

长寿命高镍无钴锂离子正极材料的制备

班丽卿^{1,2} 柏祥涛^{1,2} 庄卫东^{*,1,2} 李文进^{1,2} 黄巍^{1,2} 卢世刚^{1,2}

(¹ 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(² 国联汽车动力电池研究院有限责任公司, 北京 101400)

摘要: 通过调整不同配锂量、不同焙烧温度以及包覆改性对高镍无钴二元材料性能的影响因素进行了研究。对不同原样和其改性后的材料进行了 X 射线粉末衍射(XRD)分析和首次充放电性能和倍率性能、循环性能等电化学性能测试。其中过锂量(质量分数)为 5%, 焙烧温度为 820 °C 的材料性能优异, 其首次放电比容量为 171.6 mAh·g⁻¹, 1C 和 3C 的放电比容量分别为 147.8、129.8 mAh·g⁻¹。对材料进行锰化合物(质量分数 1.0%)包覆处理后, 材料的残碱量下降明显, 加工性能优异, 倍率性能得到明显改善, 1C 和 3C 的放电比容量分别提升为 156.5、141.8 mAh·g⁻¹。2Ah 软包电池常温循环 830 周容量保持率为 80%, 高温循环 345 周容量保持率为 80%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 高镍无钴; 改性; 循环性能

中图分类号: O646.21; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)01-0079-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.011

Preparation of Long-Life Nickel-Rich and Cobalt-Free Layered LiNi_{0.75}Mn_{0.25}O₂ Cathode Materials

BAN Li-Qing^{1,2} BAI Xiang-Tao^{1,2} ZHUANG Wei-Dong^{*,1,2}

LI Wen-Jin^{1,2} HUANG Wei^{1,2} LU Shi-Gang^{1,2}

(¹General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(²China Automotive Battery Research Institute Co., Ltd., Beijing 101400, China)

Abstract: The nickel-rich and cobalt-free binary cathode materials were prepared, and the effects of lithium content, calcination temperature and coating modification on the properties of samples were studied. X-ray diffraction (XRD) analyses and electrochemical properties such as first charge-discharge performance, rate performance and cycling performance of different samples and modified materials were investigated. Among them, the material with excess lithium content of 5% (*w/w*) and calcination temperature of 820 °C had excellent performance. Its first discharge specific capacity was 171.6 mAh·g⁻¹, and the discharge specific capacities of 1C and 3C were 147.8 and 129.8 mAh·g⁻¹, respectively. After coating the material with 1.0% (*w/w*) manganese compound, the residual alkali content of the material decreased obviously. The processing performance was excellent, the rate performance was improved obviously, and the discharge specific capacities of 1C and 3C were increased to 156.5, 141.8 mAh·g⁻¹, respectively. The capacity retention rate of 2Ah soft-packed battery was 80% after 830 cycles at room temperature and 80% after 345 cycles at high temperature.

Keywords: lithium-ion batteries; cathode material; Ni-rich and Co-free; modification; cyclability

收稿日期: 2019-06-24。收修改稿日期: 2019-10-12。

国家重点研发计划(No.2016YFB0100400)资助项目。

*通信联系人。E-mail: wdzhuang@126.com

0 引言

随着动力电池由商用车主导的磷酸铁锂电池转向乘用车的三元电池,2018 年开始,动力电池行业已有超过 80%原先以磷酸铁锂电池为主的企业开始向三元电池路线布局。从近几年国内三元材料不同型号市场份额占比情况来看,高镍低钴或无钴材料的市场占比正逐步增加,是最有应用前景的正极材料^[1]。其中镍的作用在于提高增加材料的体积能量密度,但镍含量高(即高镍)的三元材料也会导致锂镍混排,从而造成锂的析出;锰的作用在于降低材料成本、提高材料安全性和结构稳定性,但过高的锰含量会破坏材料的层状结构,使材料的比容量降低;钴的作用在于可以稳定材料的层状结构,虽然钴可以提高材料的循环和倍率性能,但过高的钴含量会导致实际容量降低,再加上当前钴矿稀缺、价格日趋走高的形势,提高镍含量,降低钴含量是高比能量动力电池研发的必然趋势^[2-3]。其中无钴镍基正极材料以其高比容量、低成本、无毒、环境友好著称,是未来锂离子电池备选正极材料之一。但目前无钴镍基正极材料的循环稳定性和安全性能欠佳,制约了其商业化的进程。因此,开展对高容量、安全性能的高镍镍基正极材料的研究意义重大,这个也是成本及容量性能的综合考虑的发展方向^[4]。

1992 年,Ryazhkin 等^[5]首次提出镍锰层状正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0 \leq y \leq 0.5)$ 。Sun 课题组^[6]利用共沉淀法以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 合成了前驱体 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$, 过滤洗涤干燥后与 LiNO_3 ($x=0.1, 0.2$) 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x=0.3, 0.4, 0.5$) 混合, 烧结制得 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 。实验证明高温虽然能提供更好的结晶度,但会带来更大的粒度和低的比表面积。另外高镍前驱体需氧气气氛烧结,防止前驱体中的 Ni^{2+} 氧化不完全。之后, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 层状正极材料被广泛研究^[7-8], 但 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 比容量较低,商业用途不是很大。Cho 等^[9-10]采用共沉淀法合成了无钴层状阴极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 提高了镍含量,同时也相应地提升了容量。而 Chin 等^[11]根据粒度和电化学性能确定了该种材料合成的最佳条件,材料表现出高的可逆容量 $176\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和高的循环性能,在最佳条件下和特定的反应时间下循环 40 次后,容量保持率为 98%,但是该研究较早期,材料的循环性能一般,很难适应现在市场的要求,需要进行样品工艺的调整和后续的改性研究。

二元材料由于没有钴元素的添加,样品的倍率性能较差,而且材料的镍含量较高,材料的表面残碱量较高,而对二元材料进行表面包覆^[12-16]和掺杂^[17-18]可以优化这些性能。包覆可以改善材料的表面形貌与状态,降低材料的残碱量,优化材料加工性能。掺杂可以改善材料结晶性能,改善材料的循环性能。江西理工大学的钟盛文课题组就二元无钴材料做了大量实验与研究报道^[19-26]。具体实验结果如表 1 所示。二元材料由于没有 Co 元素,对材料电性能尤其是倍率性能影响较大,而且材料在制备过程中更容易发生锂镍混排,影响材料的循环性能。综合上述相关文献无钴材料报道,可以得出了以下结论:(1) 在 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 全程 O_2 气氛下焙烧 15 h,材料首周放电比容量可达 $170 \sim 180\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,效率 $80\% \sim 90\%$;(2) 材料的循环性能普遍较差,100 周容量保持率跌破 90%,容量衰减太快;(3) 配锂量太多,造成材料成本增加,材料残碱量显著增加,材料加工性能变差。

另外相较于常规高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2(\text{NCM811})$,高镍无钴二元材料使用了更加便宜且活性相对较小的镍、锰金属元素,使得其在保证比容量的基础上,可以大幅降低材料成本和提高安全性。此外该系列材料可以灵活调整组分,也为 3C 市场或厂商需求提供更多的便利,以生产更符合特定需求的电池。

我们针对目前市场上的需求并结合前期其他研究工作者的研究成果,对高镍无钴二元前驱体 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2$ 进行研发,是对比 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2(\text{NCM523})$ 电性能而开发的一种低成本三元正极材料。本工作主要是对该种材料进行适宜的配锂工艺及工艺进行系统研究,针对适合的样品进行后处理改性研究,显著降低材料残碱量,提高材料加工性能,大幅改善高镍材料的循环性能,为后期的材料产业化提供技术性和可行性支撑。

1 实验部分

1.1 材料的制备

实验从不同配锂量、不同焙烧温度等工艺条件来研究其对材料性能的影响。按照化学计量比称取实验用料,将粉末前驱体 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2$ (中伟新材料股份有限公司)和不同过锂量(过锂 3%、5%、8%)的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (56.7%,电池级,江西赣峰锂业)混料 48 h,低温 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 h,高温分别以 $810, 820, 830\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 15 h。氧气气氛,气流量为 $80 \sim 120\text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。样品

表 1 不同无钴二元材料工艺参数及对应电性能

Table 1 Sintering technology parameters and electrochemical performance of Co-free cathode materials

Matrix material	Lithium content (n/n)	Optimum roasting temperature, time	Charge/discharge regime interval, current	Electrochemical performance	Ref.
Li(Ni _{0.7} Mn _{0.3})O ₂	1.1	820 °C, 15 h	2.75~4.35 V, 0.2C	Original sample, initial discharge capacity: 182.8 mAh·g ⁻¹ (capacity retention after 100 cycles: 66.6%); 15%Co coating sample, initial discharge capacity: 189.8 mAh·g ⁻¹ (capacity retention after 100 cycles: 97.2%)	[20-21]
Li(Ni _{0.8} Mn _{0.2})O ₂	1.05	800 °C, 12 h	2.75~4.3 V, 0.2C	Original sample, capacity retention after 100 cycles: 89.6%; 0.5% Al ₂ O ₃ coating sample, capacity retention after 100 cycles: 94.1%; 1% ZrO ₂ coating sample, capacity retention after 100 cycles: 94.8%; 15%Co doping sample, capacity retention after 100 cycles: 97.5%	[26]
Li(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₂	1.07	780 °C, 12 h	2.75~4.35 V, 0.2C	Original sample, capacity retention after 50 cycles: 80.4%; 7%Co coating sample, capacity retention after 50 cycles: 77.07%; 0.1%ZrO ₂ coating sample, capacity retention after 50 cycles: 89.79%; 0.5% F doping sample, capacity retention after 50 cycles: 87.77%	[1]

依次标记为 NM75-5-810、NM75-3-820、NM75-5-820、NM75-8-820、NM75-5-830(数字 3、5、8 分别表示过锂量 3%、5%、8%)。包覆后处理实验:将 NM75-5-820 和 NM75-5-830 样品进行 1.0%(质量分数) 锰化合物干法包覆,然后进行热处理:550 °C 条件下保温 4 h,样品标记为 NM75-5-820C 和 NM75-5-830C。

1.2 材料的形貌及结构表征

用 Advance D8 型 XRD 衍射分析仪(德国产)检测材料物相结构,固定阴极 Cu K α 辐射($\lambda=0.154$ 6 nm),阴极管电压 40 kV,电流 250 mA,扫描速度 2°·min⁻¹,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$,步长 0.001 7°。用 S-4800 型扫描电子显微镜(日本产)观察材料表面的微观结构。加速电压为 10 kV,真空度为 5×10^{-5} Pa。

1.3 电化学性能测试

扣电池制备流程:将活性材料、导电剂 Super P(导电碳黑,日本产,电池级)及 PVDF(聚偏氟乙烯,法国产,电池级)按质量比 8:1:1 混合,加入 N-甲基吡咯烷酮,制成浆料,涂覆于铝箔(日本产,电池级,20 μm)上,涂覆厚度为 25 μm ,经干燥辊压和冲切等工序,制成直径为 14 mm 的圆形极片,单个极片质量

控制在 20 mg 左右,压实密度为 3.0 mg·cm⁻³。以真空干燥 12 h 的极片作为正极,金属锂片(天津产,电池级)为负极,Celgard 2300 膜(美国产)为隔膜,组装扣式(CR2032)电池。

将组装好的扣式电池在 CT2001A Land 电池测试仪(武汉产)上进行充放电性能测试,电池在(25 $\pm$ 5) °C 环境,电流为 0.10C(1C=160 mA·g⁻¹),充放电电压为 2.8~4.3 V。倍率性能测试:依次以 0.10C、1.00C、3.00C 各循环 3 次。

软包电池制作流程:将制备好的正、负极片对辊后,通过裁片机裁成一定尺寸,焊上软包电池专用极耳,与隔膜在卷绕机上卷成小软包方形电池电芯。采用铝塑膜封装电芯,并留一侧作为电解液的注入口。封装好的电池放于真空箱中 24 h 后,在露点达标的手套箱中注入 4477 电解液约 3.5 g,同样在真空抽滤桶内抽真空 2 次,再将铝塑膜中注液口封闭即得软包电池。

2Ah 全电测试要求:以 NM75-5-820C 材料为正极,匹配 S360-MB 为负极制作卷绕型 2Ah 电池,测试其能量密度,并评价其循环性能。2Ah 正负极材料

的具体制备参数及相应的活性物质参数如下: 铝箔宽度 210 mm, 厚度 15 μm , 极片截面面积为 4.52 cm^2 , 极片质量为 108.6 mg, 涂覆面密度控制在 $(24 \pm 0.3) \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 铜箔宽度 210 mm, 厚度 8 μm , 极片截面面积为 4.52 cm^2 , 极片质量为 59.4 mg, 涂覆面密度控制在 $(13.12 \pm 0.4) \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 正负极 NP 比为 1.1。电池测试环境控制要求: 温度 23~38 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 $\text{RH} \leq 65\%$ 。充放电电压为 2.8~4.2 V, 恒流充电为 24.0 mA, 恒流放电 120.0 mA, 设计容量 1 200 mAh。

(1) 化成: 化成时环境温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 化成分为三段恒流充电和一段恒压充电工步, 充电完成后以 30 mA 放电(约为 0.1C)至 2.8 V。

(2) 循环: 化成结束的电池可以进行循环性能和倍率性能的测试, 循环时环境温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 电压区间是 2.8~4.2 V, 电流值则是根据其化成时放电容量的大小。循环时根据研究目标不同采用 1C 充放电。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

图 1 是不同过锂量条件下 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 材料的形貌表征。由图可见, 随着过锂量的增加, 材料的一次颗粒在变大, 说明氢氧化锂有一定的助融效果。

但是过锂量太大会提升材料的残碱量, 影响材料表面状态及结构。

锂离子电池正极材料的结构、形貌以及电化学性能深受烧结温度的影响。晶粒的结晶生长需要能量与时间, 因此制定合适的烧结温度有助于合成电化学性能良好的正极材料。层状正极材料的烧结至少需要 2 段温度, 第一段是低温区 450~650 $^{\circ}\text{C}$, 需要保温 4~6 h, 此过程氢氧化锂完全脱水, 初步与前驱体发生化学反应, 这个温度范围内的温度对材料性能影响不大, 因此烧结时第一段温度统一设定为 550 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 h。第二段温度也就是高温区温度, 对材料性能影响较大, 因此我们研究了此段温度对材料性能的影响。图 2 是不同烧结温度条件下 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 材料的形貌表征。可以看出, 随着烧结温度的增加, 材料的一次颗粒粒径逐渐增大, 尤其是当温度提升为 830 $^{\circ}\text{C}$ 时, 材料的一次颗粒粒度急剧增大, 增加了充放电过程中锂离子扩散路径及样品的固相传导电阻, 对材料的性能尤其是倍率性能造成较大影响^[27]。

图 3 是 820、830 $^{\circ}\text{C}$ 样品采用锰化合物包覆前后材料的形貌表征。从包覆后的材料表征上发现材料表面形成一层均匀致密的包覆层, 说明干法包覆的

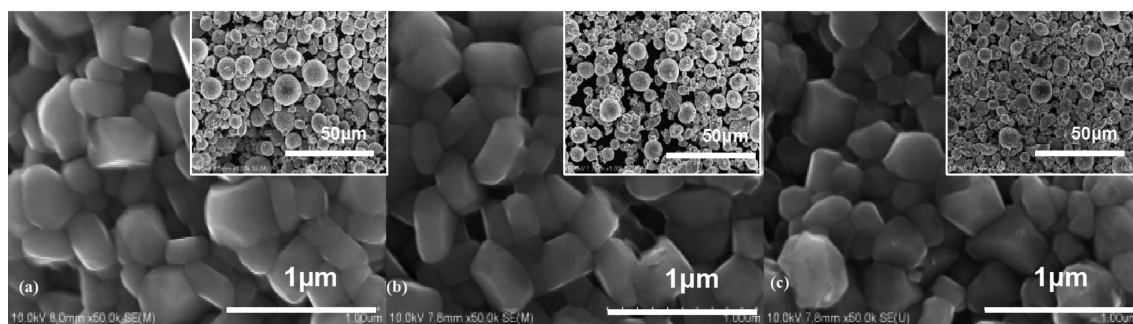


图 1 不同过锂量条件下 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 样品的形貌表征: (a) 过锂量 3%, (b) 过锂量 5%, (c) 过锂量 8%

Fig.1 SEM images of $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ materials with different excess lithium contents: (a) 3%, (b) 5%, (c) 8%

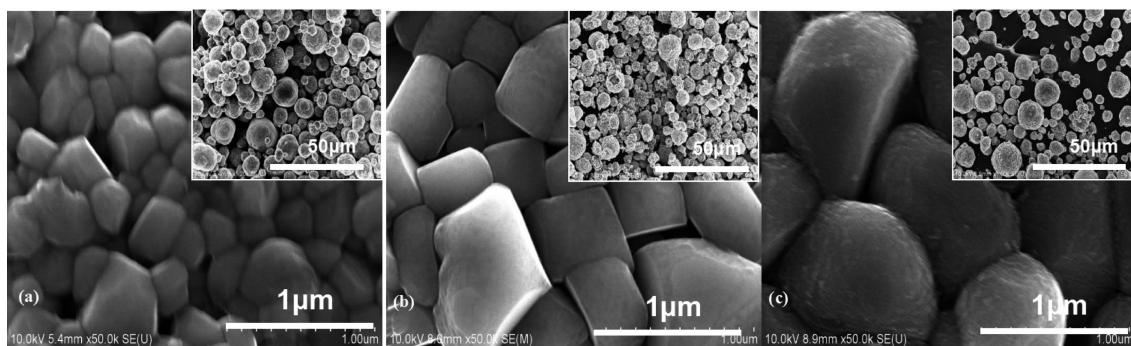


图 2 不同烧结温度条件下 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 样品的形貌表征: (a) 810 $^{\circ}\text{C}$, (b) 820 $^{\circ}\text{C}$, (c) 830 $^{\circ}\text{C}$

Fig.2 SEM images of $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ materials with different calcination temperatures: (a) 810 $^{\circ}\text{C}$, (b) 820 $^{\circ}\text{C}$, (c) 830 $^{\circ}\text{C}$

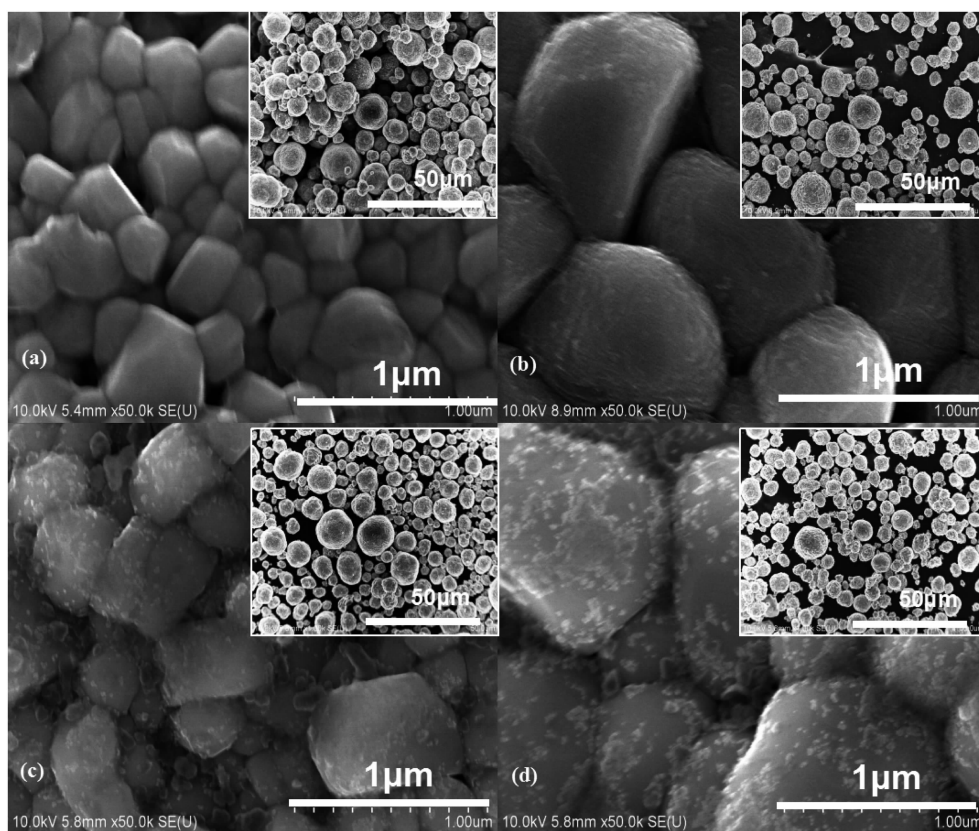


图 3 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 样品包覆前后的形貌表征: (a)NM75-5-820, (b) NM75-5-830, (c) NM75-5-820C, (d)NM75-5-830C

Fig.3 SEM images of the pristine and coated $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ powders: (a)NM75-5-820, (b) NM75-5-830, (c) NM75-5-820C, (d)NM75-5-830C

效果较为理想。其中 NM75-5-820C 样品的粒径大小为 $0.55 \mu\text{m}$ 。

2.2 不同过锂量、焙烧温度下 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料的结构表征

图 4 显示的是不同焙烧温度和包覆前后材料的 XRD 图。可以看出,材料的 XRD 图基本一致,为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,含有空间群为 $R\bar{3}m$ 的六方层状结构,包覆前后材料的相应特征峰位未发生明显移动,说明包覆物未掺杂进材料本体内部。

表 2 是不同过锂量下合成的 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 正极材料计算得到的晶胞参数,通过分析比较发现,随着配锂量的增大, c/a 值和衍射峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 呈现先增后减的趋势,当过锂量为 5% 时,晶胞体积最小,为 0.10166 nm^3 , c/a 值达到最大,为 4.956,同时 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值达到最大:1.976,而随着配锂量继续增大后,材料的晶胞体积变大, c/a 、 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值开始减小。另外随着焙烧温度的增加,材料的 c/a 值和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 也呈现先增后减的趋势,晶胞体积呈先减后增的趋势。我们知道, c/a 值和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的大小反映了阳离子混排

程度^[27]。而镍基材料在制备过程中,容易发生 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,使 Li^+ 空位被占据,形成缺锂化合物,影响材料容量的发挥,而且还会使阳离子混排程度变大,材料

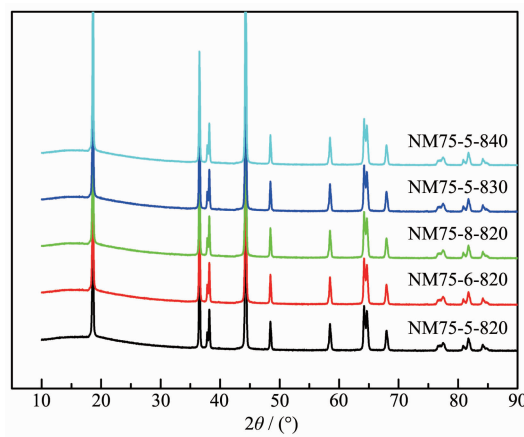


图 4 不同焙烧温度、包覆前后的 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 样品的粉末 XRD 图

Fig.4 Powder XRD patterns of the prepared $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ materials at different temperatures and before/after coating

表 2 不同条件下合成材料的晶胞参数

Table 2 Crystal structure parameters of the samples synthesized under different process conditions

Sample	<i>a</i> / nm	<i>c</i> / nm	Volume / nm ³	<i>c/a</i>	<i>I</i> ₍₀₀₃₎ / <i>I</i> ₍₁₀₄₎
NM75-3-820	0.287 36	1.418 66	0.101 79	4.917	1.886
NM75-5-820	0.281 48	1.422 74	0.101 66	4.956	1.976
NM75-8-820	0.287 33	1.421 45	0.101 85	4.933	1.890
NM75-5-810	0.286 54	1.421 33	0.101 96	4.942	1.838
NM75-5-830	0.283 56	1.412 35	0.101 34	4.905	1.905

晶型结构缺陷严重,导致材料的结构稳定性以及电化学性能都下降。因此,当过锂量为 5%,焙烧温度为 820 ℃时,*c/a* 值和衍射峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 都达到最大,说明此时材料内部阳离子混排最小,材料结晶性能最优,有序化程度最高,材料结果稳定性最优。

2.3 残碱测试

材料的残碱量是目前评估材料优劣的一个重要指标,对实业化的研发机构而言该指标尤为重要。材料的残碱量高会带来以下坏处:(1) 降低容量保持率;(2) 会形成较厚的 SEI 膜,降低锂离子扩散率从而增加电荷转移阻抗,影响材料倍率性能;(3) 充放电环境高于 60 ℃时(或电压高于 4.2 V), Li_2CO_3 为 CO_2 释放的主要来源,影响安全性能;(4) Li_2CO_3 和 LiOH 有活性,会参与副反应;(5) pH>12 时,浆料粘度增加,容易冻结,加工性能变差。

配锂量是影响材料性能的重要因素,提供足够的锂源可以改善材料的倍率性能,但是会使材料表面富集较多的残锂,使电池在循环过程中产气,影响材料的循环性能和安全性能。从表 3 的测试结果来看,随着过锂量的增加,材料的残碱量大幅增加。另外,焙烧温度也是影响材料表面结构的一个重要因素。随着焙烧温度的增加,材料的残碱量呈明显下降的趋势,但是材料的一次颗粒粒度会明显增大,影响材料的倍率性能。材料包覆的碳酸锰会与材料表面的残锂结合成新的化合物,改善材料的表面状态,所以会降低材料表面的残碱量。综合这些影响因素,可以得出过锂量为 5%,焙烧温度为 820 ℃,包覆 1.0% (质量分数)锰化合物的样品的残碱量最低,材料表面状态最优,初步预测会发挥出优异的电性能,相应测试见后文。

表 3 不同条件下合成材料的残碱量

Table 3 Residual alkali of the samples synthesized under different process conditions

Sample	Lithium residual / (mg·L ⁻¹)	Li_2CO_3 content / (mg·L ⁻¹)	LiOH content / (mg·L ⁻¹)
NM75-3-820	4 165	719	2 234
NM75-5-820	4 952	528	2 868
NM75-8-820	6 826	2 897	2 547
NM75-5-810	6 236	1 906	2 807
NM75-5-830	2 405	461	1 260
NM75-5-820C	3 683	500	2 063
NM75-5-830C	1 591	497	709

2.4 电化学性能测试

2.4.1 扣式电池测试

电化学性能是电极材料性能的重要表征手段。图 5 及表 4 给出了不同配锂量、不同焙烧温度、包覆前后材料的充放电容量(测试条件:2.8~4.3 V,0.1C 即 16 mA·g⁻¹)。从图表中可以看出,过锂量为 5%,焙烧温度为 820 ℃的材料性能优异,其首次放电比容量为 171.6 mAh·g⁻¹,1C 和 3C 的放电比容量分别为 147.8、129.8 mAh·g⁻¹。对材料进行 1%锰化合物包覆后,材料的倍率性能得到明显改善,1C 和 3C 的放电

比容量分别提升为 156.5、141.8 mAh·g⁻¹,而未处理材料的 1C 和 3C 的放电比容量分别只有 147.8、125.5 mAh·g⁻¹。制备的材料电性能接近 NCM532 材料,但是该材料由于是无钴材料,制造成本(人民币 8 万元/吨)明显低于 NCM532 材料(2018 年初,人民币 15 万元/吨)。

2.4.2 2Ah 软包全电池测试

通过一系列对 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 材料烧结工艺的探讨与研究,得到最佳工艺为过锂量 5%,820 ℃保温 15 h 条件下的材料 NM75-5-820,包覆 1.0%锰化

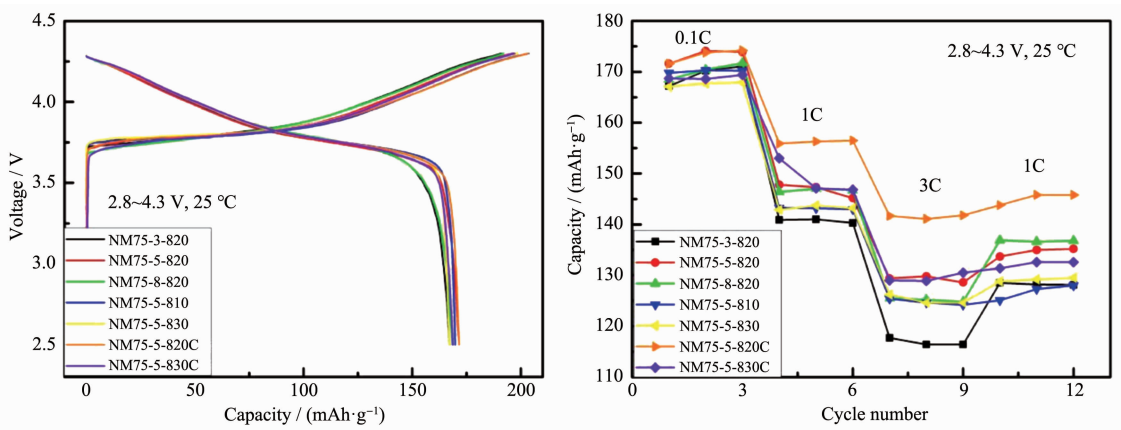


图 5 不同配锂量、不同焙烧温度、包覆后处理条件下 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 材料的首周充放电和倍率性能曲线

Fig.5 Initial voltage profiles and discharge capacity vs C-rate for as-synthesized $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ materials under different process conditions

表 4 不同配锂量、不同焙烧温度、包覆后处理条件下合成材料的电性能数据

Table 4 Electrochemical properties of the samples synthesized under different process conditions

Sample	Capacity/(mAh·g ⁻¹)				Initial coulombic efficiency/%
	Initial charge at 0.1C	Initial discharge at 0.1C	Discharge at 1C	Discharge at 3C	
NM75-3-820	191.1	167.2	140.9	116.4	87.48
NM75-5-820	196.5	171.6	147.8	129.8	87.34
NM75-8-820	192.1	168.5	146.4	125.5	87.75
NM75-5-810	203.7	169.8	143.3	125.4	83.36
NM75-5-830	198.4	167.1	143.7	126.2	84.22
NM75-5-820C	203.5	171.6	156.5	141.8	84.32
NM75-5-830C	197.1	168.7	153.0	130.5	85.57

合物后对其进行循环性能研究,并进行了 2Ah 软包电池的测试与验证。图 6 给出了 NM75-5-820C 材料

在 2.8~4.2 V、1C 充放电条件下的常温循环、高温循环性能曲线。表 5 是软包电池在循环过程中容量保持率为 80%的循环周数。该材料常温循环 830 周容量保持率为 80%，高温循环 345 周容量保持率为 80%。该材料镍含量接近于 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 材料，但是材料的残碱量明显低于 NCM811 材料，浆料的加工性能和循环性能明显优

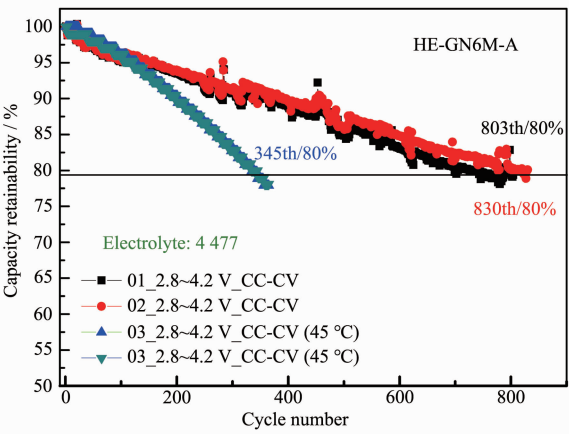


图 6 在 1C, 2.8~4.2 V 条件下 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 材料 (NM75-5-820C) 的 2Ah 软包电池循环性能曲线

Fig.6 Retainability vs cycle number for the $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (NM75-5-820C) 2Ah soft-packed battery at 1C rate between 2.8 and 4.2 V

表 5 在 2.8~4.2 V 区间 NM75-5-820C 的 2Ah 全电池的常温(25 °C)和高温(45 °C)循环性能

Table 5 Cycle performance of NM75-5-820C 2Ah soft-packed battery in 2.8~4.2 V at 25 or 45 °C

Sample	Charge/discharge regime	Cycle number of 80% capacity retentions
NM75-5-820C-01	2.8~4.2 V,	803
NM75-5-820C-02	CC-CV (25 °C)	830
NM75-5-820C-03	2.8~4.2 V,	345
NM75-5-820C-04	CC (45 °C)	345

于NCM811材料。这些结果表明,材料表面的包覆物会抑制岩盐相的产生,同时包覆物经过后处理保温处理,改善了材料表面状态,降低了材料的残碱量,改善了材料的循环性能。

3 结 论

随着钴的供需矛盾日益突出和正极材料技术的不断突破,未来无钴/低钴高镍正极材料凭借其低成本、高安全性的优势逐渐突显,将被广泛应用,尤其是在3C领域。本文报道了对不同配锂量、不同焙烧温度条件下合成的高镍无钴二元材料的研究,XRD表征显示烧结的材料都属于六方晶系、 α -NaFeO₂型的结构,从材料的晶胞参数和峰强比得出:过锂量为5%、820℃焙烧15h的材料结晶性良好。对其进行1.0%锰化合物后处理改性的材料(NM75-5-820C)残碱量低于4 000 mg·L⁻¹,首周放电比容量为171.6 mAh·g⁻¹,1C和3C的放电比容量分别提升为156.5、141.8、171.6 mAh·g⁻¹。用该样品制得的2Ah软包电池常温循环830周容量保持率为80%,高温循环345周容量保持率为80%。该材料属于无钴材料,可以大幅降低材料成本,可以适应当下钴价上涨的市场,另外材料的残碱量很低,具有很好的加工性能,因此该材料进行产业化推广的可行性较强。

参考文献:

- [1] LÜ Qing-Wen(吕庆文), YIN Cong-Lin(尹从岭), PENG Wan-Wan(彭弯弯), et al. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), **2018**,**42**:1593-1597
- [2] Zhang J, Tan X, Guo L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2019**,**771**:42-50
- [3] Yi T F, Zhu Y R, Tao W, et al. *J. Power Sources*, **2018**,**399**:26-41
- [4] Ko S, Lee S C, Lee C W, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**,**613**:96-101
- [5] Ryazhkin A, Miyanaga T, Ogasawara T, et al. *Phys. Metals Metallogr.*, **2009**,**107**(2):179-184
- [6] Sun Y K, Lee D J, Lee Y J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**(21):11434-11440
- [7] LI Hui(李辉), YANG Shang-Lin(杨尚林), ZHAI Yu-Chun(翟玉春), et al. *The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报), **2002**,**2**(6):515-518
- [8] TAN Qun-Ying(谭群英), HU Qi-Yang(胡启阳), WANG Zhi-Xing(王志兴), et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料), **2009**,**40**(3):403-406
- [9] Cho D H, Jo C H, Cho W, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2014**,**161**(6):A920-A926
- [10] Kim D J, Yoon D Y, Kim W B, et al. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, **2017**,**24**(2):87-95
- [11] Chin Y, Osman R A, Idris M S, et al. *Mech. Mater.*, **2015**:1187-1190
- [12] Han X, Gui X, Yi T F, et al. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2018**,**22**(4):109-126
- [13] Lee S W, Kim M S, Jeong J H, et al. *J. Power Sources*, **2017**,**360**:206-214
- [14] WANG Qi-Liang(王起亮), WANG Xing-Qi(王星奇), WANG Tian-Cheng(王天成), et al. *Journal of Central South University: Science and Technology*(中南大学学报:自然科学版), **2016**,**47**(12):4001-4008
- [15] Liu Y, Wang Q, Zhang Z, et al. *Adv. Powder Technol.*, **2016**,**27**(4):1481-1487
- [16] Kim D J, Ko H S, Lee J W. *Solid State Ionics*, **2015**,**278**:239-244
- [17] Li Z F, Luo C Y, Wang C X, et al. *J. Solid State Chem.*, **2018**,**32**(14):2329-2334
- [18] Li Z, Luo C, Wang C, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2018**,**22**(9):2811-2820
- [19] Zhong S, Chen P, Yao W. *ECS Electrochem. Lett.*, **2015**,**4**(6):A45-A48
- [20] CHEN Peng(陈鹏). *Thesis for the Master of Jiangxi University of Science and Technology*(江西理工大学硕士学位论文), **2015**.
- [21] CHEN Peng(陈鹏), ZHONG Sheng-Wen(钟盛文), MEI Wen-Jie(梅文捷), et al. *Nonferrous Metals Science Engineering*(有色金属科学与工程), **2015**(4):52-57
- [22] LI Zhi-Feng(李之峰), LUO Chui-Yi(罗垂意), WANG Chun-Xiang(王春香), et al. *Materials Review*(材料导报), **2018**,**7**(32):2329-2334
- [23] FAN Feng-Song(范凤松), XU Chang(徐唱), ZHONG Sheng-Wen(钟盛文), et al. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), **2017**,**41**(2):177-180
- [24] ZHONG Sheng-Wen(钟盛文), LAI Mei-Zhen(赖美珍), ZHANG Hua-jun(张华军), et al. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), **2016**,**40**(5):947-949
- [25] LUO Chui-Yi(罗垂意). *Thesis for the Master of Jiangxi University of Science and Technology*(江西理工大学硕士学位论文), **2017**.
- [26] LAI Mei-Zhen(赖美珍). *Thesis for the Master of Jiangxi University of Science and Technology*(江西理工大学硕士学位论文), **2016**.
- [27] YIN Yan-Ping(尹艳萍), LU Hua-Quan(卢华权), WANG Zhong(王忠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(10):1966-1970