

2017-12-28

Capacity Fading Analyses of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Battery

Yi HU

chool of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; huyi869607143@163.com

Xiang-zhu HE

Zhong-de DENG

Ling-yong KONG

Wei-li SHANG

Recommended Citation

Yi HU, Xiang-zhu HE, Zhong-de DENG, Ling-yong KONG, Wei-li SHANG. Capacity Fading Analyses of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Battery[J].

Journal of Electrochemistry, 2017, 23(6): 161229.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161229

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/15>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161229

Artical ID:1006-3471(2017)06-0675-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 675-683

Http://electrochem.xmu.edu.cn

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ 容量衰减原因分析

胡 焱^{1*}, 何湘柱¹, 邓忠德¹, 孔令涌², 尚伟丽²

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 深圳市德方纳米科技股份有限公司, 广东 深圳 518055)

摘要: 采用湿法球磨法制备了锂离子电池混合正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ (NMC532/LFP). 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、充放电测试和电化学阻抗谱测试(EIS)等方法研究对比了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC532)和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ (NMC532/LFP)的容量衰减机理. 结果表明,循环 50 次和 60 °C 高温存储后,NMC532/LFP 的容量保持率分别为 97.80%、86.48%,其循环和高温存储性能较好. 循环和高温存储后 NMC532 和 NMC532/LFP 的电荷传递阻抗 R_{ct} 明显增大,但 NMC532/LFP 的 R_{ct} 较小. NMC532 和 NMC532/LFP 的 $I(003)/I(104)$ 值都有所减小,但 NMC532/LFP 的 $I(003)/I(104)$ 值比 NMC532 的大,即 NMC532/LFP 材料的阳离子混排现象有所改善. 循环后 NMC532、NMC532/LFP 颗粒没有出现明显的表面开裂和链接断裂现象,但 NMC532 颗粒有部分发生粉化. 高温储存后 NMC532 颗粒表面出现裂纹,且颗粒之间的链接断裂,NMC532/LFP 颗粒表面出现轻微粉化. 材料结构规整度下降,阳离子混排程度加剧,电荷传递阻抗增大是 NMC532 和 NMC532/LFP 容量衰减的主要原因.

关键词: 湿法球磨法; 锂离子电池; 混合正极材料; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$; 容量衰减机理

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池已成为便携式电子设备、电动汽车和储能等领域极具前景的能源提供和存储系统^[1-3]. 正极材料是锂离子电池的重要组成部分,对锂离子电池的容量、循环、倍率、热稳定性和安全性等方面都有重要影响^[4]. 三元正极材料兼顾了钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂的优点,具有工作电压高、比容量高、循环性能好、环境友好以及成本较低等特点^[5-6],是动力电池和储能电池的主要正极材料之一^[7]. 存储和充放电循环过程中的容量衰减是限制锂离子电池使用寿命的重大挑战^[8-9],而目前关于三元正极材料和混合正极材料的容量衰减原因鲜有文献报道,研究其在循环和高温存储过程中的容量衰减原因是非常必要的. 本文对比分析了三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC532)和混合正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ (NMC532/LFP)的容量衰减原因,为进一步改善其循环稳定性和热稳定性提供理论依据.

1 实验

1.1 混合正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ 的制备

采用湿法球磨技术制备混合正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ (NMC532/LFP),按质量比 $m\text{NMC532}:m\text{LFP} = 85:15$ 称取 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC532)和 LiFePO_4 (本文的 LFP 为碳包覆的 LFP),用研钵研磨均匀后,以无水乙醇为溶剂,混合均匀,放入行星式球磨机中,转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨 60 min. 将混合物放入真空烘箱中 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤 12 h,然后取出研磨均匀,得 NMC532/LFP 复合材料.

1.2 材料分析与表征

使用 D8 Advance-X 射线衍射仪(德国 Bruker AXS 有限公司)分析样品的晶体结构,X 射线源 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 使用 SU-70 热场发射扫描电镜(日本高新技术公司)观察样品

的表面形貌。

1.3 极片制备与电池组装

将正极活性材料(NMC532、NMC532/LFP)、导电碳黑(比利时产, 电池级)、聚偏氟乙烯(上海产, 电池级)按质量比 93:4:3 混合均匀, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮(河南产, 电池级), 充分研磨后制成正极浆料, 将正极浆料涂覆于 20 μm 厚的铝箔(深圳产, 电池级)上, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空(真空度 < -0.08 MPa)干燥 8 h 后得到正极片, 所制极片经辊压后切为直径 15 mm 的圆片, 以金属锂片(天津产, 电池级)为负极、Celgard 2400 膜(天津产)为隔膜, 1 mol \cdot L $^{-1}$ LiPF $_6$ /EC+DMC+EMC(体积比 1:1:1, 广州产, 99.9%)为电解液, 在充满氩气的手套箱 [$w(\text{O}_2) < 1.0 \times 10^{-6}$, $w(\text{H}_2\text{O}) < 1.0 \times 10^{-6}$] 中组装成 CR2032 型纽扣电池蓝电电子有限公司(因涉及公司机密信息, 试剂信息不详)。

1.4 电化学性能测试

用 CT2001A 型电池测试系统(武汉蓝电电子有限公司)测试纽扣电池的充放电性能, 测试环境温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 测试电压为 2.70 ~ 4.35 V。采用 Autolab PGSTAT 302N 型电化学工作站(瑞士万通中国有限公司)进行电化学阻抗(EIS)测试, 电化学阻抗测试频率范围为 10 mHz ~ 100 kHz, 交流振幅为 5 mV。

高温性能测试: 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 1.0C 充电至 4.35 V, 然后 1.0C 放电至 2.7 V, 放电容量记为 C1, 再 1.0C 充电至 4.35 V, 放入高温存储箱, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下存储 7 天, 取出后静置冷却至室温, 1.0C 放电至 2.7 V, 放电容量记为 C2, 继续 1.0C 充电至 4.35 V, 1.0C 放电至 2.7 V, 循环 3 次, 放电容量分别记为 C3、C4、C5。

2 结果与讨论

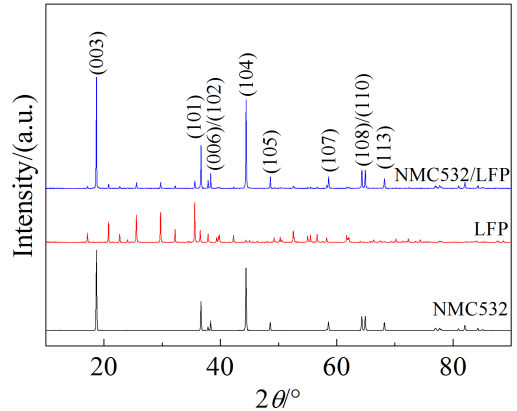


图 1 NMC532、LFP 和混合正极材料 NMC532/LFP 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of NMC532, LFP and NMC532/LFP composite cathode materials

2.1 物相结构与表面形貌分析

图 1 是 NMC532、LFP 和 NMC532/LFP 的 XRD 谱图。NMC532 材料的特征衍射峰与标准 PDF 卡片吻合良好^[10], 为 α -NaFeO $_2$ 型结构, 未出现杂相峰。两对特征峰(006)/(102)和(108)/(110)分裂明显, 且特征峰(003)和(104)的强度比值 $I(003)/I(104)$ 大于 1.2, 说明材料没有出现严重的阳离子混排^[11], 结晶良好, 具有良好的层状结构^[12]。LFP 材料的 XRD 谱图显示其为正交晶系, 橄榄石结构, 没有出现杂相峰, 且衍射峰尖锐, 表明其结晶度高。混合正极材料 NMC532/LFP 的 XRD 图谱是两种材料特征衍射峰的叠加, 且不含其它杂质峰, 表明 NMC532 和 LFP 两种材料经球磨混合后, 晶体结构均未发生改变。

图 2 是 NMC532、LFP 和 NMC532/LFP 的扫描电镜照片。从图中可以观察到, NMC532 材料是由一次晶粒组成的类球形二次颗粒, 粒径为 9 ~ 13

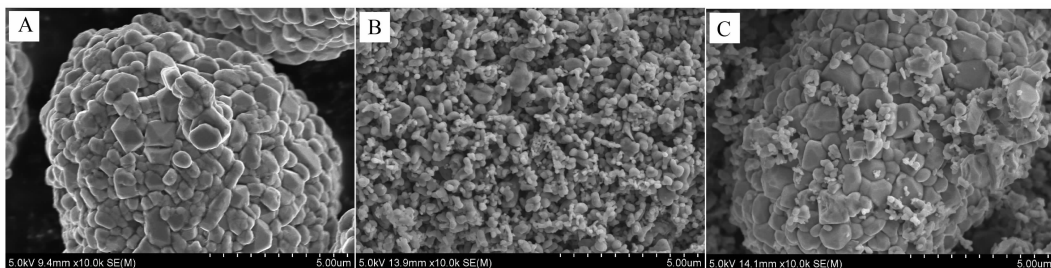


图 2 NMC532(A)、LFP(B)和混合正极材料 NMC532/LFP(C)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of NMC532 (A), LFP (B) and NMC532/LFP (C) composite cathode materials

μm ,一次颗粒边界清晰,晶型良好.LFP颗粒大小均一,粒径约为800 nm.混合正极材料NMC532/LFP中两种正极材料混合均匀,LFP颗粒较好地分散在NMC532颗粒表面及颗粒之间的空隙中.

2.2 电化学性能分析

图3是NMC532和NMC532/LFP的首次(0.2C)充放电曲线,混合材料NMC532/LFP在3.5 V附近有一个充电平台,在3.4 V附近有一个放电平台,这是由LFP中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原电对提供的^[13],混合正极材料NMC532/LFP的充放电曲线结合了NMC532和LFP两种材料的充放电特征,两种材料的混合并未影响其各自的基本结构和性质.NMC532、NMC532/LFP的首次放电比容量分别为 $175.87\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $181.40\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次充放电效率分别为88.64%、90.79%,NMC532/LFP表现出较高的首次放电比容量和首次充放电效率,这是因为混合正极材料中碳包覆的LFP材料可以增强材料整体的导电性,降低极化^[14],有利于NMC532材料的容量发挥.

样品NMC532和NMC532/LFP的循环性能如图4所示,NMC532、NMC532/LFP循环50次后放电比容量分别为 $156.81\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $169.89\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率分别为94.11%、97.80%,循环后样品NMC532/LFP的放电比容量和容量保持率都较高,较NMC532提高了 $13.08\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和3.69%.结合上述扫描电镜观测结果和首次充放电曲线可知,NMC532/LFP中LFP对NMC532包覆效果较好,

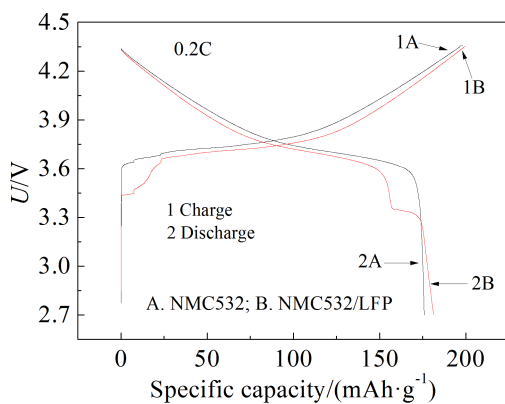


图3 NMC532和混合正极材料NMC532/LFP的首次充放电曲线

Fig. 3 Initial charge and discharge curves of NMC532 and NMC532/LFP composite cathode materials

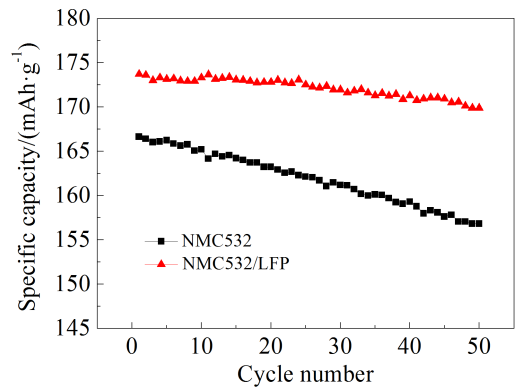


图4 NMC532和混合正极材料NMC532/LFP的循环性能曲线

Fig. 4 Cycle performance of NMC532 and NMC532/LFP composite cathode materials

使NMC532/LFP的电池极化减小,提升了循环性能^[15].

图5为恒压充占比与循环次数的关系,恒压充占比为恒压充电容量与总充电容量的比值.由图5可知,随着循环次数的增加,NMC532和NMC532/LFP的恒压充占比均逐渐增大,表明内阻随循环次数增多而增加,但样品NMC532/LFP的恒压充占比比较NMC532的小.这是因为NMC532/LFP中添加碳包覆的LFP后,使电池极化变小,降低了混合材料整体的电荷转移阻抗,提高了 Li^+ 的迁移速率^[16].

图6是NMC532和NMC532/LFP循环50次后的电化学阻抗谱图,循环50次后NMC532和

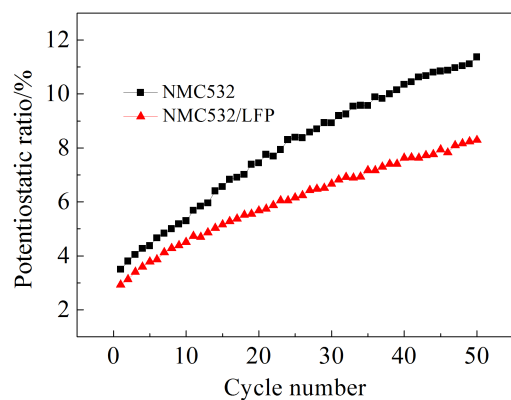


图5 NMC532和NMC532/LFP恒压充占比与循环次数的关系

Fig. 5 Relation between potentiostatic ratio and cycle number for NMC532 and NMC532/LFP

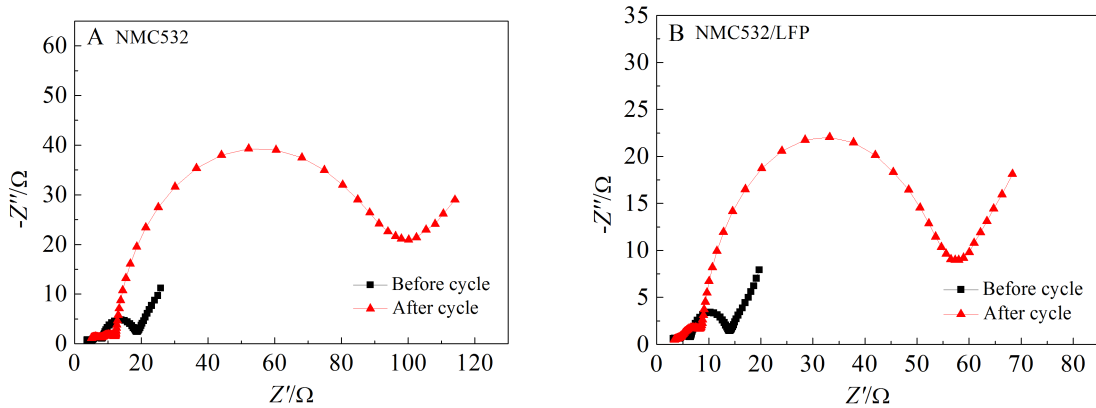


图 6 NMC532 和混合正极材料 NMC532/LFP 循环 50 次前后的电化学阻抗谱

Fig. 6 Nyquist plots of NMC532 and NMC532/LFP composite cathode materials before and after 50 cycles

NMC532/LFP 的电荷传递阻抗 R_{ct} 明显增大,这是因为电极表面的相转移对电荷转移过程有巨大影响^[17],正极活性物质表面沉积了高阻抗的钝化膜,以及锂离子脱出/嵌入有效位置减少,导致电荷转移阻抗 R_{ct} 显著增大^[18],使电池动力学性能下降,从而导致容量衰减^[19].循环后 NMC532/LFP 的 R_{ct} 较 NMC532 的小,原因是碳包覆的 LFP 包裹在 NMC532 颗粒表面,避免了 NMC532 颗粒与电解液的直接接触,从而抑制了 NMC532 与电解液之间的副反应,而且碳是电子良导体,在电子快速移动的同时有利于锂离子在电解液中快速移动而不损害局域电中性,因此降低了电荷转移阻抗^[20].

图 7 是 NMC532、NMC532/LFP 混合正极材料循环 50 次前后的 XRD 谱图.由图 7 可知,循环前后 NMC532 和 NMC532/LFP 材料的特征衍射峰位置基本不变,且没有出现杂相峰,说明 NMC532 和

NMC532/LFP 材料的物相结构没有发生变化^[21].但峰强都有明显减小,且 $I(003)/I(104)$ 的值减小,说明循环后材料的结构规整度下降,阳离子混排程度加剧^[22],但 NMC532/LFP 的 $I(003)/I(104)$ 值比 NMC532 的大,说明 NMC532/LFP 材料的阳离子混排现象有所改善.

图 8 为 NMC532 和混合正极材料 NMC532/LFP 循环 50 次前后的 SEM 照片.由图 8 可知,循环 50 次后 NMC532、NMC532/LFP 的表面形貌与循环前的非常相似,没有明显出现活性物质颗粒表面开裂和颗粒之间链接断裂的现象^[23].但 NMC532 颗粒有部分发生粉化,这是由于 NMC532 在循环过程中与有机电解液直接接触发生反应,生成了非晶盐^[24],使界面阻抗增大,造成严重的容量衰减.而 NMC532/LFP 混合材料中 LFP 包裹在 NMC532 颗粒表面,避免 NMC532 颗粒与

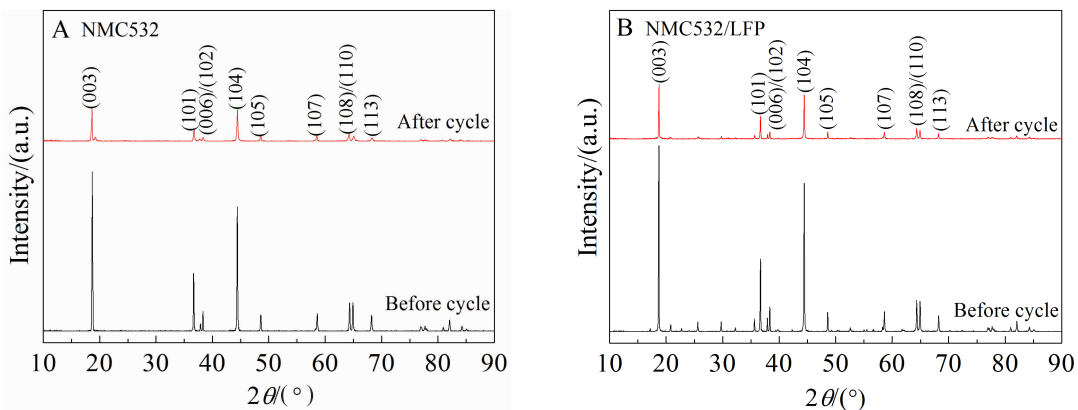


图 7 NMC532 和混合正极材料 NMC532/LFP 循环 50 次前后的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of NMC532 and NMC532/LFP composite cathode materials before and after 50 cycles

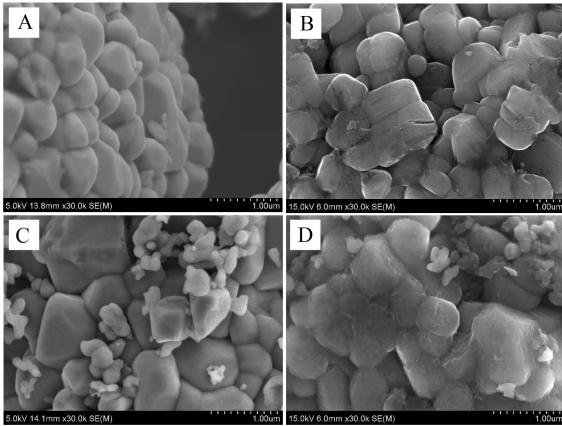


图 8 NMC532 和混合正极材料 NMC532/LFP 循环 50 次前后的扫描电镜照片

A. NMC532 循环前; B. NMC532 循环后;
C. NMC532/LFP 循环前; D. NMC532/LFP 循环后

Fig. 8 SEM images of NMC532 and NMC532/LFP composite cathode materials before and after 50 cycles

A. NMC532 before cycle; B. NMC532 after cycle;
C. NMC532/LFP before cycle; D. NMC532/LFP after cycle

电解液直接接触, 抑制了 NMC532 与电解液之间的副反应, 而且可提供便捷的电子传输路径, 有利于电荷传输和锂离子扩散^[25], 从而提高循环性能。

NMC532 和 NMC532/LFP 的高温性能如表 1 所示, 从表 1 数据可以看出, 在 60 °C 高温环境存储后, 样品 NMC532/LFP 的容量保持率为 86.48%, 容量恢复率为 97.32%, 高温存储性能较好。

图 9 是样品 NMC532 和 NMC532/LFP 高温存储前后的电化学阻抗谱图. Nyquist 图中高频区的截距代表电池的体电阻(R_s), 三个半圆和一条斜线按频率由高至低应分别对应锂离子迁移通过电极表面 SEI 膜的电阻(R_{SEI})、活性电极嵌脱锂过程中电子运输的电阻(R_e)、锂离子嵌入材料晶格时的电荷转移电阻(R_{ct})和锂离子在电极材料内部的扩散

电阻(Q_D), 其等效电路图^[26-27]如图 10 所示。

由图 9 可见, 高温存储后 NMC532 和 NMC532/LFP 的电荷传递阻抗 R_{ct} 显著增大, R_{ct} 主要受界面阻抗的影响, 高温下界面反应加快同时导致 SEI 膜不断增厚, 离子导电率下降, 锂离子在活性材料和电解液间的电荷转移过程受阻, 进而导致 R_{ct} 显著增加, 容量衰减^[28], 且高温存储后 NMC532/LFP 的 R_{ct} 比 NMC532 的小. 结合表 1 数据可知, NMC532 高温性能衰减的主要原因是 R_{ct} 的大幅增加, 满电态高温存储时, 高氧化态的过渡金属离子溶解增多, 导致电极材料表面结构破坏, 使材料局部结构坍塌, 同时电极表面会沉积高阻抗的金属氟化物, 造成脱嵌锂过程中电化学反应阻抗和扩散阻抗显著增大^[29]. 而 NMC532/LFP 的高温性能显著提高, 这归因于混合材料中碳包覆的 LFP, 避免了 NMC532 颗粒与电解液直接接触, 从而抑制了 NMC532 与电解液之间的副反应, 同时, LFP 中强的 P=O 键以及 PO_4^{3-} 聚阴离子和 Fe^{2+} 之间强的共价键, 可以稳定正极材料表面, 增强 NMC532 层状材料的结构稳定性^[30].

NMC532 和混合正极材料 NMC532/LFP 高温存储前后的 XRD 谱图示于图 11, 高温存储后 NMC532 和 NMC532/LFP 的各衍射峰峰位基本相同, 没有生成任何新相, 但衍射峰强度减小, 这源于高温存储后 NMC532 和 NMC532/LFP 粉末受电解液中 HF 侵蚀, 有部分过渡金属离子从晶体结构中溶出^[31].

图 12 为 NMC532 和混合正极材料 NMC532/LFP 高温存储前后的 SEM 照片. 从图 12 可知, 高温存储后 NMC532 和 NMC532/LFP 的表面形貌均有所改变. 存储前, NMC532 和 NMC532/LFP 颗粒表面都比较光滑, 一次颗粒边缘清晰可见; 存储后, NMC532 颗粒表面出现裂纹, 且颗粒之间的链接断裂. 这是由于 NMC532 结构中本身有 Ni、Co、Mn 原子的混排, 理论上 Mn 为 +4 价, 高温下 Mn^{4+}

表 1 NMC532 和 NMC532/LFP 高温性能

Tab. 1 High temperature performance of NMC532 and NMC532/LFP

Sample	$C_1/(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	$C_2/(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	$C_3/(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	$C_4/(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	$C_5/(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	Capacity retention/%	Capacity recovery/%
NMC532	167.58	120.2	158.69	157.96	156.52	71.73	93.4
NMC532/LFP	173.42	149.98	169.41	169.17	168.78	86.48	97.32

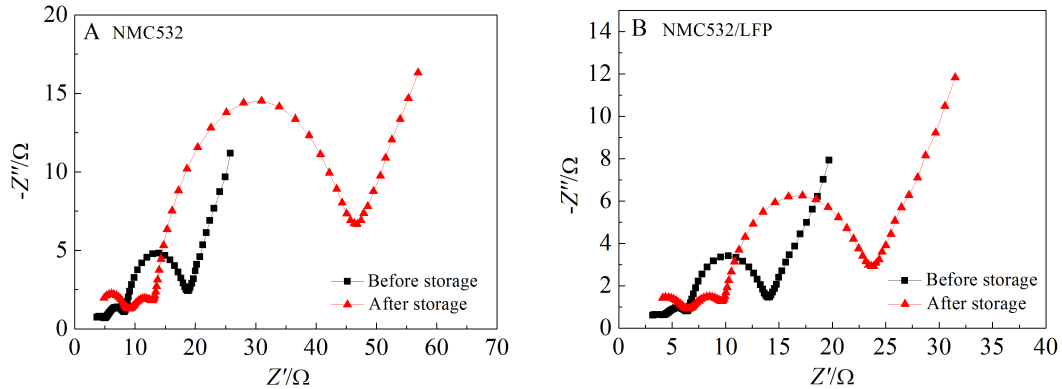


图 9 高温存储前后 NMC532 和混合正极材料 NMC532/LFP 的电化学阻抗谱
 Fig. 9 Nyquist plots of NMC532 and NMC532/LFP composite cathode materials before and after high temperature storage

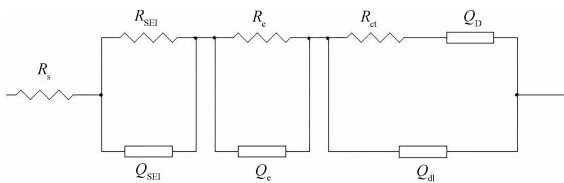


图 10 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电极脱嵌锂的等效电路图
 Fig. 10 The equivalent circuit proposed for analysis the delithiation/lithiation process of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ electrode

被激活，产生大量的 Mn^{3+} ， Mn^{3+} 溶解在电解液中，破坏了材料的晶体结构，使不同颗粒之间的应力状态不同，导致颗粒表面裂纹和颗粒之间的链接断裂的产生^[32-33]。而 NMC532/LFP 颗粒没有产生裂纹和连接断裂，只有轻微粉化，主要原因是 LFP 包裹在 NMC532 颗粒表面，避免了 NMC532 与电解液直接接触，减少了电极界面副反应发生，且 LFP

为橄榄石结构，磷氧共价键结合力强，有利于稳定结构，改善和提高整体材料的热稳定性。

3 结 论

本文通过 XRD、SEM、充放电测试、EIS 测试，研究了三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC532) 和混合正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ (NMC532/LFP) 的容量衰减机理，得出结论如下：

1) 循环 50 次后 NMC532、NMC532/LFP 的容量保持率分别为 94.11%、97.80%，NMC532/LFP 较 NMC532 的提高了 3.69%，NMC532 和 NMC532/LFP 的电荷传递阻抗 R_{ct} 明显增大，但 NMC532/LFP 的 R_{ct} 较小。NMC532 和 NMC532/LFP 的特征衍射峰强度明显减小，且 $I(003)/I(104)$ 值减小，但 NMC532/LFP 的 $I(003)/I(104)$ 值比 NMC532 的大，说明 NMC532/LFP 材料的阳离子混排现象有所改善。NMC532、NMC532/LFP 的表面没有明显出现活性物质颗粒表面开裂和颗粒之间链接断裂的现象，

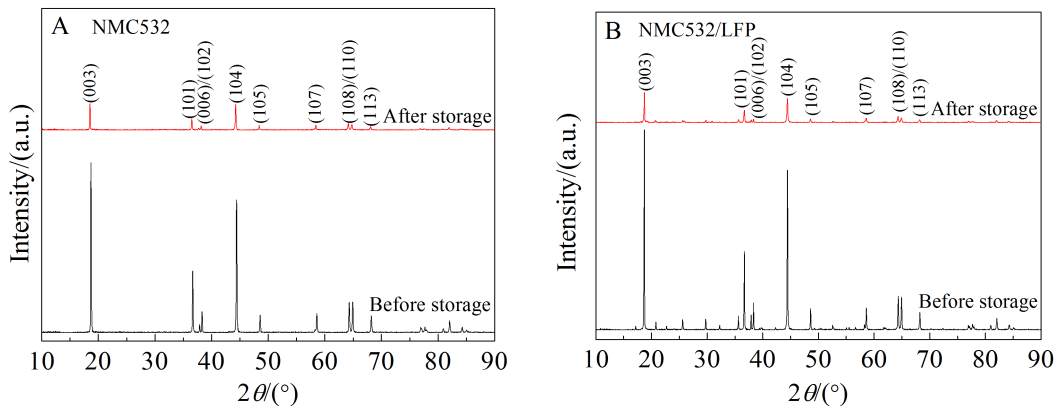


图 11 NMC532 和混合正极材料 NMC532/LFP 高温存储前后的 XRD 谱图
 Fig. 11 XRD patterns of NMC532 and NMC532/LFP composite cathode materials before and after high temperature storage

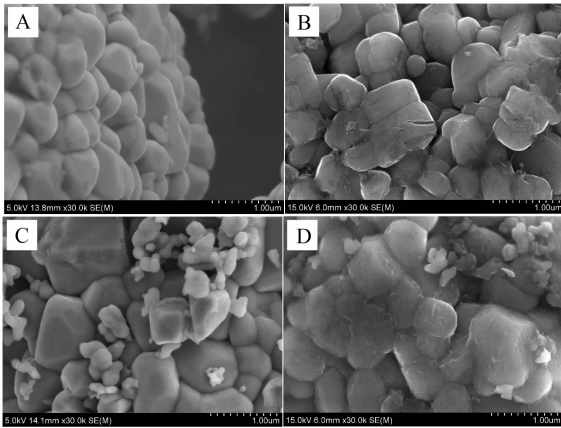


图 12 NMC532 和混合正极材料 NMC532/LFP 高温存储前后的扫描电镜照片

A. NMC532 高温存储前; B. NMC532 高温存储后; C. NMC532/LFP 高温存储前; D. NMC532/LFP 高温存储后

Fig. 12 SEM images of NMC532 and NMC532/LFP composite cathode materials before and after high temperature storage

A. NMC532 before storage; B. NMC532 after storage; C. NMC532/LFP before storage; D. NMC532/LFP after storage

但 NMC532 颗粒有部分发生粉化, NMC532/LFP 表现出较好的循环性能。

2) 经 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 高温存储后, 样品 NMC532/LFP 的容量保持率为 86.48%, 容量恢复率为 97.32%。高温存储后 NMC532 和 NMC532/LFP 的电荷传递阻抗 R_{ct} 显著增大, 但 NMC532/LFP 的 R_{ct} 比 NMC532 的小。NMC532 和 NMC532/LFP 的各衍射峰峰位基本相同, 没有生成任何新相, 但衍射峰强度减小。储存后 NMC532 颗粒表面出现裂纹, 且颗粒之间的链接断裂, 而 NMC532/LFP 颗粒只有轻微粉化, NMC532/LFP 的高温存储性能良好。

3) 材料结构规整度下降, 阳离子混排程度加剧, 电荷传递阻抗增大是 NMC532 和 NMC532/LFP 容量衰减的主要原因, 对电极材料改性以提高材料的结构稳定性、优化电解液成分进而形成稳定 SEI 膜、增强电极整体导电性是进一步提高电池循环寿命的有效措施。

参考文献(References):

[1] Andreas K, Peter A, Margret W M. Origin of the synergetic effects of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ -spinel blends via dynamic *in situ* X-ray Diffraction measurements[J]. Journal of The

Electrochemical Society, 2016, 163(9): A1936-A1940.

- [2] Takeshi K, Norihiro K, Yo K, et al. A method of separating the capacities of layer and spinel compounds in blended cathode[J]. Journal of Power Sources, 2014, 245: 1-6.
- [3] Ren X Z(任祥忠), Liu T(刘涛), Sun L N(孙灵娜), et al. Preparation and electrochemical performances of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54-x}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Zr}_x\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2014, 30(9): 1641-1649.
- [4] Wang J, He X, Paillard E, et al. Lithium- and manganese-rich oxide cathode materials for high-energy lithium ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(21): 1600906.
- [5] Hashem A M A, Abdel-Ghany A E, Eid A E, et al. Study of the surface modification of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(20): 8632-8637.
- [6] Rao C V, Reddy A L M, Ishikawa Y, et al. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -graphene composite as a promising cathode for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2011, 3(8): 2966-2972.
- [7] Wu K C, Wang F, Gao L L, et al. Effect of precursor and synthesis temperature on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ [J]. Electrochimica Acta, 2012, 75: 393-398.
- [8] Xu J G, Deshpande R D, Pan J, et al. Electrode side reactions, capacity loss and mechanical degradation in lithium-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(10): A2026-A2035.
- [9] Noh H J, Youn S, Yoon C S, 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 battery[J]. Journal of Power Sources, 2013, 233: 121-130.
- [10] Fulvio P F, Veith G M, Adcock J L, et al. Fluorination of "brick and mortar" soft-templated graphitic ordered mesoporous carbons for high power lithium-ion battery[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013(1): 9414-9417.
- [11] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama Y, et al. Comparative study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4-volt secondary lithium cells[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38: 1159-1167.
- [12] Whitfield P S, Davidson I J, Cranswick L M D, et al. Investigation of possible superstructure and cation disorder in the lithium battery cathode material $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ using neutron and anomalous dispersion powder diffraction[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(5/6): 463-471.
- [13] Padhi K A, Nanjundawamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivine as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144:(4) 1188-1194.

- [14] Verma P, Maire P, Novák P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6332-6341.
- [15] Li X Y, Choe S Y, Joe W T. A reduced order electrochemical and thermal model for a pouch type lithium ion polymer battery with $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ blended cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 294: 545-555.
- [16] Nan C Y, Lu J, Li L H, et al. Size and shape control of LiFePO_4 nanocrystals for better lithium ion battery cathode materials [J]. *Nano Research*, 2013, 6(7): 469-477.
- [17] Zhao X, Zhuang Q C, Wu C, et al. Impedance studies on the capacity fading mechanism of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ cathode with high-voltage and high-temperature[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162 (14): A2770-A2779.
- [18] Li J(李佳), Xie X H(谢晓华), Xia B J(夏保佳), et al. Fading mechanisms of a graphite/ $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cell after storage[J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2011, 41(6): 293-296.
- [19] Hayashi T, Okada J, Toda E, et al. Degradation mechanism of $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ positive electrodes of a lithium-ion battery by a long-term cycling test[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161(6): A1007-A1011.
- [20] Agubra V A, Fergus J W, Fu R J, et al. Analysis of effects of the state of charge on the formation and growth of the deposit layer on graphite electrode of pouch type lithium ion polymer batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 213-220.
- [21] Li Y, Bettge M, Polzin B, et al. Understanding long-term cycling performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ -graphite lithium-ion cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(5): A3006-A3019.
- [22] Mohanty D, Li J L, Nagpure S C, et al. Understanding the structure and structural degradation mechanisms in high-voltage, lithium-manganese-rich lithium-ion battery cathode oxides: A review of materials diagnostics[J]. *MRS Energy & Sustainability: A Review Journal*, 2015, 16: 1-24.
- [23] Sun G H, Sui T, Song B H, et al. On the fragmentation of active material secondary particles in lithium ion battery cathodes induced by charge cycling[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2016, 9: 449-458.
- [24] Li J, Downie L E, Ma L, et al. Study of the failure mechanisms of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(7): A1401-A1408.
- [25] Song H G, Park Y J. LiLaPO_4 -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ and AlF_3 -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ blend composite for lithium ion batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47: 2843-2846.
- [26] Zhuang Q C, Wei T, Du L L, et al. An electrochemical impedance spectroscopic study of the electronic and ionic transport properties of spinel LiMn_2O_4 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(18): 8614-8621.
- [27] Qiu X Y, Zhuang Q C, Zhang Q Q, et al. Electrochemical and electronic properties of LiCoO_2 cathode investigated by galvanostatic cycling and EIS[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(8): 2617-2630.
- [28] Yoshida T, Takahashi M, Morikawa S, et al. Degradation mechanism and life prediction of lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153 (3): A576-A582.
- [29] Liu W(刘文), Wang M(王苗), Chen J T(陈继涛), et al. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ for lithium ion batteries and the mechanism of capacity fading at high temperature[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2012, 18 (2): 118-124.
- [30] Yang Z X, Song Z L, Chu G, et al. Surface modification of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with CoAl-MMO for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(9): 4205-4209.
- [31] Jung S K, Gwon H, Hong J, et al. Understanding the degradation mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material in lithium ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(1): 1300787.
- [32] Hausbrand R, Cherkashin G, Ehrenberg H, et al. Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2015, 192(S1): 3-25.
- [33] Wu L M, Xiao X H, Wen Y H, et al. Three-dimensional finite element study on stress generation in synchrotron X-ray tomography reconstructed nickel-manganese-cobalt based half cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 336: 8-18.

Capacity Fading Analyses of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Battery

HU Yi^{1*}, HE Xiang-zhu¹, DENG Zhong-de¹, KONG Ling-yong², SHANG Wei-li²

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 2. Shenzhen Dynanonic Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong 518055, China)

Abstract: The $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ (NMC532/LFP) composite cathode material for lithium-ion battery was prepared by wet ball-milling. The capacity fading behaviors of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC532) and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ (NMC532/LFP) were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. The results indicated that the capacity retention values of NMC532/LFP were 97.80% and 86.48%, respectively, after 50 cycles and 60 °C high temperature storage. The NMC532/LFP exhibited better cycle performance and high temperature storage performance. Charge transfer impedance (R_{ct}) values increased obviously after 50 cycles and high temperature storage, in particular, the R_{ct} value of NMC532/LFP was smaller. The $I(003)/I(104)$ values of NMC532 and NMC532/LFP were reduced, while that of NMC532/LFP became larger, illustrating the cation mixed phenomenon was improved. There were no apparent particle cracking and particle fracture phenomena observed after 50 cycles, however, some NMC532 powder particles were obtained. The cracks were observed on the surface of NMC532 particles and among particles after high temperature storage, and the slight pulverization occurred on the surface of NMC532/LFP particles. Less ordered material structure, higher degree of cation mixing and increased charge transfer resistance might be mainly responsible for the capacity fading behaviors of NMC532 and NMC532/LFP.

Key words: wet ball-milling; Li-ion battery; composite cathode material; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$; capacity fading mechanism