

富镍 NCM811 正极材料的制备及电化学性能研究

路韵静¹, 罗诗健², 任治丞¹, 张鹏骞², 孙念², 李翠芹^{2*}

(1. 贵州大学北阿拉巴马国际工程技术学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:采用高温固相反应法制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 正极材料。利用 TG-DSC、XRD、SEM-EDS、HRTEM 对样品进行热分析、物相结构、微观形貌及元素组成分析, 对由 NCM811 正极材料组装的半扣式电池进行倍率性能及长循环性能测试。结果表明, 当 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱粉体与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合物的预热温度为 480°C 、混锂配比为 1.05:1、煅烧温度为 800°C 、煅烧气氛为氧气时, 半扣式电池表现出优异的倍率性能和循环性能。

关键词:富镍正极材料; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; 锂离子电池; 结构优化; 电化学性能

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)11-0156-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.030

Preparation and electrochemical performance of high nickel NCM811 cathode material

LU Yun-jing¹, LUO Shi-jian², REN Zhi-cheng¹, ZHANG Peng-qian², SUN Nian², LI Cui-qin^{2*}

(1. North Alabama International College of Engineering and Technology, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) cathode material is prepared via high temperature solid state reaction method. Thermal analysis, phase structure, microstructure and elemental composition of the samples are analyzed by means of thermal gravimetric-differential thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy. The rate performance and long-cycle performance of the half-button battery assembled with NCM811 cathode material are tested. It is shown that the half-button battery exhibits excellent multiplier performance and cycle performance when the mixture of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ precursor powder and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ is preheated at 480°C , the ratio of mixed lithium is 1.05:1, the calcination temperature of the high-temperature solid-state method is 800°C , and the calcination atmosphere is oxygen.

Key words: high nickel cathode material; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; lithium ion battery; structural optimization; electrochemical performance

传统化石能源(如石油、煤等)作为一种不可再生资源,不仅受到了贮存量的限制,而且化石燃料的燃烧还会产生温室气体导致全球温度升高。作为新能源领域的重要组成部分,锂离子电池因其成本低、工作电压高、自放电小、可循环使用等优点而被人们广泛使用^[1-2]。为了提高锂离子电池的能量密度和放电比容量,正极材料的选择成为关键,因此,越来越多的科研人员把目光投向了正极材料的优化和开发^[3]。马臻等^[4]提出理想的正极材料应该具备比容量大、工作电压高、充放电倍率性能高、循环寿命长、安全性好、环保易制备等特点。相对于其他材料,富镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 正极材料具备高能量密度、低成本和低毒性等优点,因而在便

携式电子设备和电动汽车等领域中得到了广泛应用^[5]。但是,在其制备过程目前仍存在前驱体合成难以控制、结构不稳定和易受电解液腐蚀等一系列技术问题^[6],且在前驱粉体混锂高温烧结制备过程中极易发生镍混排、界面副反应,易形成微裂纹、表面重构和低热稳定性等缺陷^[7-9],严重阻碍了 NCM811 正极材料在锂离子电池中的实际应用。

为了解决富镍 NCM811 正极材料制备过程中存在的问题,科技人员通过合适的掺杂和改性来提高材料结构的稳定性^[10-11],通过表面包覆来提高材料的循环性等^[12-14]。但元素掺杂和表面包覆也存在一些缺陷,如掺杂元素的均一性难以掌控以及元素

收稿日期:2023-02-02;修回日期:2023-09-22

基金项目:贵州省教育厅教改项目(2021013);贵州省大学生创新创业训练计划项目[贵大(省)创字 2021(124)]

作者简介:路韵静(2004-),女,本科生,研究方向为化学工程与工艺,2961547434@qq.com;李翠芹(1977-),女,博士,副教授,研究方向为资源高效利用及能源材料,通讯联系人,1044002592@qq.com。

引入导致的材料局部晶格缺陷, 包覆成本高、过程复杂等^[15]。因此, 从材料的基础制备过程上优化其制备工艺参数, 提高富镍 NCM811 正极材料的基础性能和电化学特性则显得尤为重要。

针对富镍 NCM811 正极材料制备过程中存在的工艺问题, 笔者通过调整优化其合成过程中的热力学和动力学条件。精确控制前驱粉体合成和优化混锂烧结工艺等方法, 制造出结构稳定、一致性好的富镍二次球形颗粒。并通过 TG-DSC、XRD、SEM-EDS、HRTEM 对样品进行热分析、物相结构、微观形貌及元素组成分析。

1 试验部分

1.1 NCM811 正极材料的制备

将真空干燥的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱粉体与过量的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (混锂配比 $n(\text{Li})/n(\text{TM})$ 为 1.0、1.05、1.1) 球磨混合均匀, 混合粉末在不同温度 (250、480、700℃) 下预烧结 6 h, 在一定的温度 (750、800、850℃) 和相应的烧结气氛 (氧气、空气) 中烧结 12 h 获得球形 NCM811 层状结构的正极材料。

1.2 理化性质表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的晶体结构。样品的扫描范围为 $2\theta = 10 \sim 120^\circ$, 用配有 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源和石墨单色仪的衍射仪 (Rigaku D/Max-2500V/PC) 进行记录, 并在 40 kV 和 200 mA 下检测, 扫描速率为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。利用德国耐驰公司生产的 STA-449C 型差示扫描量热分析仪在氮气保护气氛条件下进行 TG-DSC 测试, 设定程序为: 以 $10^\circ/\text{min}$ 的速度从室温升温至 1000°C , 最后自然冷却至室温。利用扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Sigma 300, Germany) 并结合能量色散谱仪 (EDS) 分析样品的宏观形貌及元素类型。将 FIB 制备的样品通过高分辨场发射透射电子显微镜 (HRTEM, FEI Tolas F200X, USA) 观察样品的微观形貌和纳米结构。利用 HADDF-STEM 映射检测元素分布情况。

1.3 电池组装

将正极材料、导电炭黑和聚偏四氟乙烯按质量比 85:8:7 混合均匀, 加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮并搅拌 6 h 后得到正极浆料。黑色浆料均匀涂覆在 $16 \mu\text{m}$ 铝箔集流体上, 涂覆好的极片 110°C 真空干燥 12 h。利用辊压机进行辊压 (辊缝隙 $40 \mu\text{m}$), 之后用手动切片机切成直径 14 mm 的电极圆片。实验中组装的电池均为扣式电池 CR2430。以金属锂

片为负极, 单层聚丙烯微孔膜 (Celgard 2400, $25 \mu\text{m}$) 为隔膜, 电解液为 $1 \text{ mol/L LiPF}_6 [V(\text{EC}):V(\text{EMC}):V(\text{DMC}) = 1:1:1]$; 在充满氩气的手套箱中, 按照负极壳、弹片、垫片、锂片、隔膜、正极片、正极壳的顺序组装。

1.4 电化学性能测试

以设定的倍率通过充放电测试仪对组装的电池进行测试, 获得充放电比容量、电压、充放电效率等信息。电极材料性能的考察主要关注其充放电比容量、长循环寿命及倍率性能等。利用武汉蓝电测试系统 (CT3002A) 在 25°C 下进行恒电流充放电测试。充放电电压范围为 2.7~4.3 V, 在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C 和 10 C 不同倍率下进行恒电流充放电测试 ($1 \text{ C} = 180 \text{ mA/g}$)。长循环性能测试的条件: 首先对电池进行 0.1 C ($1 \text{ C} = 180 \text{ mA/g}$) 小电流充放电活化 3 次, 然后以 1 C 电流充放电 100 次或 200 次, 电压区间为 2.7~4.3 V。

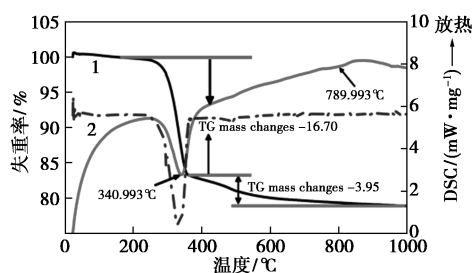
2 结果与分析

2.1 前驱粉体预热温度优化

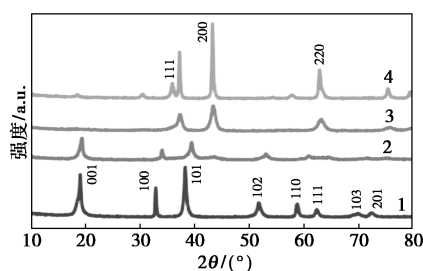
2.1.1 前驱粉体预氧化的热反应分析

由于无法准确判定 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱粉体的合适预热温度, 通过 TG-DSC 测试技术检测合成的氢氧化物样品在室温~ 1000°C 之间的热稳定性和结晶性能的变化^[16]。 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的热分解曲线如图 1(a) 所示。由图 1 中 TG 曲线可知, 温度在 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 时出现 1 个较为明显的失重阶段, 失重率为 16.70%, 这是 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 复合氢氧化物失去 1 个结晶水转化为中间产物的热分解阶段。当温度大于 800°C 时 TG 曲线趋于水平, 说明 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 分解氧化彻底, 总的失重率为 20.65%。由图 1 中差示扫描量热曲线可知, 在约 341°C 时出现第 1 个很强的吸热峰, 再次证明氢氧化物前驱体失去结晶水转为中间产物。温度为 798°C 以上时, 彻底转变为金属氧化物。

不同预热温度下 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 热处理 6 h 后的 XRD 衍射图如图 1(b) 所示。从图 1(b) 中可以看出, 250°C 时, 一些衍射特征峰消失, 前驱粉体的热分解反应已经明显出现 (氧化、脱羟基); 当样品在 480°C 预热处理时, 前驱体的分解产物在晶体结构上与尖晶石型的 NiO 结构相同 (PDF #75-0197)。其衍射特征峰出现在 2θ 为 37.3° 、 43.4° 和 62.9° 处, 与 NiO 结构的衍射特征峰相吻合, 表明前驱体已经脱水形成过渡金属氧化物。



(a) $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的 TG-DSC 曲线

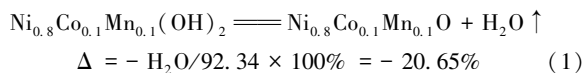


1—25°C; 2—250°C; 3—480°C; 4—700°C

(b) 不同预热温度下前驱体的 XRD 图

图 1 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱粉体预氧化特性

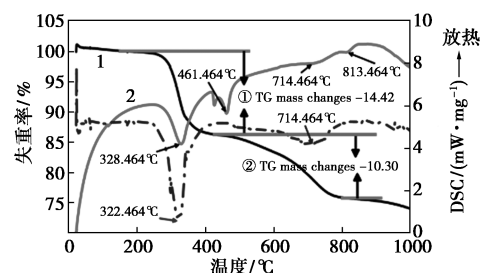
通过以上分析可知, $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 在 340°C 以下已经脱去 1 个结晶水开始形成一种中间产物, 其化学式为 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$, 该产物是由于 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的热分解形成, 反应方程式如下:



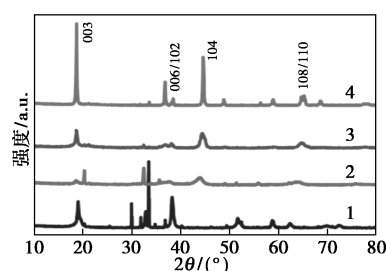
2.1.2 前驱粉体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合物的热反应分析

前驱体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合物的 TG-DSC 曲线如图 2(a) 所示, 混锂后的混合物在不同温度热处理后的 XRD 衍射图如图 2(b) 所示。由图 2(a) 中 TG 曲线可知, 当温度约在 300°C 以下时出现 1 个较为明显的失重阶段, 失重率为 14.42%, 这是 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 失去 1 个结晶水转化为中间产物的热分解阶段。当温度为 350~550°C 时, 主要是前驱体发生热分解和氧化反应。同时, 混合物在 250°C 时的 XRD 衍射图已经显示出 NCM811 的个别特征峰, 而到 480°C 时, 混合物的 XRD 衍射图已经比较明显地显示出 NCM811 层状结构的特征峰, 但是仍然可以找到氢氧化锂的特征峰, 直到 700°C 时, XRD 衍射图几乎找不到氢氧化锂特征峰的存在。从 TG 曲线可以看到, 550~800°C 温度段, 混合物一直在缓慢地失重, 总的失重率为 24.72%。代表氢氧化锂一直在缓慢地分解, 分解的同时, 还与

其他物相发生高温固相反应^[16]。



(a) $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合物的 TG-DSC 曲线



1—25°C; 2—250°C; 3—480°C; 4—700°C

(b) 不同预热温度下混合物的 XRD 图

图 2 前驱体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合物的热反应特征

由图 2(a) 的差示扫描量热曲线可知, 328°C 时出现第 1 个很强烈的吸热峰, 再次证明混合物失去结晶水转为中间产物。当温度为 425°C 和 461°C 时, DSC 曲线出现 2 个吸热峰, 这个阶段主要是发生 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解和氧化反应。425°C 左右的吸热峰对应于氢氧化锂的分解; 而在 461°C 处还可以看到有 1 个明显的吸热峰, 这是 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的熔点温度, 代表熔融态的氢氧化锂与 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 的反应过程存在氧化反应。714°C 和 813°C 处有 2 个明显的吸热峰, 说明在 700~850°C 温度区间内 NCM811 晶格内的原子进行了位置调整和进一步排列, 从而形成良好的层状结构, 有利于锂离子的脱出嵌入。因此, 确定最佳预热温度为 480°C。

2.2 混锂配比的优化

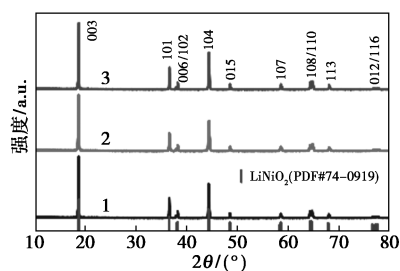
混锂烧结过程中往往需要添加过量的锂盐, 以弥补高温烧结过程锂盐的挥发损失, 防止材料出现缺锂现象, 从而充分保证 NCM811 正极材料按化学计量比形成。使用 Li_2CO_3 作为锂源会导致合成后的富镍正极表面残留锂化合物的增加。残留锂化物的存在对富镍正极材料是不利的^[17]。因此, 在制备 NCM811 正极材料时选用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为锂源。 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的不同混合配比直接影响着 NCM811 正极材料的结构稳定性和电化学性能^[18]。

为了确定在同一烧结制度下的最佳混锂配比,

选取 $n(\text{Li}) : n(\text{TM})$ 分别为 1.0 : 1、1.05 : 1、1.1 : 1 (TM 为过渡金属) 进行高温固相烧结制备得到 NCM811。烧结统一采用本实验最佳烧结条件: 氧气气氛下, 以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 480°C , 预热 6 h 后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 800°C 并保温处理 12 h, 最后停止加热自然冷却至室温。

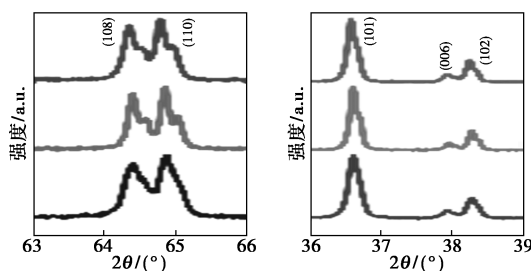
不同配比下制备的 NCM811 材料的 XRD 衍射图如图 3(a)~图 3(c) 所示。从图 3(a)~图 3(c) 中可以看出, 所得样品的衍射峰均具有典型的层状结构 ($\alpha\text{-NaFeO}_2$), 空间群为 $R\text{-}3m$, 对应于 PDF#74-0919。通过放大 (006)/(102)、(108)/(110) 双峰处的 XRD 图谱发现, 双峰处出现明显分裂, 表明样品具有排列良好的层状结构。在 XRD 衍射光谱中, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 常被用来估计 Li^+ 和 Ni^{2+} 的混合程度, 当 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 大于 1.2 时, 材料层状结构良好, 阳离子混排程度较低。在 XRD 衍射图中, 当 $I_{(003)}/I_{(104)}$ (R) ≥ 1.2 时, 材料具有较低的阳离子混排程度。为了进一步分析不同 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 添加量对 NCM811 晶体结构的影响, 将衍射强度最明显的 (003)、(104) 特征峰的 XRD 图谱放大 [如图 3(c) 所示], 通过比较 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 可以发现, 3 种样品均具有较好的层状结构, 且 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值随着添加量增多会先增大后减小, 说明过高或过低的添加量对 NCM811 具有不利的影响。其中 1.05 混锂配比的样品 R 比值最大, 说明锂镍混排程度最小^[19]。此外, 通过对不同混锂配比的样品进行形貌观察发现, 混锂量过小, 一次晶粒生长越缓慢, 颗粒表面锂含量越少; 混锂量过高时, 颗粒表面残留锂化物过多, 极易形成钝化层 (含 LiOH 和 Li_2CO_3), 不利于材料电化学性能的发挥。合适的混锂量不仅可以促进晶粒的长大, 还可以弥补锂源的挥发, 如图 4 所示。

为了研究不同混锂对比对 NCM811 正极材料的电化学性能影响, 以不同混锂配比的样品为正极组装成半扣式电池进行倍率性能和长期循环性能测试, 如图 3(d)~图 3(f) 所示。配锂 1.05 的样品 0.1 C 初始放电容量达到 195.2 mAh/g (91.17%)。与配锂 1.0 (184.5 mAh/g , 93.32%) 和配锂 1.1 (189.5 mAh/g , 82.05%) 的样品相比, 配锂 1.05 的正极材料具有较高的初始库伦效率 (ICE) 来源于其较低的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排, 晶体结构稳定。同时, 足够的锂源和较少的表面残留锂化合物也是保证材料充分体现电化学性能的关键。在这些样品中, 配锂 1.05 的样品 0.2 C 放电容量最高, 为 198.5 mAh/g , 在

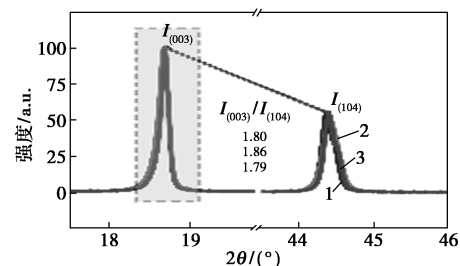


1— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.0$; 2— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.05$;
3— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.1$

(a) 不同混锂配比下烧结后的 NCM811 的 XRD 图谱

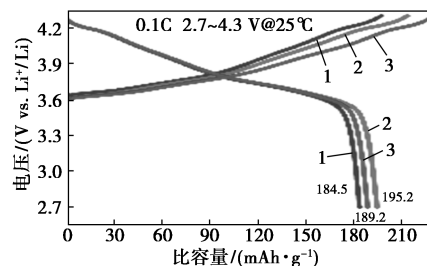


(b) 不同混锂配比下烧结后的 NCM811 的 XRD 放大图谱



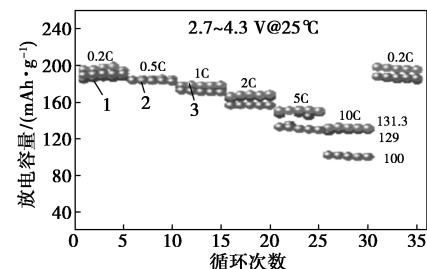
1— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.0$; 2— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.05$;
3— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.1$

(c) 不同混锂配比下烧结后的 NCM811 的 XRD 放大图谱



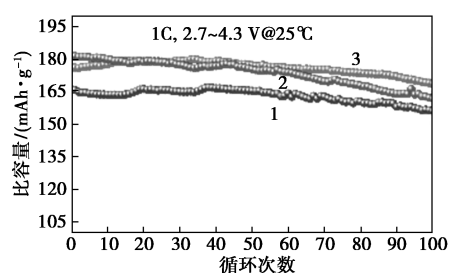
1— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.0$; 2— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.05$;
3— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.1$

(d) 样品电化学初始充放电曲线



1— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.0$; 2— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.05$;
3— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.1$

(e) 样品电化学倍率性能曲线



1— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.0$; 2— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.05$;
3— $n(\text{Li})/n(\text{TM}) = 1.1$
(f) 样品电化学循环性能曲线

图 3 不同配比下制备的 NCM811 材料 XRD 图谱与样品电化学性能

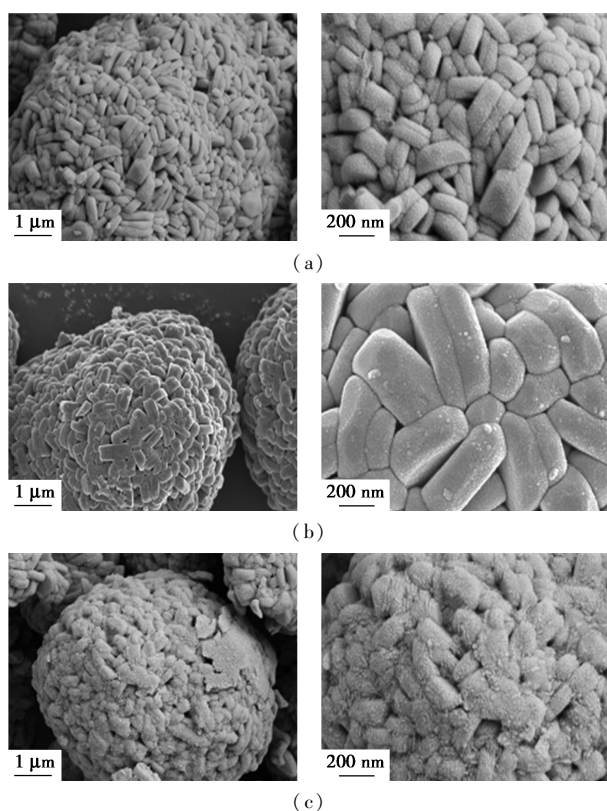


图 4 不同混锂配比下制备的 NCM811 正极材料表面的 SEM 图

10 C 倍率放电容量可达 131.3 mAh/g, 仅有 33.85% 的低衰减率。相比之下, 对于配锂 1.0 (从 187.1 mAh/g 到 129 mAh/g) 和配锂 1.1 (从 190.7 mAh/g 到 100 mAh/g) 的样品衰减率分别为 31.05% 和 47.56% [如图 3(e) 所示], 说明混锂添加量越小, 阳离子混合度越低, 其倍率性能越好。在 2.7~4.3 V 电压区间下, 配锂 1.05 的样品经 100 次循环后的容量保持率高达 96% (1 C), 进一步说明结构的稳定性。因此, 确定最佳的混锂配比为 1.05:1。

2.3 煅烧温度的优化

为了研究煅烧温度对材料的影响, 采用高温固

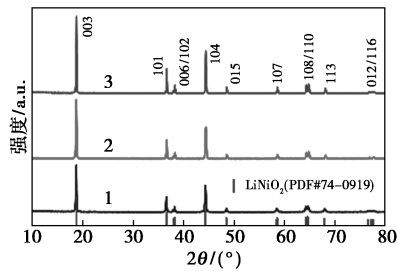
相法分别在 750、800°C 和 850°C 制备了 NCM811 正极材料。利用 XRD、充放电循环试验、倍率性能试验对材料进行表征和测试。同时, 通过电子扫描显微镜 (SEM) 研究了煅烧温度对初级颗粒的影响。

不同煅烧温度下得到的 NCM811 正极材料的 XRD 图谱图 5(a)~图 5(c) 所示。从图 5(a)~图 5(c) 中可以看出, 3 种正极材料均具有标准的层状结构 ($\alpha\text{-NaFeO}_2$), 空间群为 $R\bar{3}m$, 对应于 PDF#74-0919。对于三元材料, Ni^{2+} 离子半径 (0.69 nm) 与 Li^+ 离子半径 (0.76 nm) 相近, Ni 离子占据 Li 位, 极易导致阳离子混合。从 XRD 衍射数据可知晶体的结构信息和三元正极材料的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混合的程度。通常 $I_{(003)}$ 和 $I_{(104)}$ 的峰值比例 (R 值) 大于 1.2 时, $(006)/(012)$ 和 $(018)/(110)$ 双峰位置出现明显的分裂状态, 说明 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混合度的程度较低^[20]。在 800°C 制备的 NCM811 材料的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 最高, 进一步证实了材料优越的层状结构性质。随着煅烧温度的升高, 结晶度增加, 但是进一步升高温度到 800°C 时, 会产生更多的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混合^[21]。这是由于在较高烧结温度下氧空位增加, 导致 Ni^{2+} 的含量略有增加, R 值减小, 从而导致更多的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混合。烧结温度过低时, 固相中原子或离子的扩散速率较慢, 反应速率较慢, 反应不充分, 不易形成高结晶度的物质。从图 5(b) 中可以看出, 随着煅烧温度的升高, 材料的衍射峰强度相对增大, $(006)/(012)$ 和 $(018)/(110)$ 双峰的分裂变宽。因此, 在优化富镍正极材料的煅烧温度时, 需要在结构结晶度和阳离子无序度之间找到一个折衷点^[22]。

样品的初始充放电曲线如图 5(d) 所示, 通过测试不同煅烧温度的 NCM811 正极材料的倍率性能, 结果如图 5(e) 所示。从图 5(e) 中可以看出, 在 800°C 条件下制备的样品在 0.1 C 下显示出更高的初始放电容量。特别是在 10 C 时, 800°C 条件下制备的样品的最大放电容量为 149.3 mAh/g, 远高于 750°C 和 850°C 时的 122 mAh/g、85.4 mAh/g。在 850°C 的高煅烧温度下制备的材料倍率性能较差, 这是由于较大的初级粒子尺寸将延长锂离子扩散路径的长度, 从而导致扩散动力学障碍较大。

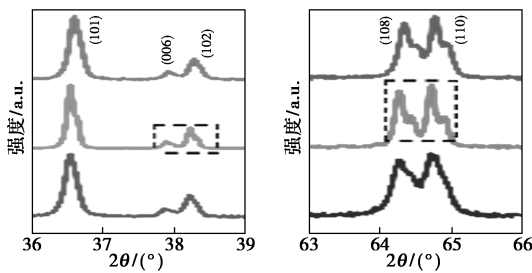
样品的循环性能曲线如图 5(f) 所示。从图 5(f) 中可以看出, 在 800°C 下制备的 NCM811 材料具有良好的结晶度、较低的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混合和最佳的一次粒径等优良的结构性能, 在 1 C 下循环 200 次后具有最佳的容量保持率 (77.8%) 和最高的放电容量 (149 mAh/g)。在 750°C 和 850°C 下制备

的正极材料在循环过程中显示出快速的容量衰减,其中 750℃ 制备的正极材料的容量保持率仅有

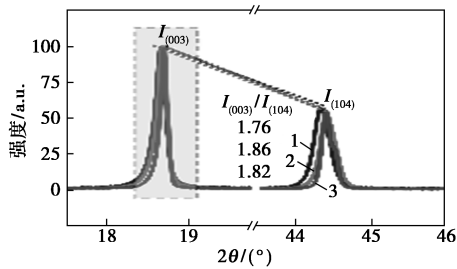


1—750℃; 2—800℃; 3—850℃

(a) 不同煅烧温度下的 NCM811 的 XRD 图谱

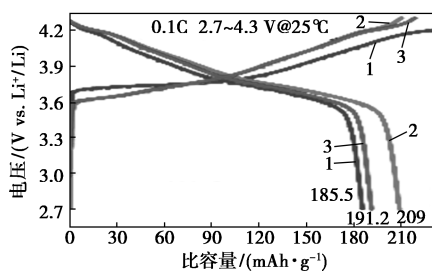


(b) 不同煅烧温度下的 NCM811 的 XRD 放大图谱



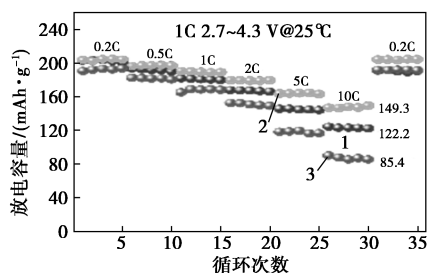
1—750℃; 2—800℃; 3—850℃

(c) 不同煅烧温度下的 NCM811 的 XRD 放大图谱



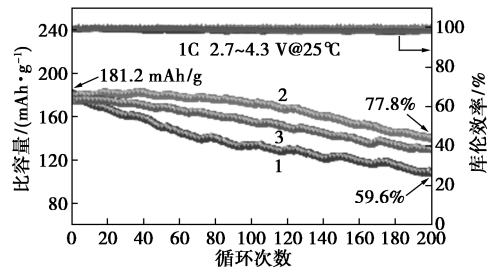
1—750℃; 2—800℃; 3—850℃

(d) 不同样品电化学初始充放电曲线



1—750℃; 2—800℃; 3—850℃

(e) 不同样品电化学倍率性能曲线



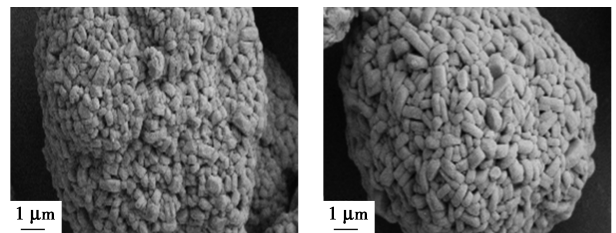
1—750℃; 2—800℃; 3—850℃

(f) 不同样品电化学循环性能曲线

图 5 不同煅烧温度下的 NCM811 特性与样品电化学性能

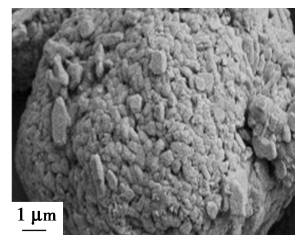
59.6%, 远低于其他样品。结合 XRD 分析结果, 推测煅烧温度过低时, 固相烧结反应没有足够的能量促进晶体生长, 晶格发育不完全, 导致离子扩散阻塞, 电化学性能差。当煅烧温度达到 850℃ 时, 锂盐的过度挥发和 Ni³⁺ 的还原会导致电化学性能下降。结果表明, 在 800℃ 条件下制备的 NCM811 正极材料具有最佳的循环性能。

不同煅烧温度下制备的 NCM811 正极材料表面的 SEM 图如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 随着温度的升高, 颗粒结合得越紧密, 颗粒表面越光滑, 颗粒尺寸逐渐增大。当温度升高到 850℃ 时, 颗粒尺寸明显增大, 形成大的非均质粒子, 并伴随着硬化现象。这导致电解液不能充分渗透到电极表面, 锂离子难以脱出和嵌入, 从而影响材料的充放电性能。当煅烧温度为 800℃ 时, 初级粒子分散良好且尺寸合适, 团聚现象减弱, 同时表面光滑、边缘清晰, 表明材料结晶度良好。



(a) 750℃

(b) 750℃



(c) 850℃

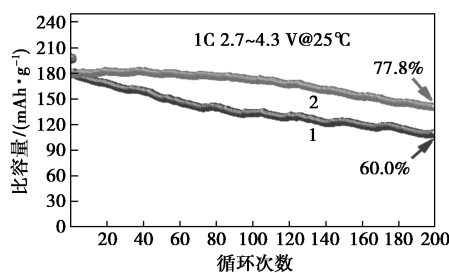
图 6 不同煅烧温度下制备的 NCM811 正极材料表面的 SEM 图

2.4 烧结气氛的优化

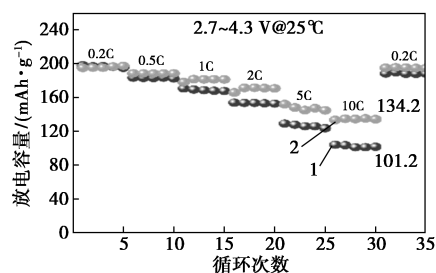
研究发现非化学计量比的锂镍氧化物 $\text{Li}_{(1-z)}\text{Ni}_{(1+z)}\text{O}_2$ 的形成是由于 Ni^{2+} 的稳定性。此外,不稳定结构的低循环能力是由于镍离子迁移能较低所致。氧空位的形成和 $\text{Ni}-\text{O}$ 结合键强度较弱是导致富镍层状氧化物结构稳定性差的原因^[23]。因此,为了减少非化学计量比 $\text{Li}_{(1-z)}\text{Ni}_{(1+z)}\text{O}_2$ 的生成,通常在氧气气氛下合成富镍氧化物。在氧气和空气 2 种气氛条件下合成了富镍 NCM811,并对其电化学性能进行了比较。并通过 XRD 研究这些材料的晶体结构特征,有助于阐明热处理条件对电化学性能的影响^[24]。

在空气和氧气气氛中制备的 NCM811 粉末的 XRD 图谱如图 7(a)、图 7(b) 所示。由图 7(a)、图 7(b) 中可以看出,所得样品的衍射峰均具有典型的层状结构 ($\alpha\text{-NaFeO}_2$),空间群为 $R-3m$,对应于 PDF#74-0919,并且无杂质或次生相。随着 Ni^{2+} 从过渡金属(TM)层迁移到 Li 平板层, $I_{(003)}$ 变弱,而 $I_{(104)}$ 基本不变。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 减小表明 $R-3m$ 结构中 NiO 相增加。在氧气和空气 2 种气氛条件下样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 分别为 1.94 和 1.78,说明在氧气气氛条件下制备的正极材料的锂镍混排程度低。

不同气氛下煅烧后的 NCM811 的循环性能曲线和倍率性能曲线如图 7(c)、图 7(d) 所示。由图 7(c)、图 7(d) 中可以看出,氧气气氛条件下制备的样品在 0.2 C 下显示出高的初始放电容量 (197 mAh/g)。特别是在 10 C 时,样品的最大放电



1—M811-Air;2—M811-O₂
(c) 样品电化学循环性能曲线



1—Air;2—O₂
(d) 样品电化学倍率性能曲线

图 7 不同气氛下煅烧后的 NCM811 特征与样品电化学性能

容量为 134.2 mAh/g,远高于空气气氛条件下的 101.2 mAh/g。更显著的是,空气条件下制备的样品 (109.8 mAh/g,保持率 60.6%) 在 1 C 下循环 200 次后的容量保持率远低于氧气条件下制备的样品 (140.4 mAh/g,保留率 77.8%)。因此,在氧气环境中热处理的 NCM811 材料比在空气气氛中热处理具有更好的氧化性能,表现出更好的容量保持能力。

2.5 材料的物相及成分分析

NCM811 材料的 EDS 和 STEM 表征结果如图 8 和图 9 所示,表征了二次球形颗粒表面和初级粒子内部区域。从图 8 中可以看出,EDS Mapping 映射显示二次球形颗粒表面均匀分布着 Ni、Co、Mn、O 4 种元素。从图 9 中可以看出,初级粒子中 Ni、Co、Mn 3 种元素均匀分布在晶粒内部。此外,Ni、Co、Mn 的原子摩尔比十分接近 8:1:1,说明制备的样品成分接近目标化学式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

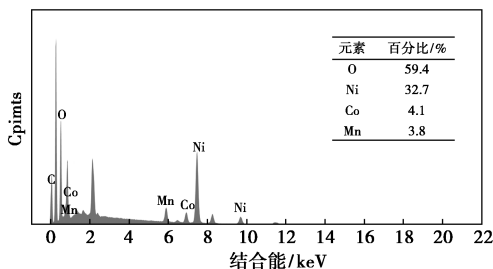
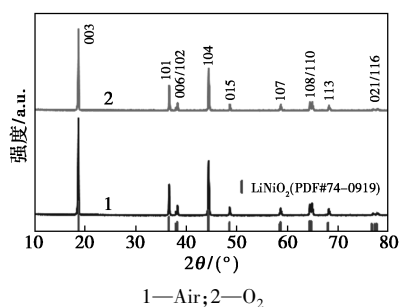
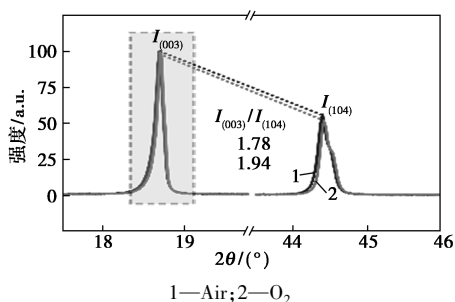


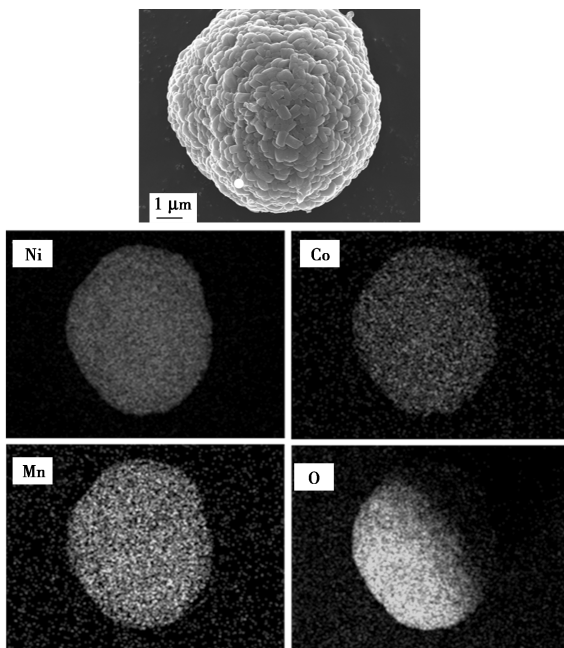
图 8 NCM811 样品的 EDS 能谱图



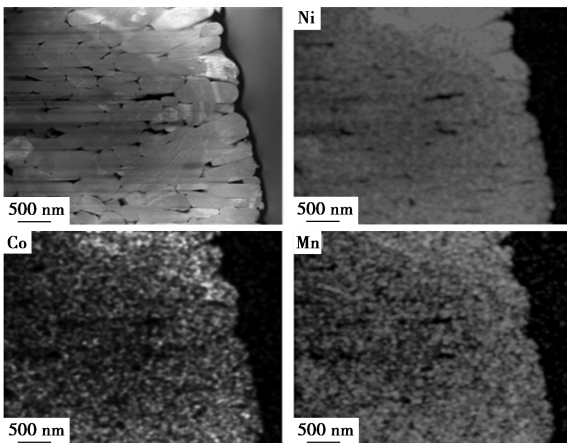
1—Air;2—O₂
(a) 不同气氛下煅烧后的 NCM811 的 XRD 图谱



1—Air;2—O₂
(b) 不同气氛下煅烧后的 NCM811 的 XRD 放大图谱



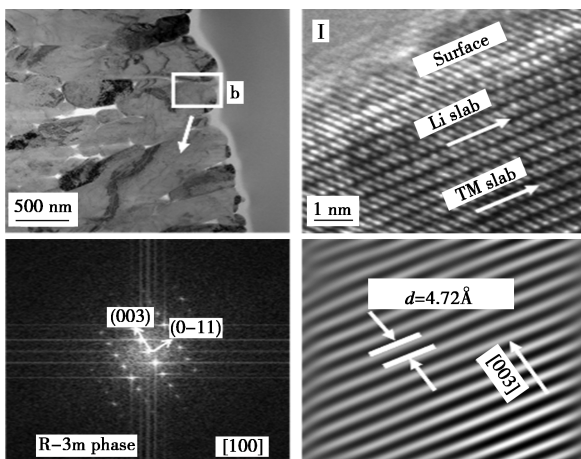
(a) EDS Mapping 图



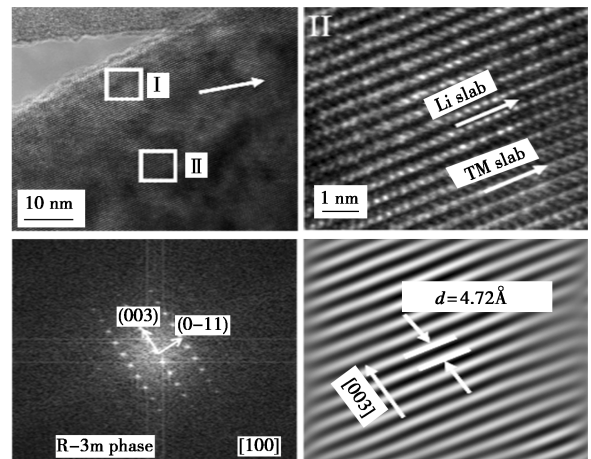
(b) 相应样品的 Ni、Co、Mn 的 HAADF-STEM 元素映射图

图 9 NCM811 材料的 STEM 表征图

NCM811 样品不同区域的 TEM、HRTEM 和相应的 FFT 图如图 10 所示。



(a) NCM811 样品表面



(b) NCM811 样品体相

图 10 NCM811 样品不同区域的 TEM、HRTEM 和 FFT 图

从图 10(a) 中可以看出, $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体和一水氢氧化锂球磨混合再经高温固相反应后变成由许多一次晶粒组成的二次球形颗粒, 尺寸约为 8~10 μm 左右。从图 10(b) 中可以看出, 制备的 NCM811 材料从体相内部到颗粒表面均具有明确清晰的层状结构(R-3m 空间群), 可以清楚地观察到表面和体相的晶格条纹($d = 0.472 \text{ nm}$), 并且可将其分配给由 FFT 识别的 NCM811 的(003)晶面。说明上述制备条件的最佳优化量制备出阳离子混合度低、晶粒晶界边缘清晰、材料结晶度良好以及层状结构有序度高的 NCM811 正极材料。

3 结论

富镍 NCM811 正极材料的形貌、结构以及电化学性能与制备条件密切相关。研究了混锂配比和不同烧结制度对 NCM811 正极材料的物相结构、表面形貌以及电化学性能的影响。通过研究不同的烧结工艺指标与富镍 NCM811 材料结构的内在规律, 确定了制备 NCM811 正极材料的最佳条件为: 混锂配比为 1.05:1、煅烧温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧气氛为氧气。最佳条件下制备得到的 NCM811 正极材料阳离子混合度低、材料结晶度良好、晶粒晶界边缘清晰以及层状结构有序度高。以最佳条件制备得到的富镍 NCM811 材料为正极组装成的半扣式电池表现出优异的倍率性能和循环性能。样品在 2.7~4.3 V 的电压范围内, 在 0.1 C 倍率下首次放电容量可达到 197.01 mAh/g, 在 0.2 C 倍率下放电容量可达到 201.6 mAh/g 以上, 1 C 循环 200 次后容量保持率约为 77.8%。

参考文献

- [1] Dominković D F, Bačeković I, Pedersen A S, *et al.* The future of transportation in sustainable energy systems: Opportunities and barriers in a clean energy transition [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 1823–1838.
- [2] Yuan M, Thellufsen J Z, Lund H, *et al.* The electrification of transportation in energy transition [J]. *Energy*, 2021, 236: 121564.
- [3] Manthiram A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1550.
- [4] 马璨, 吕迎春, 李泓. 锂离子电池基础科学问题(Ⅶ)——正极材料[J]. *储能科学与技术*, 2014, 3(1): 53–65.
- [5] Myung S T, Maglia F, Park K J, *et al.* Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: Achievements and perspectives [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(1): 196–223.
- [6] Zhang S S. Problems and their origins of Ni-rich layered oxide cathode materials [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 247–254.
- [7] Yin S, Deng W, Chen J, *et al.* Fundamental and solutions of microcrack in Ni-rich layered oxide cathode materials of lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105854.
- [8] Zhang J T, Tan X H, Guo L M, *et al.* Controllable formation of lithium carbonate surface phase during synthesis of nickel-rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ in air and its protection role in electrochemical reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771: 42–50.
- [9] Xiao B, Sun X. Surface and subsurface reactions of lithium transition metal oxide cathode materials: An overview of the fundamental origins and remedying approaches [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(29): 1802057.
- [10] Li L J, Wang Z X, Liu Q C, *et al.* Effects of chromium on the structural surface chemistry and electrochemical of layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_x\text{O}_2$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 77: 89–96.
- [11] Vu D L, Lee J W. Na-doped layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ with improved rate capability and cycling stability [J]. *Journal of Solid State Electro-chemistry*, 2017, 22: 1165–1173.
- [12] Xiong X, Wang Z, Yin X, *et al.* A modified LiF coating process to enhance the electrochemical performance characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Materials Letters*, 2013, 110(1): 4–9.
- [13] 罗诗健, 熊子龙, 杨风华, 等. 快离子导体 $\text{Li}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 包覆层对富镍三元正极材料电化学性能的影响 [J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(7): 1257–1269.
- [14] Woo S G, Han J H, Kimk J, *et al.* Surface modification by sulfated zirconia ion high-capacity nickel-based cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 115–121.
- [15] 李越珠, 黄兴文, 廖松义, 等. 锂离子电池高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 研究进展 [J]. *广东工业大学学报*, 2021, 38(5): 68–74.
- [16] 刘宝生. 锂离子电池富镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 制备及改性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [17] Luo S, Wang K, Wang J, *et al.* Binder free LiCoO_2 /carbon nanotube cathodes for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2012, 43(30): 2294–2298.
- [18] 刘万民. 锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的合成、改性及储存性能研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [19] Wang X M, Zhang H L. Effect of calcining temperatures on the electrochemical performances of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2021, 16: 151011.
- [20] Zheng J, Yan P, Estevez L, *et al.* Effect of calcination temperature on the electrochemical properties of nickel-rich $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 538–548.
- [21] Liang J, Lu Y, Wang J, *et al.* Well-ordered layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ submicron sphere with fast electrochemical kinetics for cathodic lithium storage [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 47: 188–195.
- [22] Shim J H, Kim C Y, Cho S W, *et al.* Effects of heat-treatment atmosphere on electrochemical performances of Ni-rich mixed-metal oxide ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$) as a cathode material for lithium-ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 138: 15–21.
- [23] Belharouak I, Sun Y K, Liu J, *et al.* $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 123(2): 247–252.
- [24] He H, Dong J, Zhang D, *et al.* Effect of Nb doping on the behavior of NCA cathode: Enhanced electrochemical performances from improved lattice stability towards 4.5 V application [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 24564–24574. ■
- (上接第 155 页)
- [9] 吴春丽, 汪澜, 刘志成. 热处理温度对核-壳型 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 复合纳米材料光催化性能的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(11): 3636–3640.
- [10] Ma Lisi, Tian Xiaoxia. Effects of synthesis conditions on the photocatalyst performance of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnO}$ nano-composited [J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(7): 7001–7006.
- [11] Lei M, Chen A P, Lu J D, *et al.* In situ synthesis of CNTs/Fe-Ni/ TiO_2 nanocomposite by fluidized bed chemical vapor deposition and the synergistic effect in photocatalysis [J]. *Particuology*, 2014, 14(3): 24–32.
- [12] Qiao J, Zhang X, Xu D M, *et al.* Design and synthesis of TiO_2/Co /carbon nanofibers with tunable and efficient electromagnetic absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122591.
- [13] Xu J L, Sun L, Qi X S, *et al.* A novel strategy to enhance the multiple interface effect using amorphous carbon packaged hydrogenated TiO_2 for stable and effective microwave absorption [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(20): 6152–6160.
- [14] Qiao J, Zhang X, Liu C, *et al.* Facile fabrication of Ni embedded TiO_2/C core-shell ternary nanofibers with multicomponent functional synergy for efficient electromagnetic wave absorption [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 200(3): 108343.
- [15] Hong Y Y, Pu C L, Zhao H L, *et al.* Yolk-shell magnetic mesoporous TiO_2 microspheres with flowerlike NiO nanosheets for highly selective enrichment of phosphopeptides [J]. *Nanoscale*, 2017, 43: 16764–16772.
- [16] 崔蕾. TiO_2 基微纳米复合光催化材料的合成与催化性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [17] 胡敏, 郭嘉, 吴华东, 等. N-Zn/ TiO_2 光催化氧化脱硫废液中亚硫酸钠的研究 [J]. *无机盐工业*, 2020, 52(10): 151–156.
- [18] 魏振国, 尤嘉雯, 张焯. g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料对纺织染料的光催化降解 [J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(3): 401–405.
- [19] Wang Y X, Rao L, Wang P F, *et al.* Photocatalytic activity of N- TiO_2/O -doped N vacancy g- C_3N_4 and the intermediates toxicity evaluation under tetracycline hydrochloride and Cr(VI) coexistence environment [J]. *Appl Catal B*, 2020, 262: 118308.
- [20] Hou C T, Xie J Q, Yang H L, *et al.* Preparation of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{TiOF}_2/\text{TiO}_2$ and its photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride wastewater [J]. *RSC Adv*, 2019, 9: 37911–37918. ■