

三元正极材料与无机固态电解质复合正极材料的研究进展

孙丽媛^{1,2} 卢 鹏^{1*} 石俊峰^{1,2}

(1.江苏龙蟠科技股份有限公司,南京 210038;2.湖南大学化工学院,长沙 410082)

摘 要 锂离子电池用镍钴锰三元正极材料由于能量密度高、循环性能好而备受市场青睐,但其存在表面残碱高、安全性能差的缺点。无机固态电解质具有高离子电导率、高结构稳定性的特点。将三元正极材料与无机固态电解质材料复合,可有效解决镍钴锰三元正极材料的问题。简要介绍了三元正极材料分别与 NASICON 型、石榴石型、LISICON 型、 β -锂霞石型和硫化物型无机固态电解质复合的案例,综述了现阶段的研究进展,并展望了其未来应用过程中的挑战与发展趋势。

关键词 锂离子电池,镍钴锰三元正极材料,无机固态电解质,表面包覆

中图分类号 TM912.9

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0039-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.009

Research progress on ternary cathode material and inorganic solid electrolyte composite cathode material

Sun Liyuan^{1,2} Lu Peng¹ Shi Junfeng^{1,2}

(1.Jiangsu Lopal Technology Co.,Ltd.,Nanjing 210038;
2.College of Chemical Engineering,Hunan University,Changsha 410082)

Abstract Nickel-cobalt-manganese ternary cathode materials were favored by the market due to the advantages of high energy density and excellent cycling performance. However, the disadvantages of high residual alkali on the surface and poor safety performance have caused consumers to linger. Inorganic solid electrolyte has the characteristics of high ionic conductivity and high structural stability, so it will be very attractive in all solid-state batteries in the future. In the next few years, lithium-ion secondary batteries with traditional structures will also occupy most of the battery market share. The solution of compounding the ternary cathode material with the inorganic solid electrolyte material is a nice option. Some cases of compounding ternary cathode materials with five types of inorganic solid electrolytes were briefly introduced such as typical NASICON type, garnet type, LISICON type, β -eucryptite type, and sulfide type. And the current research was reviewed. Challenges and trends in the future application process as well were talked.

Key words lithium ion battery, nickel-cobalt-manganese ternary material, inorganic solid electrolyte, surface coating

锂离子电池具有能量密度高、倍率性能好、循环寿命长等优点,广泛应用于电动汽车、消费电子和储能等领域。正极材料是锂离子电池的关键部分, LiCoO_2 作为最早应用的正极材料,因价格高、比容量低的缺点严重制约了锂离子电池的发展。Ni-Co-

Mn 三元锂离子电池正极材料(以下简称三元正极材料)于 1999 年被提出^[1],该三元正极材料具有能量密度高、循环性能好等优点^[2-3],理论比容量为 277mAh/g,实际比容量可达 200mAh/g,远高于钴酸锂,被认为是下一代锂离子电池正极材料。但是

收稿日期:2020-01-02;修回日期:2021-02-27

基金项目:湖南省科技计划项目(2016SK2064)

作者简介:孙丽媛(1987-),女,硕士,主要从事新能源材料研究,E-mail:sunlydora@163.com。

通讯作者:卢鹏(1991-),男,硕士,主要从事新能源材料与器件研究,E-mail:15206116702@163.com。

三元正极材料存在循环性能较差、表面残碱高、安全性能差等问题,常见的改性方法主要有 Al_2O_3 ^[4-5]、 ZnO ^[6]、 TiO_2 ^[7]、 V_2O_5 ^[8] 等无机化合物包覆,这些包覆剂在一定程度上可以提升其循环性能和安全性能等。

固态电解质材料在室温或不太高的温度下具有非常高的锂离子电导率、低的电导活化能和非常低的电子电导率,又被称为快锂离子导体^[9-10]。其晶格结构具有适宜于离子快速传输的通道或链段。因此,有研究者提出将三元正极材料与固态电解质材料复合,在常规的单一氧化物包覆的基础上进一步优化三元正极材料的电化学性能。针对这一方面内容,以典型的 NASICON 型、石榴石型、LISICON 型、 β -锂霞石型和硫化物型无机固态电解质分别与三元正极材料复合为例,综述了三元正极@无机固态电解质复合正极材料现阶段的研究进展,并展望了未来应用过程中的挑战与发展趋势。

1 三元正极材料与 NASICON 型结构氧化物复合

在 NASICON 结构类型的无机固态电解质材料中,研究最多的是 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (LATP) 和 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (LAGP) 体系。而与三元正极材料的复合材料研究主要集中在 NCM@LATP 上,这主要是由于 LATP 室温下在空气中的电导率达 10^{-3} S/cm ,且其耐候性好、制备工艺简单、制备原料来源广泛^[11]。

Xie 等^[12]采用磁控溅射法在含有 30% (vol, 体积分数) O_2 的 Ar/O_2 气氛下将 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 靶材溅射到掺杂有 Si 的 LATP 基片上,形成了一层约 $0.6\mu\text{m}$ 厚的三元正极材料层;经过 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 的退火处理后,装配成全固态锂离子电池。在 $7.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下测试表明,全电池的放电比容量超过 130mAh/g ,而没有固态电解质层的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料装配成同种电池放电比容量仅为 100mAh/g 。

Zhang 等^[13]制备得到 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆的三元正极材料。测试结果表明,该三元正极材料在 0.5C 时的首次放电比容量达到 191.5mAh/g ($2.8\sim 4.5\text{V}$),循环 100 圈后的容量保持率为 84.5%,而未包覆的三元正极材料首次放电比容量仅为 187.9mAh/g ,容量保持率仅为 72.1%。Choi 等^[14]以 LiNO_3 为锂源, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铝源, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 为钛源, H_3PO_4 为磷源,合成了

固态电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 。当包覆量为 0.5wt% 时,得到的 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2@\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能最佳,在 1C 下经过 100 次循环后容量保持率高达 98%,明显优于未包覆的 NCM622 正极材料。此后,Liu 等^[15]又换用磷酸三丁酯为磷源,采用类似的方法将固态电解质 LATP 包覆到一种富锂化的二元正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 上。发现合成 LATP 的温度和 LATP 涂层的包覆量(或包覆层的厚度)是决定正极材料电化学性能的关键因素。对比发现,当热处理温度为 575°C ,包覆量为 3wt% 时,样品具有最佳的电化学性能。Song 等^[16]采用相似的液相法,制备得到 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2@\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 正极材料。电化学性能测试表明,具有 0.5wt% LATP 的改性材料在 1C 下经过 300 次循环后的容量保持率为 95.7% (对应的比容量为 148.1mAh/g),而未改性的正极材料的容量保持率仅为 68.1% (相应的比容量为 109.7mAh/g)。这主要是由于 LATP 具有出色的离子电导率,它不仅稳定了材料的结构,降低了锂离子迁移的阻力,而且还吸收了前驱体表面上的残留锂元素。

2 三元正极材料与石榴石型氧化物复合

Li-La-Zr-O 与 Li-La-Ti-O 这两种组分的固态电解质是典型的石榴石型固态电解质,以下主要介绍 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2 @ \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (NCM @ LLZO) 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2 @ \text{Li}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$) (NCM @ LLTO) 两种复合正极材料。

2.1 NCM@LLZO

Deng 等^[17]采用 sol-gel 法将 Li-La-Zr-O 固态电解质应用到一种较为成熟的正极材料 LiMn_2O_4 上,并取得了很好的效果。他们先将 LiNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 溶解在乙醇中,然后加入摩尔比为 3:1 的柠檬酸和乙二醇溶液,形成透明溶胶;随后,将三元正极材料粉末浸入溶胶中,控制涂层占 2.0wt%;再将获得的柠檬酸盐前驱体凝胶在空气中于 120°C 下干燥 1h,然后在 600°C 下加热 1h,制备得到 LLZO 包覆的 LiMn_2O_4 。测试表明,在 55°C 的高温条件下,包覆后的三元正极材料在 1C 下,循环 100 次后的容量保持率最高可达 88%,而未修饰的正极材料容量保持率不足 77%。这表明 LLZO 涂层可以有效地保护三元正极材料免受电解液的侵蚀,并增强材料的电化学性能。另外,他们还认为较纯的四方相和较高的结晶度有利于复合正极

材料电化学性能的发挥^[18]。

2.2 NCM@LLTO

Kim^[19]采用可大规模生产的溶胶-凝胶工艺制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) 正极材料的涂层:将乙酰丙酮和二亚乙基三胺(DETA)添加至2-甲氧基乙醇中并搅拌10min;然后将 LiNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 溶解在溶液中,将商业化的 NCM523 添加到上述溶液中;再将浆液搅拌30min后,将其在120℃下干燥,接着在600℃下热处理2h,得到含有 LLTO 固态电解质包覆层的 NCM523 正极材料。NCM523 颗粒被封装在连续的锂镧钛氧化物(LLTO)薄层中,以抑制气体的生成反应。LLTO 层能固定正极材料表面的游离锂,并有效地抑制带电话活性材料和电解质溶液之间的副反应,从而显著地减少了气体的产生。此外,由于 LLTO 是锂离子的好导体,因此涂有 LLTO 的 NCM523 可以改善容量保持率,而不会损失容量或倍率性能。

3 三元正极材料与 LISICON 型化合物复合

氧氮化锂磷(LiPON)是一种典型的 LISICON 型固态电解质。作为一种锂离子导体,LiPON 电解质具有较好的锂离子电导率(10^{-6} S/cm)。美国橡树岭国家实验室的 Martha 等^[20]采用磁控溅射技术,在20mTorr的 N_2 气氛中,以80W的功率向三元正极材料粉体溅射 Li_3PO_4 靶材,在一种富锂化的三元正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 颗粒表面均匀地镀上了一层非常薄的 LiPON 层。涂有 LiPON 的富锂三元复合正极材料表现出优异的稳定性,截止电压上限设定在4.9V,循环300圈后的可逆容量仍超过275mAh/g,倍率性能比未包覆的正极材料提升至少3倍。值得注意的是,该材料在60℃时循环125次后仍然剩余有大约50%的容量,而未包覆的正极材料在同样的条件下循环后容量几乎损失殆尽。同时,他们指出,超过几纳米厚的 LiPON 层会由于电化学阻抗的增加而导致容量的衰减。

4 三元正极材料与 β -锂霞石型氧化物复合

β -锂霞石型氧化物固态电解质结构类似石英,具有传导 Li^+ 的特性。Sun 等^[21]通过溶胶-凝胶制备法,首先合成 LiAlSiO_4 (LAS) 固态电解质,将一定量的 Li_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ 在蒸馏水中混合,在60℃下搅拌直至形成溶胶,然后

加入制备的富锂化的三元正极材料 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ (LNCMO),最终得到 LNCMO@LAS 复合正极材料。测试表明,包覆2wt% LAS 的样品在5C下可提供173.3mAh/g的放电比容量,在200次循环后的容量保持率为84.59%;同等条件下未包覆材料的放电容量仅为147.6mAh/g,在100次循环后容量保持率仅为79.13%。他们还通过差示扫描量热法(DSC)证明该材料具有优异的热稳定性,并认为电化学性能和热稳定性的提高归因于 LAS 非晶态的镀膜,该膜可显著抑制材料的结构变化,同时还提供了供 Li^+ 快速扩散的通道。

LAS 固态电解质材料优异的电化学性能,在另一种二元高电压正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNM) 上也得到了验证^[22]。Deng 等^[22]认为,LAS 涂层包含许多半径小于2nm的微孔,可以捕获电池结构中微量但有害的 H_2O 分子。吸附掉 H_2O 分子可以有效抑制 HF 的形成,从而进一步抑制 LNM 的 Mn 溶解问题。LAS 改性的 LNM 表现出明显的循环稳定性,55℃时在1C下进行150次循环后,容量保持率达94.36%。

5 三元正极材料与硫化物复合

硫化物固态电解质是由氧化物固态电解质衍生出来的,氧化物固态电解质中氧元素被硫元素取代,形成了硫化物固态电解质。由于硫元素的电负性比氧元素的小,故其对锂离子的吸引和束缚相对较小,有利于锂离子的穿梭,从而增大可移动载流子锂离子的浓度。同时, S^{2-} 半径比 O^{2-} 的大,当硫元素取代氧元素的位置后,可将电解质晶胞体积撑大,扩大锂离子传输通道尺寸,有利于锂离子的传输。故硫化物固体电解质具有较好的电导率,室温下约为 $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{ S/cm}$ 。尽管如此,关于三元正极与硫化物体系固态电解质复合正极材料的相关研究仍较少,这可能与硫化物固态电解质与现有的锂离子电池电解液体系兼容性较差有关。另外,硫化物固态电解质与 H_2O 接触很容易生成 H_2S ,从而导致硫化物固态电解质失效^[23]。东京工业大学的 Hirayama 等^[24]在一种全固态的二元正极材料 LNM 上首先做了一些尝试,他们按照38.5:57.5:4的质量比例将 LNM、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 和乙炔黑在球磨机中混合后压制成型,再与铝金属等集流体压制成全固态电池。测试表明,LNM/LGPS/Li 全固态电池可成功组装,从放电曲线可以看出平均电压能保持在4.3V左右。

6 结语与展望

现阶段,为了获得更高的能量密度,三元正极材料有高镍化、富锂化的趋势^[25-26],导致三元正极材料的表面残碱进一步提高,也就意味着其安全问题将更加突出。采用水洗的方法虽然在一定程度上可以降低三元正极材料的表面残碱,但效果只是杯水车薪。近年来新提出的全固态电池以固态电解质材料代替传统电池的隔膜与电解液,兼具结构稳定性和传导锂离子的能力,从本质上解决了锂电池的安全问题,但是界面问题是“硬伤”,因固固界面使得锂离子的传导变得困难。将无机固态电解质材料包覆在三元正极材料颗粒的表面,使得三元正极材料不直接接触电解液,从根源上解决了三元正极材料的安全、循环等问题,但未来以下几个问题需要引起研究者的注意:

(1) 正极材料包覆用固态电解质的选择与改性机理。

(2) 正极材料包覆固态电解质的工艺。

(3) 包覆后复合材料的二次烧结条件。

(4) 正极材料@固态电解质材料复合工艺是否可以产业化。

相信通过对上述问题的持续关注与深入研究,解决现阶段高镍、富锂三元正极材料面临的安全、循环等问题,三元正极材料的发展必将迎来新的增长空间。

参考文献

- [1] Lee M H, Kang Y J, Myung S T, et al. Synthetic optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via co-precipitation[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(4): 939-948.
- [2] Wei Y, Zheng J, Cui S, et al. Kinetics tuning of Li-ion diffusion in layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8364-8367.
- [3] Li L, Chen Z, Zhang Q, et al. A hydrolysis-hydrothermal route for the synthesis of ultrathin LiAlO_2 -inlaid $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as a high-performance cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(2): 894-904.
- [4] Fey T G, Chang C S, Kumar T P. Synthesis and surface treatment of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 14(1): 17-26.
- [5] Liao J Y, Manthiram A. Surface-modified concentration-gradient Ni-rich layered oxide cathodes for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 429-436.
- [6] Kong J Z, Zhai H F, Qian X, et al. Improved electrochemical performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material coated with ultrathin ZnO [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 848-856.
- [7] Chen Y P, Zhang Y, Chen B J, et al. An approach to application for $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material at high cutoff voltage by TiO_2 coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 256: 20-27.
- [8] Xiong X H, Wang Z X, Guo H J, et al. Enhanced electrochemical properties of lithium-reactive V_2O_5 coated on the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries at 60°C [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(4): 1284-1288.
- [9] Shinawi H E, Janek J. Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” by addition of gallium [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 225: 13-19.
- [10] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(41): 7778-7781.
- [11] Kato T, Yoshida R, Yamamoto K, et al. Effects of sintering temperature on interfacial structure and interfacial resistance for all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 584-590.
- [12] Xie J, Imanishi N, Zhang T, et al. An amorphous $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ thin film deposited on NASICON-type electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(17): 5780-5783.
- [13] Zhang L L, Wang J Q, Yang X L, et al. Enhanced electrochemical performance of fast ionic conductor $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Coated $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(14): 11663-11670.
- [14] Choi J W, Lee J W. Improved electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ by surface coating with $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 63-68.
- [15] Liu Y, Fan X, Huang X, et al. Electrochemical performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ coated with a facilely synthesized $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 403: 27-37.
- [16] Song G W, Zhong H, Wang Z, et al. Interfacial film $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{PO}_4$ coated $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ for the long cycle stability of lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(11): 7923-7932.
- [17] Deng Y F, Zhao S X, Xu Y H, et al. Effect of the morphology of Li-La-Zr-O solid electrolyte coating on the electrochemical performance of spinel $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3.98}\text{F}_{0.02}$ cathode materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 18889-18897.
- [18] Deng Y F, Zhao S X, Hu D H, et al. Structure and electrochemical performance of spinel $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3.98}\text{F}_{0.02}$ coated with Li-La-Zr-O solid electrolyte[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 18(1): 249-255.

(下转第 47 页)