

“双碳”形势下三元材料失稳机制研究趋势

费子桐¹, 董鹏¹, 孟奇¹, 张明宇²

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程实验室, 云南 昆明 650093;

2. 云南省能源研究院有限公司, 云南 昆明 650599)

[摘要] 新能源产业发展壮大是实现“双碳”达成的重要手段, 先进储能技术是新能源产业发展的核心, 三元材料已经成为主流应用储能材料。三元材料失稳机制研究可为废旧正极材料再生利用提供指导。因此, 本文主要介绍三元材料失稳机制原因, 包括阳离子混排、热失稳、表面失稳、微裂纹等方面, 其中, 微裂纹是三元材料失稳的关键源头。并展望今后废旧正极材料再生利用可行策略途径。

[关键词] 新能源储能; 三元材料; 失稳机制; 再生利用

[中图分类号] X705

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2021)04-0021-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.04.005

0 前言

我国提出“2030 碳达峰、2060 碳中和”的目标, 大力发展新能源是实现“双碳”的重要途径。清洁能源需要与之匹配良好的储能设备才能使新能源的供给更加稳定可靠, 因此研发能量密度高、寿命长、环境友好的电池非常重要。各类型储能电池中锂离子电池的容量表现远高于铅酸电池、镍镉电池和镍氢电池, 这使得锂离子电池成为最具开发潜力的储能装置(如图1所示)。同时, 锂离子电池较低的生产维护成本, 长寿命, 绿色友好等特点成为当前科研工作者的研究重点^[1]。

锂离子电池的组成部分主要有: 正负极片、隔膜、电解质、外壳等。正负极片是锂离子电池的重要组成

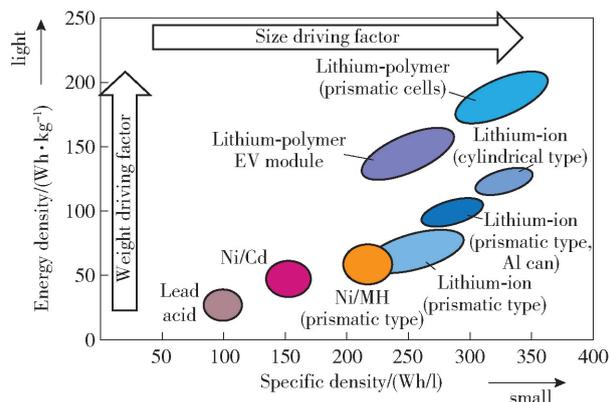


图1 各种电池的质量比容量(Wh/kg)与体积比容量(Wh/L)对比示意图^[7]

部分, 而对于正极极片来说, 附着在铝箔上的正极材料是其核心组成部分。当前应用于锂离子电池正极的材料主要有 LiCoO_2 (LCO)^[2]、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM)^[3]、 LiMn_2O_4 (LMO)^[4]、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)^[5] 和 LiFePO_4 (LFP)^[6]。不同的正极材料各有优势和缺点, 图2显示了常见正极材料的性能对比情况。图中评估了正极材料的高温性能、工作电压、理论比容量、循环性能、振实密度、倍率性能六个方面, 可以看出, LiMn_2O_4 比容量低、热稳定性差和振实密度低, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 虽然容量较高但循环性能差, LiCoO_2 与 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 拥有最优的综合性能。 LiCoO_2 虽工作电压与振实密度方面度较高, 但钴的价格昂贵 (Co 在地壳中的丰度仅为 0.002 9%), 使

[收稿日期] 2021-02-19

[作者简介] 费子桐(1997-), 女, 甘肃金昌人, 大学本科, 研究方向为废旧锂离子电池的回收与利用。

[通讯作者] 孟奇(1989-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为锂离子电池材料及回收利用。E-mail: mengqi315117@126.com

[基金项目] 国家自然科学基金(52004116); 国家重点研发计划项目(2019YFC1803501); 云南省应用基础研究计划(201901U070053); 云南省教育厅科学研究基金项目(2020J0070); 昆明理工大学高层次人才引进科研启动项目(20190015)。

[引用格式] 费子桐, 董鹏, 孟奇, 等. “双碳”形势下三元材料失稳机制研究趋势[J]. 有色设备, 2021, 35(4): 21-25.

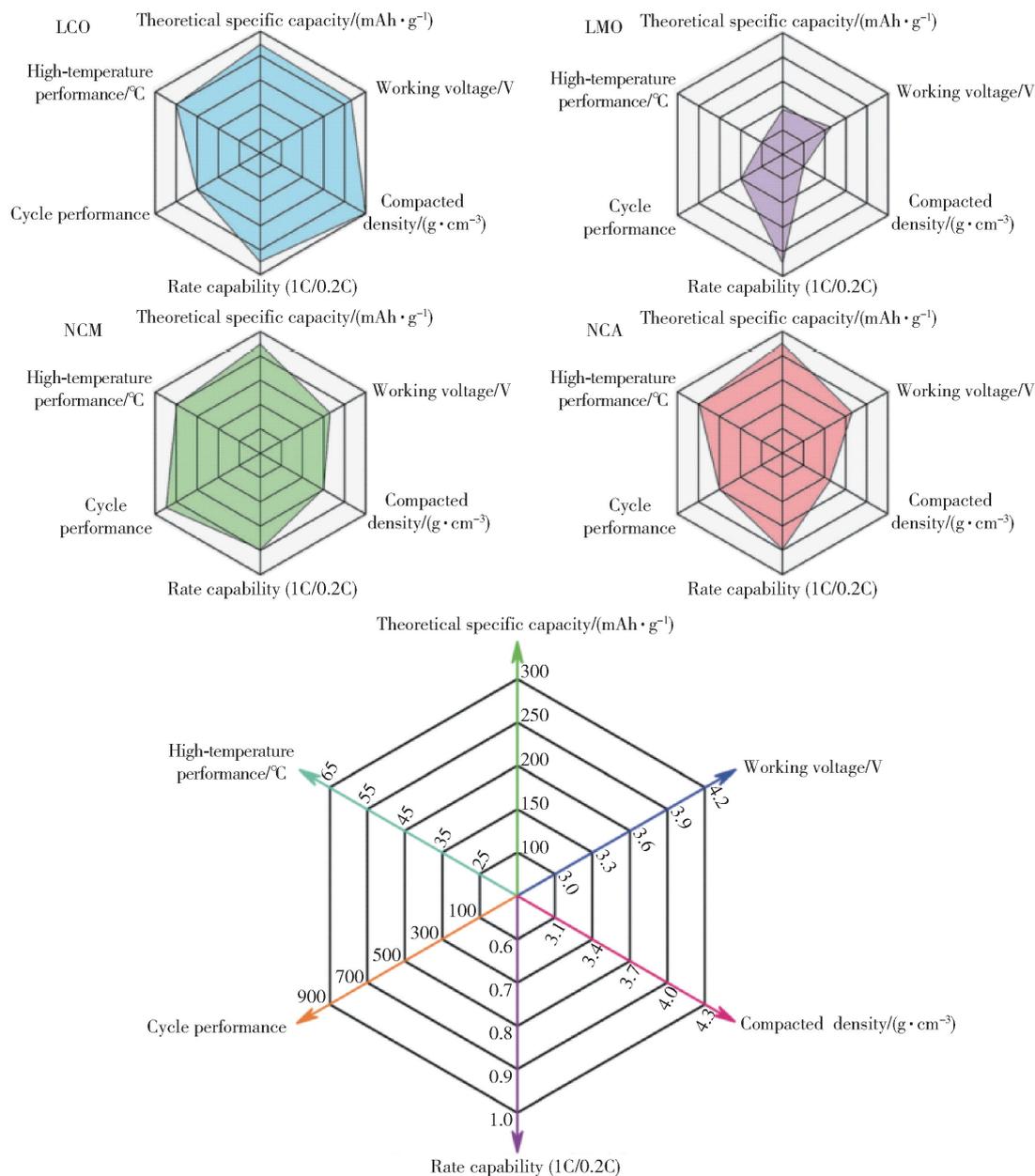


图2 各种正极材料的性能对比^[8]

得钴酸锂正极材料的价格居高不下。LiPF₆正极材料虽具有巨大的价格优势和极高的安全性,但其糟糕的离子电子电导率和低下的低温性能仍需进一步提升;LiNi_xCo_yMn_zO₂具有理论比容量高、倍率性能与循环性能良好、价格低等的优点,成为了各大新能源制造商的主流应用储能材料。

1 三元正极材料的失稳机制研究现状

目前主流三元正极材料包括 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂、LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂和 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂。三元正

极材料属于 α-NaFeO₂ 型晶体结构,空间群属于 R $\bar{3}m$,其中过渡金属元素以无序状态分布在 3b 位上,O²⁻位于 6c 位,Li 位于 3a 位^[9]。3b 位置的 Ni、Co、Mn 与 6c 位的 O²⁻形成 MO₆的八面体结构,Li⁺则位于过渡金属与氧形成的八面体间隙中且在 (111) 晶面上层状排列。对于低镍三元材料(Ni 含量低于 50%),其中的过渡金属元素 Ni、Co、Mn 依次上升,分别为 +2、+3、+4 价,充放电时的氧化还原反应对依次是 Ni²⁺和 Ni³⁺、Ni³⁺和 Ni⁴⁺、Co³⁺和 Co⁴⁺,Mn 保持 +4 价不变以稳定结构。对于高镍三

元材料(Ni 含量高于 60%),Ni 元素则表现为 +2 和 +3 价,Co 元素和 Mn 元素依然表现为 +3 价和 +4 价。三元正极材料在长期循环使用过程会发生失稳坍塌,常见的失稳机制有阳离子混排、微裂纹、热失稳、表面破坏等方面。

1.1 阳离子混排

三元正极材料的结构稳定与阳离子混排程度关系密切,阳离子混排主要表现在过渡金属位与锂位之间的阳离子的无序占位^[10]。如图 3 所示,层状正极材料材料由氧原子层-锂原子层-氧原子层-过渡金属原子层的顺序沿斜方六面体[001]方向堆叠而成。理想的 R3m 结构具有明显分离的过渡金属位点(3a)和锂位点(3b),但 Ni 元素倾向于以 Ni²⁺ 而不是 Ni³⁺ 的形式存在,因为根据晶体场理论,e 轨道的电子自旋不成对导致 FCC 八面体位点的 Ni³⁺ 不能稳定存在。Ni²⁺ 的离子半径为 0.69 Å,与 0.76 Å 的 Li⁺ 半径相类似,原本应该在 3b 位置上的 Ni²⁺ 可能会有部分占据 3a 位,这样就出现了阳离子混排现象。相较于最优状态,阳离子混排的存在会导致晶体结构中的锂原子层的层间距减小,增加锂离子迁徙所需要的活化能过渡金属原子占据了锂离子的位

置,阻碍了锂离子的扩散。伴随着阳离子混排程度的增加,更多的锂离子无法正常嵌回到晶格结构中导致正极材料的充放电比容量逐步降低,倍率性能也逐步恶化。

1.2 微裂纹

三元正极材料一般是类球型的二次颗粒,二次颗粒又由纳米级的一次颗粒团聚而成。在充放电循环过程当中,三元正极材料的结构会随着锂离子的重复脱嵌发生多次相变:六方相至单斜相(H3→M),单斜相至六方相(M→H2),六方相至六方相的结构转变(H2→H3)等,然而,H2→H3 的结构转变会引起材料体积的剧烈变化,导致结构不稳定从而在颗粒内部的晶界处产生微裂纹。随着循环次数的增加,内部微裂纹不断扩展,暴露出的新表面与电解液发生副反应,造成颗粒的破碎大幅降低正极材料的可逆的比容量^[12]。同时,在循环过程中,正极材料颗粒微裂纹的形成还与充放电深度有密切的关系,充放电深度越深微裂纹的产生与扩展就越快,容量降低就要越快。

1.3 热稳定性差

研究表明,对于三元正极材料,Ni 含量越高材

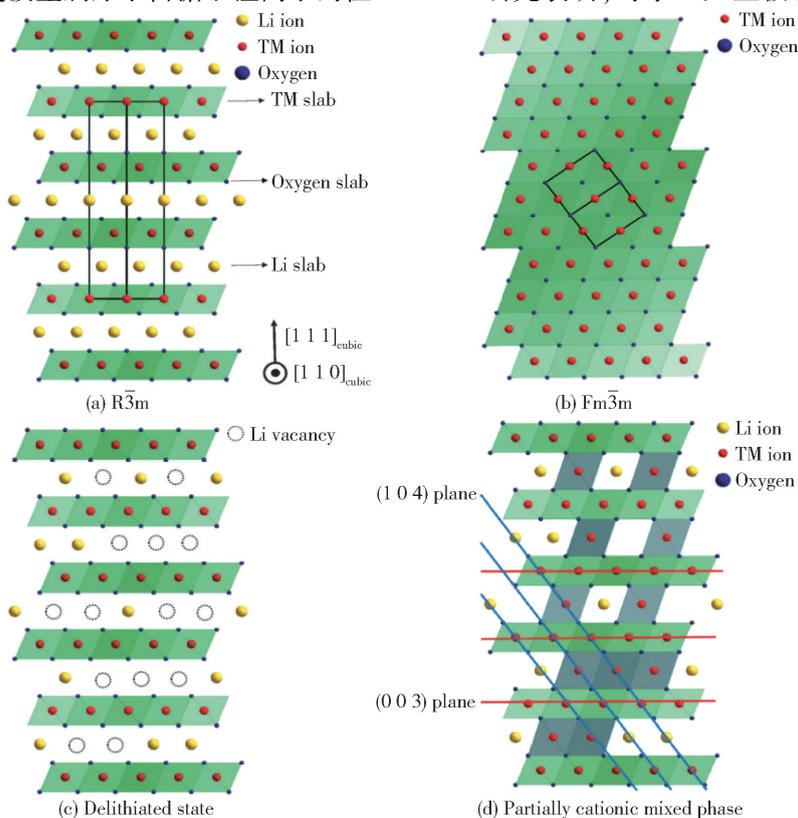


图 3 层状锂金属氧化物中有序与无序相的示意图及其结构转变^[11]

料的能量密度就越高,但 Ni 含量增高的同时材料的热稳定性急剧下降^[13],而热稳定性直接关系到电池的安全性能。热稳定性越低意味着材料的热分解温度越低,热分解温度则与电池热失控关系密切。相较于 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 , LiNiO_2 在截止电压为 4.3 V 的充电状态下拥有最低的分解峰值温度,仅为 232 °C,但却能放出最多的热量。高镍正极材料在充放电过程中有时会产生 Ni^{4+} , 强氧化性的 Ni^{4+} 可与电解液发生副反应放出气体,自身也会受热分解释放出 O_2 。当热量与气体在电池密闭的内部聚集到一定程度时就会发生爆炸引发安全事故。

1.4 表面结构不稳定

正极材料的脱锂过程是先从表面区域开始,并且随着充电过程的进行表层结构中会出现过度脱锂的现象,同时高镍三元材料的层状结构向尖晶石结构和惰性岩盐相结构转变^[14],经过数次充放电循环之后,材料表层就会形成较厚的 NiO 惰性层,这种电化学惰性的表层结构会严重阻碍锂离子的正常扩散导致电池的极化增大、容量迅速衰减。

高镍三元正极材料在储存过程和充放电过程中,都可能发生界面副反应。在正极材料的储存过程中,由于其表面的 Ni 元素为碱性,极易吸附空气中的水分和 CO_2 ,与材料表面残留的 Li 发生反应生成 LiOH 和 Li_2CO_3 ,使材料表面的 pH 值增加,从而影响正极材料的电化学性能^[15]。在充放电过程中,正极材料中的活性物质与电解液之间易发生副反应。如图 4 所示,活性物质与电解液(LiPF_6 为锂盐, EC 和 DMC 为溶剂)发生副反应的产物主要是含 P、F、O 的化合物。这些副产物堆积在材料表面使正极材料的表面大幅提高,这会导致锂离子在活性物质表面的移动变得缓慢,电化学性能急剧衰减。因此,解决上述问题并改善正极材料性能表现的关键在于如何有效的去除表面锂残留化合物和抑制活性物质与电解质界面之间的副反应。

2 总结

三元材料作为新能源储能中重要正极材料,是动力电池关键组成部分。三元材料失稳主要源头在于元素溶释、颗粒微裂纹、表层失稳。三元材料失稳机制研究可为正极材料改性与废旧正极材料再生利用提供借鉴。为此,今后废旧三元正极材料再生利用可构建表层微调、颗粒组织重构、元素定向补偿等

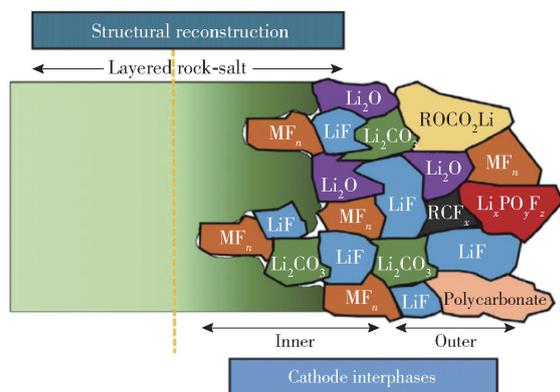


图 4 循环充放电时正极与电解质界面复杂的结构和物质的示意图^[16]

多策略联合工艺,以期实现废旧正极材料绿色高效循环利用,以促进我国新能源电池产业可持续发展,也契合我国重点研发计划中退役锂电材料高效清洁回收利用发展的布局。

[参考文献]

- [1] Xu Q, Li X, Sari HMK, et al. Surface engineering of $\text{LiNi}_0.8\text{Mn}_0.1\text{Co}_0.1\text{O}_2$ towards boosting lithium storage: Bimetallic oxides versus monometallic oxides [J]. *Nano Energy*. 2020, 77:105034.
- [2] Wang CW, Zhou Y, You JH, et al. High-Voltage LiCoO_2 Material Encapsulated in a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Ultrathin Layer by High-Speed Solid-Phase Coating Process [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(3):2593–2603.
- [3] Weigel T, Schipper F, Erickson EM, et al. Structural and Electrochemical Aspects of $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.1\text{O}_2$ Cathode Materials Doped by Various Cations [J]. *ACS Energy Letters*. 2019, 4(2):508–516.
- [4] Xu G, Liu Z, Zhang C, et al. Strategies for improving the cyclability and thermo-stability of LiMn_2O_4 -based batteries at elevated temperatures [J]. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, 3(8):4092–4123.
- [5] Kim U-H, Park N-Y, Park G-T, et al. High-Energy W-Doped $\text{Li}[\text{Ni}_0.95\text{Co}_0.04\text{Al}_0.01]\text{O}_2$ Cathodes for Next-Generation Electric Vehicles [J]. *Energy Storage Materials*. 2020, 33:399–407.
- [6] Liang Q, Yue HF, Wang SF, et al. Recycling and crystal regeneration of commercial used LiFePO_4 cathode materials [J]. *Electrochimica Acta*. 2020, 330:135–323.
- [7] Abada S, Marlair G, Lecocq A, et al. Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review [J]. *Journal of Power Sources*. 2016, 306:178–192.

- [8] Wang L, Chen B, Ma J, et al. Reviving lithium cobalt oxide-based lithium secondary batteries-toward a higher energy density [J]. *Chemical Society Reviews*. 2018,47(17):6505–6602.
- [9] Qiu X-Y, Zhuang Q-C, Zhang Q-Q, et al. Reprint of “Investigation of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium ion battery by electrochemical impedance spectroscopy” [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013,688:393–402.
- [10] Lin F, Markus IM, Nordlund D, et al. Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nat Commun*. 2014,5:3529.
- [11] Liu W, Oh P, Liu X, et al. Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2015,54(15):4440–4457.
- [12] Noh H-J, Youn S, Yoon CS, et al. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*. 2013,233:121–130.
- [13] Liang C, Kong F, Longo RC, et al. Unraveling the Origin of Instability in Ni-Rich $\text{LiNi}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ (NCM) Cathode Materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016,120(12):6383–6393.
- [14] Park KJ, Jung HG, Kuo LY, et al. Improved Cycling Stability of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$ Through Microstructure Modification by Boron Doping for Li-Ion Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*. 2018,8(25):1801202.
- [15] Lee YJ, Choi HY, Ha CW, et al. Cycle life modeling and the capacity fading mechanisms in a graphite/ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cell [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2015,45(5):419–426.
- [16] Li W, Dolocan A, Oh P, et al. Dynamic behaviour of interphases and its implication on high-energy-density cathode materials in lithium-ion batteries [J]. *Nat Commun*. 2017,8:14589.

Trend of Research on Ternary Material Instability Mechanism under the Goal of “Double Carbon”

FEI Zi-tong, DONG Peng, MENG Qi, ZHANG Ming-yu

Abstract: Developing the new energy industry is an important means to achieve the goal of “Double Carbon”, whereas the core of developing the new energy industry lies on advanced energy storage technologies. Ternary material has become a mainstream energy storage material. The research on the instability mechanism of ternary material can provide guidance for the recycle of spent cathode materials. In this paper, the reasons for ternary material instability are introduced, including cation mixing, thermal instability, surface instability, microcrack, etc. Of these reasons, the microcrack is the key source for the instability of ternary material. Besides, the feasible strategies and ways for recycling spent cathode materials are expected.

Key words: new energy storage; ternary material; instability mechanism; recycle

