

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2022.04.005

LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 材料的制备及其 Nb₂O₅ 包覆改性

席 帅, 唐娴敏, 旷 焕, 陈昱珏, 肖 利

(湖南工业大学 材料与先进制造学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 高镍层状 LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ ($x \geq 0.6$) 三元材料具有较高的能量密度, 但因锂镍混排、结构稳定性不佳等问题限制了其在锂离子电池中的应用。因此, 采用 Nb₂O₅ 包覆对三元材料 LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ (NCM613) 进行改性, 并考察了不同包覆量对 NCM613 的形貌结构和电化学性能的影响, 得出了最佳工艺条件的包覆量为 0.75%。首先, 采用共沉淀法制备了前驱体 Ni_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}(OH)₂; 然后利用高温固相法制备了裸样 LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ (NCM613); 最后加入不同物质的量的 Nb₂O₅ 粉末, 通过球磨后高温烧结回火法制备了不同比例包覆量的 Nb₂O₅@NCM613 样品。XRD 分析结果表明, 各包覆样品与裸样 NCM613 的晶体结构相似, 都具有完整的 α -NaFeO₂ 层状结构, 阳离子混排程度较低; SEM 分析结果表明, 包覆样品和裸样 NCM613 均为 1.0~1.5 μm 的类球状粒子, 且 Ni、Co、Mn 和 Nb 元素均匀分布在类球状材料表面; TEM 分析结果表明, 0.75Nb₂O₅@NCM613 样品的 Nb₂O₅ 包覆层厚度约为 10~20 nm; 材料电化学性能研究结果表明, 在 2.7~4.3 V、0.2C 的电流密度条件下 NCM613 和 0.75Nb₂O₅@NCM613 的首圈放电比容量分别为 208.11, 237.39 mA·h/g, 1.0C 循环 100 圈后, 0.75Nb₂O₅@NCM613 的放电比容量为 176.43 mA·h/g, 容量保持率高达 86%。与裸样相比, 在 100 圈循环后 0.75Nb₂O₅@NCM613 的阻抗明显降低, 电化学极化降低, 可逆性增强, 这是因为 Nb₂O₅ 包覆能提高材料的结构稳定性和电化学性能。可见, Nb₂O₅ 包覆高镍三元材料有利于推动高镍层状正极材料的工业化生产。

关键词: 高镍三元材料; LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂; Nb₂O₅; 包覆改性

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2022)04-0031-08

引文格式: 席 帅, 唐娴敏, 旷 焕, 等. LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 材料的制备及其 Nb₂O₅ 包覆改性 [J]. 湖南工业大学学报, 2022, 36(4): 31-38.

Preparation of LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ Material with Its Nb₂O₅ Coating Modification

XI Shuai, TANG Xianmin, KUANG Huan, CHEN Yujue, XIAO Li

(College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With its high discharge capacity, ternary Ni-rich layered LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ ($x \geq 0.6$) materials have found an extensive application in many fields, however, the application in lithium-ion batteries is limited by its lithium-nickel mixed arrangement and poor structural stability. The ternary material LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ (NCM613) is modified by Nb₂O₅ coating, followed by an investigation of the influence of different coating amounts on the morphology, structure and electrochemical performance of NCM613, thus obtaining an optimum coating amount of

收稿日期: 2021-11-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51774127); 湖南省教育厅科研基金资助项目 (20k044)

作者简介: 席 帅 (1995-), 男, 四川南充人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为锂离子电池正极材料,

E-mail: 2269754912@qq.com

通信作者: 肖 利 (1973-), 女, 湖南湘潭人, 湖南工业大学教授, 硕士生导师, 主要研究方向为锂离子电池材料,

E-mail: xiaoli@hut.edu.cn

0.75%。The precursor $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2(\text{OH})_2$ is first prepared by co-precipitation method, followed by the preparation of the bare sample $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM613) by adopting the high-temperature solid-phase method, with a final addition of Nb_2O_5 powders of different molar. Meanwhile coated samples with different ratios of $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ are prepared by high temperature sintering and tempering after ball milling. An X-ray diffraction (XRD) study shows that there is a similarity between the crystal structure of the coated sample and the bare NCM613, both of which have a complete $\alpha\text{-NaFeO}_2$ layered structure with a low degree of cation mixing; SEM analysis shows that the coated sample and the bare NCM613 are both 1~1.5 μm -like spherical particles, with the elements of Ni, Co, Mn and Nb uniformly distributed on the surface of the spherical-like material. TEM analysis showed that the Nb_2O_5 coating thickness of $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ is about 10~20 nm. The study of the electrochemical properties of the materials shows that the specific capacities of NCM613 and $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ are 208.11 mA·h/g and 237.39 mA·h/g in the first cycle at current densities of 2.7~4.3 V and 0.2C, respectively. After 100 cycles at 1.0C, the discharge specific capacity of $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ is 176.43 mA·h/g, with its capacity retention rate as high as 86%. Compared with the bare sample, there is a significant reduction of the impedance of $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ after 100 cycles, with the electrochemical polarization reduced, and the reversibility enhanced as well, due to the fact that the Nb_2O_5 coating helps to improve the structural stability and electrochemical performance of the material. Therefore, Nb_2O_5 -coated high-nickel ternary material is conducive to the promotion of the industrial production of high-nickel layered cathode materials.

Keywords: Ni-rich ternary cathode; $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; Nb_2O_5 ; coating modification

0 引言

锂离子电池 (lithium-ion batteries, LIBS) 被广泛地应用于电动汽车、储能器件以及各种 3C 电子产品中^[1-3]。正极材料是锂离子电池中的核心材料, 其容量决定了锂离子电池的能量密度, 并且正极材料的成本占锂离子电池成本的 30%~40%。因此, 研发正极材料和改进其生产工艺, 不仅有利于提高锂离子电池的能量密度, 而且能保证电池的生产成本合理。高镍层状的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$) 三元材料因其比容量较高、导电性较强和成本合理等优点而得到了广泛关注^[4]。

高镍三元材料由于 Ni 含量的增加可以提高材料的比容量, 但是材料的热稳定性和循环性能会有一定程度降低。因为 Li^+ 和 Ni^{2+} 的离子半径较为相近, 一些 Ni^{2+} 离子容易占据 Li^+ 的空位而形成阳离子混排, 从而导致其可逆性降低和电化学性能变差。为了解决这一问题, 可采用包覆改性来提高结构的稳定性, 减少可能的副反应及其负面影响, 从而改善其电化学性能^[5]。尽管大多数包覆材料可在一定程度上改善锂离子电池的电化学性能, 但仍存在热稳定性较差的问题。有研究表明, Nb 是一种能有效增强结构稳定性和提高锂离子电导率的材料^[6]。C. Nico 等^[7]研究发现, Nb—O 具有很强的键能, 高价态 Nb 可以在一定程度上抑制热处理过程中晶体结构的变化, 并在一定程度上抑制充放电过程中晶格氧的释放。Yi T.

F. 等^[8]的研究结果表明, Nb 掺杂可以提高正极材料的倍率性能和容量保持率。Yang Z. G. 等^[6]研究发现, 采用掺杂的改性方式, Nb 可以提高晶体结构稳定性, 并可以提高其导电性能, 但是缺乏对掺杂后的晶体结构分析, 并且未对 Nb 提高循环性能和容量保持率的原因作进一步解释。此外, Nb—O 的强键能可以提高材料的热稳定性, 且能与 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的 Li^+ 生成 Li—Nb—O 化合物, 其快速的锂扩散率能增强材料电导率, Sun W. B. 等^[9]分析了 Nb 包覆后对化学键的改变, 从而提高离子电导率, 但是制备过程中温度对包覆化合物的结构影响过大, 得到的最终产物是一种包含多种物质的混合物。

因此, 本研究拟在高镍 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的表面包覆一层 Nb_2O_5 , 采用固相烧结法, 合成了裸样 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 然后经过包覆作用, 合成 $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料, 实现了 Nb_2O_5 对 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的包覆改性, 以增加其结构稳定性, 并且改善其电化学性能。该合成方法较为简便, 有利于规模化工业应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1) 试剂。六水合硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、一水合硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、五

氧化二铌 (Nb_2O_5)、N-甲基吡咯烷酮 ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2$)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、乙炔黑 (C)、锂片 (Li), 均购于国药集团化学试剂有限公司; 一水合氢氧化锂 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 铝箔 (Al), 购于广东光华化学厂有限公司; 隔膜 (PP/PE/PP), 购于 Celgard 公司; 电解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{EMC}/\text{DMC}$), 购于苏州多多化学科技有限公司。以上试剂的规格, 除 N-甲基吡咯烷酮为色谱级、锂片为工业级、隔膜和电解液为电池级外, 其它所有试剂的纯度都为分析纯。

2) 仪器。X 射线衍射分析仪 (X-ray diffraction, XRD), Rigaku Ultima IV 型, 日本理学株式会社生产; 场发射环境扫描电子显微镜 (scanning electronic microscopy, SEM), JEOL-JSM-6700F 型, 日本电子株式会社生产; 场发射透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM), quanta 400 型, 美国 FEI 公司生产; 充放电测试仪, BTS-5 V-10 mA 型, 深圳新威新能源技术有限公司生产; 电化学工作站, CHI660E 型, 上海辰华仪器有限公司生产。

1.2 材料的制备

采用共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 前驱体, 沉淀过程中先按照 $n(\text{NiSO}_4):n(\text{CoSO}_4):n(\text{MnSO}_4)=0.6:0.1:0.3$ 配制试剂, 并加入氨水和 NaOH 调节溶液 pH 值为 10.5~12.5, 反应釜恒温 60 °C, 整个反应在 N_2 保护下进行, 沉淀 15 h 即可以得到 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 前驱体。将前驱体与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 按照化学计量比 1:1.05 均匀混合, 在 O_2 气氛中, 以 5 °C/min 的速率升温至 500 °C 预烧, 然后升温至 750 °C, 保温 15 h 后冷却至室温, 研磨细化后过筛, 得到 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 材料 (下文中标记为 NCM613)。将制得的 NCM613 和不同比例 Nb_2O_5 粉末, 以 60 r/min 的速度球磨混合均匀, 在 O_2 气氛中于 500 °C 下回火 12 h, 制得 $\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 材料, 材料中 Nb_2O_5 与 NCM613 的物质的量之比分别为 0.50:100, 0.75:100, 1.0:100 和 1.25:100, 制得相应的复合材料分别命名为 $0.50\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613、 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613、 $1.00\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 和 $1.25\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613。

1.3 材料表征及电化学性能测试

采用 X-射线衍射仪对材料的物相和结构进行表征。XRD 的扫描速率为 5°/min, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射。并采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察样品的表面形貌和尺寸。

将正极材料 (NCM613)、导电剂 (乙炔黑)、黏结剂 (聚偏氟乙烯) 以质量之比为 7:2:1 的比例

取用后, 在研钵中研磨, 混合均匀后, 溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮 (N-Methylpyrrolidone, NMP) 中, 得到黏稠的浆状混合物。将浆料均匀地涂覆在铝箔的粗糙面上, 厚度约为 10 μm , 并且在 120 °C 的真空干燥箱中过夜干燥。用切片机将烘干的铝箔冲压成直径为 12 mm 的极片, 在 60 °C 下干燥、称量后, 在氩气保护的真空手套箱中进行半电池装配, 箱内的水氧值小于 10^{-7} 。选用 1 mol/L LiPF_6 ($w(\text{EC}):w(\text{EMC}):w(\text{DMC})=1:1:1$) 作为电解液, 金属锂片为负极, Celgard 2400 微孔膜为隔膜, 组装 CR2025 型扣式电池。采用电池测试系统检测扣式电池的充放电性能, 电压范围为 2.7~4.3 V (相对于 Li/Li^+), 充放电倍率为 0.2C~5.0C (1C=180 mA·h/g); 采用电化学工作站对电池进行循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 和交流阻抗 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试。

2 实验结果与分析

2.1 不同 Nb_2O_5 比例包覆对产物结构的影响

图 1 所示为裸样 NCM613 以及不同比例包覆样 $\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 的 XRD 图谱。由图可知, 裸样 NCM613 及其包覆样 $\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 的衍射峰位置都对应于标准的 PDF 卡片 (NO.09-0063), 均为 R-3m 的六方晶系 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构^[10]。

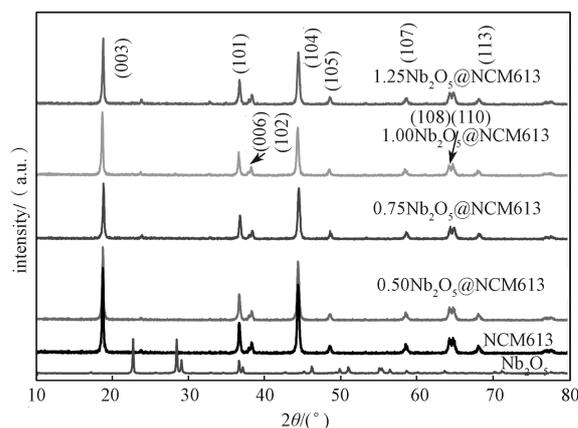


图 1 NCM613 及其包覆改性样品 ($0.50\sim 1.25\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613) 的 XRD 谱线
Fig. 1 XRD spectrum of bare NCM613 and $0.50\sim 1.25\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613

从图 1 中 XRD 谱线可以看出, NCM613 及其包覆样 $\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 的 XRD 图基本一致, 未发现杂质峰, 一方面可能是包覆量较少, 另一方面可以表明经过 Nb_2O_5 包覆, 包覆改性材料的层状结构没有发生改变, 包覆材料没有进入正极材料的内部晶格中,

该研究结果与 Zhang W. Q. 等^[11] 包覆样品的 XRD 分析一致。此外, (006)/(102) 和 (108)/(110) 的峰分裂很明显, 因此可以认为这些样品都具有相对完整的层状

晶体结构。

采用 jade6 软件对上述的 XRD 结果进行分析, 结果如表 1 所示。

表 1 NCM613 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 样品的晶格参数
Table 1 Structural parameters of NCM613 and $\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 samples

包覆比例 /%	晶胞参数 a	晶胞参数 c	c/a	$I(003)$	$I(104)$	$I(003)/I(104)$
0	2.878	14.206	4.936 1	5 405.00	4 456.00	1.213 0
0.50	2.874	14.233	4.952 3	5 013.33	4 046.67	1.238 9
0.75	2.875	14.228	4.948 9	4 623.85	3 500.00	1.321 1
1.00	2.873	14.229	4.952 7	4 333.33	3 300.00	1.313 1
1.25	2.873	14.232	4.953 7	4 540.00	3 580.00	1.268 2

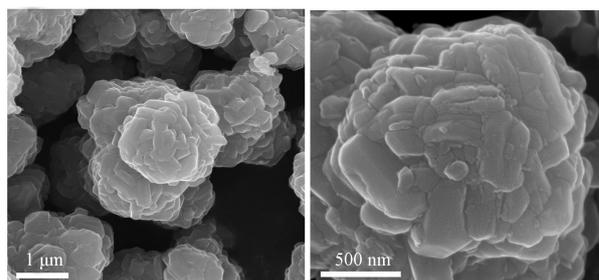
从表 1 中可以看出, 所有样品的 c/a 值都大于 4.9, 结合所有 XRD 的 $I(003)/I(104)$ 衍射峰强度比均大于 1.2, 进一步说明所制备的样品都具有比较完整的层状结构, 阳离子混排程度较低。

2.2 材料的形貌分析

2.2.1 SEM、EDX 表征

材料的微观形貌会影响其电化学性能, 为了研究 Nb_2O_5 包覆对 NCM613 形貌的影响, 对未改性的 NCM613 和 $0.75 \text{ Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 进行了 SEM 测试, 所得结果如图 2a~f 所示。

从图 2 中可以看出, 改性样品 $\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 和未包覆的 NCM613 都是由表面光滑的初级粒子团聚而成的平均粒径为 $1.0\sim 1.5 \mu\text{m}$ 的二次类球状颗粒, 所有包覆改性样品皆显示出与 NCM613 裸样相似的形态和尺寸, 整体类球形, 表明 Nb_2O_5 包覆没有影响 NCM613 的形貌结构, 这主要是因为包覆过程是在裸样形貌形成后进行的。

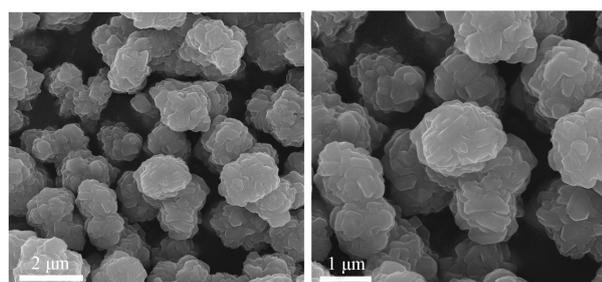


e) $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 放大 5 万倍
f) $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 放大 15 万倍

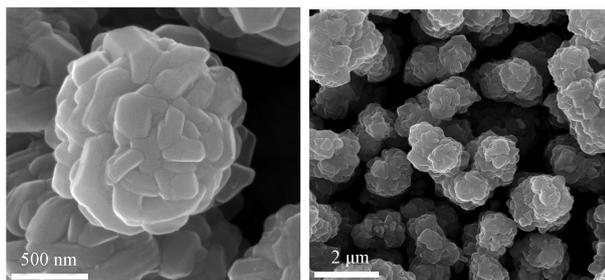
图 2 样品 NCM613 和 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of of bare NCM613 and $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613

由图 2 还可以看出, 随着放大倍数增加, 与裸样 NCM613 相比, 可明显观察到 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 的表层更光滑。

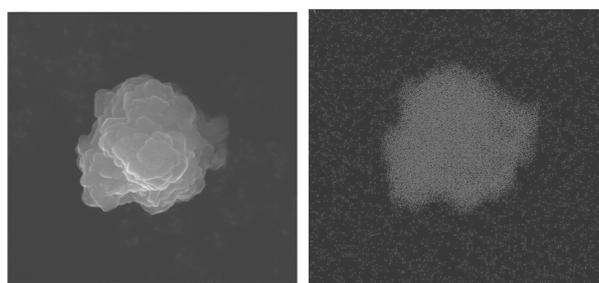
为了进一步确认 Nb_2O_5 包覆层的分布情况, 对 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 样品进行了 EDS 测试, 结果如图 3f 所示。



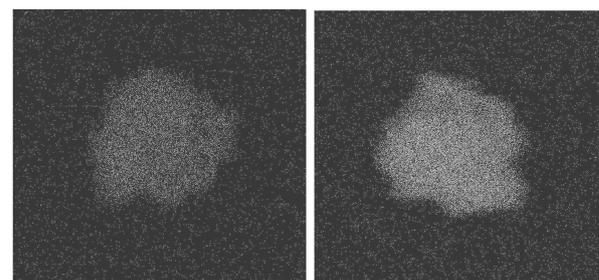
a) 裸样 NCM613 放大 3 万倍
b) 裸样 NCM613 放大 5 万倍



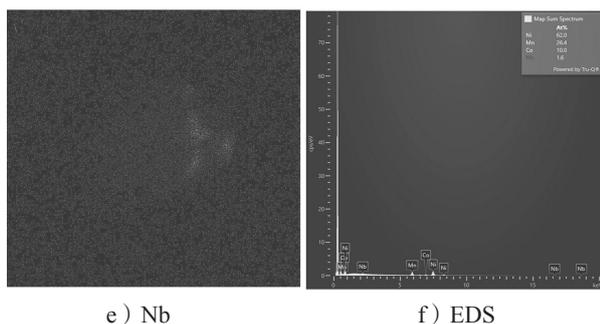
c) 裸样 NCM613 放大 15 万倍
d) $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613 放大 3 万倍



a) $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@$ NCM613
b) Ni



c) Co
d) Mn



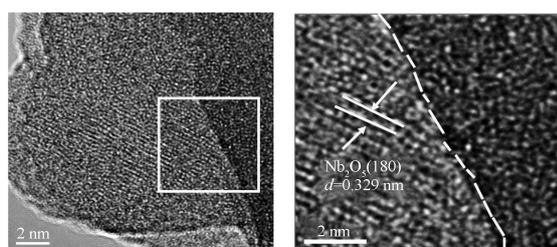
e) Nb f) EDS

图3 0.75Nb₂O₅@NCM613 的 SEM 图及其 mapping
Fig. 3 SEM image and mapping of 0.75Nb₂O₅@NCM613

EDS 分析结果表明, 0.75Nb₂O₅@NCM613 样品中 Nb₂O₅ 的真实物质的量之比为 0.8%, 符合实验设计。能谱测试结果见图 3b~e, 展示了材料中 Ni、Co、Mn 和 Nb 元素在类球状材料表面的分布。图 3 中 Nb 元素的分布比 Ni、Co、Mn 的分布相对稀疏, 这是因为 Nb 的包覆量较少, 但是 Nb 和 Ni、Co、Mn 元素都能比较均匀地在 0.75Nb₂O₅@NCM613 样品表面分布。表明了 Nb₂O₅ 被成功地包覆在 NCM613 表面, 该包覆层是 NCM613 与电解液之间的屏障, 有利于改善其结构稳定性。

2.2.2 TEM 表征

为了进一步证明 Nb₂O₅ 包覆层的存在, 并且更加直观地观察表面包覆层和核壳的结构, 采用 TEM 对 0.75Nb₂O₅@NCM613 进行分析, 所得结果如图 4 所示。



a) 包覆样的 TEM b) 包覆样的 HRTEM

图4 0.75Nb₂O₅@NCM613 的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 4 TEM and HRTEM images of 0.75Nb₂O₅@NCM613

从图 4 中可以清晰地看出图中样品的表面存在着一层包覆层 (白色虚线区域), 改性颗粒表面包覆有 Nb₂O₅ 纳米颗粒, 包覆层厚度为 10~20 nm, 并且包覆层和体相间存在着不同的晶格条纹, 包覆层晶格条纹的晶格间距为 0.329 nm, 这与 Nb₂O₅ 材料 (JCPDS 149 卡号: 27-1003 的 (803)) 晶面一致。晶格条纹在包覆层中出现, 表明 Nb₂O₅ 是以结晶态形式存在。结合 EDS 分析结果, 进一步证实了 Nb₂O₅ 包覆在 NCM613 表面。

2.3 材料的电化学性能分析

2.3.1 充放电性能测试

三元系列电池理论比容量为 280 mA·h/g, 其中三元 523 放电比容量可达 170 mA·h/g, 容量保持率为 90%; 三元 622 放电比容量可达 180 mA·h/g, 容量保持率为 82%; 三元 811 放电比容量可达 200 mA·h/g, 容量保持率为 76%。

将 NCM613 裸样和 Nb₂O₅@NCM613 包覆改性材料作为正极活性物质, 组装成 CR2025 型扣式电池, 并且在 2.7~4.3 V 的电压范围内、25 °C 的测试条件下进行充放电实验, 得到的 0.2C 倍率下的首次充放电曲线如图 5 所示。

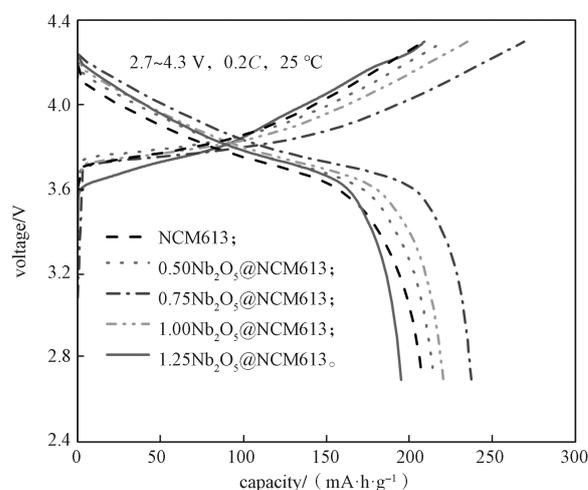


图5 NCM613 及 0.50~1.25Nb₂O₅@NCM613 包覆改性样品的首次充放电曲线

Fig.5 First cycle charge/discharge curves of bare NCM 613 and coating modified samples of 0.50~1.25 Nb₂O₅@NCM613

由图 5 可知, 裸样 NCM613、0.50Nb₂O₅@NCM613、0.75Nb₂O₅@NCM613、1.00Nb₂O₅@NCM613 和 1.25Nb₂O₅@NCM 613 的首圈充放电容量分别为 209.09/208.11, 221.17/215.03, 269.29/237.39, 235.11/220.60, 208.83/195.03 mA·h/g。显然, 包覆改性后的样品表现出更高的初始放电容量, 这主要是因为 Nb₂O₅ 的纳米包覆层降低了 NCM613 材料的极化, 且 0.75Nb₂O₅@NCM613 材料具有最佳的放电容量。放电反应中, Ni³⁺ 部分被还原为 Ni²⁺, 根据价态平衡, 包覆层 Nb₂O₅ 中的 Nb⁵⁺ 在 NCM 613 层状结构表面为 +5 价, 将促进更多 Ni²⁺ 的生成, 有利于提高容量^[12-14]。此外, Nb₂O₅ 的纳米包覆层可阻碍电极活性物质与电解质之间的接触, 从而保护材料免受 LiPF₆ 腐蚀。但是, 过量 Nb₂O₅ 包覆在 NCM613 表面会导致比容量降低, 这可能是 Nb₂O₅ 的电导率较低造成的, 且包覆层过厚会阻碍锂离子的嵌入/脱出反应^[15]。

2.3.2 交流阻抗测试

为了进一步研究材料的电化学反应性能改善机制,对 NCM613 和 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ 材料的阻抗进行测试。图 6 所示为 NCM613 和 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ 样品的 Nyquist 曲线图(在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下循环前和经过 100 圈循环后)。

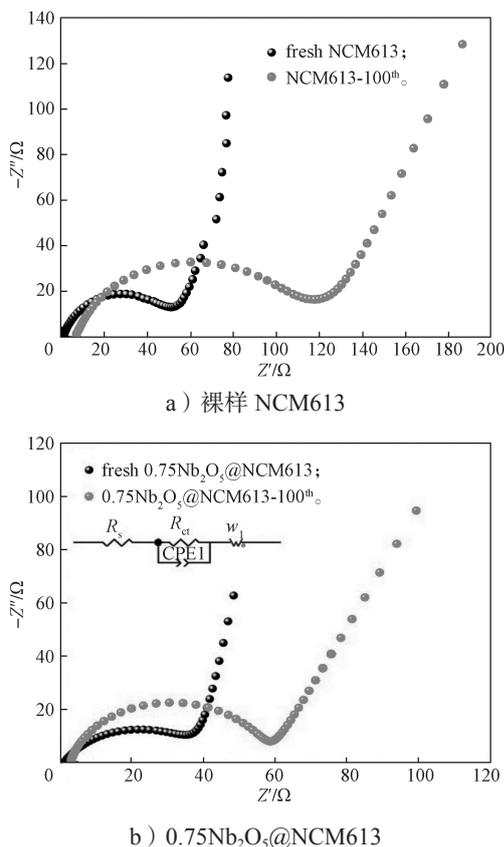


图 6 裸样 NCM613 和 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ 循环前和循环 100 圈后的电化学阻抗图及模拟电路

Fig. 6 Electrochemical impedance diagrams and simulated circuits of bare NCM613 and $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ before and after 100 cycles

图 6 中,所有的电化学阻抗曲线都是由两部分组成:高频区的半圆和低频区倾斜的直线。 R_s (internal resistance) 表示高频区域的电解液电阻,其与半圆与电荷转移电阻 R_{ct} (charge transfer resistance) 有关。从图 6 中可以看出,随着充放电反应的进行,NCM613 裸样中的 R_{ct} 显著增大,从循环前的 $49.56\ \Omega$ 增加到了循环 100 圈后高达 $102.93\ \Omega$,但是 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ 样品的电荷转移阻抗相对稳定,循环完 100 圈后阻抗值由循环前的 $33.87\ \Omega$ 仅增加到 $55.46\ \Omega$,远远小于 NCM613 裸样的增加值。因此,可以推断在 100 圈循环后 R_{ct} 的增加是 NCM613 裸样容量衰减的主要原因之一。这与 Zhang W. Q. 等^[11]的研究结果一致。

2.3.3 循环伏安测试

图 7 所示为 $2.7\sim 4.3\ \text{V}$ 电压范围内, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的测试条件下,在 $0.1\ \text{mV/s}$ 的扫描速率下,NCM613 和 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ 样品前三圈的 CV 曲线。

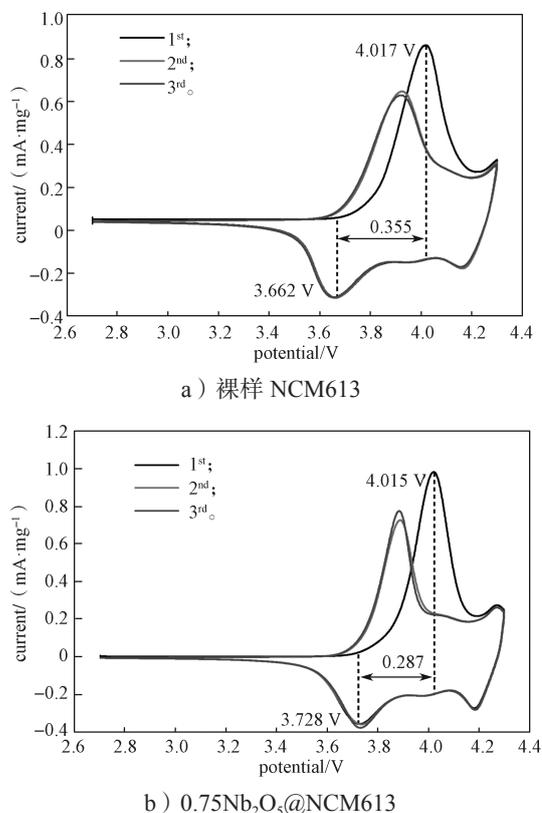


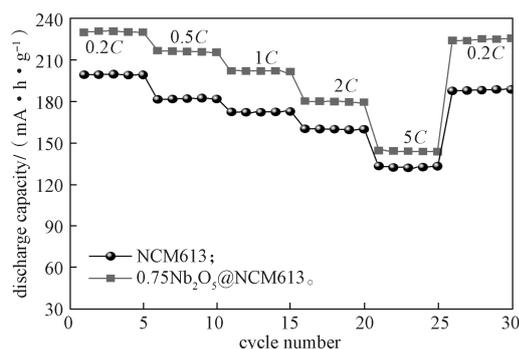
图 7 NCM613 和 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ 前三圈 CV 曲线

Fig. 7 Cyclic Voltammetry curves of NCM613 and $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ of initial three cycles

根据还原峰和氧化峰之间的电势差 (ΔE_p),可以衡量电化学反应的可逆性和电极极化的程度。 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ 样品第一圈循环的氧化还原峰位于 $4.015/3.728\ \text{V}$,其电势差为 $0.287\ \text{V}$,而 NCM613 的氧化还原峰位电势差为 $0.355\ \text{V}$ 。这一结果表明,包覆改性样品充放电反应具有更好的可逆性, Nb_2O_5 的表面包覆层可以减少 CEI 膜形成过程中不可逆的容量损失,因此,包覆样品具有更高的放电容量,这与充放电测试的结果相吻合。此外, $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ 样品曲线的氧化还原峰比裸样的氧化还原峰更尖锐,且对称性更好,表明包覆改性可以降低 NCM613 样品的极化,因此, Nb_2O_5 包覆层有助于提高电化学容量和循环可逆性。

2.3.4 倍率性能测试

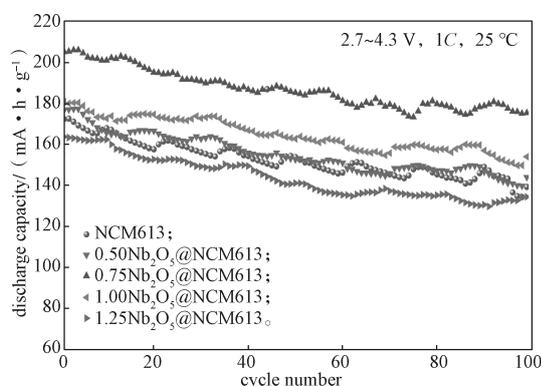
图 8 所示为 $2.7\sim 4.3\ \text{V}$ 的电压范围内, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的测试条件下,NCM613 和 $0.75\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{NCM613}$ 样品从 $0.2\text{C}\sim 5.0\text{C}$ 的倍率性能图。

图8 NCM613 和 0.75Nb₂O₅@NCM613 的倍率性能图Fig. 8 Rate capability of of NCM613 and 0.75Nb₂O₅@NCM613

由图8所示倍率性能图可以得知,当电流密度为0.2C时,NCM613裸样的放电容量约为199.43 mA·h/g,而0.75Nb₂O₅@NCM613包覆样品的放电容量为230.69 mA·h/g。当电流密度恢复到0.2C时,0.75Nb₂O₅@NCM613包覆样品的放电容量恢复为224.16 mA·h/g,这表明NCM613和Nb₂O₅包覆样品均具有良好的倍率性能和电化学可逆性。

2.3.5 循环性能测试

图9为包覆样0.75Nb₂O₅@NCM613在1C倍率下,100圈循环后的循环性能图。

图9 NCM613 和 Nb₂O₅@NCM613 的循环性能图Fig. 9 Cycling performance of NCM613 and Nb₂O₅@NCM613

由图9可知,包覆样0.75Nb₂O₅@NCM613在1C倍率下,循环100圈后,放电比容量为176.43 mA·h/g,容量保持率高达86%,显示了最好的循环性能,且具有最高的容量保持率。但当包覆量为1.25%时,包覆改性材料的100圈循环后放电比容量下降到134.44 mA·h/g,其容量保持率只有82%。这表明电化学性能的提高主要归功于适量的Nb₂O₅包覆在NCM613表面,过量的包覆反而会降低改性材料放电容量和容量保持率。适量的Nb₂O₅包覆,一方面,有利于Li⁺的迁移^[11],另一方面,包覆层有效地防止了

NCM613活性物质与电解液的直接接触,可以抑制两者间副反应的发生,提高了材料的结构稳定性。

3 结论

本文采用共沉淀法获得了Ni_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}(OH)₂前驱体,采用高温固相烧结法制备了NCM613裸样,研究了不同物质的量之比包覆的Nb₂O₅@NCM613晶体结构、形貌特征、表面包覆层厚度,并对裸样和包覆样的性能进行了研究,可得到如下结论:

1) 高镍层状NCM613经Nb₂O₅包覆后,材料的层状晶体结构没有发生改变,材料的表面均为光滑初级粒子团聚成平均直径大小为1.0~1.5 μm的二次颗粒,且0.75Nb₂O₅@NCM613的Nb₂O₅包覆层厚度为10~20 nm。

2) 0.75Nb₂O₅@NCM613电极材料表现出最好的电化学性能,在2.7~4.3 V电压范围内,25 °C测试条件下,1C倍率100圈循环后的容量保持率可达86%。

3) 与NCM613裸样相比,0.75Nb₂O₅@NCM613材料在100圈循环后的电荷转移阻抗值显著降低,充放电反应具有更好的可逆性;Nb₂O₅包覆层有助于提高材料的电化学容量和循环可逆性,这是因为包覆层可以防止NCM613活性物质与电解液的直接接触,可以抑制两者间副反应的发生,提高了材料的结构稳定性。

参考文献:

- [1] GIBOT P, CASAS-CABANAS M, LAFFONT L, et al. Room-Temperature Single-Phase Li Insertion/Extraction in Nanoscale Li_xFePO₄[J]. Nature Materials, 2008, 7(9): 741-747.
- [2] HATCHARD T D, DAHN J R. In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(6): A838-A842.
- [3] YANG Z G, ZHANG J L, KINTNER-MEYER M C W, et al. Electrochemical Energy Storage for Green Grid[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [4] 刘伶, 孙克宁, 杨同勇, 等. 层状LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂正极材料的制备及改性研究进展[J]. 稀有金属快报, 2008, 27(1): 7-11.
LIU Ling, SUN Kening, YANG Tongyong, et al. Progress in Research of Preparation and Modification of Layered LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂[J]. Rare Metals Letters, 2008, 27(1): 7-11.
- [5] 李高峰, 李智敏, 宁涛, 等. 锂离子电池正极材料

- 表面包覆改性研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(9): 23-30.
- LI Gaofeng, LI Zhimin, NING Tao, et al. Research Progress of Cathode Materials Modified by Surface Coating for Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(9): 23-30.
- [6] YANG Z G, XIANG W, WU Z G, et al. Effect of Niobium Doping on the Structure and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. Ceramics International, 2017, 43(4): 3866-3872.
- [7] NICO C, MONTEIRO T, GRAÇA M P F. Niobium Oxides and Niobates Physical Properties: Review and Prospects[J]. Progress in Materials Science, 2016, 80: 1-37.
- [8] YI T F, XIE Y, ZHU Y R, et al. High Rate Micron-Sized Niobium-Doped $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as Ultra High Power Positive-Electrode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 211: 59-65.
- [9] SUN W B, XIE M, SHI X X, et al. Study of New Phases Grown on LiNbO_3 Coated LiCoO_2 Cathode Material with an Enhanced Electrochemical Performance[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 61: 287-291.
- [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: 4640-4653.
- [11] ZHANG W Q, XIAO L, ZHENG J F, et al. Effect of Nb_2O_5 Nanocoating on the Thermal Stability and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 880: 160415.
- [12] ZHOU Y, LIU K, ZHOU Y, et al. Synthesis of a Novel Hexagonal Porous $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ via Solid State Reaction for High-Performance Lithium Ion Battery Anodes[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(12): 3625-3636.
- [13] 周伟, 吴泽斌, 曾癸霖, 等. “绣球”状中空 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的制备及其电化学性能研究[J]. 湖南工业大学学报, 2021, 35(1): 76-83.
- ZHOU Wei, WU Zebin, ZENG Guilin, et al. Preparation and Electrochemical Performance of Hydrangea Like Hollow $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ Microspheres[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2021, 35(1): 76-83.
- [14] 石崇福, 向楷雄, 周伟, 等. 多孔五氧化二铌球的合成及其电化学性能研究[J]. 湖南工业大学学报, 2017, 31(1): 81-86.
- SHI Chongfu, XIANG Kaixiong, ZHOU Wei, et al. Research on the Synthesis and Electrochemical Properties of Porous Nb_2O_5 Spheres[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2017, 31(1): 81-86.
- [15] 贾朝阳, 刘美男, 赵新洛, 等. 基于三维花状五氧化二铌及活性炭的锂离子混合电容器[J]. 物理化学学报, 2017, 33(12): 2510-2516.
- JIA Zhaoyang, LIU Meinan, ZHAO Xinluo, et al. Lithium Ion Hybrid Supercapacitor Based on Three-Dimensional Flower-Like Nb_2O_5 and Activated Carbon Electrode Materials[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 33(12): 2510-2516.

(责任编辑: 申剑)