯烷酮等。

实验设备包括马弗炉、滚筒机、粉碎机、百特激光粒度分析仪、新威电池测试仪等。

1.2 实验原理与方法

室温下,将第一掺杂剂纳米Nb₂O₅和第二掺杂剂SrO、Y₂O₃、WO₃、ZrO₂两两混合后,与Ni_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}(OH)₂前驱体、锂盐以一定配比在滚筒机上混料3 h以获均匀的混合材料,置于马弗炉中进行烧结,烧结温度控制在900~960℃,保温时间12 h,烧结样品经400目(0.037 mm)筛后获得正极三元材料,依次命名为Nb-NCM、Nb@Sr-NCM、Nb@Y-NCM、Nb@W-NCM、Nb@Zr-NCM。将上述所得三元正极材料、导电炭黑、黏结剂(聚偏二氟乙烯PVDF)按质量比95:2:3放入配浆罐中,逐滴滴入甲基吡咯烷酮(NMP)试剂,将配浆罐固定在搅拌机上搅拌2 h后,将制得浆料用涂布机在铝箔上涂层,其中涂层厚度为120 μm,于130℃干燥2 h制得极片,经对辊裁片与隔膜、锂片组装成扣式电池进行充放电测试。

单晶前驱体Ni_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}(OH)₂与锂盐Li₂CO₃在高温下生成镍钴锰酸锂、二氧化碳气体和水蒸气,其反应方程式如下:



1.3 分析方法

采用场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌;采用粒度分析仪测试样品粒度;以滴定法测试材料的残碱含量。在CHI660电化学工作站上进行循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试,CV测试的扫描速度为0.1 mV/s,电位为2.7~4.5 V,EIS测试的频率为1~10⁶ Hz,交流振幅为5 mV。利用NECZSTH STA 449 F3进行差示扫描量热法(DSC)测试,测试温度为35~550℃,升温速度为10℃/min。

2 实验结果与讨论

2.1 不同掺杂样品的理化性能

表1为不同掺杂元素样品的理化性能。与Nb-NCM相比,Nb@Sr-NCM、Nb@Y-NCM的D₅₀粒度下降,而Nb@W-NCM、Nb@Zr-NCM的D₅₀粒度提高,其中W对样品的粒度影响最高。残碱水平方面,Nb@Y-NCM的CO₃²⁻、OH⁻和总碱量均较Nb-NCM降低,表明材料表面的碳酸锂或氢氧化锂等残余碱较少,在高温下与电池集流体铝箔反应后放出的氢气少,能够减缓软包电池产气膨胀,延缓电池集流体的损坏,提高镍钴锰酸锂正极材料的应用^[3]。

表1 不同掺杂元素样品的理化性能

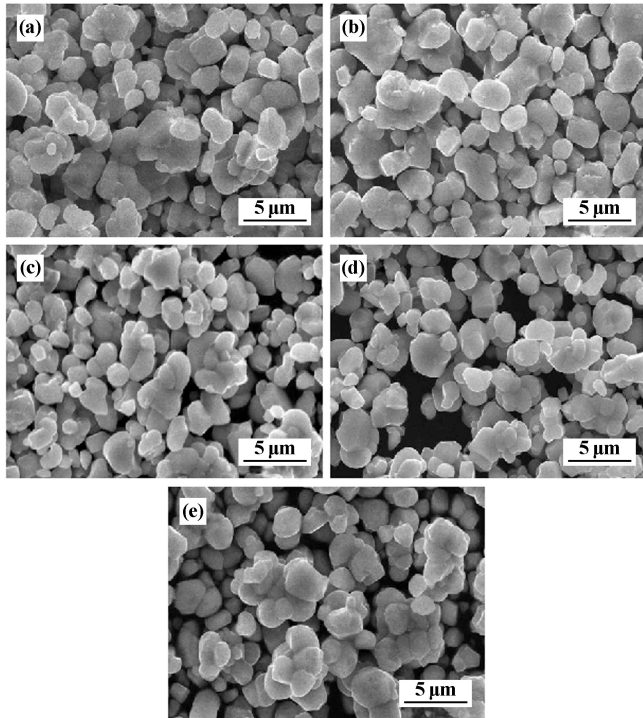
样品名称	D ₅₀ /μm	残碱含量(质量分数)/%		
		CO ₃ ²⁻	OH ⁻	总碱量
Nb-NCM	3.29	0.113 6	0.044 3	0.236 1
Nb@Sr-NCM	2.84	0.116 4	0.047 5	0.246 5
Nb@Y-NCM	2.86	0.097 2	0.038 0	0.202 3
Nb@W-NCM	3.78	0.159 0	0.049 1	0.302 5
Nb@Zr-NCM	3.46	0.120 7	0.039 7	0.234 9

2.2 不同掺杂样品的SEM形貌和XRD图

图1为不同掺杂样品的SEM形貌。各样品的一次颗粒尺寸均值均保持在1.5 μm左右,与Nb-NCM样品相比,Nb@Sr-NCM、Nb@Y-NCM、Nb@W-NCM的团聚减小;Nb@Y-NCM的一次颗粒尺寸降低,可以缩短锂离子的扩散路径,利于电化学性能的提升。

图2为不同掺杂样品的XRD图。各掺杂样品的峰型尖锐清晰,没有峰的偏移和杂质峰的出现,表明单晶材料中不存在杂相,晶型结构较好。其中各掺杂样品(003)、(101)和(104)晶面发育良好,(006)/(012)和(108)/(110)的峰分裂明显,说明样品都具有典型的层状结构^[11]。表2为各掺杂样品(003)和(104)晶

面的衍射峰强度比值(I_{003}/I_{104}), 可用来判断阳离子的混排程度, 衍射峰强度比值大于 1.2 且比值越高, 代表阳离子的混排程度越低^[12]。Nb@Y-NCM 的 I_{003}/I_{104} 值最大, 即阳离子的混排程度最低, 可以判断铌与钇共掺杂具有更好的层状结构, 晶面间距大, 有利于锂离子在层间的脱嵌, 有利于电化学性能的提升。



(a) Nb-NCM; (b) Nb@Sr-NCM; (c) Nb@Y-NCM;
(d) Nb@W-NCM; (e) Nb@Zr-NCM

图1 不同掺杂样品的 SEM 图

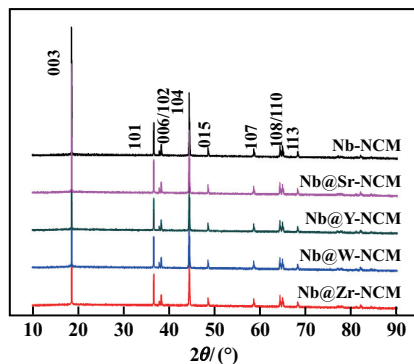


图2 不同掺杂样品的 XRD 图

表2 不同掺杂样品的 I_{003}/I_{104} 值

Nb-NCM	Nb@Sr-NCM	Nb@Y-NCM	Nb@W-NCM	Nb@Zr-NCM
2.07	2.11	2.17	1.92	2.09

2.3 不同掺杂样品的电化学性能

图 3(a) 为 45 °C 下不同掺杂样品依次在 0.1C、

0.2C、0.5C、1C、2C 循环 1 圈后充放电的倍率性能测试曲线。样品在锂离子嵌入-脱嵌反应中, 电流增大导致极化, 样品放电容量下降^[13]。随着充放电倍率增加, Nb-NCM 容量下降快, 在 2C 的大倍率放电下容量为 159.2 mAh/g, 而双掺样品的倍率性能均高于 Nb-NCM 样品, 其中 Nb@Y-NCM 在 2C 下的放电比容量可达 165.4 mAh/g, 表明铌与钇双掺杂后可提高样品高温下的倍率性能和容量。

图 3(b) 为 45 °C 下不同掺杂样品在 2.7~4.5 V、1C 倍率下循环 50 圈的放电曲线。Nb-NCM、Nb@Sr-NCM、Nb@Y-NCM、Nb@W-NCM、Nb@Zr-NCM 循环 50 圈后放电容量分别为 103.8、93.9、106.1、83.0、92.8 mAh/g, 相应的容量保持率分别为 56.76%、51.14%、59.34%、44.69%、50.16%。结果表明, Nb@Y-NCM 的循环性能最好, 50 次循环后放电比容量较 Nb-NCM 高 2.3 mAh/g, 循环保持率高 2.58 个百分点, 表明铌与钇双掺杂后可提高样品高温下的循环性能。

图 3(c) 为 25 °C 下不同样品依次在 4.35 V、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C 循环 1 圈后充放电的倍率性能测试曲线。Nb-NCM 在 2C 的容量为 160.4 mAh/g, 而 Nb@Y-NCM 在 2C 下的放电比容量可达 164.7 mAh/g。除 Nb@Sr-NCM 略低于 Nb-NCM 外, 其他双掺杂样品 2C 下放电比容量均略优于 Nb-NCM, 说明两种元素掺杂后可提高样品室温倍率性能和容量。

图 3(d) 为 25 °C 下不同掺杂样品在 2.7~4.5 V、1C 倍率下循环 50 圈的放电曲线。Nb-NCM 在 50 圈循环后放电比容量为 116.2 mAh/g, 容量保持率为 72.09%, Nb@Y-NCM 在 50 圈循环后的放电比容量最高, 达到 126.9 mAh/g, 容量保持率为 74.15%, 较 Nb-NCM 容量保持率提高 2.06 个百分点, 表明同时掺杂钇、铌两种元素后可提高样品室温循环性能。

2.4 不同掺杂样品的循环伏安测试

不同样品循环伏安测试结果如图 4(a) 所示。随着 Li^+ 从正极材料中脱出, 镍离子和钴离子也随之发生氧化, 镍元素从 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 被氧化为 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$, 钴元素从 Co^{3+} 氧化为 Co^{4+} ^[14-15]。各样品在 3.6~4.0 V 间均有一对明显的氧化还原反应峰, Nb-NCM、Nb@Sr-NCM、Nb@Y-NCM、Nb@W-NCM、Nb@Zr-NCM 的氧化还原峰分别为 3.677 V/3.899 V、3.679 V/3.896 V、3.680 V/3.883 V、3.677 V/3.901 V、3.679 V/3.894 V, 氧化还原峰电位差 (ΔU) 分别为 0.222 V、0.217 V、0.203 V、0.224 V、0.215 V。其中 Nb@Y-NCM 的 ΔU 最小, 表明其在循环过程中具有高度可逆性, 极化小, 证实了铌和钇双掺杂具有电化学稳定性的正效应^[16]。

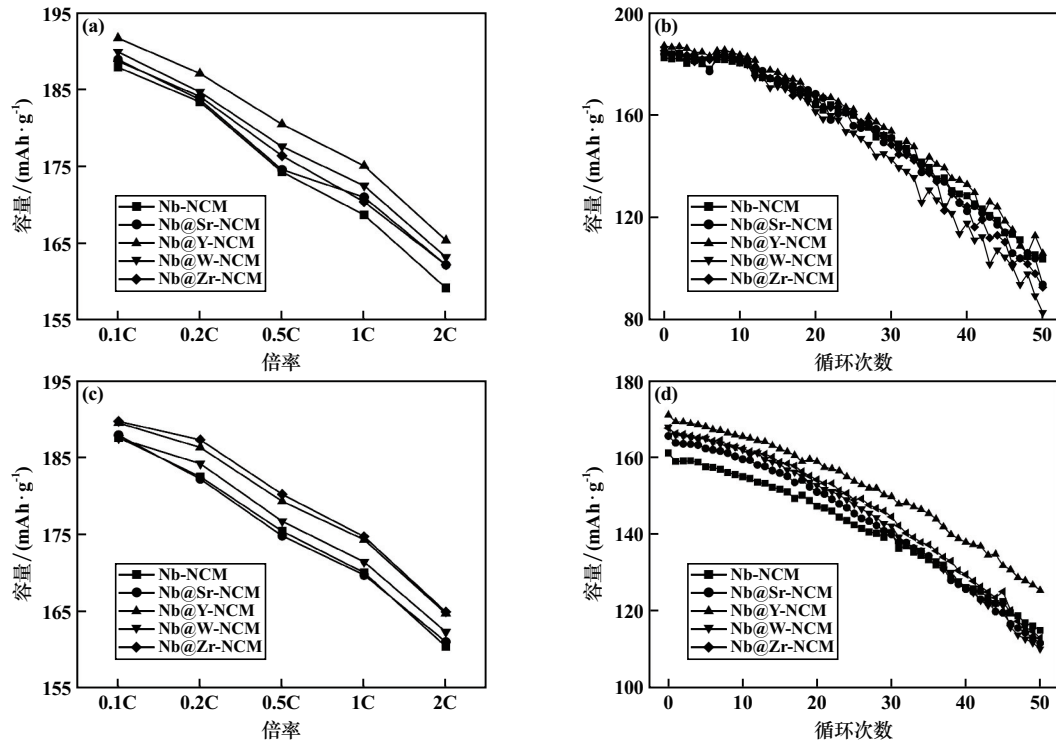


图3 不同温度下不同掺杂样品的倍率性能与循环性能

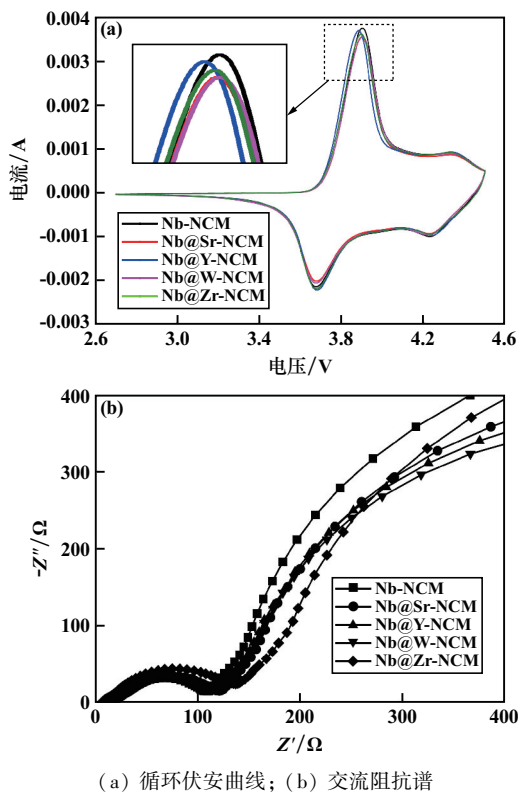


图4 不同掺杂样品的循环伏安曲线和交流阻抗谱

图4(b)为放电状态下不同掺杂样品的交流阻抗的测试结果。Nb@Sr-NCM、Nb@Y-NCM、Nb@Zr-NCM的阻抗与Nb-NCM相近;Nb@W-NCM阻抗较大,可达

135 Ω ;Nb@Y-NCM 阻抗较小,约为 110 Ω , 归因于 Y 掺杂后可提高电子和离子电导率,表现出较好的电化学稳定性。

2.5 不同掺杂样品的热稳定性测试

为检测每种样品的热稳定性及安全性,对所有样品进行差示扫描量热法测试,结果如图5所示。每种掺杂样品的起始放热峰均不相同,与Nb-NCM的起始放热峰252 $^{\circ}\text{C}$ 相比,Nb@Y-NCM的起始放热峰在272.5 $^{\circ}\text{C}$ 左右,由此说明Y添加后,其放热峰位置后移,样品热稳定性增强;与之相反,Nb@W-NCM的起始放热峰在250.2 $^{\circ}\text{C}$ 左右,放热峰位置前移,样品热稳定性减弱^[17-18]。综合而言,与Nb-NCM样品相比,Nb@Sr-NCM、Nb@Y-NCM、Nb@Zr-NCM各样品的起始放热峰位置均靠后移动,说明其热稳定性有一定提高。

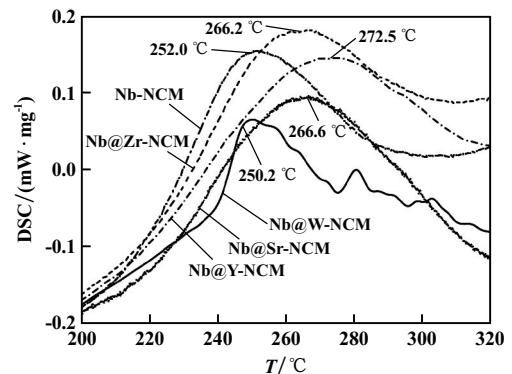


图5 不同掺杂样品的DSC曲线

3 结 论

1) 通过高温固相法制备了 Nb-NCM、Nb@ Sr-NCM、Nb@ Y-NCM、Nb@ W-NCM、Nb@ Zr-NCM 样品, 相比 Nb-NCM、Nb@ Y-NCM 不仅可以降低产品表面残锂量, 同时减少一次颗粒尺寸, 缩短锂离子的扩散路径。

2) 铌与钇双掺杂可以使阳离子混排程度降低, 晶面间距增大, 有利于锂离子在层间的脱嵌, 从而提高电化学性能。

3) 45 °C 下循环 50 圈后, 铌与钇双掺杂样品的容量保持率较单掺铌样品高 2.58 个百分点; 2C 倍率充放电条件下, 其放电容量比单掺铌样品高 6.2 mAh/g, 该材料具有优异的高温循环稳定性和倍率性能, 这与 Nb-Y 协同作用减小极化及可逆性有关。

4) 与 Nb-NCM 的起始放热峰 252 °C 相比, 样品 Nb@ Y-NCM 的起始放热峰在 272.5 °C 左右, 说明铌与钇双掺杂后样品热稳定性明显增强, 对样品高温性能具有一定的贡献。

参考文献:

- [1] 张建茹, 蓝兹炜, 席儒恒, 等. 锂离子电池高镍三元材料不足与改性研究综述[J]. 稀有金属, 2022, 46(3): 367-376.
- [2] 魏媛, 李世友, 李春雷, 等. 高能量密度型锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 改性的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(9): 1861-1867.
- [3] 牛晟, 孙旭, 李海强, 等. 基于二次烧结及水洗工艺的高镍正极材料改性研究[J]. 铜业工程, 2022(2): 8-12.
- [4] 郭方亚. 层状高镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料改性及电化学性能研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2021.
- [5] 何晶晶, 李勇, 段建国, 等. 单晶高镍三元正极材料研究进展[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 124-131.

- [6] 张建茹, 蓝兹炜, 席儒恒, 等. 锂离子电池高镍三元材料不足与改性研究综述[J]. 稀有金属, 2022, 46(3): 367-376.
- [7] 魏诗诗, 侯顺丽, 周庚, 等. 高镍三元材料的掺杂改性研究及展望[J]. 化工新型材料, 2023, 51(3): 58-62.
- [8] 方苏捷, 陈安勇, 高洪涛, 等. Al、Mn 共掺杂高镍正极材料电化学性能研究[J]. 电源技术, 2022, 46(1): 11-14.
- [9] 王楚, 李灵均, 曾爱香, 等. 铝掺杂对高镍无钴 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料结构与性能的影响[J]. 矿冶工程, 2022, 42(4): 150-154.
- [10] Kaneda H. Improving the cycling performance and thermal stability of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials by Nb-doping and surface modification[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12(6): 4640-4653.
- [11] 吕卓贻, 向伟. 钛铝共掺杂改性高镍正极晶格及电化学性能研究[J]. 广东化工, 2022, 49(13): 62-65.
- [12] 邵奕嘉, 黄斌, 刘全兵, 等. 三元镍钴锰正极材料的制备及改性[J]. 化学进展, 2018, 30(4): 410-419.
- [13] 饶先发, 李宝宝, 楼铁韬, 等. 单晶型 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的制备及性能对比[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(4): 42-50.
- [14] 王泽晶, 吴建栋, 沙思淼, 等. 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 的制备及电化学性能研究[J]. 电源技术, 2022, 46(8): 854-858.
- [15] 侯敏, 胡亦杨, 聂荣荣, 等. 锆硼共改性提高 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料循环性能研究[J]. 电源技术, 2022, 46(7): 723-728.
- [16] 褚曼曼, 于建, 张兴旺. 氟化铝/硼酸复合包覆 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备及性能[J]. 电池, 2022, 52(3): 258-262.
- [17] 陈浩舟, 邹大中, 李勋, 等. 锂离子电池正极材料热稳定性研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021, 49(5): 47-52.
- [18] 孙桂岩. 锂离子电池三元正极材料的热稳定性研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.

引用本文: 李崇, 马娜妮, 王子钰, 等. 铌复合钇共掺杂改善高镍单晶三元正极材料的高温电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(3): 161-165.

(上接第 160 页)

- [20] ZUO L J, YE B, FENG J, et al. Microstructure, tensile properties and creep behavior of Al-12Si-3.5Cu-2Ni-0.8Mg alloy produced by different casting technologies[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2018, 34: 1222-1228.
- [21] PAN S, CHEN X, ZHOU X. Micro-alloying effect of Er and Zr on microstructural evolution and yield strength of Al-3Cu (wt%) binary alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 790: 139391.
- [22] CAO Y, CHEN X, WANG Z. Effect of Cd micro-addition on microstructure and mechanical properties in ternary Al-Si-Cu alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 851: 156739.
- [23] KANG J, SU R, WU D Y. Synergistic effects of Ce and Mg on the microstructure and tensile properties of Al-7Si-0.3Mg-0.2Fe alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 796: 267-278.
- [24] Vončina M. Precipitation microstructure in Al-Si-Mg-Mn alloy with Zr additions[J]. Materials Characterization, 2019, 155: 109820.
- [25] LI L, LI D, MAO F. Effect of cooling rate on eutectic Si in Al-7.0Si-0.3Mg alloys modified by La additions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 826: 154206.
- [26] ZHENG Q, ZHANG L, JIANG H, et al. Effect mechanisms of micro-alloying element La on microstructure and mechanical properties of hypoeutectic Al-Si alloys[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 47: 142-151.

引用本文: 陈安柱, 周鹏飞. Zr 对 Al-Si-Mg-Mn 合金凝固过程、时效组织和性能的影响[J]. 矿冶工程, 2024, 44(3): 156-160.