

氧化钨和磷钨酸对 $\text{LiNi}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 材料的表面包覆改性研究

赵刚^a, 龚正良^a, 李益孝^b, 杨勇^{a,b,*}

^a 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005

^b 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要

随着电动汽车的高速发展, 对锂离子电池的能量密度、循环性能和成本提出了更高的要求, 目前已有的高镍材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 能量密度可以达到 $760 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 已成为锂离子正极材料发展的重要方向。超高镍三元正极材料 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $x \geq 0.90$) 具有超过 $210 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 比容量, 因而可实现更高的能量密度, 但目前关于超高镍材料的研究工作仍然比较少。超高镍正极材料的研究极具实用意义, 因此, 本文选择 $\text{LiNi}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ (NCM96) 这一超高镍材料进行研究。为了提升超高镍三元正极材料 NCM96 的电化学性能, 本工作采用了氧化钨和磷钨酸来对其进行包覆改性, 并系统研究了材料改性前后的结构、形貌及电化学性能。其中, 氧化钨包覆能有效提升三元材料的电化学性能, 但目前尚未有利用氧化钨对超高镍正极材料进行包覆改性的报道。此外, 磷钨酸是一种可以同时实现氧化钨和磷酸盐双重包覆的物质, 双重包覆有望实现比单一元素包覆更优的电化学性能。本工作通过 NCM96 前驱体与磷钨酸和氧化钨液相共混, 烘干后混锂烧结实现氧化钨和磷钨酸包覆。研究表明, 两种表面改性方法对超高镍三元正极材料首圈放电比容量影响都较小, 且能有效改善材料的长期循环性能。对比两种改性材料的高温电化学性能, 发现经磷钨酸包覆改性后的材料其高温循环性能优于氧化钨包覆改性, 说明磷钨酸的 P/W 双元素改性优于 WO_3 的 W 单元素改性。

关键词: 锂离子电池; 超高镍低钴三元正极材料; 表面包覆; 氧化钨包覆; 磷钨酸包覆

1. 引言

锂离子电池在便携式电子设备和电动汽车领域已得到广泛的商业应用 [1–3]。近年来, 随着电动汽车的高速发展, 对锂离子电池的能量密度、循环寿命和成本提出了更高的要求。三元层状氧化物正极材料 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCM) 是目前最常用的一种正极材料, 对于目前已有的三元 NCM 正极材料, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 而言, 这三种材料理论上比能量分别可达到 $600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $690 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $760 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ [4]。因此, 高镍 (低钴) 材料已经成为目前锂离子正极材料的重要研究方

向。但是, 随着材料中镍含量的增加, 循环过程中材料体相的结构稳定性亦会变差, 如材料中微裂纹的出现会更多, 也会加剧电极与电解液的界面副反应 [5–7]。另外, 材料表面结构的稳定性也变得更差, 不仅颗粒表面会发生层状向尖晶石和岩盐相的相转变, 而且相转变同时也伴随着从材料中释放一定的氧气, 导致正极材料结构和循环稳定性的下降, 影响电池循环寿命 [8, 9]。

目前, 提高高镍材料循环性能的手段主要有两种, 一种是表面包覆改性工艺, 通过在高镍材料表面构建包覆层, 减少高镍材料与电解液直接接触, 从而缓解电极/电解液界面副反应 [10–12]。另一种是元素掺杂改性工艺。将 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 等元素掺杂进高镍材料晶格中, 从而稳定材料结构, 抑制

收稿日期: 2022-04-28; 修订日期: 2022-05-17; 录用日期: 2022-07-01; 网络出版日期: 2022-07-05

*通讯作者, 杨勇, Tel: (86-592)2185753, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

福厦泉自创区协同专项 (No. 3502ZCQXT202004) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2204281>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license.

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

由于锂反复脱嵌带来的相变和结构坍塌 [13–15]。超高镍三元正极材料 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $x \geq 0.90$) 具有超过 $210 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 比容量, 具有更高的能量密度, 对超高镍正极材料的研究极具实用意义, 但是超高镍材料的体相微裂纹和表界面结构稳定性问题也更加严峻, 如何对超高镍材料进行改性, 提高其循环性能是一大挑战。目前, 对于超高镍材料的改性工作报道的还很少, 更多工作集中于对超高镍材料进行掺杂改性。例如 Wang 等 [16] 合成了 B 掺杂和 BPO_4 包覆的双改性 NCM94 材料, 其中, B 掺杂通过抑制 H2-H3 相变能有效缓解其产生的各向异性应力, 从而减小微裂纹的产生。而对于 BPO_4 包覆, BPO_4 是一种良好的锂离子导体材料, 作为表面包覆层, 它可以减少电解液浸蚀同时促进锂扩散。对于双改性材料, 100 圈容量保持率相比未改性材料从 66% 提升至 91%。Zhao 等 [17] 合成了 NASICON 结构 $\text{Li}_2\text{AlZr}(\text{PO}_4)_3$ 包覆的 NCM92 材料, 其中, $\text{Li}_2\text{AlZr}(\text{PO}_4)_3$ 包覆能够稳定材料的层状结构, 同时消耗材料表面的残锂, 减小材料表面碱性。 $\text{Li}_2\text{AlZr}(\text{PO}_4)_3$ 包覆材料经过 400 圈循环后, 容量仍有 $144 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而原始 NCM92 材料经过 330 圈循环后仅有 $78 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。鉴于目前超高镍材料表面包覆改性的工作仍然较少, 有待更深入的研究。对于高镍材料, 有两种包覆方式值得深入研究, 一种是氧化钨包覆, 另一种是磷酸盐包覆。研究表明氧化钨包覆可以有效改善 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [18] 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ [19] 等高镍正极材料的循环稳定性, 但目前尚未有利用氧化钨对超高镍正极材料进行包覆改性的报道。磷酸盐包覆已被广泛应用于高镍正极材料的表面包覆改性, 提高材料电化学性能, 但较难实现均匀包覆 [20]。磷钨酸是一种低熔点 (89°C) 的物质, 在高温烧结过程中容易形成液相流动并在高温下分解从而实现均匀的氧化钨包覆和磷酸盐包覆, 同时氧化钨包覆和磷酸盐双重包覆有望实现比单一元素更佳的电化学性能。因此, 本文合成了氧化钨包覆和磷钨酸包覆的超高镍材料, 其中氧化钨包覆为 W 单元素包覆, 磷钨酸为 P/W 双元素包覆。本文将通过结构和形貌表征, 结合电化学性能测试来验证两种包覆改性手段的可行性。

2. 实验

2.1. 材料合成

2.1.1. $\text{LiNi}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 材料的制备

为了制备 $\text{LiNi}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ (NCM96) 材料, 将 NCM96 前驱体与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 锂过量 3%) 研磨混合, 然后放入管式炉中, 通纯氧气, 在 680°C 烧结 15 h, 取出研磨, 再次在 680°C 烧

结 15 h, 得到 $\text{LiNi}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 材料。

2.1.2. 氧化钨和磷钨酸 (PTA) 包覆改性材料的制备

将 NCM96 前驱体分别与氧化钨 (分析纯) 和 PTA (分析纯) 放入无水乙醇中, 搅拌分散均匀, 放入烘箱中, 将无水乙醇烘干, 将得到的混合物与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (锂过量 3%) 研磨混合, 再将混合物放入管式炉中, 通纯氧气, 680°C 烧结 15 h, 取出研磨, 再次在 680°C 烧结 15 h, 得到氧化钨和磷钨酸包覆改性材料。为了保证 WO_3 和 PTA 包覆材料中的 W 含量相等, WO_3 和 PTA 的包覆量分别为 0.8wt% 和 1wt%, 因此, WO_3 和 PTA 包覆材料分别写作 $\text{NCM96}@0.8\text{wt}\%\text{WO}_3$ 和 $\text{NCM96}@1\text{wt}\%\text{PTA}$ 。

2.2. 材料表征

粉末 XRD 测试使用的是 Rigaku Ultima IV 型衍射仪 (日本理学公司)。光源采用波长为 1.5406 \AA 的 Cu 靶, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描范围在 $10^\circ - 90^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ \text{ min}^{-1}$ 。采用 Zesis SUPRA 55 场发射扫描电镜 (德国 Zesis) 对样品形貌进行观察, 并结合 EDS 进行成分分析。

2.3. 电化学性能测试

按照 90:4.5:5.5 的质量比例分别称取正极活性材料、粘接剂聚偏氟乙烯 (PVDF, 电池级) 及导电剂乙炔黑 (电池级), 溶剂为 N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 电池级)。磁力搅拌均匀后将浆料均匀涂布在铝箔上, 涂布好的电极片在真空干燥箱中 80°C 烘 12 h。将电极片裁剪为直径 12 mm 的圆片。以自制的电极片为正极, 金属锂片为负极, Celgard 2300 型多孔聚丙烯膜为隔膜, 溶有 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 六氟磷酸锂 (LiPF_6) 的碳酸乙烯酯 (EC): 碳酸甲乙酯 (EMC) = 3:7 (质量比) 为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 扣式半电池。采用 Land CT200A 充放电测试系统 (武汉蓝电电子有限公司) 对电池进行充放电测试。电压区间为 2.5 – 4.25 V, 环境温度为 30°C , $1 \text{ C} = 200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。循环性能测试程序如下: 先在 0.1 C 电流密度下, 2.0 – 4.25 V 充放电循环 1 圈活化; 随后再 1 C 充电至 4.25 V, 4.25 V 恒压充电至电流 $\leq 30 \mu\text{A}$, 5 C 放电至 2.5 V, 如此循环 99 圈。

3. 结果与讨论

3.1. 结构与形貌

图 1 为 NCM96、 $\text{NCM96}@0.8\text{wt}\%\text{WO}_3$ 和

NCM96@1wt%PTA 的 XRD 图谱。从图中可以看出，三个材料的衍射峰都为六方 α -NaFeO₂ 层状结构， $R-3m$ 空间群，且无杂质相。此外，(018)/(110) 和 (006)/(102) 双峰分裂明显。说明材料具有良好的层状结构 [21]。另外，(003) 和 (104) 的峰强比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 常用于衡量材料的阳离子混排程度。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 低于 1.2 说明材料阳离子混排较为严重，高于 1.2 则说明材料阳离子混排程度较低 [22–24]。对于 NCM96 材料， $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值仅为 1.09，说明材料具有严重的阳离子混排。而对于 WO₃ 改性后和磷酸钨酸改性后的 NCM96 材料， $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值分别为 1.53 和 1.55，说明材料改性后阳离子混排程度明显降低。对 XRD 图谱进行精修，得到晶胞参数，如表 1 所示，精修图和精修误差值如图 S1 和表 S1 所示。可以看出，两种改性材料晶胞参数无显著变化。考虑到元素的离子半径 Ni³⁺ = 0.60 Å，Co³⁺ = 0.52 Å，Mn⁴⁺ = 0.53 Å，W⁶⁺ = 0.41 Å，如果 P 和 W 掺入晶格内部，会导致晶胞参数降低，而改性后材料的晶胞参数基本不变则表明 P 和 W 元素并未深度掺杂进入晶格内部，氧化钨改性的 W 元素和磷酸钨酸改性的 P/W 元素可能存在于材料颗粒表面及晶界处，形成了良好的包覆结构。

图 2 展示了 NCM96、NCM96@0.8wt%WO₃ 和 NCM96@1wt%PTA 的 SEM 图像。可以看出，三种材料颗粒形貌相同，三种材料颗粒粒径分布都不均匀，二次颗粒都由纳米级一次颗粒紧密堆积而

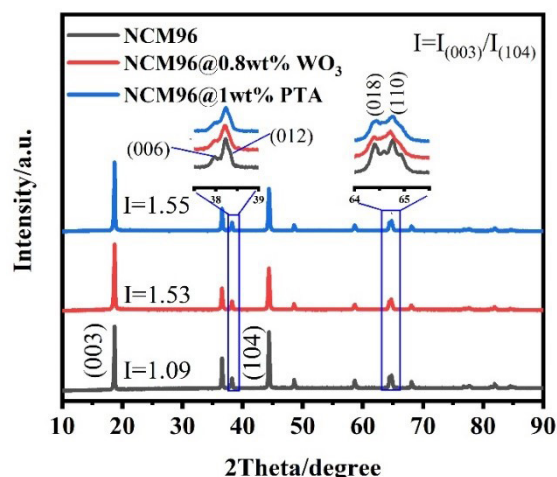


图 1 NCM96、NCM96@0.8wt%WO₃ 和 NCM96@1wt%PTA 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of NCM96, NCM96@0.8wt%WO₃ and NCM96@1wt%PTA

成，颗粒粒径为 5–10 μm，表面光滑致密。图 3 和图 4 分别为 NCM96@0.8wt%WO₃ 和 NCM96@1wt%PTA 的 EDS-mapping 图像。可以看出，W 元素和 P/W 元素均匀分布。结合 XRD 分析结果，说明 WO₃ 改性和 PTA 改性形成了一种较为均匀的 W 包覆和 P/W 包覆材料，对于 PTA 改性，P 元素没有聚集，而是在 W 元素的诱导下，实现了均匀分布。

表 1 NCM96、NCM96@0.8wt%WO₃ 和 NCM96@1wt%PTA 的晶胞参数
Table 1 Cell parameters of NCM96, NCM96@0.8wt%WO₃ and NCM96@1wt%PTA

Sample	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
NCM96	2.8733	14.1815
NCM96@0.8wt%WO ₃	2.8760	14.1890
NCM96@1wt%PTA	2.8760	14.1883

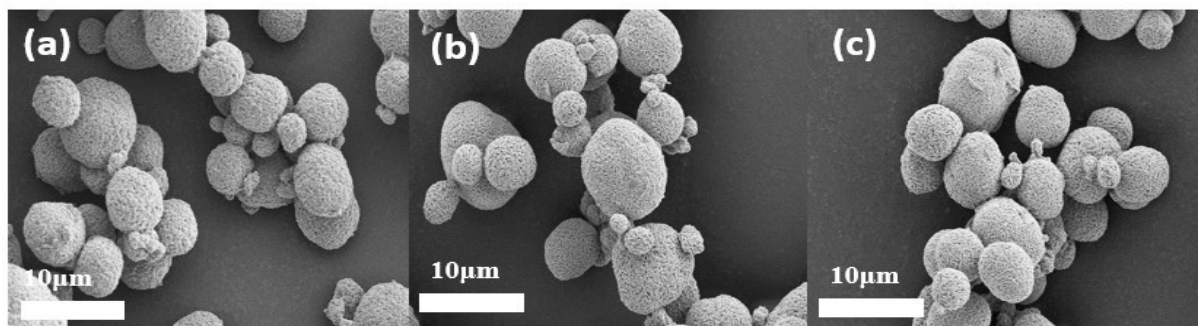


图 2 (a) NCM96、(b) NCM96@0.8wt%WO₃ 和 (c) NCM96@1wt%PTA 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of (a) NCM96, (b) NCM96@0.8wt%WO₃ and (c) NCM96@1wt%PTA

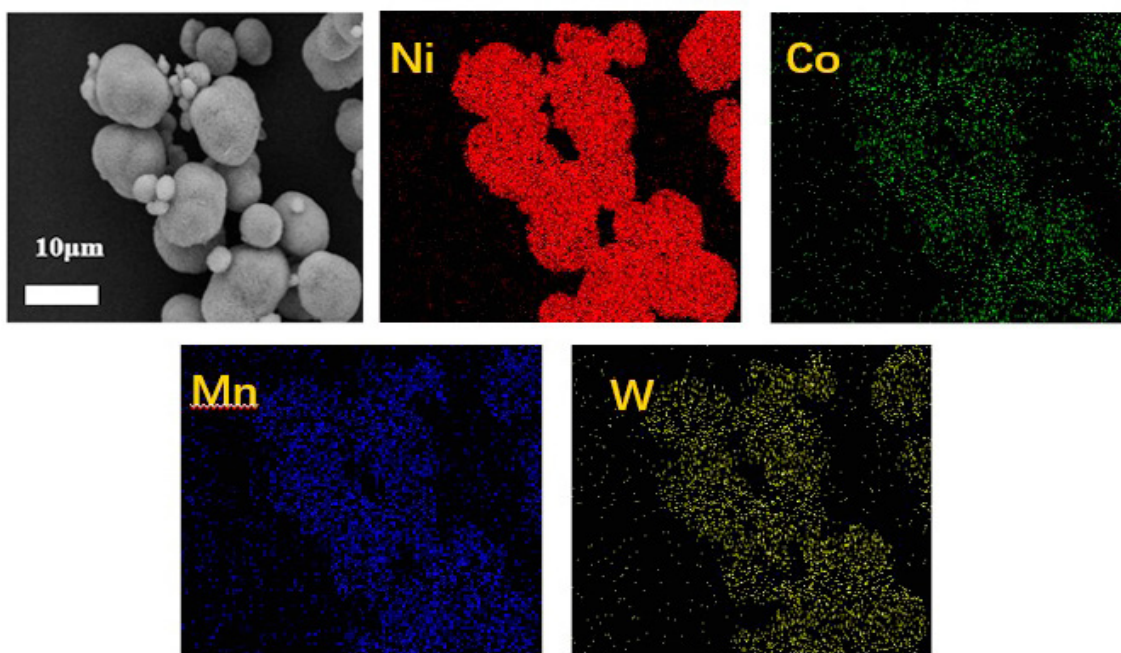


图3 NCM96@0.8wt%WO₃ 的 EDS-mapping 图像
Fig. 3 EDS-mapping images of NCM96@0.8wt%WO₃

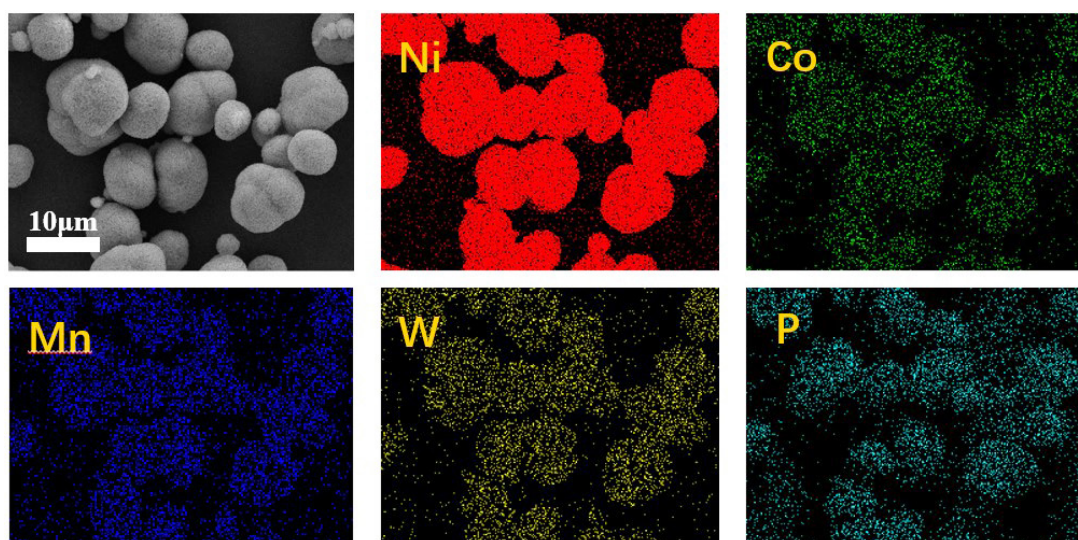


图4 NCM96@1wt%PTA 的 EDS-mapping 图像
Fig. 4 EDS-mapping images of NCM96@1wt%PTA

3.2. 电化学性能

为了考察 WO₃ 和 PTA 改性对高镍低钴正极材料的影响, 对未改性的 NCM96、WO₃ 包覆改性的 NCM96@0.8wt%WO₃ 材料和 PTA 包覆改性的 NCM96@1wt%PTA 材料的电化学性能进行了相关研究, 并测试了 NCM96@0.8wt%WO₃ 和 NCM96@1wt%PTA 材料在高温 (60 °C) 下的电化

学性能。图 5 和表 2 为常温下的测试结果。图 5 (a) 显示了三种材料 0.1 C 下的首圈充放电曲线。从中可以看出 NCM96、NCM96@0.8wt%WO₃ 和 NCM96@1wt%PTA 材料分别具有 218、223 和 222 mAh·g⁻¹ 的高容量。三种材料首圈放电容量接近, NCM96@0.8wt%WO 和 NCM96@1wt%PTA 材料的首圈放电容量略高于 NCM96 材料, NCM96@0.8wt%WO₃ 和 NCM96@1wt%PTA 的

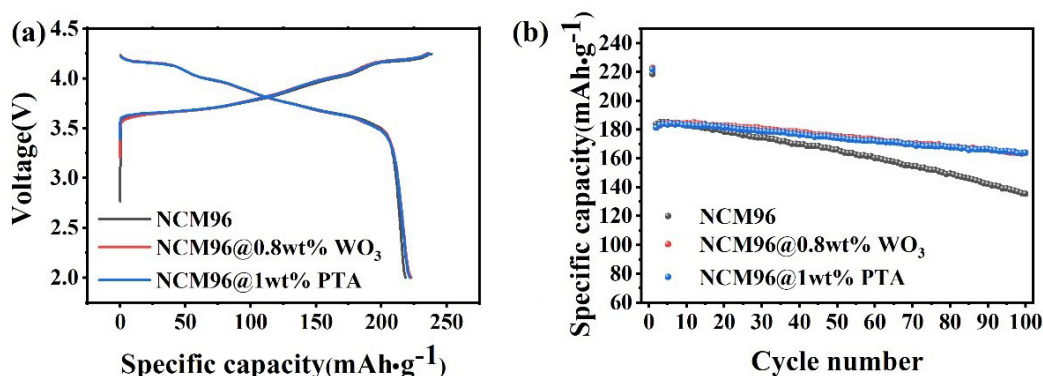


图5 NCM96、NCM96@0.8wt%WO₃和NCM96@1wt%PTA的(a)首圈充放电曲线及(b)循环曲线
Fig. 5 (a) Initial charge and discharge curves and (b) cycle curves of NCM96, NCM96@0.8wt%WO₃ and NCM96@1wt%PTA

表2 NCM96、NCM96@0.8wt%WO₃和NCM96@1wt%PTA的电化学性能比较
Table 2 Comparison of electrochemical properties of NCM96, NCM96@0.8wt%WO₃ and NCM96@1wt%PTA

Sample	0.1 C charge (mAh·g ⁻¹)	Discharge (mAh·g ⁻¹)	CE	5C (100 cycles)
NCM96	238.4	218.4	91.6	73.2
NCM96@0.8wt%WO ₃	236.4	222.9	94.3	89.6
NCM96@1wt%PTA	237.9	221.7	93.2	90.3

首圈库仑效率分别为94.3%和93.2%，也略高于NCM96材料的首圈库仑效率91.6%。这是由于包覆抑制了材料脱锂后与电解液间的副反应，减少了因副反应而导致的表面层活性材料损失，故而提高了首次充放电效率。图5(b)为三种材料在5C下的循环性能，可以看出，NCM96材料在100圈循环后的容量保持率仅为73.2%，而NCM96@0.8wt%WO₃和NCM96@1wt%PTA材料100圈容量保持率分别为89.6%和90.3%，材料循环性能得到显著提升。将WO₃改性NCM96材料与PTA改性NCM96材料的常温电化学性能进行对比，发现两者对材料的首圈放电比容量的影响都不大，但能显著改善材料的循环稳定性。另外，两种材料常温下的100圈容量保持率也很接近，说明常温下两种材料的循环性能差别不大。

图6和表3为NCM96@0.8wt%WO₃和NCM96@1wt%PTA的高温(60 °C)电化学循环结果。对于NCM96@0.8wt%WO₃，从图6的循环性能测试可以得出，材料100圈容量保持率为74.4%。而对于NCM96@1wt%PTA材料，从图6的循环性能测试可以得出，材料100圈容量保持率为80.5%，要高于NCM96@0.8wt%WO₃材料，说明P/W双元素包覆要优于W单元素包覆。

3.3. 阻抗分析

为了比较电池在同一电压下不同循环圈

数下的阻抗变化，先将电池分别循环不同圈数(1/25/50/100)，接着将电池充电至4.25 V并且静置8 h，然后进行了电化学阻抗谱(EIS)测试(图7和图S2)，表面膜阻抗(R_f)和传荷阻抗(R_{ct})的拟合结果归纳在表4和表S2中。通过表4和表S2可以看出，NCM96、NCM96@1wt%PTA和NCM96@0.8wt%WO₃材料的 R_{ct} 在循环过程中的变化。对于NCM96材料，100圈循环后 R_{ct} 值显著增加， R_{ct} 值从54.16 Ω升至582 Ω。相比之下，NCM96@1wt%PTA材料在循环过程中传荷阻抗

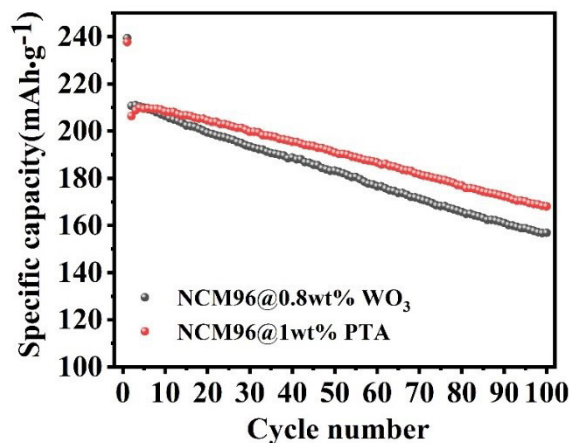


图6 NCM96@0.8wt%WO₃的高温电化学循环曲线
Fig. 6 Cycle curves of high temperature electrochemical properties of NCM96@0.8wt%WO₃

表 3 NCM96@0.8wt%WO₃ 和 NCM96@1wt%PTA 的高温 (60 °C) 电化学性能比较Table 3 Comparison in electrochemical properties of NCM96@0.8wt%WO₃ and NCM96@1wt%PTA at high temperature (60 °C)

Sample	Charge capacity 3rd (mAh·g ⁻¹)	Discharge capacity 100th (mAh·g ⁻¹)	Capacity retention (%)
NCM96@0.8wt%WO ₃	211	156.9	74.4
NCM96@1wt%PTA	208.8	168.1	80.5

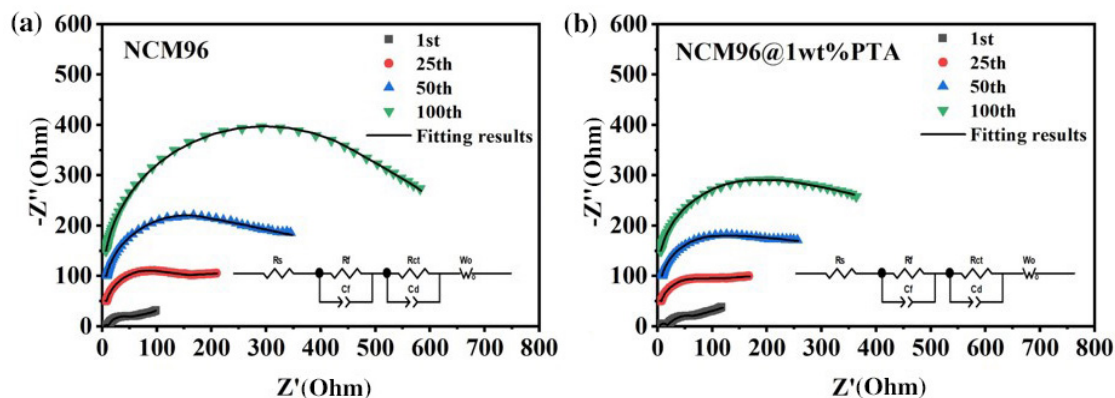


图 7 第 1/25/50/100 圈循环时的电化学阻抗谱 (EIS 曲线, 内插图为拟合等效电路) (a) NCM96; (b) NCM96@1wt%PTA

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra at 1/25/50/100 cycles (the insets are an equivalent circuit used for the fitting) (a) NCM96; (b) NCM96@1wt%PTA

表 4 循环过程中的表面膜电阻 (R_f) 和电荷转移电阻 (R_{ct}) 的拟合结果Table 4 Fitting results of surface film resistance (R_f) and charge transfer resistance (R_{ct}) during cycling process

Sample	Resistance/ Ω	1st	25th	50th	100th
NCM96	R_f	7.49	2.47	1.70	1.28
	R_{ct}	54.16	147.3	286.7	582
NCM96@1wt%PTA	R_f	14.48	3.45	2.71	1.75
	R_{ct}	66.6	111	194.8	327.8
CM96@0.8wt%WO ₃	R_f	—	1.96	1.29	1.98
	R_{ct}	—	42.7	63.1	151.5

增加不那么明显, 在 100 次循环后从 66.6 Ω 增至 327.8 Ω , 而对于 NCM96@0.8wt%WO₃ 材料, 阻抗值则从 25 圈的 42.7 Ω 增加至 100 圈的 151.5 Ω , 增长幅度最小。EIS 测试结果表明, WO₃ 和 PTA 表面包覆均有效抑制了 NCM96 正极循环过程中电荷阻抗的增长。这可以归因于表面包覆抑制了 NCM96 正极与电解液界面副反应的发生, 降低了高电压下电解液中 HF 杂质对电极表面的腐蚀, 提高了循环过程中电极界面结构稳定性。

3.4. WO₃ 与 PTA 改性对比

从两种材料的 XRD 结果和 EDS-mapping 图可以看出, 两种改性方式的掺杂元素都形成了较为

均匀的包覆结构, 而非掺杂进入颗粒晶格内部。从两种材料的首圈充放电曲线可以看出, 两种改性方式对 NCM96 材料首圈放电比容量影响都较小。从常温循环性能曲线可以看出, 两种改性方式对 NCM96 材料循环性能都有显著改善, 但两种改性方式容量保持率接近, 循环性能差异不大。从两种材料的高温循环性能曲线来看, PTA 改性材料的循环性能优于 WO₃ 改性材料, 说明 P/W 双元素包覆层的优化效果要优于 W 单元素包覆层。

4. 结论

采用简单液相包覆方法对超高镍三元 NCM96 正极材料进行了 PTA 和 WO₃ 包覆改性, 研究了

两种包覆改性方法对 NCM96 材料的结构、形貌及电化学性能的影响。研究表明, PTA 和 WO_3 包覆改性过程中, W 和 P 元素均未掺杂进入 NCM96 材料晶格内部, 而是形成了较为均匀的包覆结构, 其中 WO_3 包覆改性为单元素包覆结构, PTA 包覆改性为 P/W 双元素包覆结构。电化学测试和分析表明, PTA 和 WO_3 包覆均能有效改善 NCM96 材料的电化学性能, 在维持其高可逆比容量的同时显著改善材料循环性能。相比于 WO_3 包覆的 NCM96@0.8wt% WO_3 材料, PTA 包覆的 NCM96@1wt%PTA 材料表现出更好的高温性能, 100 圈容量保持率高达 80.5%, 相比之下, NCM96@0.8wt% WO_3 材料 100 圈容量保持率仅有 74.4%。

参考文献 (References) :

- [1] Chen Z H, Qin Y, Amine K, Sun Y K. Role of surface coating on cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(36): 7606–7612.
- [2] Kim H R, Woo S G, Kim J H, Cho W, Kim Y J. Capacity fading behavior of Ni-rich layered cathode materials in Li-ion full cells[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2016, 782: 168–173.
- [3] Li W D, Song B H, Manthiram A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(10): 3006–3059.
- [4] Andre D, Kim S J, Lamp P, Lux S F, Maglia F, Paschos O, Stiaszny B. Future generations of cathode materials: An automotive industry perspective[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(13): 6709–6732.
- [5] Evertz M, Horsthemke F, Kasnatscheew J, Borner M, Winter M, Nowak S. Unraveling transition metal dissolution of $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) in lithium ion full cells by using the total reflection X-ray fluorescence technique[J]. *J. Power Sources*, 2016, 329: 364–371.
- [6] Zheng J M, Xiao J, Zhang J G. The roles of oxygen non-stoichiometry on the electrochemical properties of oxide-based cathode materials[J]. *Nano Today*, 2016, 11(5): 678–694.
- [7] Jung R, Metzger M, Maglia F, Stinner C, Gasteiger H A. Oxygen release and its effect on the cycling stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) cathode materials for Li-ion batteries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, 164(7): A1361–A1377.
- [8] Sun H H, Manthiram A. Impact of microcrack generation and surface degradation on a nickel-rich layered $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries[J]. *Chem. Mat.*, 2017, 29(19): 8486–8493.
- [9] Zhang Q Y, Su Y F, Chen L, Lu Y, Bao L Y, He T, Wang J, Chen R J, Tan J, Wu F. Pre-oxidizing the precursors of nickel-rich Cathode materials to regulate their $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cation ordering towards cyclability improvements[J]. *J. Power Sources*, 2018, 396: 734–741.
- [10] Jo C H, Cho D H, Noh H J, Yashiro H, Sun Y K, Myung S T. An effective method to reduce residual lithium compounds on Ni-rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ active material using a phosphoric acid derived Li_3PO_4 nanolayer[J]. *Nano Res.*, 2015, 8(5): 1464–1479.
- [11] Meng K, Wang Z X, Guo H J, Li X H, Wang D. Improving the cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by surface coating with Li_2TiO_3 [J]. *Electrochim. Acta*, 2016, 211: 822–831.
- [12] Chen S, He T, Su Y F, Lu Y, Ban L Y, Chen L, Zhang Q Y, Wang J, Chen R J, Wu F. Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oxide coated by dual-conductive layers as high performance cathode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2017, 9(35): 29732–29743.
- [13] Woo S W, Myung S T, Bang H, Kim D W, Sun Y K. Improvement of electrochemical and thermal properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode materials by multiple metal (Al, Mg) substitution[J]. *Electrochim. Acta*, 2009, 54(15): 3851–3856.
- [14] Dixit M, Markovsky B, Aurbach D, Major D T. Unraveling the effects of Al doping on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ using first principles[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, 164(1): A6359–A6365.
- [15] Wu F, Liu N, Chen L, Su Y F, Tan G Q, Bao L Y, Zhang Q Y, Lu Y, Wang J, Chen S, Tan J. Improving the reversibility of the H2-H3 phase transitions for layered Ni-rich oxide cathode towards retarded structural transition and enhanced cycle stability[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 50–57.
- [16] Jamil S, Wang G, Yang L, Xie X, Cao S, Liu H, Chang B B, Wang X Y. Suppressing H2-H3 phase transition in high Ni-low Co layered oxide cathode material by dual modification[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(40): 21306–21316.
- [17] Zhao Z W, Liu Y, Luo B, Shen J X, Wang C H, Zhang J F, Cheng L, Xiao Z M, Ming L, Zhang B, Ou X. Slower capacity/voltage degradation of surface engineered $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 570: 151017.
- [18] Yang H, Yang B, Zhou L, Jin Y, Wang J, Hu X B, Li G. One-step synthesis of WO_3 coating-modified $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material with long cycling stability for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2022, 28(4): 1537–1545.
- [19] Becker D, Borner M, Nolle R, Diehl M, Klein S, Rodehorst U, Schmuck R, Winter M, Placke T. Surface modification of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material by tungsten oxide coating for improved electrochemical performance in lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2019, 11(20): 18404–18414.
- [20] Zeng Y W, He J H. Surface structure investigation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by AlPO_4 coating and using functional electrolyte[J]. *J. Power Sources*, 2009, 189(1): 519–521.
- [21] Zheng J M, Kan W H, Manthiram A. Role of Mn content on the electrochemical properties of nickel-rich layered $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1+x}\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.08$) cathodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2015, 7(12): 6926–6934.
- [22] Wang F, Zhang Y, Zou J Z, Liu W J, Chen Y P. The structural mechanism of the improved electrochemical performances resulted from sintering atmosphere for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material[J]. *J. Alloys Compd.*, 2013, 558: 172–178.
- [23] Zhang S. Characterization of high tap density $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material synthesized via hydroxide co-precipitation[J]. *Electrochim. Acta*, 2007, 52(25): 7337–7342.
- [24] Li L J, Li X H, Wang Z X, Guo H J, Yue P, Chen W, Wu L. A simple and effective method to synthesize layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion battery[J]. *Powder Technol.*, 2011, 206(3): 353–357.

Surface Modifications of $\text{LiNi}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ with Tungsten Oxide and Phosphotungstic Acid

Gang Zhao^a, Zheng-Liang Gong^a, Yi-Xiao Li^b, Yong Yang^{a,b,*}

^a College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

^b College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract

With the rapid development of electric vehicles, enormous demands are made for higher energy density, better cycling performance and lower cost of lithium-ion batteries (LIBs). As an important high capacity cathode material for LIBs, the high nickel layered oxide material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) can reach an energy density of $760 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. The ultra-high nickel ternary positive electrode material ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $x \geq 0.90$) has a specific capacity of more than $210 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and can realize higher energy density. Besides, an ultra-high nickel material uses lower cobalt content, and reduces material cost. Tungsten oxide coating has been reported to effectively improve the electrochemical performance of ternary materials, but no reports can be found for tungsten oxide coating modified ultra-high nickel cathode materials. On the other hand, phosphate coating has been widely used in surface coating modification of high nickel cathode materials to improve their electrochemical performance, but it is difficult to achieve uniform coating. Phosphotungstic acid (PTA) can function as a double coating with tungsten oxide (WO_3) and phosphate at the same time, which is expected to achieve better electrochemical performance than single coating. In this work, $\text{LiNi}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ (NCM96) was selected. The NCM96 precursor and PTA/ WO_3 were dispersed in ethanol for mixing. After drying, the product was mixed with lithium source and sintered, so as to achieve tungsten oxide and phosphotungstic acid coating. The structures, morphologies and electrochemical performances of the PTA modified and WO_3 modified NCM96 materials are compared. The results showed that, in the process of either PTA or WO_3 coating modification, W and P elements were not doped into the lattice of NCM96 material, forming a relatively uniform coating structure, in which the WO_3 coating modification led to single element coating structure, while the PTA coating modification led to P/W double elements coating structure. Electrochemical test and analysis revealed that the two types of the surface modification methods had no effects on the first cycle discharge capacity of the NCM96 material, while had effectively improved the long-term cycling performances. By comparing the high temperature electrochemical performance of the WO_3 and PTA coated samples, the PTA coated sample NCM96@1wt%PTA material exhibited superior cycling stability at 60°C , indicating that the P/W double elemental surface modification with PTA is superior to the W single elemental modification with WO_3 .

Key words: Lithium ion battery; $\text{LiNi}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ positive electrode material; Surface modification; Tungsten oxide coating; Phosphotungstic acid coating