



TiO₂ 包覆高镍 NCM811 的电化学性能研究*

叶创新, 宛传友, 瞿诗霞, 张俊林, 陈光已, 陈志缘

(上海空间电源研究所 空间电源全国重点实验室, 上海 200245)

摘要: 高镍材料具有较好的电化学性能, 但其存在着表面稳定性较差的问题, 通过钛酸四丁酯在 NCM811 材料表面水解生成 TiO₂, 改善了高镍材料的表面稳定性。利用 SEM 和 TEM 对改性后的材料进行表面分析, 结果表明, 实验成功将 TiO₂ 层均匀地包覆在高镍 NCM811 表面, 并且发现, 在表面包覆过程中, 还发生了体相掺杂。利用表面包覆和体相掺杂的共同作用, 在 1C 放电的条件下, 循环 200 圈后, 材料的容量保持率从 81.40% 提升至 92.39%, 改善了材料的电化学性能。

关键词: 高镍材料; 三元材料; 表面包覆; 二氧化钛; 循环性能

中图分类号: TQ131.1

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202436.230233

Study on the electrochemical performance of TiO₂ coating on high nickel NCM811

Ye Chuangxin, Wan Chuanyou, Qu Shixia, Zhang Junlin, Chen Guangsi, Chen Zhiyuan

(State Key Laboratory of Space Power Sources, Shanghai Institute of Space Power-sources, Shanghai 200245, China)

Abstract: High nickel materials have good electrochemical performance, but there is a problem of poor surface stability. In this study, tetrabutyl titanate was hydrolyzed on the surface of NCM811 material to generate TiO₂. SEM and TEM analysis results indicate that the TiO₂ layer can be uniformly coated on the surface of high nickel NCM811 using the proposed method. By utilizing the combined effect of surface coating and bulk doping, the capacity retention rate of the material increased from 81.40% to 92.39% after 200 cycles under 1C discharge condition, and the electrochemical performance of NCM811 material was improved.

Key words: high nickel material, ternary material, surface coating, titania, cyclic performance

由于较差的表面稳定性等问题^[1-2], 高镍材料的应用受到了限制^[3-6]。为了改善高镍材料的性能, 目前国内外主要使用包覆、掺杂等手段对高镍材料进行修饰^[7-8]。意图在材料表面均匀地包覆 Al₂O₃^[9]、TiO₂^[10]、ZrO₂^[11]、SiO₂ 等保护层, 稳定电极与电解液界面, 隔绝活性物质与电解液; 又或是掺杂 Na⁺、Ti⁴⁺、Al³⁺、Zr⁴⁺、F⁻ 等能够稳定 NCM811 晶体结构的离子, 维持材料晶体结构的完整性, 并降低锂镍混排^[12-14]。但掺杂会引入非活性元素, 不利于比容量, 而包覆也存在单一涂层效果粗糙、功能单一等缺点, 而多涂层也存在着分析复杂、影响因素过多的问题。

本文通过钛酸四丁酯的水解反应, 既在高镍 NCM811 表面均匀的包覆 TiO₂ 层, 又通过高温煅烧将 Ti⁴⁺ 掺杂进 NCM811 晶格中。通过包覆和掺杂的共同作用, 在增强高镍材料界面稳定性的同时, 提高了材料的结构稳定性, 改善了涂层效果粗糙、功能单一的问题, 并减少了对材料比容量的影响。

1 实验与表征

1.1 制备方法与产物分析

本章对 NCM811 的包覆为使用钛酸四丁酯在 NCM811 表面水解生成 TiO₂, 并在之后使用高温热处理去除的溶剂和剩余的钛酸四丁酯。本方法简单易行, 对设备要求不高。

图 1 中的具体修饰步骤为: 分别将 0.05、0.25、1 ml 的钛酸四丁酯加入 30 ml 的无水乙醇中分散, 分别命名为组 1、组 2 和组 3, 然后将 0.001 kg 的 NCM811 正极材料粉末加入上述溶液中, 将混合溶液倒入 50 ml 烧杯, 使用超声

* 收稿日期: 2023-07-28; 修订日期: 2023-12-04
联系方式: 叶创新, chauncey_ye@163.com。

分散 30 min, 超声分散后使用磁力搅拌器在空气中敞口常温搅拌 24 h, 以促使钛酸四丁酯吸收空气中的水蒸气, 发生水解反应, 随后在 60 °C 条件下蒸干溶液, 所得固体颗粒置于管式炉中, 管式炉通氧气, 以 800 °C 高温处理 5 h, 待管式炉冷却后取出材料, 研磨, 最终得到 TiO₂ 包覆的 NCM811 正极材料, 命名为 T-NCM811。

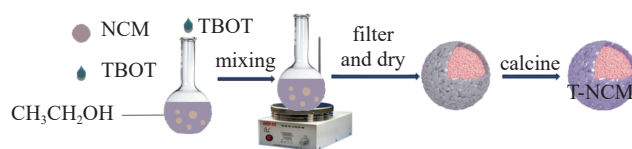


Fig. 1 Preparation method diagram of NCM811 coated with TiO₂

图 1 NCM811 包覆 TiO₂ 的制备方法图示

TiO₂ 纳米涂层对材料进行改性时, 可以减弱材料与电解液的接触, 有效地减少在 NCM811 材料表面发生的严重副反应。本方法不可避免地涉及到了掺杂, 因为在高温热处理过程中, 金属离子的扩散不可避免。

1.2 实验与表征钛酸四丁酯浓度对产物形貌的影响

对 NCM811 材料进行包覆时, 为研究钛酸四丁酯浓度对包覆效果的影响, 钛酸四丁酯的用量分别使用了 0.05 ml/30 ml、0.25 ml/30 ml、0.25 ml/30 ml、1 ml/30 ml、10 ml/30 ml。

图 2 为使用不同浓度钛酸四丁酯作为包覆原料后, 包覆产物的 SEM 图, 图 2(e) 为原始材料 SEM 图。将图 2(a) 与图 2(e) 进行对比, 发现二次颗粒光滑, 一次颗粒棱角相对不分明, 从图 2(b) 可以看出, 随着钛酸四丁酯浓度的增加, 会在 NCM811 材料表面逐渐生成 TiO₂ 晶粒, 相较于低浓度和 NCM811 原始材料, 0.25 ml/30 ml 组二次颗粒上多出可见颗粒状二氧化钛晶体, 随着钛酸四丁酯浓度的进一步增加, 二氧化钛晶粒粒径进一步增加, 甚至形成块状二氧化钛颗粒, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示。

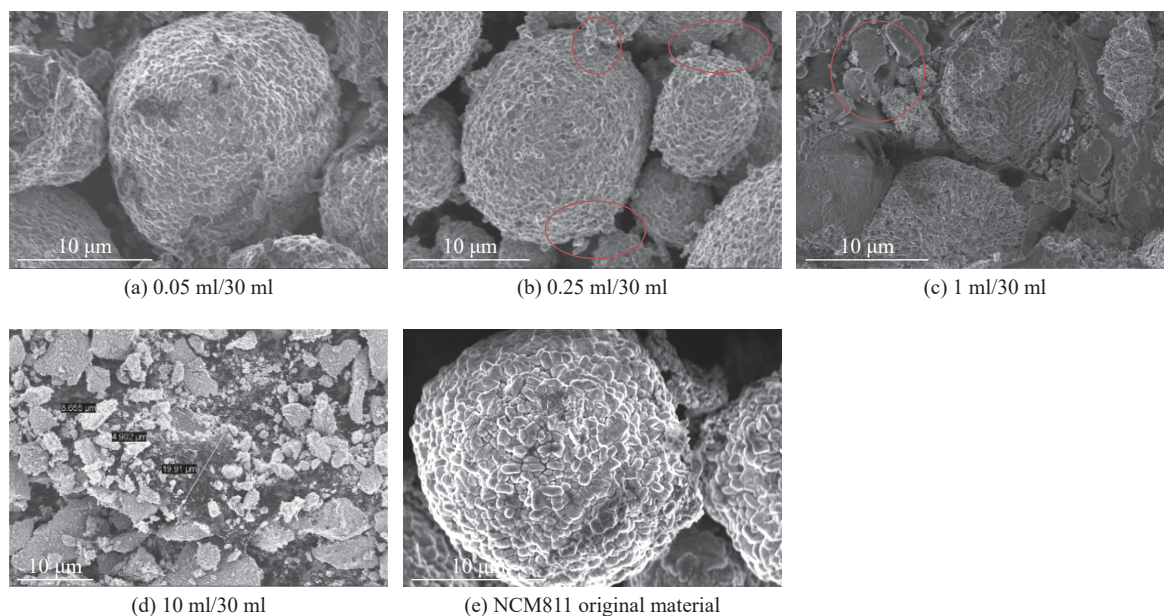


Fig. 2 SEM images of coated products with different amounts of tetrabutyl titanate

图 2 不同量钛酸四丁酯涂层产品的 SEM 图像

除此之外, 亦能辨认出破损状 NCM811 二次颗粒, 这是由于在烧结后经过球磨, NCM811 二次颗粒与生成的二氧化钛块状颗粒相互碰撞后碎裂。使用 1 ml/30 ml 浓度合成的材料, 装配成电池后, 容量无法释放, 这可能是由于二氧化钛并非良好的导体, 故过厚的二氧化钛阻碍了材料的放电。

因此, 综合包覆效果, 最后包覆改性所选择的钛酸四丁酯浓度为 0.05 ml/30 ml。最终在 NCM811 表面生成了一层均匀的二氧化钛薄膜。

1.3 制备方法与产物分析

图 3(a) 为 T-NCM811 材料在 SEM 电镜下的表面形貌, 图 3(b) 至图 3(f) 为该材料通过 X 射线能谱分析(EDS)得到的各元素分布, 结合 SEM 和 EDS 判断, 生成的二氧化钛较为均匀。图 3(g) 为 T-NCM811 的分布图总数谱图, 从谱图上观察到确有 Ti 峰, 且周围无干扰峰, 且钛元素分布均匀, 证实包覆效果良好。

图 4 为 TiO₂ 包覆改性前后 NCM811 正极材料的 SEM 照片。可以发现, 在使用 TiO₂ 包覆前的 NCM811 二次颗粒呈球形, 但一次颗粒棱角分明, 而二次颗粒表面光滑度欠佳; 而经 TiO₂ 包覆改性后, NCM811 二次颗粒表面更加

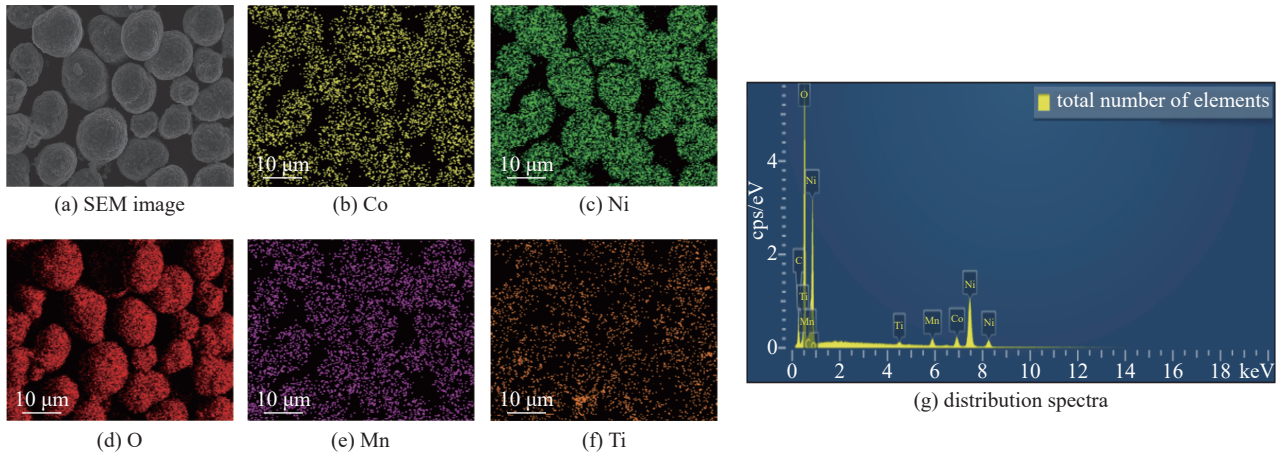


Fig. 3 SEM and elemental distribution spectrum of T-NCM811

图 3 T-NCM811 的 SEM 及元素分布谱图

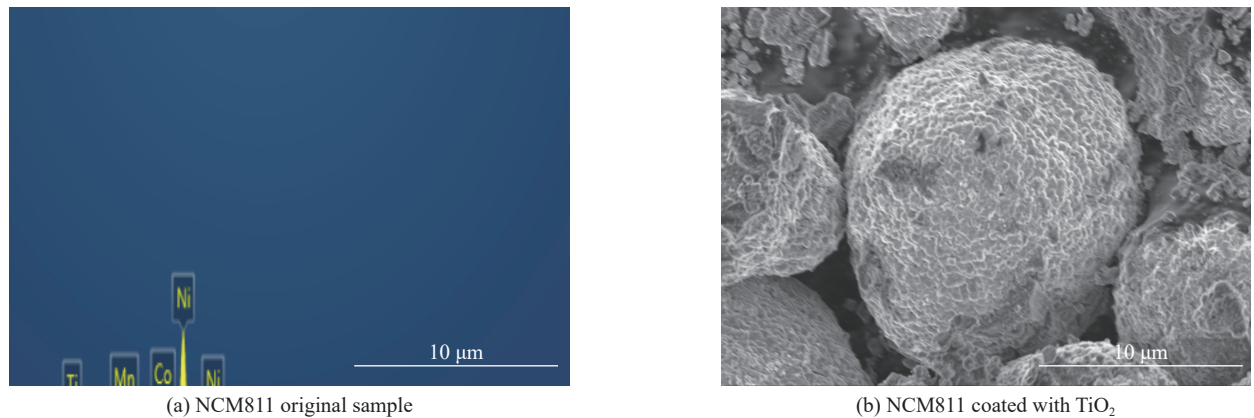


Fig. 4 Comparison of SEM images of NCM before and after TiO₂ coating

图 4 NCM 被 TiO₂ 包覆前后的 SEM 图对比

光滑。包覆前后 NCM811 二次颗粒尺寸均为 5~15 μm。

图 5 为 NCM811 与 T-NCM811 的 TEM 图, 与图 5(a) 的 NCM811 原材料相比, 包覆有 TiO₂ (图 5(b)) 的表面能够观察到均匀的薄膜。结合 SEM 电镜的元素分布映射图(图 3(f))可以看出, TiO₂ 在 NCM811 粒子表面分布的较为均匀。

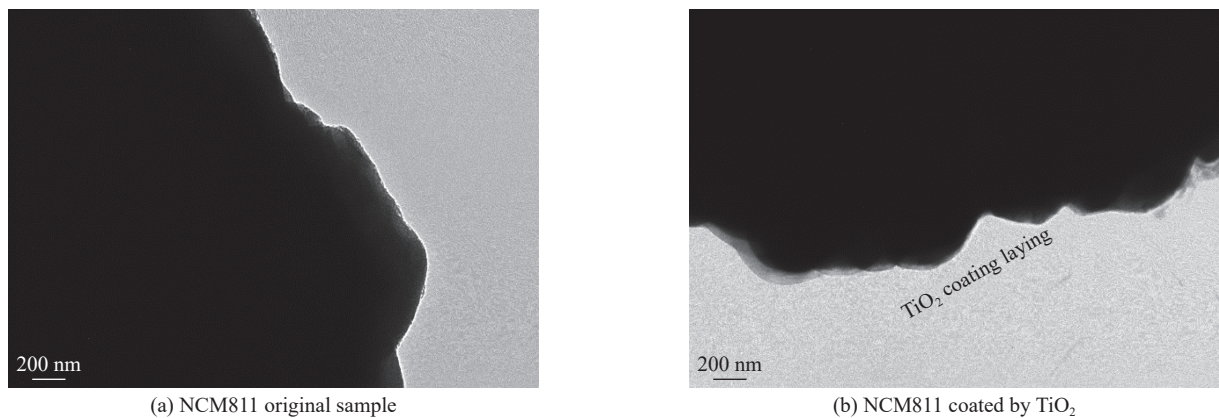


Fig. 5 Comparison of TEM images of NCM before and after TiO₂ coating

图 5 NCM 被 TiO₂ 包覆前后 TEM 图对比

为了进一步确定包覆前后材料的变化, 使用 XRD 对材料进行了分析, 从图 6(a) 中可以看出, 包覆前后材料均为 R-3m 空间群六方晶系 LiNiO₂ 结构, 未出现其他峰或杂质, 说明包覆未改变原始晶体结构。同时, (108)/(110) 和 (006)/(102) 这两组峰依旧清晰可辨, 说明包覆前后正极材料均具有有序的层状结构。

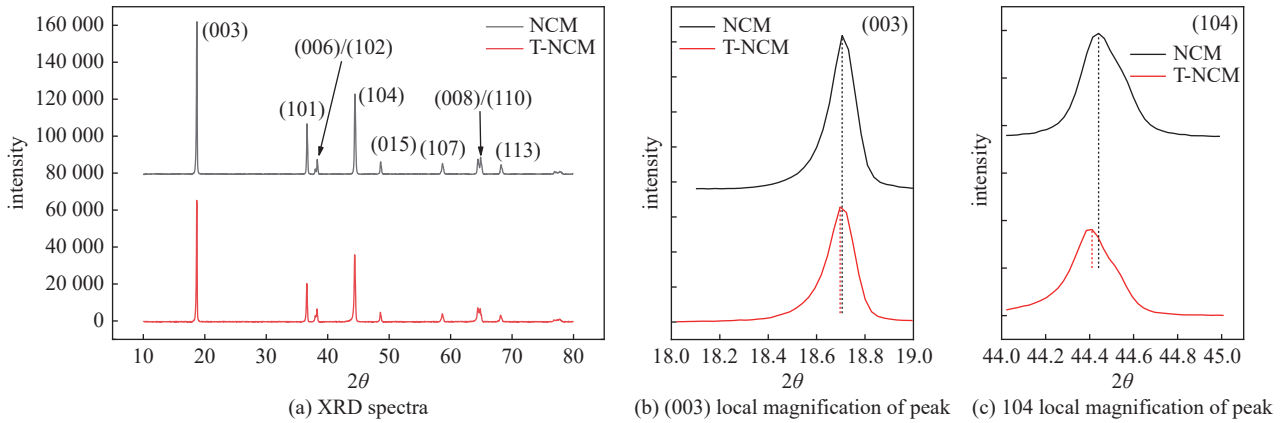


Fig. 6 XRD patterns of NCM811 original sample and TiO₂ coated sample

图 6 NCM811 原始样和 TiO₂ 包覆后样品的 XRD 图谱

观察 XRD 谱图(图 6), 并未有 TiO₂ 衍射峰, 说明包覆的 TiO₂ 含量过低, 故 XRD 未检测出 TiO₂ 的衍射峰, 观察 NCM811 各峰, 发现包覆后对 NCM811 晶体结构影响不大。图 6(b) 为 (003) 衍射峰局部放大图, 图 6(c) 为 (104) 衍射峰的局部放大图, 观察发现, TiO₂ 改性后, 样品的衍射峰峰强变化不大, 但均向低角度偏移, 由此可知, 改性后的 NCM811 的晶面间距变大, 这表明在包覆过程中有 Ti 元素进入锂层, 从而扩大了锂层间距。

图 7 为 NCM811 与 T-NCM811 材料的热流曲线, 在整个热流曲线中仅出现一个较为平缓的放热峰。在 170 °C 之前并没有表现出明显的放热过程, NCM811 材料在 170 °C 之后开始缓慢放热, 并在 183.89 °C 时达到峰值, 峰值为 18.47 mW/g, 而 T-NCM811 材料在 180 °C 之后才开始缓慢放热, 并在 194.89 °C 时达到峰值, 峰值为 17.74 mW/g。可以看出在没有电解液参与情况下, 高镍材料的稳定性较高, 放热量也相对较少, 在包覆二氧化钛后, 稳定性进一步得到了提高。



Fig. 7 C80 test heat flow curve of NCM811 and T-NCM811

图 7 NCM811 与 T-NCM811 的 C80 测试热流曲线

2 测试与分析

通过电化学和阻抗谱测试, 研究了 TiO₂ 包覆与 Ti⁴⁺ 掺杂对 NCM811 材料结构与电化学性能的影响, 以探讨 TiO₂ 包覆膜对 NCM811 电化学性能的影响。

NCM811 和 T-NCM811 在 2.5~4.3 V 电压下不同循环的充放电分布如图 8 所示。图 8(a) 和图 8(b) 分别为 NCM811 和 TiO₂ 包覆改性后的 T-NCM811 以 1C 充放电循环时第 1、20、50、100、200 圈的电压放电比容量曲线

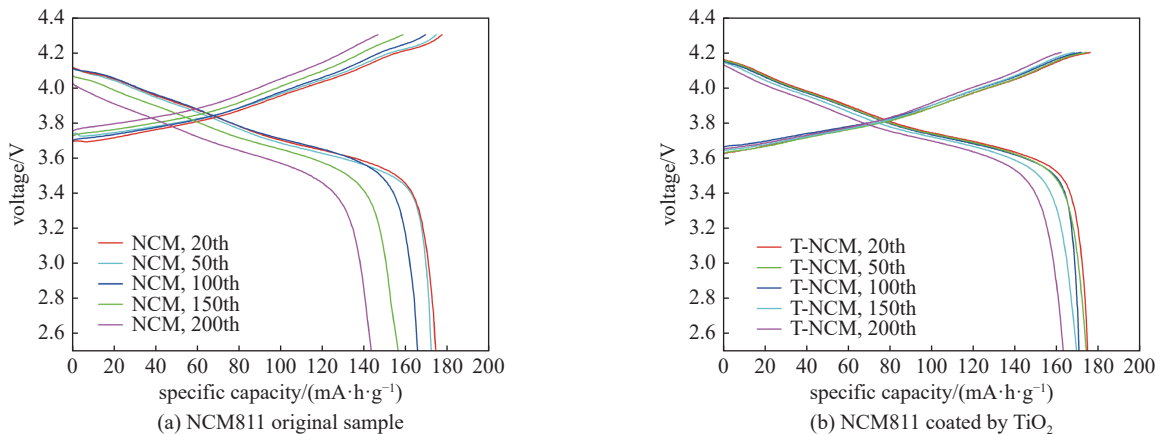


Fig. 8 Charge and discharge distribution of NCM811 and T-NCM811 under different cycles

图 8 NCM811 和 T-NCM811 在不同循环下的充放电分布。

图。在图 8(a)中,随着循环圈数的增加,NCM811 的比容量衰减较快,与此同时,NCM811 的电压平台也有较大幅度的衰退,而经过 TiO₂ 改性的 T-NCM811,其电压、比容量衰减缓慢,在前 100 圈内,电压和比容量几乎没有衰减。相较于改性前,T-NCM811 样的充放电曲线更加紧密,图 8(b)可以明显观察到 T-NCM811 循环稳定性的提高。改性前后比容量和电压衰减均随着循环的增加而加速。在 1C 充放循环 200 圈后,可以明显观察到 NCM811 的电压极化相较于 T-NCM811 更加严重。NCM811 充满后静止 5 min 后放电,电压降低 0.28 V,而 T-NCM811 在同样的状态下电压仅仅降低 0.16 V。这证明了 TiO₂ 包覆层对材料的保护效果较好,隔绝了活性物质与电解液的直接接触,减少了副反应的发生,降低了界面阻抗,所以减小了 T-NCM811 的极化。

图 9(a)为 NCM811 和 T-NCM811 材料在室温条件活化后,以 1C 充放 200 圈的循环-容量曲线,充放电的电压为 2.5~4.3 V。循环 200 圈后,原始样品的放电比容量从 175.8 mA·h·g⁻¹ 衰减至 143.1 mA·h·g⁻¹,原始材料的容量保持率为 81.40%。而经过 TiO₂ 包覆后的 NCM811 材料,放电比容量仅从 173.4 衰减至 161.1 mA·h·g⁻¹,容量保持率提升至 92.62%。而从图 9(b)中可以看出,包覆前首效为 85.49%,包覆后首效为 87.39%。T-NCM811 初始库仑效率的提高表明,TiO₂ 包覆层有效地减少了电极/电解质界面副反应的发生。对于高镍正极材料,这些严重的副反应会导致电解液的消耗,形成一层厚厚的钝化固体电解质膜,加重材料界面处的极化。同时,活性材料与电解液直接接触不可避免地会引起电解液中微量氟化氢(HF)对材料的损伤。因此,当采用均匀的 TiO₂ 纳米涂层对材料进行改性时,可以产生材料与电解质之间的隔离,有效地减少在高截止电压下发生的严重副反应。

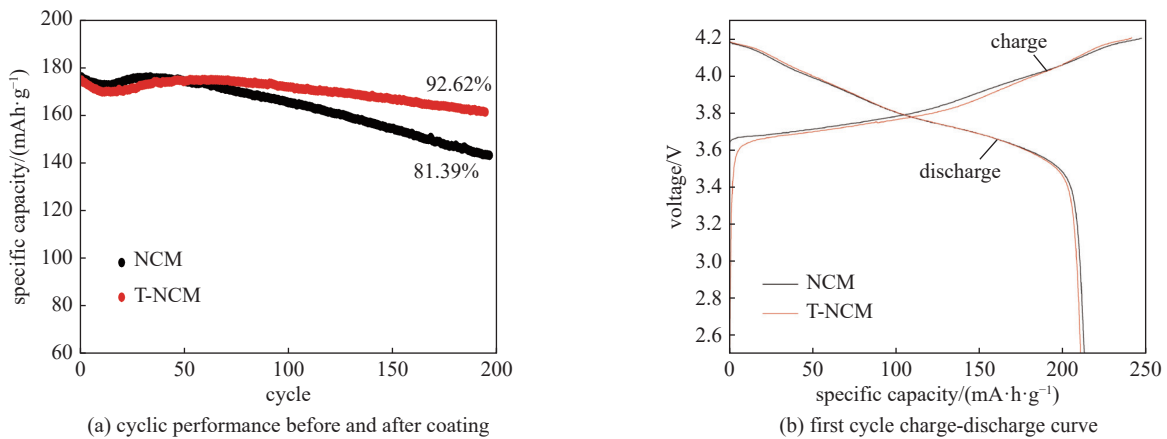


Fig. 9 Loop performance and first lap performance

图 9 循环性能和首圈性能

对于不同循环后的样品,电化学阻抗谱(EIS)曲线由半圆和一条斜线组成,如图 10 所示,可以观察到,经过循环后,T-NCM811 的阻抗增加要比 NCM811 小得多,这说明由于 TiO₂ 纳米涂层的保护,T-NCM811 颗粒表面的正极电解质(CEI)膜是稳定的。所以即使 TiO₂ 不是良好的离子导体,但该包覆层可以有效地抑制电解质分解和缓解表面结构转变方面的作用,可以保证活性材料表面稳定的界面相和离子通道,因此循环过程中 T-NCM811 在活性材

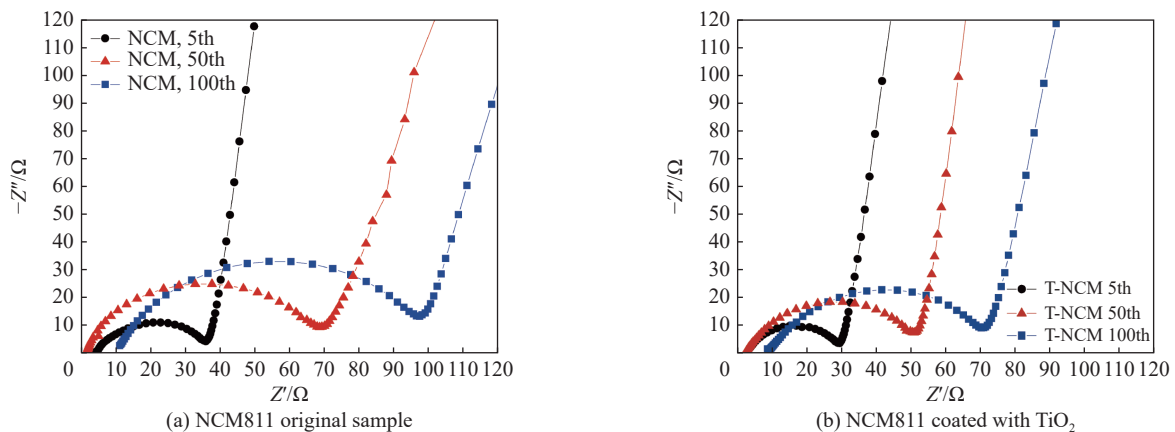


Fig. 10 EIS spectra at different periods

图 10 不同周期的 EIS 谱

料表面的阻抗变化较小。

3 结果与讨论

本文通过使钛酸四丁酯在空气中缓慢地水解,在 NCM811 表面缓慢的生成均匀的 TiO_2 包覆层,探究了钛酸四丁酯浓度对产物形貌的影响。之后通过高温煅烧,将部分 Ti^{4+} 掺杂入 NCM811 材料。通过产物分析发现:钛酸四丁酯的浓度影响着 TiO_2 包覆层的厚度,随着钛酸四丁酯浓度的增加,会逐渐在 NCM811 材料表面生成 TiO_2 晶粒,甚至形成块状二氧化钛颗粒,极大地影响高镍材料的表面形貌,而少量的钛酸四丁酯能在高镍材料表面形成一层较薄的 TiO_2 保护层;在 1C 放电条件下,循环 200 圈后,原始样品的放电比容量从 $175.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 衰减至 $143.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,原始材料的容量保持率为 81.40%。改性后产物 T-NCM811 的循环稳定性相比未改性样有着显著提升。经过 TiO_2 包覆后的 NCM811 材料,放电比容量仅从 $173.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 衰减至 $161.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率提升至 92.39%; TiO_2 包覆层有效地减少了电极/电解质界面副反应的发生,降低了界面阻抗,在循环过程中减小了 T-NCM811 的极化; TiO_2 循环性能的提升主要有两个原因,首先是 TiO_2 包覆层稳定了电极与电解液界面,隔绝活性物质与电解液;另一方面,高温过程中,有 Ti^{4+} 掺杂进 NCM811 晶格中,维持了 NCM811 晶体结构的完整性,起到了支撑结构的作用。

本研究为 NCM811 包覆涂层提供了一种简便的方法,为改善 NCM811 的循环性能提供了指导。

参考文献:

- [1] Thackeray M M, Amine K. Layered Li-Ni-Mn-Co oxide cathodes[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(9): 933.
- [2] Yin Shouyi, Deng Wentao, Chen Jun, et al. Fundamental and solutions of microcrack in Ni-rich layered oxide cathode materials of lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105854.
- [3] Yin L, Li Z, Mattei G S. Thermodynamics of antisite defects in layered NMC cathodes: systematic insights from high-precision powder diffraction analyses[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(3): 1002-1010.
- [4] Gwon H, Kim S W, Park Y U, et al. Ion-exchange mechanism of layered transition-metal oxides: case study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(15): 8083-8087.
- [5] Meng Kui, Wang Zhixing, Guo Huajun, et al. Enhanced cycling stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by reducing surface oxygen defects[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 234: 99-107.
- [6] Xiao Yinguo, Liu Tongchao, Liu Jiajie, et al. Insight into the origin of lithium/nickel ions exchange in layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 77-85.
- [7] Hu Qiao, He Yufang, Ren Dongsheng, et al. Targeted masking enables stable cycling of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ at 4.6V[J]. *Nano Energy*, 2022, 96: 107123.
- [8] Yoon M, Dong Yanhao, Hwang J. Reactive boride infusion stabilizes Ni-rich cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(4): 362-371.
- [9] Hall D S, Gauthier R, Eldesoky A, et al. New chemical insights into the beneficial role of Al_2O_3 cathode coatings in lithium-ion cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(15): 14095-14100.
- [10] Fan Qinglu, Lin Kaiji, Yang Shaodian, et al. Constructing effective TiO_2 nano-coating for high-voltage Ni-rich cathode materials for lithium ion batteries by precise kinetic control[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 477: 228745.
- [11] Ma Yuan, Teo J H, Walther F, et al. Advanced nanoparticle coatings for stabilizing layered Ni-rich oxide cathodes in solid-state batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32: 2111829.
- [12] Hua Weibo, Zhang Jibin, Zheng Zhuo, et al. Na-doped Ni-rich $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material with both high rate capability and high tap density for lithium ion batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(39): 14824-14832.
- [13] Yang Zuguang, Guo Xiaodong, Xiang Wei, et al. K-doped layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material: Towards the superior rate capability and cycling performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 358-365.
- [14] Kim Y, Park H, Shin K, et al. Rational design of coating ions via advantageous surface reconstruction in high-nickel layered oxide cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(38): 2101112.