

三元电池材料中微量改性元素分布的 EPMA 表征

EPMA-034

摘要：本文给出了三元电池材料及其前驱体粉末材料的制样方法，并使用岛津场发射电子探针 EPMA-8050G 对前驱体以及三元正极材料的微量掺杂元素分布特征、包覆层的工艺效果和研究开发的元素浓度梯度分布规律等几类试样进行了测试表征。结果表明，岛津电子探针具有高分辨率和高灵敏度的特性，可为高容量、高稳定性、高循环性的新能源电池材料的开发研究提供坚实的数据支撑。

关键词：三元材料 掺杂 包覆 梯度材料 电子探针

风头正健的新能源电池正极材料主要有磷酸铁锂、锰酸锂和三元材料，其中具有较高能量密度和发展潜力的三元材料可谓是其中的佼佼者，渗透率不断增长。镍钴锰三元材料 NCM 中，国内主流 NCM 523、NCM622 体系，正在加速向 NCM 811 体系切换，镍钴铝三元材料 NCA 具有更高的能量密度，也是国内企业攻关的另一个主战场。

作为新兴的绿色优质能源，三元锂离子电池的制造工艺要求非常高，关键材料的性能对电池的整体性能影响非常巨大。而且由于存在锂离子材料内部的混排以及在充放电过程中的伴随的副反应等问题，这些对材料的安全性能、循环性能产生一定的挑战。

被简称为 NCM 的三元材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 具有较高的容量性能、较低的价格优势和较好的安全性能。在三元材料内部，镍离子主要保持二价，钴离子保持三价，锰离子保持四价。三元材料在锂离子的脱嵌过程中，镍、钴离子发生氧化还原反应，而

正四价的锰离子不发生价态的变化。这种三元材料具有明显的三元协同作用，钴可以减少阳离子混排、改进合成条件及稳定层状结构；镍可以提高电池容量；锰可以降低成本、提高安全性和稳定性。有研究发现，有目的地掺杂、共混或包覆不同的元素可以降低阳离子混排、提高热稳定性，对三元材料的安全性和充放电循环都有很好地改善。例如，有研究发现， Mg^{2+} 对三元材料中的 Mn^{4+} 的取代，将会产生最小的阳离子混排度，而 Mg^{2+} 对 Co^{3+} 掺杂将会产生较大的阳离子混排度，且降低放电比容量。而在研究 Al_2O_3 包覆对三元材料性能的影响时，发现当 Al_2O_3 的包覆量为 3 % 时，三元材料的放电比容量和循环性能都有较好的提升。

为了科学地研究掺杂或包覆改性元素对三元材料影响，以及精确地对关键部件材料的质量工艺进行控制，三元电池材料的微观检测是非常重要的。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EPMA-8050G 场发射电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压：15 kV

束流：定量测试 20 nA、面分析 200 nA

束斑直径：定量测试 1 μm 、面分析 MIN

测试时间：定量测试 10 s、面分析 30 ms/point

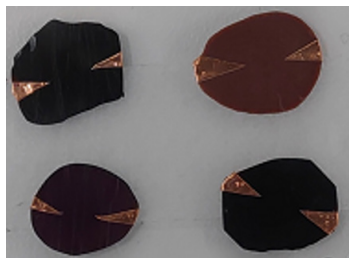


■ 样品处理

三元前驱体及电池粉末材料微观上显示为由纳米级别的细小颗粒团簇成微米级别的较大颗粒。为了研究其中掺杂修饰的微量改性元素分布特征、元素共混的特点或包覆层的包裹效果，需要制备出可以直接观察和测试的较为平整的颗粒横截面。经过多种制样方法的尝试，得到两种较好的样品制备方法，均需要使用专门的氩离子抛光研磨设备。

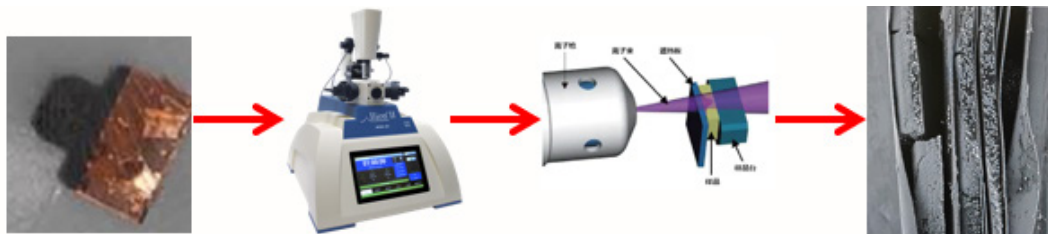
2.1 平面氩离子研磨

需要使用树脂冷镶嵌包覆，硬化后，使用氩离子研磨设备的平面抛光方法。制样过程中要实时使用液氮冷却。直接粘附到导电胶上进行平面抛光的效果不好。此种制样方法，在电子探针 EPMA 测试之前还需要蒸镀碳膜处理，以增加导电性。



2.2 切面氩离子研磨

这种制样方式最好，整个流程如下：使用导电胶水混合颗粒粉末，涂抹在铜箔、铝箔或其他金属薄膜上（避开待测元素，如需要测试掺杂元素铝时，应使用铜箔），多折叠几层贴在氩离子研磨抛光设备的夹具上烘干，使用制样设备的切面研磨方式进行制样。使用附带的显微镜观察制样效果。体式显微镜观察效果更好。



■ 结果与讨论

岛津场发射电子探针显微分析仪 EPMA-8050G，具有目前世界上最佳的灵敏度和空间解析能力。采用先进的高亮度肖特基发射体，并使用岛津专利技术设计具有独立构成与控制方式的可变光阑透镜，可获得大束流，及在大束流的情况下仍可将电子束直径压缩到极细的程度。以加速电压 10 kV 束流 10 nA 条件下最小束斑直径 20 nm、10 kV/100 nA 最小 50 nm、10 kV/1 μ A 最小 150 nm 及最大束流可达 3 μ A 的性能指标达到了当今业界最高水准。

由于元素分析所用到的特征 X 射线计数率直接关系到分析灵敏度，而计数率与入射电子的束流及测试时间均成正比。EPMA-8050G 设计实现了更高束流及更优异的束斑直径，所以在元素微区分析中可实现更高的灵敏度，同时保持更好的分辨率。

掺杂或包覆等对三元材料的改性处理，所引入的元素含量都很低，也可能会引入超轻元（如负离子掺杂元素 F）。岛津电子探针通过搭配兼具灵敏度和分辨率的、统一四英寸罗兰圆半径的、全聚焦分光晶体，以及 52.5° 的高位特征 X 射线检出角，对这些微量元素以及轻和超轻元素也具有高灵敏度的检测能力。

3.1 元素掺杂

将一些金属离子和非金属离子掺杂在三元材料晶格中不仅可以提高电子电导率和离子电导率，提高电池的输出功率密度，而且可以通过掺杂元素来抑制材料的相变同时提高三元材料的稳定性，尤其是热稳定性。常见的掺杂元素有 Al、Mg、Ti、Zr、F 等。

前驱体材料 Co_3O_4 掺杂微量 Al 元素进行改性优化，对其进行 $2000\times$ 多颗粒的元素面分布特征测试以及单颗粒 $5000\times$ 的元素分布表征，结果见图 1、图 2；微观区域的成分测试位置见图 3，成分见表 1。可以看到掺杂的 Al 分布有一定的偏聚现象，并不是非常均匀，集中含量较高的位置达到 1.63%，较低的位置近 0.30%。

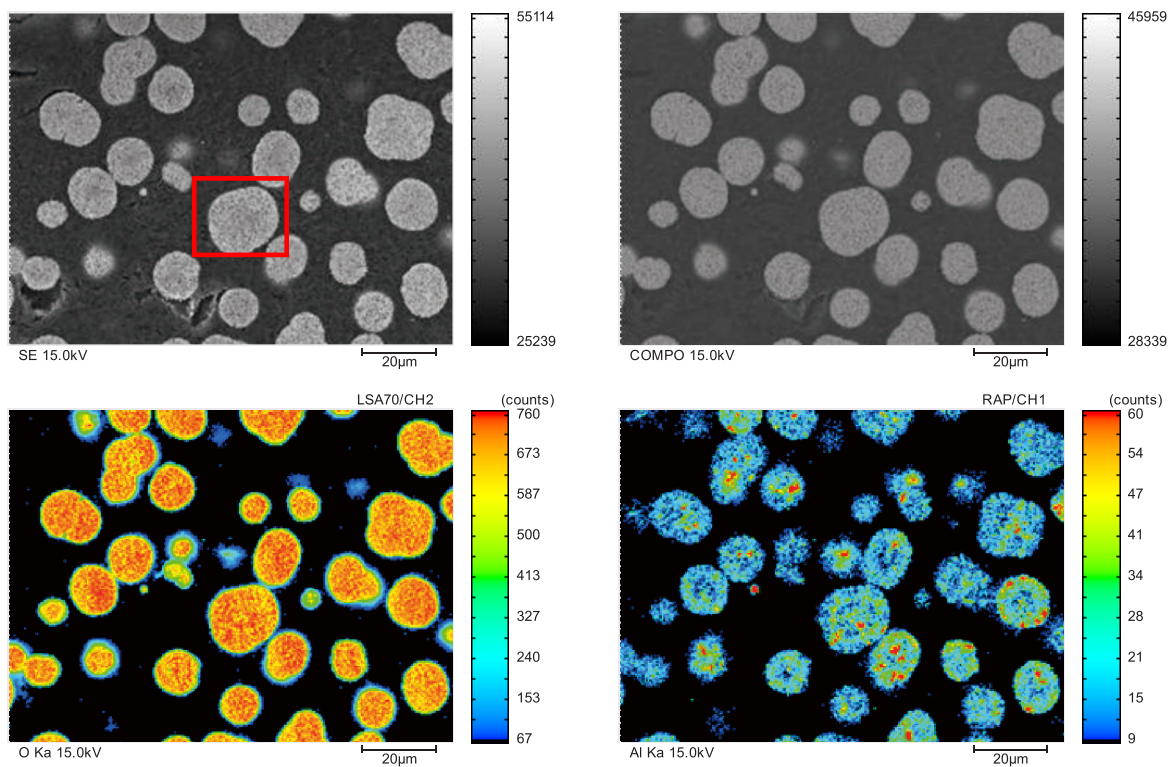
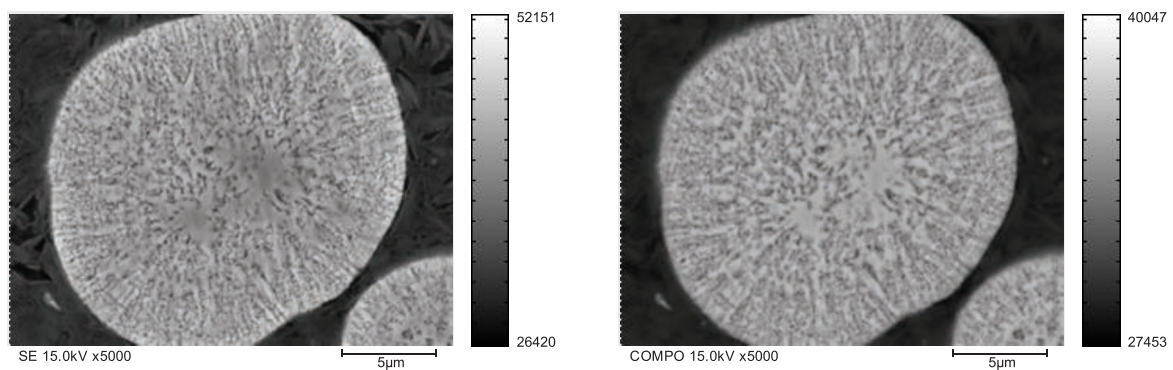


图 1 掺杂 Al 的前驱体材料中 Al 的分布



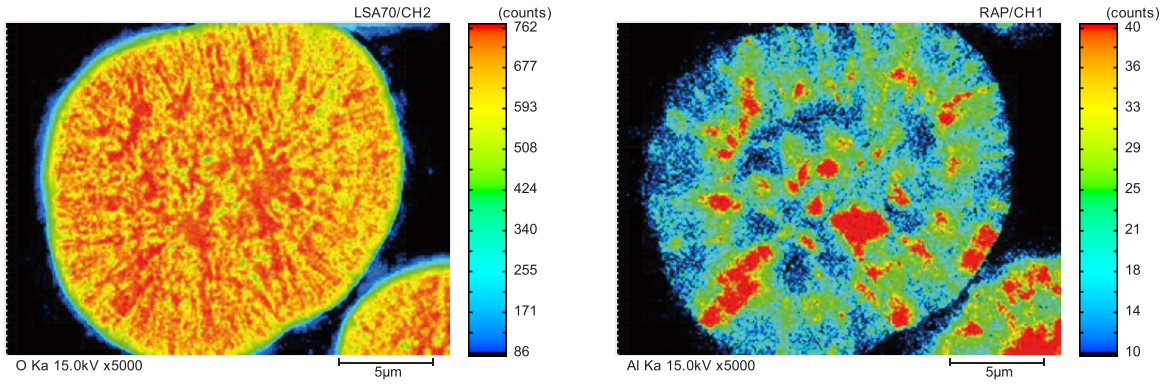


图 2 指定单颗粒中掺杂元素 Al 的分布

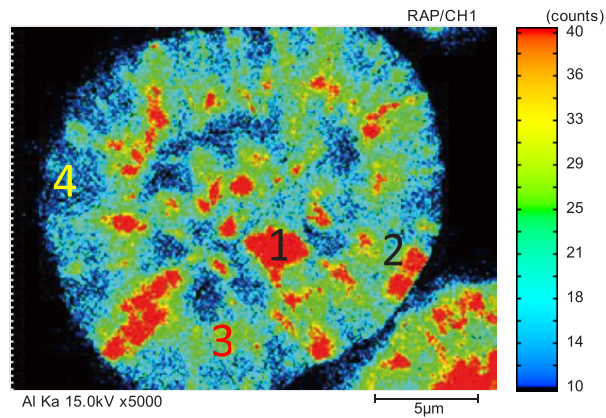
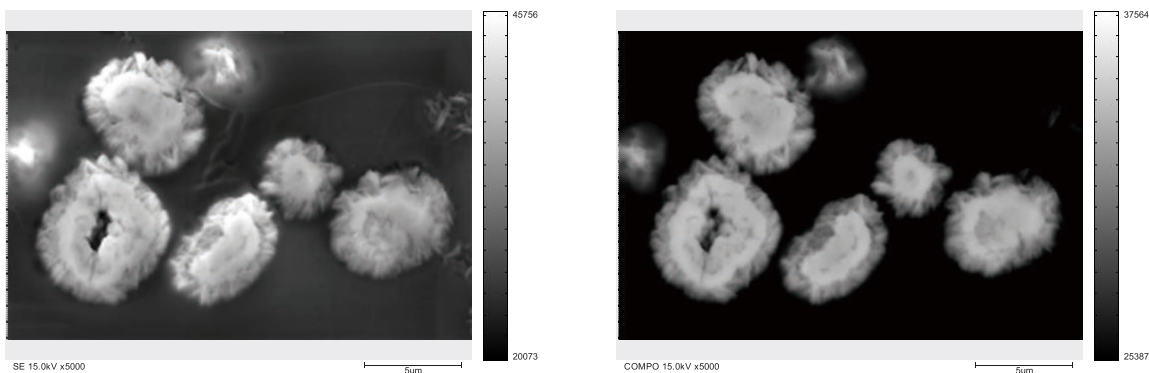


图 3 微观定量测试位置

表 1 掺杂 Al 元素颗粒中不同位置的成分测试 (Wt%)

Data	Al Ka	O Ka	Co Ka	Total
1	1.627	27.873	72.454	101.954
2	1.008	27.736	72.511	101.256
3	0.576	27.529	71.972	100.077
4	0.296	27.114	73.759	101.17

掺杂的 Ti 元素进入晶格后提高了晶格参数，使 Li^+ 更容易扩散，提高了扩散系数从而改善了三元材料的电化学性能。对于三元材料中掺杂的 Ti 的测试结果见图 4，可以看出掺杂的 Ti 元素整体分布相对较为均匀，个别区域偶有颗粒富集。



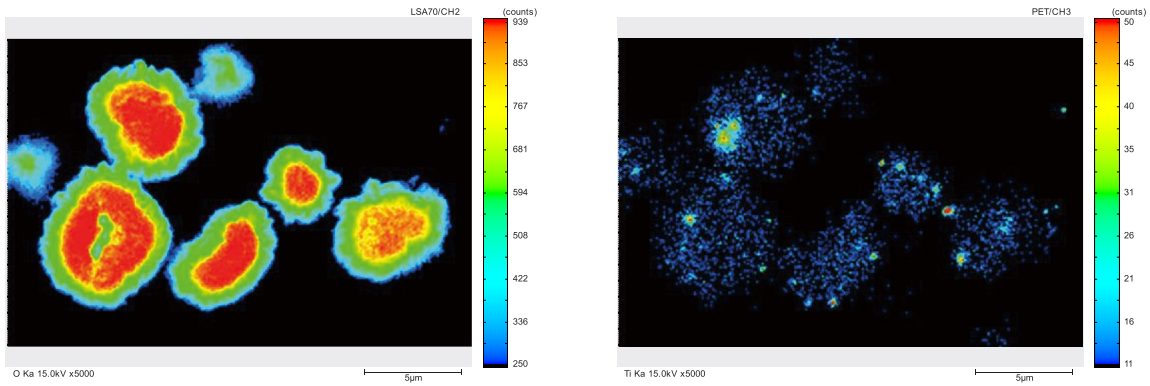


图4 三元材料掺杂元素 Ti 的分布特征

3.2 颗粒包覆

在 ternary 材料中，用金属氧化物（ Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 等）修饰材料表面，可以使材料与电解液机械分开，减少材料与电解液副反应，抑制金属离子的溶解，优化材料的循环性能。同时，表面包覆还可以增加材料在反复充放电过程中材料结构的稳定性，对材料的循环性能有益。

对正极材料颗粒表面的包覆 Al 的分布，及横截面制样后的 Al 分布特征都进行了测试，结果见图 5 和图 6，可以用于包覆效果的评价。

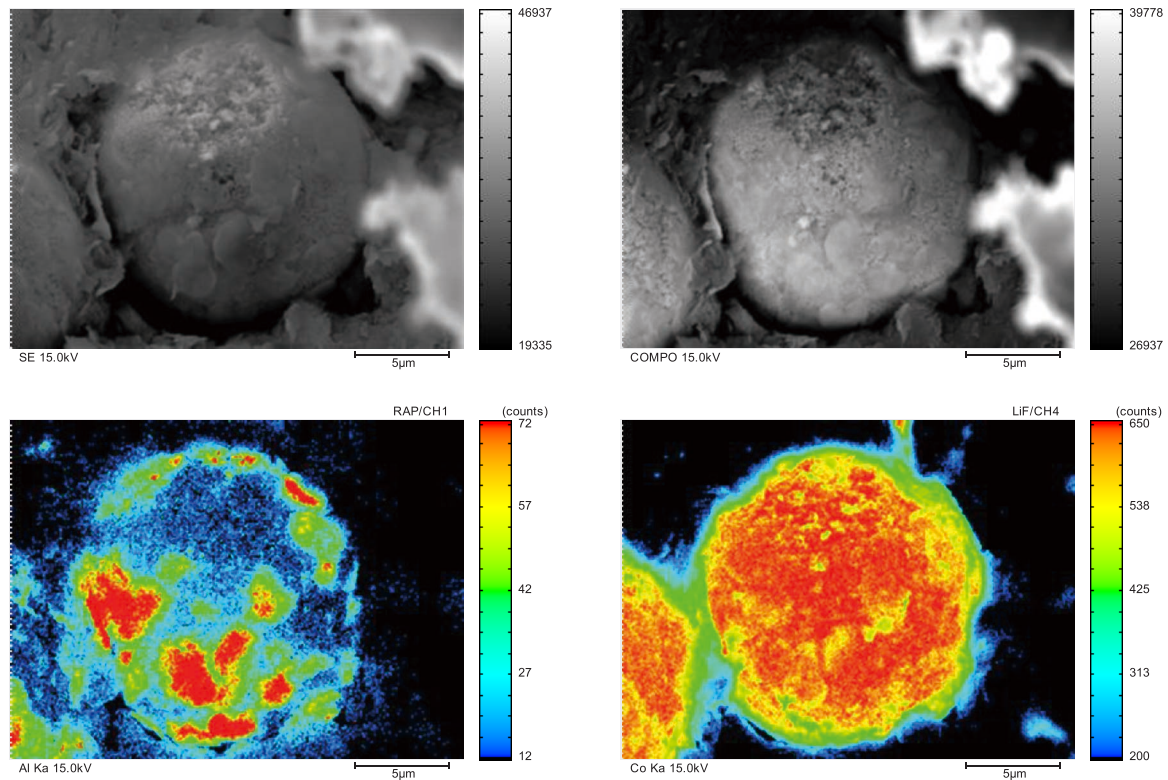


图5 包覆 Al 的表面分布

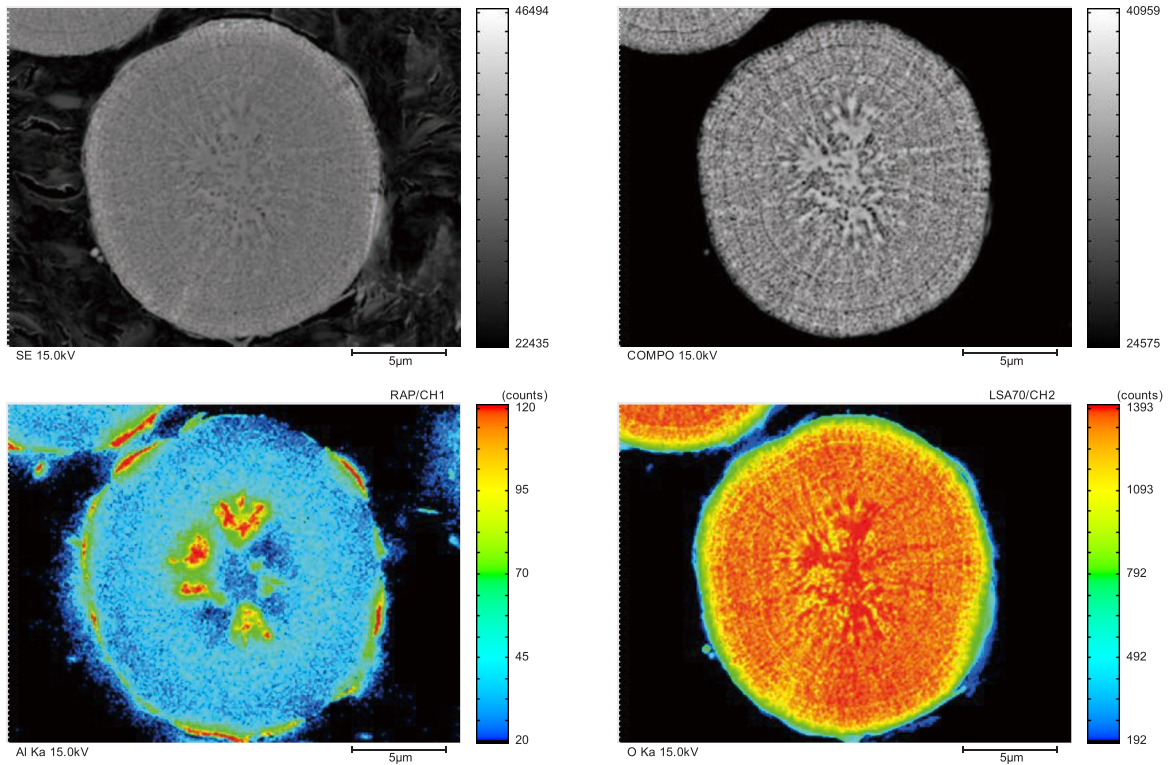
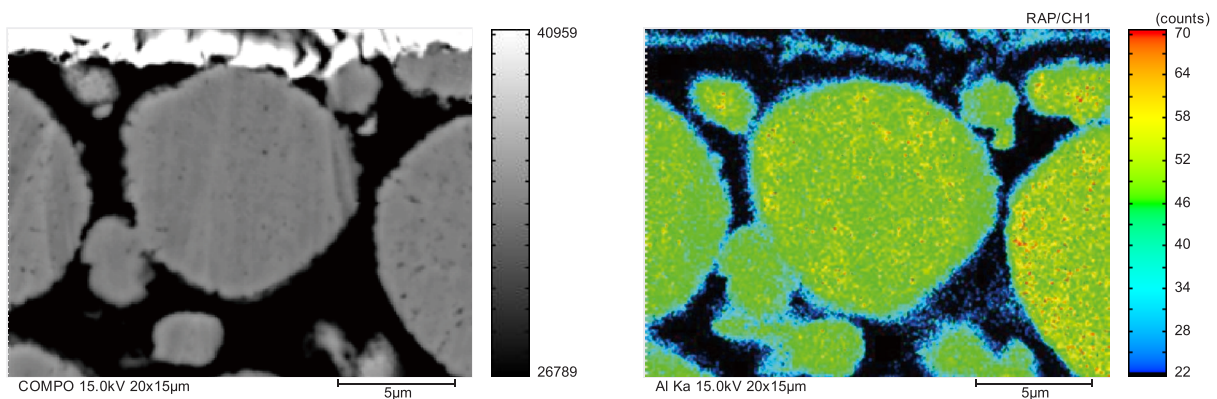


图 6 包覆 Al 的横截面分布

3.3 梯度材料

为了提高镍钴锰三元正极材料的比容量，浓度梯度材料也是一个重要的方向。有厂商合成了一种中心镍含量高，边缘镍含量低的浓度梯度三元材料。元素含量相对高镍低钴分布在中间大部分区域，保证高的可逆容量，而比较低镍高钴则分布在表层，提高材料的热力学稳定性，形成一个协同效应，促使材料有更好的性能。该材料在共沉淀法合成过程中，由于材料的梯度结构和均一性的要求，对反应溶剂的加入和混合等流程都需要很严格的控制。

对此类材料横截面的元素分布特征进行了表征测试，见图 7，可以看出颗粒中间大部分位置的 Ni/Co 比与表面的 Ni/Co 的差异变化。线分析结果更为直观地显示了 Ni/Co 比例的变化趋势，见图 8。



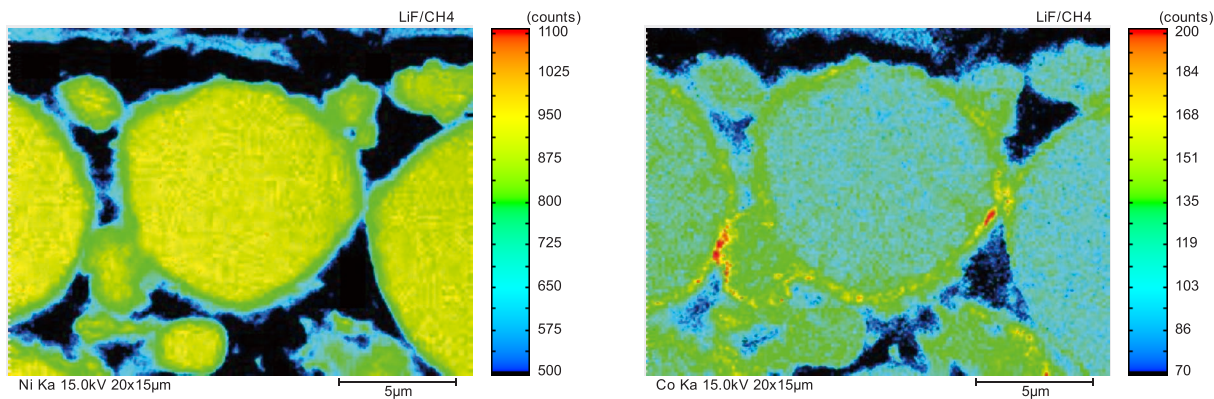


图 7 三元材料的元素分布特征

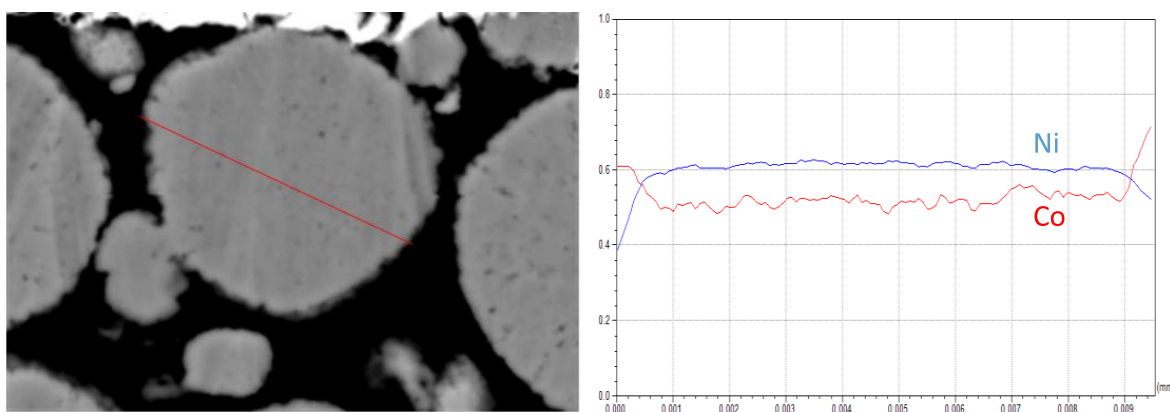


图 8 梯度材料中的 Ni/Co 比变化线分析

■ 结论

综上，测试数据表明，岛津场发射电子探针可以满足前驱体以及三元正极材料的微量掺杂元素分布特征研究、包覆层的工艺效果评价以及元素浓度梯度分布材料的开发所需的快速而直观的测试需求。

岛津场发射电子探针显微分析仪 EPMA-8050G 通过大束流小束斑，兼顾了元素测试的灵敏度和图像空间分辨率；通过全聚焦的分光晶体和 52.5° 的高位特征 X 射线检出角，实现了微量元素测试的灵敏度和能量分辨率。可为高容量、高稳定性、高循环性的新能源电池材料的科研开发以及生产工艺流程制定、评估和控制等各方面提供科学的数据依据。

岛津应用云

