

## 锂离子电池高镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的 微波合成及其 Co、Al 共改性

付宇坤<sup>1</sup>, 曾敏<sup>1</sup>, 饶先发<sup>1</sup>, 钟盛文<sup>1</sup>, 张慧娟<sup>2</sup>, 姚文俐<sup>1</sup>

(1. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 赣州 341000; 2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 高镍正极材料由于较高的比容量和性价比而受到关注, 但在循环过程中稳定性较差且安全性能不佳, 限制了其更广泛的应用。本研究结合微波辅助共沉淀与高温固相法制备高镍正极  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  二元材料, 再掺入不同比例的 Co、Al 对材料进行改性研究。结果表明, 改性后的材料性能明显改善, 特别是  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$  在 2.75~4.35 V、1C 下循环 100 次后容量保持率达到 91.39%, 在 5C 下放电比容量仍有  $160.03 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 并且掺杂后的材料具有较高的热稳定性, 安全性得到提升。其优异的循环保持率归因于 Co、Al 较好地抑制了循环过程中 H2→H3 相变的不可逆性对材料结构稳定性的破坏, 以及较弱的电极反应极化, 使电荷转移电阻降低。

**关键词:**  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ; Co、Al 共改性; 微波辅助共沉淀; 循环性能; 倍率性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Microwave-assisted Synthesis and Co, Al Co-modification of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Materials for Li-ion Battery Electrode

FU Yukun<sup>1</sup>, ZENG Min<sup>1</sup>, RAO Xianfa<sup>1</sup>, ZHONG Shengwen<sup>1</sup>, ZHANG Huijuan<sup>2</sup>, YAO Wenli<sup>1</sup>

(1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Due to high specific capacity and cost performance, high-nickel cathode materials have received much attention. However, its further application is hindered by poor stability and safety performance during cycling. In this work, Ni-rich  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  materials were prepared through microwave-assisted co-precipitation followed by high-temperature solid-phase method, which can be further modified by doping different proportions of Co and Al. As a result,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$  (NMCA-2) exhibits the best electrochemical performance, whose capacity retention rate reaches 91.39% after 100 cycles at 1C in the voltage range between 2.75 and 4.35 V, and still owns a specific discharge capacity of  $160.03 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 5C. Its excellent cyclic retention rate can be attributed to the restrained irreversibility of H2→H3 phase transition during cycling with Co and Al doping, and the lower reaction polarization which contributed to the decline of charge transfer resistance, resulting in good cycle and rate performance of the

收稿日期: 2020-09-07; 收到修改稿日期: 2021-01-04; 网络出版日期: 2021-01-25

基金项目: 江西省自然科学基金(20192BAB206021); 江西省教育厅(GJJ190423, GJJ200850); 赣市财教字([2019] 60); 国家自然科学基金(51874151)

Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20192BAB206021); Foundation of Jiangxi Educational Committee (GJJ190423, GJJ200850); Finance and Education Plan of Ganzhou City ([2019] 60); National Natural Science Foundation of China (51874151)

作者简介: 付宇坤(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 475322904@qq.com

FU Yukun(1996-), male, Master candidate. E-mail: 475322904@qq.com

通信作者: 姚文俐, 副教授. E-mail: wenliyao@126.com

YAO Wenli, associate professor. E-mail: wenliyao@126.com

material. Furthermore, high thermal stability of NMCA-2 improves the safety of the material.

**Key words:**  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ; Co, Al co-modification; microwave-assisted coprecipitation; cycle performance; rate performance

锂离子电池(LIBs)作为一种新型可移动储能设备,在固定设备储能,智能电网,交通运输等领域的应用已初见成效<sup>[1-2]</sup>,而其工作电压、能量密度、输出功率、循环寿命和安全性能在很大程度上由正极材料所决定<sup>[3-4]</sup>。层状高镍正极材料  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M 为 Co、Mn 等金属元素),具有接近自身理论的高比容量、较高的工作电压、相对稳定的结构和较低的成本,高镍二、三元正极材料仍将是今后一段时间研究的重点和热点<sup>[5-7]</sup>。

尽管研究者们不断对高镍正极材料进行研究改进,但材料本身仍然还存在一些需要解决的问题<sup>[8-11]</sup>:在材料的合成过程中,  $\text{Ni}^{2+}$  难以完全被氧化成  $\text{Ni}^{3+}$ , 而  $\text{Ni}^{2+}$  的离子半径(0.069 nm)与  $\text{Li}^+$  的离子半径(0.076 nm)十分相近,容易占据  $\text{Li}^+$  3b 位点,形成  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  阳离子混排,这使得材料层间距变小,由层状(Layered)到尖晶石(Spinel)再到岩盐相(Rocksalt)转变,导致材料的可逆容量和  $\text{Li}^+$  迁移速率降低。阳离子混排不仅发生在正极材料的合成过程中,同样也存在于循环过程中,与材料的结构和循环稳定性密切相关<sup>[12-14]</sup>。另外,电极材料表面的各种副反应对材料的电化学性能同样具有较为重要的影响,合成过程中残留在材料表面上过量的锂在存储和制浆过程中与空气中的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  发生反应形成  $\text{LiOH}$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 循环过程中这些副产物与电解液反应,不断在电极表面形成绝缘材料并消耗电解液,从而阻碍了  $\text{Li}^+$  在材料中的扩散<sup>[15-17]</sup>。

为了解决上述问题,本研究采用微波辅助共沉淀与高温固相结合的方法制备了高镍  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (NM-82)正极材料,相比于目前常见的高温固相、溶胶凝胶和共沉淀法等,通过微波加热,可以诱导或加速反应过程,同时提高反应选择性和产率,得到的材料元素分布均匀,性能良好且方法简单可控<sup>[18-19]</sup>。研究表明,添加 Co 元素可以极大地提升正极氧化物的倍率和循环性能<sup>[20-21]</sup>,而掺杂 Al 可以显著改善材料的整体结构和界面稳定性<sup>[22-25]</sup>。对高镍  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料进行 Co、Al 的共改性研究,尚未见报道。本研究重点对 NM-82 正极材料进行适量的 Co、Al 共改性( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ )),对其结构特征与电化学性能进行研究。通过微波辅助合成和 Co、Al 共掺入在一定程度上抑制正极材料在充放电过程中阳离子混

排及相转变等问题,改善材料的结构稳定性和循环可逆性,进而提升高镍正极材料的电化学性能及热稳定性。

## 1 实验方法

### 1.1 材料的制备

采用微波辅助共沉淀法合成前驱体  $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2$  ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03$  和  $0.05$ ),按照比例分别称取  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  配成 100 mL 金属离子总浓度为  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的混合盐溶液。在  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 碱溶液中加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水作为沉淀络合剂。在三颈烧瓶中加入 150 mL 蒸馏水为底液,用氨水调节  $\text{pH} \approx 11$ ,将烧瓶放入微波反应仪(型号 XH-MC-1)中(如图 S1 所示),功率 720 W,通入  $\text{N}_2$ ,  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌 ( $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ),利用蠕动泵同时将配好的混合盐溶液和碱溶液以  $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度缓慢滴加到烧瓶中,并每隔 10 min 将 pH 计(上海雷磁 PHS-3C 型)放入反应器烧瓶内测量 1 次溶液的酸碱度,通过微调进料速度控制  $\text{pH}=(11.25 \pm 0.05)$ 。滴加完成后继续通  $\text{N}_2$ , 搅拌反应 2 h。取出烧瓶于室温中陈化 12 h,沉淀物抽滤后用去离子水洗涤 3 次,在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 24 h。

将干燥好的前驱体充分研磨、过  $48 \text{ } \mu\text{m}$  筛,称取前驱体和  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (锂过量 10%),以酒精为溶剂,在行星式球磨机中湿混 4~6 h,湿混结束后在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥,然后干混 1 h。将混合粉料转移至氧化铝瓷舟,振实后放入管式炉,在  $\text{O}_2$  气氛下以  $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 5 h,再以  $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $780 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 12 h,冷却后得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (标记为 NM-82)和  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ ),标记为 NMCA- $n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 5$ )。

### 1.2 材料表征

采用 MiniFlex 型 XRD 衍射分析仪进行物相结构表征,阴极 Cu  $K\alpha$  辐射( $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ),扫描范围  $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速率  $5 \text{ }^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM, MIRA3-XM 型, TESCAN)和透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20)观察材料形貌。采用激光粒度分析仪(BT-9300 ST)记录粒度分布。采用

TriStar II 3020 型比表面积和孔隙度分析仪进行 BET 比表面积测试。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)进行元素价态分析。采用差示扫描量热仪(DSC, Hitachi)检测热稳定性。

### 1.3 电化学测试

将活性物质、导电炭黑和 4.1wt% 聚偏氟乙烯的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液按照质量比 90 : 4 : 6 调制浆料, 并涂敷于铝箔上, 裁成  $\phi 1.2$  cm、活性物质含量为  $7\sim 9$   $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  的正极圆片, 干燥后在手套箱中组装 2032 扣式电池, 对电极为金属锂片, 电解液为  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸乙氧甲酯(体积比 1 : 1 : 1)溶液。将组装好的扣式电池在多通道电化学工作站(荷兰 Ivium)上进行 2.5~4.5 V 循环伏安(CV)测试, 扫描速率为  $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。采用瑞士万通 Autolab 电化学工作站测试电化学阻抗谱(EIS), 频率范围  $100\text{ kHz}\sim 0.01\text{ Hz}$ , 交流正弦波振幅为 5 mV。采用深圳新威 Neware 多通道电池测试仪测试电池的循环倍率性能。

## 2 结果与讨论

为观察不同添加比例对材料形貌的影响, 对材料 NM-82、NMCA- $n$ ( $n=0, 1, 2, 3, 5$ )进行 SEM 测试。

如图 1(a~l)所示, 所有正极材料都由相似的亚微米级的圆球状初级颗粒组成, 二次颗粒粒径为  $5\sim 10\ \mu\text{m}$ , 还有许多分散的小颗粒, 掺入 Co 和 Al 后, 颗粒表面并没有出现明显的包覆层。另外, 材料 NM-82、NMCA-0 和 NMCA-2 均具有较高的振实密度, 分别为  $1.85$ 、 $1.98$  和  $2.05\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。图 S2 是 NMCA-2 材料在 SEM 和 TEM 模式下的 EDS 元素分布图, 各元素不但在宏观微米级, 且在单个颗粒纳米尺度下都分布均匀, Al 分布点少、含量较低, 但整体均匀。从图 S3(a,b)的粒径分布可见, NM-82 与 NMCA-2 的平均粒径  $D_{50}$  分别为  $8.17$  与  $8.77\ \mu\text{m}$ , 差别不大, 且曲线均有拖尾现象, 说明存在散状分布的小颗粒, 与 SEM 照片一致。图 S3(c,d)为 NM-82 和 NMCA-2 的  $\text{N}_2$  吸附/解吸等温线和相应 Barret-Joyner-Halenda(BJH)孔径分布曲线。两种材料的孔径主峰均在  $2\sim 4\ \text{nm}$  范围内, 但 NMCA-2 的孔体积更大。NMCA-2 的 BET 比表面积为  $1.5175\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 超过 NM-82( $0.7969\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), 表明 Co、Al 共改性对正极材料次级颗粒的表面微观结构有一定影响。较大的比表面积和合适的孔结构可以增加并改善材料的反应位点, 从而加快电化学反应动力学过程<sup>[11,19]</sup>。

采用 XRD 分析材料的晶体结构, 如图 2 所示, 各衍射峰与标准 PDF 卡片相对应, 属于层状六方

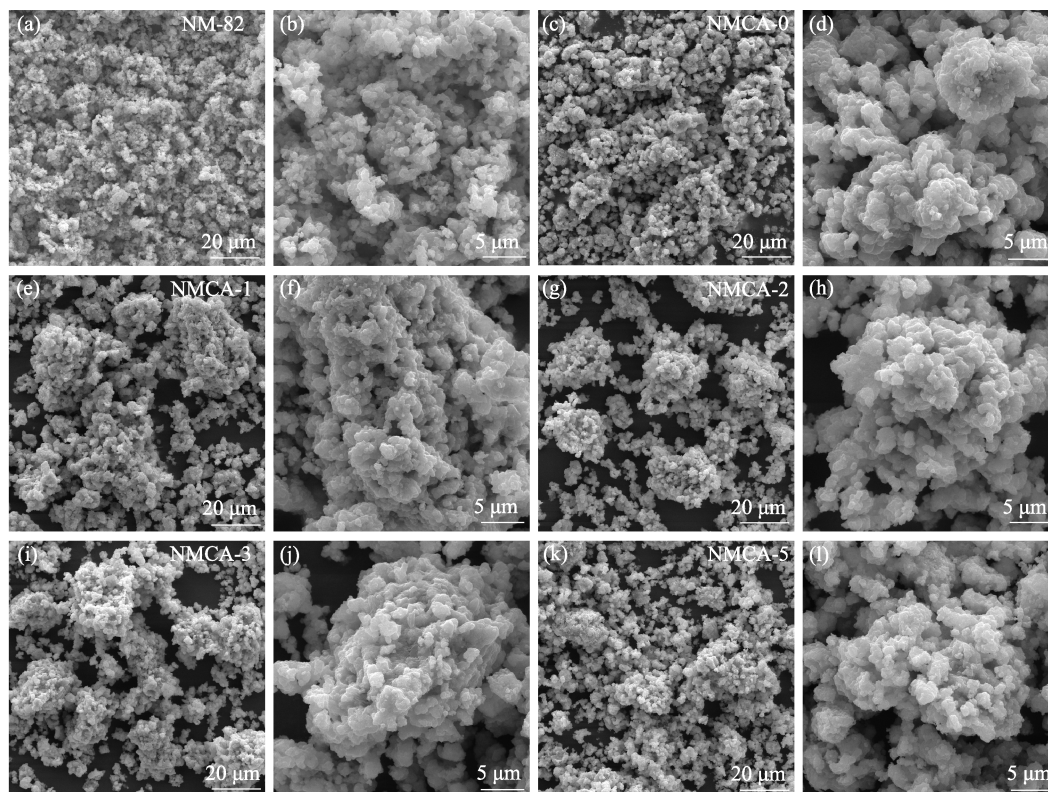


图 1 (a, b) NM-82、(c~l) NMCA- $n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 5$ )的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of (a, b) NM-82, (c~l) NMCA- $n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 5$ )  
(c, d)  $n=0$ ; (e, f)  $n=1$ ; (g, h)  $n=2$ ; (i, j)  $n=3$ ; (k, l)  $n=5$

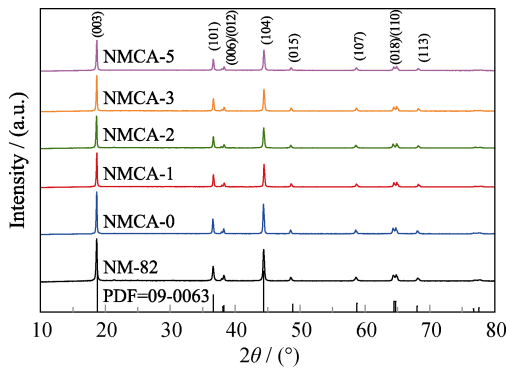


图 2 NM-82 和 NMCA- $n$ ( $n=0, 1, 2, 3, 5$ )的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of NM-82 and NMCA- $n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 5$ )

$\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  结构, (006)/(012)和(018)/(110)强度峰均明显分裂, 没有出现杂峰, 这说明添加 Co、Al 对材料的晶体结构几乎没有影响, 机理如图 S4 所示。因进入锂层的  $\text{Ni}^{2+}$  位于(104)晶面, 导致(104)晶面峰增强, 故随着混排程度的增强,  $I_{(003)}/I_{(104)}$  的比值降低<sup>[12-13]</sup>。Co、Al 进入过渡金属层, 一定程度上抑制了  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  的混排。用 jade 软件对材料进行精修, 结果如图 S5(a~c)和表 S1 所示, 所有材料的  $cla$  值均超过 4.9, 进一步说明材料具有完整有序的层状结构。

利用 X 射线光电子能谱图(XPS)对 NM-82 和 NMCA-2 材料元素组成和金属离子的氧化态进行分析。如图 3(a)所示, NM-82 仅有 Ni、Mn 峰, 而 NMCA-2 中可以观察到 Co 和 Al 的峰, 也证明 Co、

Al 成功地掺入了材料中。图 3(b)中可以看出, 两个样品的 Ni2p 谱图由 Ni2p<sub>1/2</sub> 峰、Ni2p<sub>3/2</sub> 峰与两个卫星峰组成, Ni2p<sub>3/2</sub> 峰中  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$  对应的两个峰在 854.7 和 855.8 eV 处, 说明材料中的 Ni 是+2 和+3 价态的混合价态, 通过计算峰面积得到两个价态的相对含量, 发现 Co、Al 改性后, NMCA-2 中  $\text{Ni}^{2+}$  的比例降低, 而  $\text{Ni}^{3+}$  的比例提高, 这也一定程度上抑制了  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  的混排, 从而改善材料的结构稳定性和循环性能。从图 3(c)中 Co2p 光谱的 Co2p<sub>3/2</sub> (779.68 eV) 和 Co2p<sub>1/2</sub>(795.1 eV) 两个主峰得出 NMCA-2 中 Co 为+3 价。从图 3(d)中可见, NMCA-2 材料中 Al2p 的主峰在 71.9 eV 处, 说明存在  $\text{Al}^{3+}$ , 而 NM-82 图谱中却没有明显的 Co、Al 峰位。

如图 4 所示, 对 NM-82 和 NMCA-2 的 TEM 和 HR-TEM 照片进行分析, 以进一步揭示结构的微观差异。如图 4(a, c)所示, NM-82 和 NMCA-2 初级颗粒形状相似, 尺寸为 200~300 nm, 可以在 HR-TEM 照片(图 4(b, d))中观察到清晰的单向晶格条纹, 说明材料具有较高的结晶度, 层状结构比较完整。其中 NM-82 材料(003)晶面的晶格条纹间距为 0.474 nm, 而 NMCA-2 的晶格条纹间距为 0.478 nm。图 4 (b, d) 的快速傅立叶变换(FFT)图片也说明晶格间距增大, 进一步证实 Co、Al 掺入到材料的晶体结构中。

为了研究循环过程中材料的结构变化, 对比了 NM-82 和 NMCA-2 在 1C(180 mA·g<sup>-1</sup>)、2.75~4.35 V

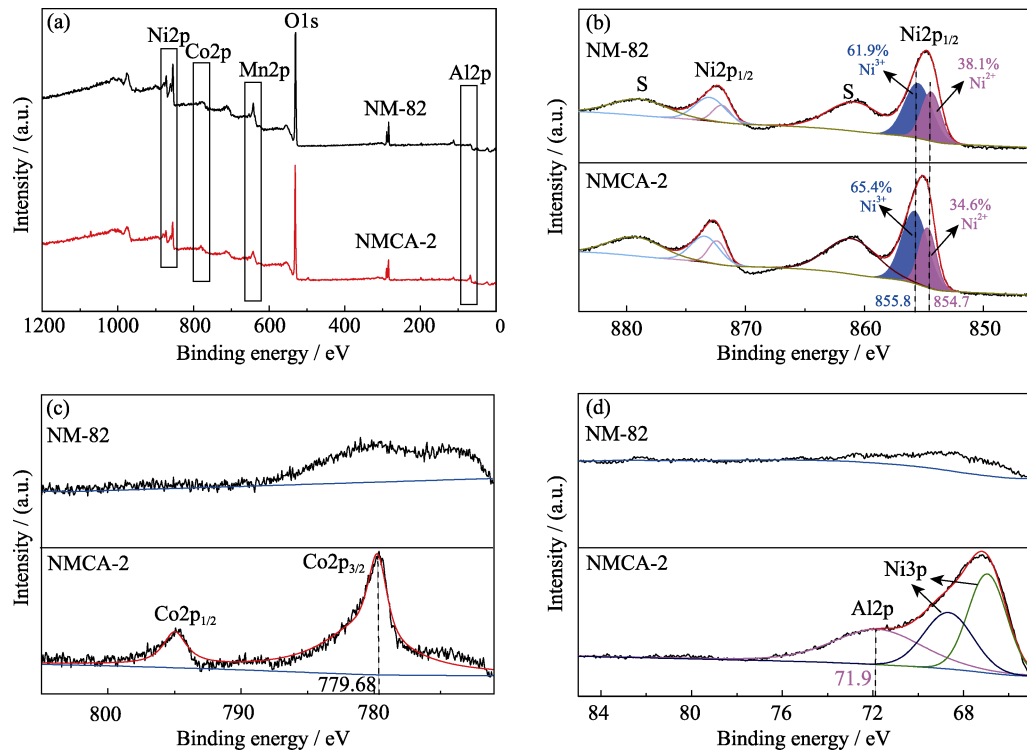


图 3 NM-82 和 NMCA-2 的(a)XPS 全谱和(b)Ni2p、(c)Co2p、(d)Al2p XPS 分谱  
Fig. 3 (a) Total survey and (b) Ni2p, (c) Co2p, (d) Al2p XPS spectra of NM-82 and NMCA-2



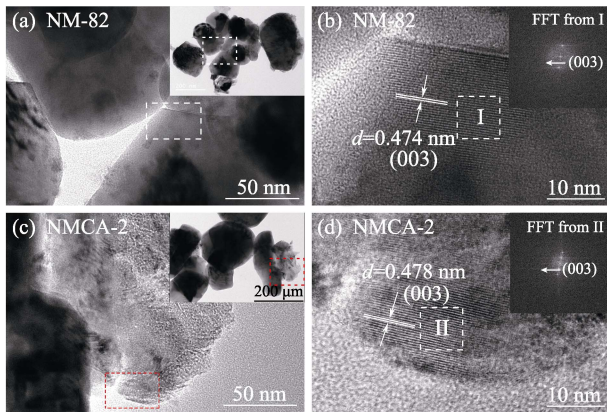


图 4 NM-82 和 NMCA-2 的(a, c)TEM 照片、(b, d)HR-TEM 照片和((b, d)中插图)相应的 FFT 图片

Fig. 4 (a,c) TEM images, (b,d)HR-TEM images and (insets in (b, d)) the corresponding FFT graphs of NM-82 and NMCA-2 (a, c) Magnified images of the square areas in the corresponding insets

下循环不同阶段的充放电曲线和容量与电压微分 ( $dQ/dV$ ) 曲线。如图 5(a-c) 所示, 随着循环次数的增加, 材料 NM-82 的充放电容量均快速衰减。Co、Al 共掺入后, 尤其在 NMCA-2 材料中这种衰减变化被明显抑制了, 这表明 Co、Al 使循环过程中材料的结构更稳定,  $\text{Li}^+$  在材料中的嵌入和脱出变得更加容易, 极大地减少了容量的损失。从图 5(d-f) 可见, 在充放电过程中, 所有材料都经历了一系列相变, 从六方晶系到单斜晶系(H1→M), 单斜晶系到六方晶系(M→H2)和六方晶系到六方晶系(H2→H3)<sup>[9,19]</sup>。对于充电至 4.2 V 之后发生的 H2→H3 相变, NM-82 和 NMCA-0 的峰强度在长时间循环中明显减弱, 这种变化是材料容量的不可逆衰减和结构退化的原因。但是, 对于 NMCA-2 材料, 在循环过程中 H2→

H3 相变对应的  $dQ/dV$  峰强几乎重叠, 其充放电曲线中衰减变化较小, 表明材料的 H2→H3 相变的可逆性与循环稳定性密切相关。

图 6 为不同材料在 1C 及 2.75~4.35 V 条件下的循环性能、库仑效率和容量保持率。在循环过程中, 所有材料的库仑效率都接近于 100%, 说明可逆性良好,  $\text{Li}^+$  可以顺利地嵌入和脱出。NMCA-2 材料的循环稳定性明显好于其他的添加比例, 在 100 次循环后放电比容量为  $160.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率达到 91.39%。

在 2.75~4.35 V, 对材料进行放电倍率容量测试, 然后再返回 0.2C(图 S6)。由于  $\text{Al}^{3+}$  的电化学惰性, 改性后的材料在初始 0.2C 时的放电容量比 NM-82 略低, 但随着电流密度增大, NM-82 的放电容量衰减越来越明显。与其他添加比例相比, NMCA-2 表现出更好的倍率性能, 在 5C 下放电比容量仍有  $160.03 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而且, 当电流密度回到 0.2C 时, 比容量能够恢复到初始容量, 具体数值见表 S2。尽管高镍材料的理论容量较高, 约为  $274 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 但实际比容量通常只有理论容量的一半, 且不同充放电电压和电流下, 比容量均不相同<sup>[26-27]</sup>。如  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  材料在 2.8~4.3 V、 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下循环 100 次后容量保持率为 90.5%, 在  $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下放电比容量为  $115.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[27]</sup>, 本研究获得的正极材料明显更具优势。

为了说明材料在电化学过程中的可逆性, 测量 NM-82、NMCA-0 和 NMCA-2 初始 3 次的 CV 曲线。如图 7(a-c) 所示, 所有 CV 曲线轮廓均显示 3 对氧化还原峰, 在脱锂化过程中 3.8 V 处的氧化峰归因于

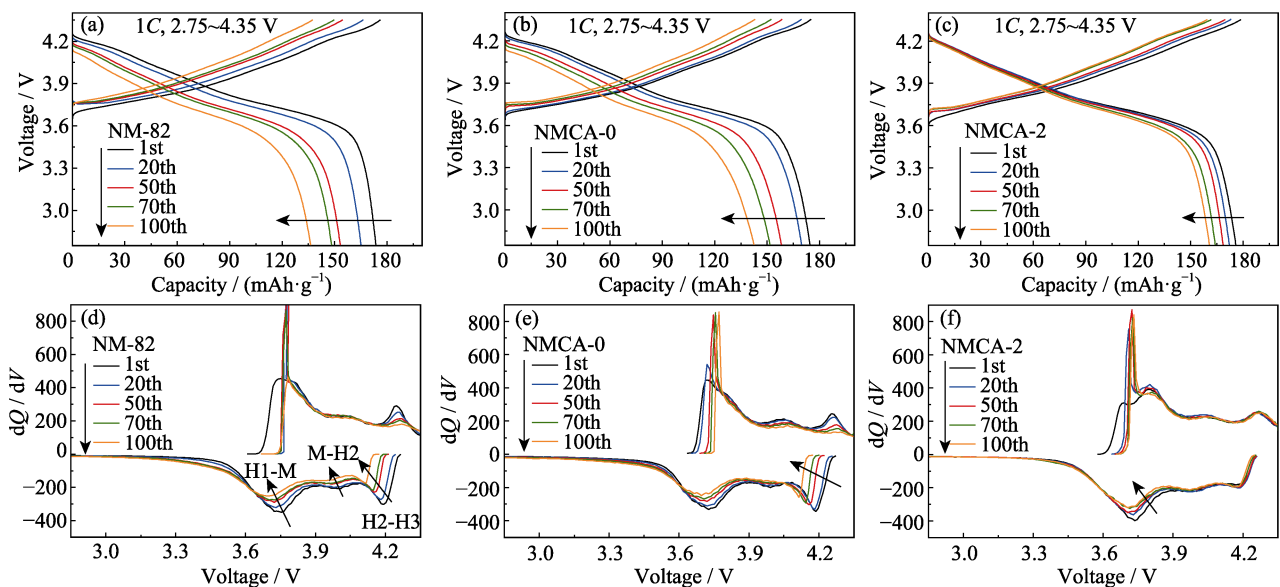


图 5 NM-82、NMCA-0 和 NMCA-2 的(a-c)充电/放电曲线和(d-f)相应的  $dQ/dV$  曲线

Fig. 5 (a-c) Charge/discharge curves and (d-f) corresponding  $dQ/dV$  plots of NM-82, NMCA-0 and NMCA-2

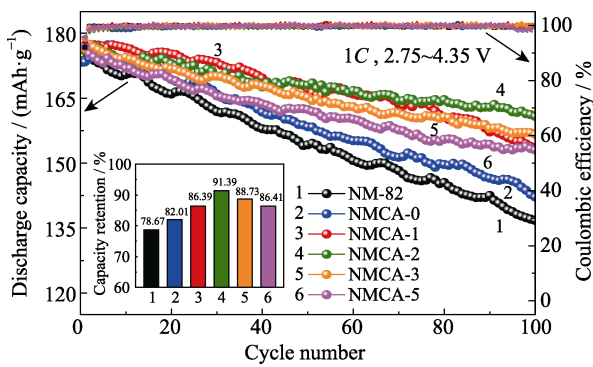


图 6 不同材料的电化学循环性能曲线和(插图)相应的容量保持率

Fig. 6 Cycling performance and corresponding capacity retention rate (inset) of different materials

$\text{Ni}^{2+}$  氧化为  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ , 伴随着  $\text{H1} \rightarrow \text{M}$  相变。4.05 和 4.25 V 处有 2 个氧化峰, 分别归因于  $\text{M} \rightarrow \text{H2}$  和  $\text{H2} \rightarrow \text{H3}$  相变。而在锂化过程中, 相对应的 3 个还原峰在 3.95, 4.2 和 3.7 V。氧化峰和还原峰之间的相对电势差 ( $\Delta E$ ) 归因于固体电解质界面 (SEI) 膜或电极表面上发生的副反应, 通常可用于比较电极过程的可逆性, 值越小意味着更好的氧化还原可逆性和更低的电极极化<sup>[18-19,28]</sup>。从图中可见, NM-82 的相对电势差值  $\Delta E_1=0.259$  V 大于 NMCA-0 ( $\Delta E_2=0.179$  V) 和 NMCA-2 ( $\Delta E_3=0.171$  V)。结果表明, 掺入 Co、Al 可以进一步减少电极极化, 并增强氧化还原过程的可逆性。

此外, 为了进一步研究 Co、Al 共改性对材料界面和电化学性能的影响, 经过不同次数循环后, 以 4.35 V 的电荷状态对 NM-82、NMCA-0 和 NMCA-2

材料进行电化学阻抗谱 (EIS) 分析。如图 7(d~f) 所示, 所有材料的谱线由高频到中频区域的两个半圆和低频的短斜线组成。高频区与实轴的交点为溶液电阻 ( $R_s$ ), 高频区的半圆为界面阻抗 ( $R_{sf}$ ), 中频区的半圆为电化学反应阻抗, 即电荷转移阻抗 ( $R_{ct}$ ), 低频区域中的斜线为 Warburg 阻抗 ( $Z_w$ ), 与  $\text{Li}^+$  在本体材料中的扩散有关, 对应的等效电路图见图 7(d) 插图。对所有曲线进行等效拟合所得阻值列于表 S3,  $R_s$  都较小且相差不大。虽然改性后材料的  $R_{sf}$  略高, 但 100 次循环后 NM-82 的  $R_{sf}$  上升至 94.06  $\Omega$ , 而 NMCA-2 仅有 67.32  $\Omega$ 。不同材料循环前后的  $R_{ct}$  阻值差异更为明显, NM-82 在 100 次循环后增加了 91.75  $\Omega$ , 相比之下 NMCA-2 仅增加了 48.08  $\Omega$ , 这归因于 Co、Al 共改性使材料表面与电解质之间形成了稳定的界面, 有利于维持循环过程中良好的电荷转移和结构稳定性。

高镍材料热稳定性差主要有两个原因: 一是材料在脱锂状态下不稳定, 镍离子容易迁移到锂层空位, 形成无序尖晶石相或岩盐相, 相变伴随着热量释放, 材料受热分解放出氧气; 二是电极温度升高加剧了材料与电解液之间的氧化分解, 强氧化性的  $\text{Ni}^{4+}$  对电解液自身的分解也起到催化作用。可见, 结构混排造成的无序相变和材料与电解液之间发生的放热反应产生的热量, 会导致恶劣条件下电池的热失控<sup>[23-24]</sup>。为了研究热稳定性, 将材料组装成电池并充电至 4.5 V, 使用差示扫描量热法 (DSC) 对脱锂化材料进行测试。如图 S7 所示, 掺入 Co、Al 后, 发生放热反应的温度点上升, 且放出的热量更少,

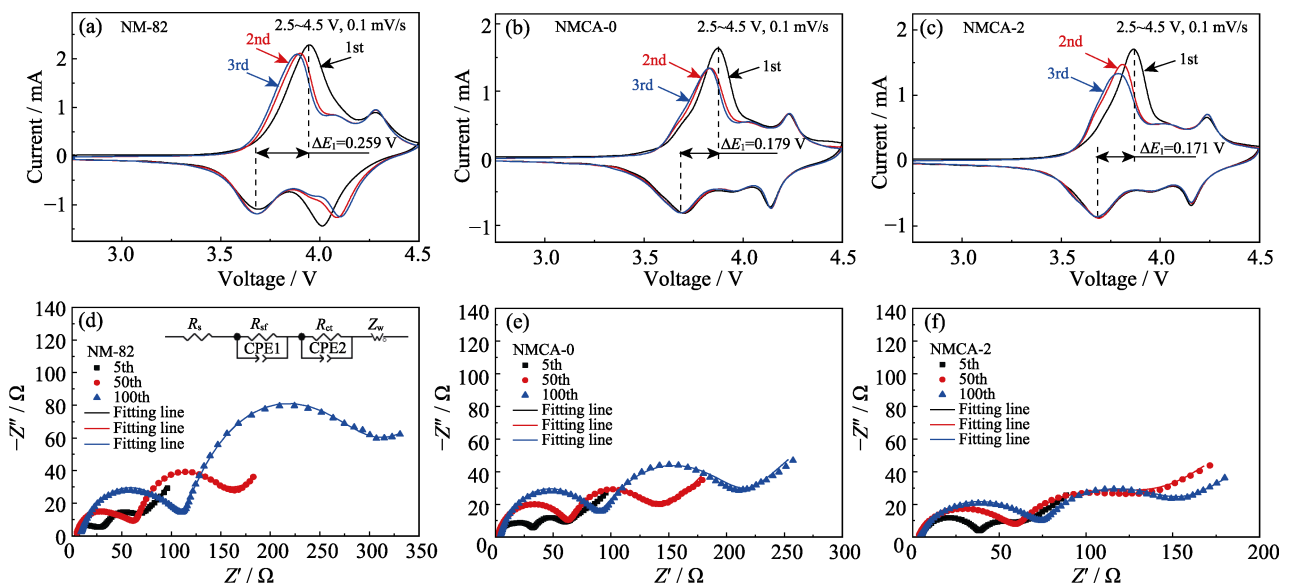


图 7 NM-82、NMCA-0 和 NMCA-2 的(a~c)CV 曲线、(d~f)EIS 图谱及((d)中插图)对应的等效电路图

Fig. 7 (a-c) CV curves, (d-f) EIS plots and (insert in (d)) corresponding equivalent electrical circuit of NM-82, NMCA-0 and NMCA-2

NMCA-2 材料具有更好的热稳定性。Co、Al 共改性明显改善了材料循环过程中的结构和热稳定性, 这主要归因于更和缓的阳离子混排和更高的 Al-O 键的解离能, 增强了材料层状结构的稳定性。

### 3 结论

采用微波辅助共沉淀与高温固相反应结合的方法制备了高镍正极二元材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  及其改性材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ , 对材料形貌结构及其电化学性能进行研究。结果表明, 所有材料都具有完整的  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状结构, 元素分布均匀, 表现出较好的电化学可逆性。加入 Co、Al 改善了循环过程中  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3$  相变的不可逆性对材料结构的破坏, 有效抑制了阳离子混排, 增强了电极材料的结构、循环及热稳定性。改性之后的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$  具有较低的极化、电荷转移电阻以及  $\text{Li}^+$  扩散阻抗, 表现出最优的电化学性能: 在 2.75~4.35 V、1C 下循环 100 次后容量保持率达到 91.39%, 在 5C 下仍有 160.03  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电比容量。Co、Al 共改性能明显提升高镍正极材料的电化学性能及热稳定性, 为高镍正极材料性能的改进和应用提供了参考。

### 补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20200522> 查看。

### 参考文献:

- [1] LIU J, ZHANG J G, YANG Z, *et al.* Materials science and materials chemistry for large scale electrochemical energy storage: from transportation to electrical grid. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23(8)**: 929–946.
- [2] KE J, XIE K, HAN Y, *et al.* Morphology controlling of the high-voltage cathode materials with different co-solvents. *J. Inorg. Mater.*, 2019, **34(6)**: 618–624.
- [3] LI X, GE W, WANG H, *et al.* Research progress on the capacity fading mechanisms of high-nickel ternary layered oxide cathode materials. *J. Inorg. Mater.*, 2017, **32(2)**: 113–121.
- [4] MANTHIRAM A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nat. Commun.*, 2020, **11(1)**: 1550.
- [5] 邱世涛, 钟盛文, 李婷婷, 等. Cu 掺杂  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  的电化学性能. 有色金属科学与工程, 2018, **9(5)**: 25–29.
- [6] LI M, JUN L. Cobalt in lithium-ion batteries. *Science*, 2020, **367(6481)**: 979–980.
- [7] LI W, ERICKSON E M, MANTHIRAM A. High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries. *Nat. Energy*, 2020, **5(1)**: 26–34.
- [8] ZHAO E, FANG L, CHEN M, *et al.* New insight into Li/Ni disorder in layered cathode materials for lithium ion batteries: a joint study of neutron diffraction, electrochemical kinetic analysis and first-principles calculations. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(4)**: 1679–1686.
- [9] WU F, LIU N, CHEN L, *et al.* Improving the reversibility of the  $\text{H}_2\text{-H}_3$  phase transitions for layered Ni-rich oxide cathode towards retarded structural transition and enhanced cycle stability. *Nano Energy*, 2019, **59**: 50–57.
- [10] 孔祥泽, 李东林, 王子匀, 等. 钨掺杂对锂离子电池  $\text{LiNiO}_2$  正极材料性能的影响. 无机化学学报, 2019, **35(7)**: 1169–1175.
- [11] YAO W, LIU Y, LI D, *et al.* Synergistically enhanced electrochemical performance of Ni-rich cathode materials for lithium-ion batteries by K and Ti co-modification. *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124(4)**: 2346–2356.
- [12] DIXIT M, MARKOVSKY B, SCHIPPER F, *et al.* The origin of structural degradation during cycling and low thermal stability of Ni-rich layered transition metal-based electrode materials. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**: 22628.
- [13] 钟盛文, 张华军, 姚文俐, 等.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{O}_2 (0 \leq x \leq 0.12)$  正极材料的制备及其电化学性能. 材料研究学报, 2018, **32(7)**: 9–16.
- [14] TORNHEIM A, SHARIFI-ASL S, GARCIA J C, *et al.* Effect of electrolyte composition on rock salt surface degradation in NMC cathodes during high-voltage potentiostatic holds. *Nano Energy*, 2019, **55**: 216–225.
- [15] MATSUMOTO K, KUZUO R, TAKEYA K, *et al.* Effects of  $\text{CO}_2$  in air on Li deintercalation from  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ . *J. Power Sources*, 1999, **81–82**: 558–561.
- [16] ZHANG S S, FAN X, WANG C. Enhanced electrochemical performance of Ni-rich layered cathode materials by using  $\text{LiPF}_6$  as a cathode additive. *ChemElectroChem*, 2019, **6(5)**: 1536–1541.
- [17] HATSUKADE T, SCHIELE A, HARTMANN P, *et al.* Origin of carbon dioxide evolved during cycling of nickel-rich layered NCM cathodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**: 38892–38899.
- [18] YAO W, DAI Q, LIU Y, *et al.* Microwave-assisted synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sheets for reversible Li storage: regulation of structure and performance. *ChemElectroChem*, 2017, **4(5)**: 1236–1242.
- [19] LIU Y, YAO W, LEI C, *et al.* Ni-rich oxide  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  for lithium ion battery: effect of microwave radiation on its morphology and electrochemical property. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166(8)**: A1300–A1309.
- [20] YOSHIO M, NOGUCHI H, ITOH J I, *et al.* Preparation and properties of  $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$  as a cathode for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2000, **90(2)**: 176–181.
- [21] LI Z, ZHANG J, GAO R, *et al.* Unveiling the role of Co in improving the high-rate capability and cycling performance of layered  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  cathode materials for sodium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8(24)**: 15439–15448.
- [22] BAI X, BAN L, ZHUANG W. Research progress on coating and doping modification of nickel rich ternary cathode materials. *J. Inorg. Mater.*, 2020, **35(9)**: 972–986.
- [23] LI Y C, XIANG W, WU Z G, *et al.* Construction of homogeneously  $\text{Al}^{3+}$  doped Ni rich Ni-Co-Mn cathode with high stable cycling performance and storage stability via scalable continuous precipitation. *Electrochim. Acta*, 2018, **291**: 84–94.
- [24] PARK K J, CHOI M J, MAGLIA F, *et al.* High-capacity concentration gradient  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.865}\text{Co}_{0.120}\text{Al}_{0.015}]\text{O}_2$  cathode for lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8(19)**: 1703612.
- [25] ZHAO W G, ZOU L F, JIA H P, *et al.* Optimized Al doping improves both interphase stability and bulk structural integrity of Ni-rich NMC cathode materials. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3(4)**: 3369–3377.
- [26] 郭乾坤, 黄吉丽, 周苗苗, 等. 单晶  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$  正极材料的合成及电化学性能. 有色金属科学与工程, 2020, **11(4)**: 23–28.
- [27] XIE Z, ZHANG Y, YUAN A, *et al.* Effects of lithium excess and  $\text{SnO}_2$  surface coating on the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2019, **787**: 429–439.
- [28] LI J, LIU Y, YAO W, *et al.*  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  co-modification  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode material with improved high-voltage cycling performance for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2020, **349**: 115292.



补充材料:

## 锂离子电池高镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的微波合成及其 Co、Al 共改性

付字坤<sup>1</sup>, 曾敏<sup>1</sup>, 饶先发<sup>1</sup>, 钟盛文<sup>1</sup>, 张慧娟<sup>2</sup>, 姚文俐<sup>1</sup>

(1. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 赣州 341000; 2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)



图 S1 微波辅助共沉淀示意图

Fig. S1 Schematic diagram of microwave assisted coprecipitation

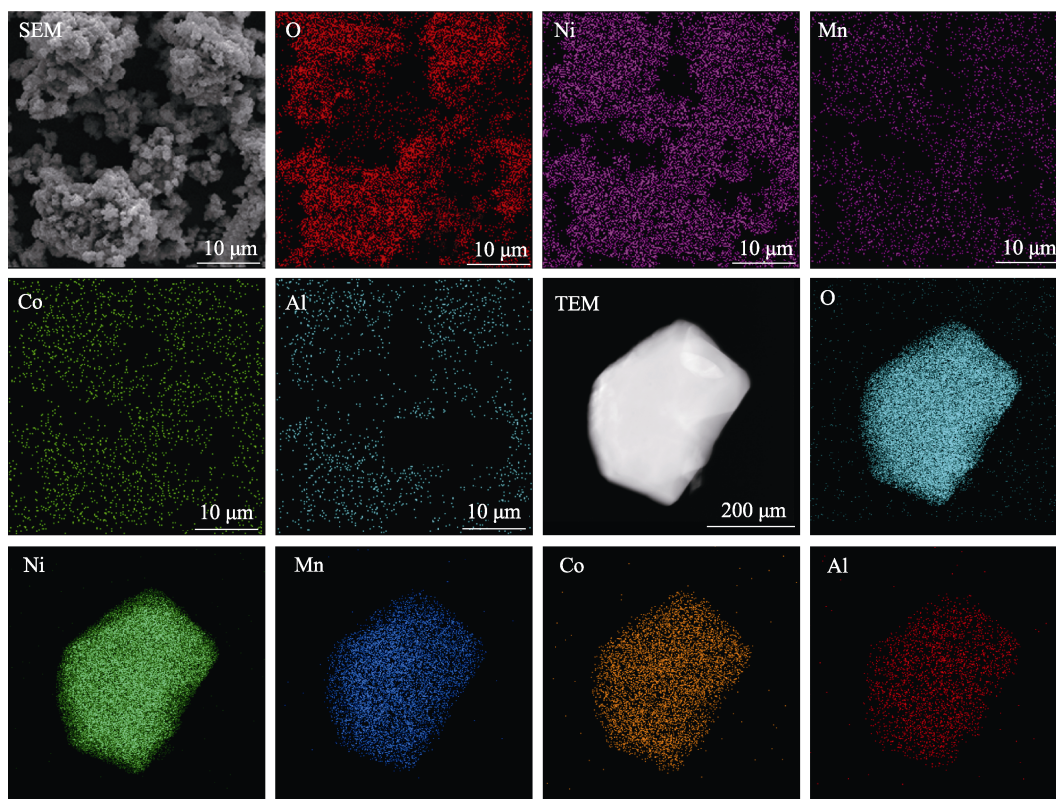


图 S2 NMCA-2 的 SEM 照片和 TEM-EDS 元素分布图

Fig. S2 SEM image and TEM-EDS elemental mappings of NMCA-2

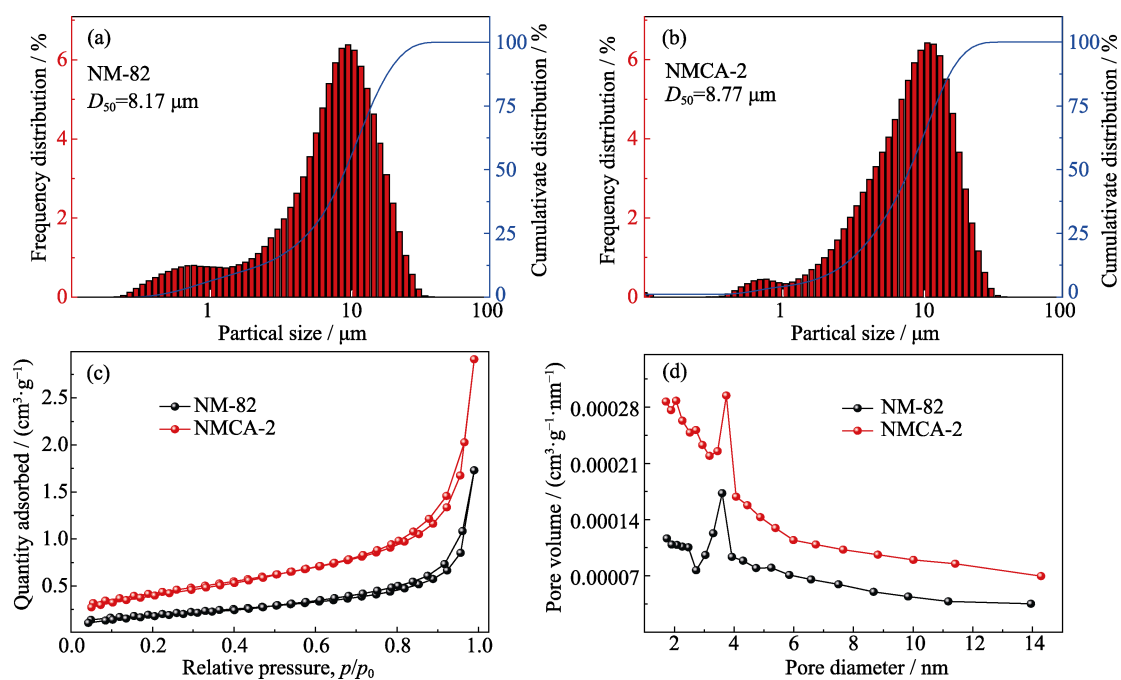


图 S3 NM-82 和 NMCA-2 的(a, b)粒径分布、(c)氮气吸附-解吸等温线和(d)孔径分布图  
Fig. S3 (a, b) Particle size distributions, (c) nitrogen adsorption-desorption isotherms and (d) pore size distributions of NM-82 and NMCA-2

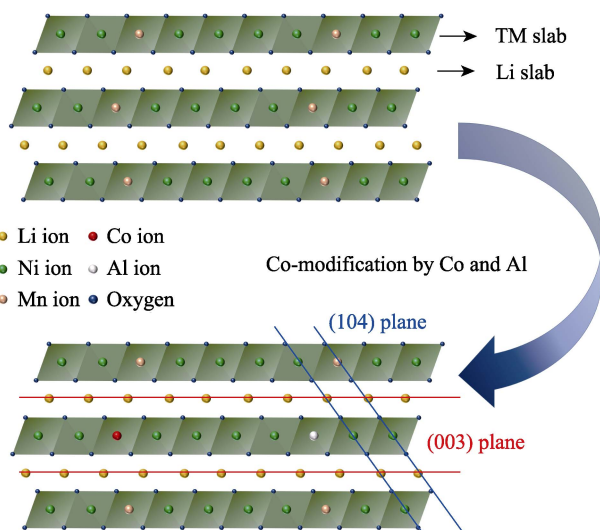


图 S4 材料的层状结构示意图  
Fig. S4 Schematic diagram of layered material structure

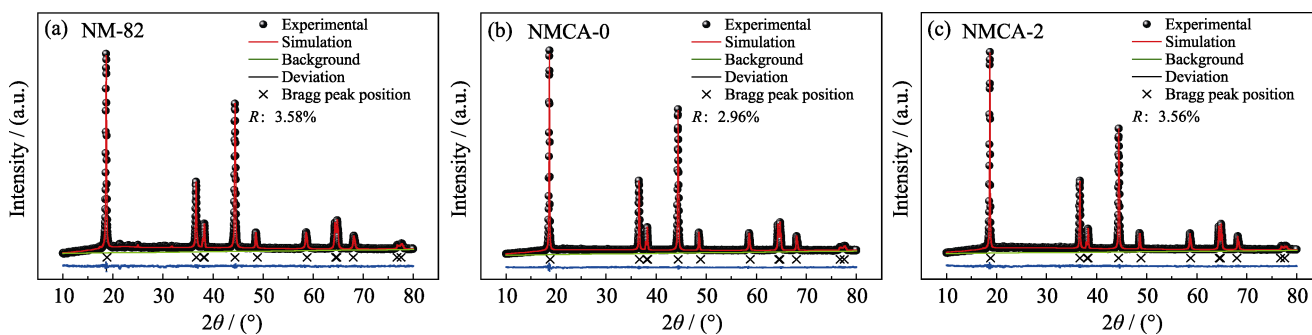


图 S5 (a)NM-82、(b)NMCA-0 和(c)NMCA-2 的 XRD 精修结果  
Fig. S5 Rietveld refinement results of (a) NM-82, (b) NMCA-0 and (c) NMCA-2

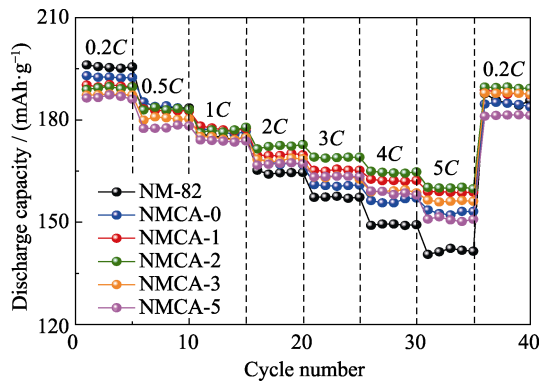


图 S6 不同正极材料的倍率性能  
Fig. S6 Rate performances of different cathode materials

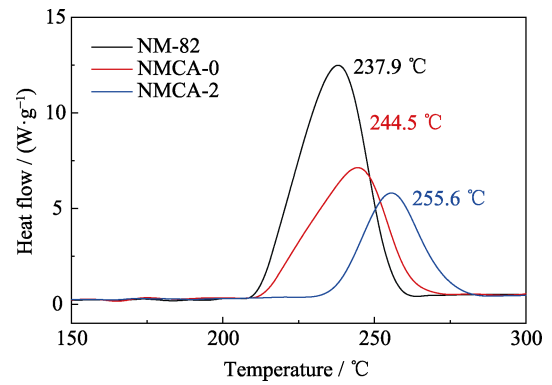


图 S7 NM-82、NMCA-0 和 NMCA-2 的 DSC 曲线  
Fig. S7 DSC curves of NM-82, NMCA-0 and NMCA-2

表 S1 NM-82、NMCA-0 和 NMCA-2 的 XRD 精修结果

Table S1 Parameters of Rietveld refinement for NM-82, NMCA-0 and NMCA-2

| Sample | $a/\text{nm}$ | $c/\text{nm}$ | $c/a$  | $I_{(003)}/I_{(104)}$ |
|--------|---------------|---------------|--------|-----------------------|
| NM-82  | 0.2875        | 1.4232        | 4.9507 | 1.3197                |
| NMCA-0 | 0.2877        | 1.4229        | 4.9457 | 1.3945                |
| NMCA-2 | 0.2872        | 1.4243        | 4.9593 | 1.5888                |

表 S2 材料在不同倍率下的放电比容量

Table S2 Specific discharge capacities of materials at different rates/( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )

| Sample | 0.2C   | 0.5C   | 1C     | 2C     | 3C     | 4C     | 5C     | 0.2C   |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| NM-82  | 195.57 | 183.52 | 175.03 | 164.59 | 157.33 | 149.26 | 141.49 | 185.66 |
| NMCA-0 | 192.45 | 182.66 | 176.69 | 166.91 | 160.88 | 157.05 | 153.17 | 183.80 |
| NMCA-1 | 189.79 | 182.60 | 177.43 | 169.72 | 165.24 | 162.25 | 158.83 | 187.36 |
| NMCA-2 | 189.70 | 183.05 | 177.84 | 172.80 | 169.08 | 164.76 | 160.03 | 189.25 |
| NMCA-3 | 187.28 | 180.32 | 174.85 | 168.60 | 162.63 | 158.61 | 156.14 | 187.50 |
| NMCA-5 | 186.04 | 178.28 | 173.83 | 167.08 | 163.41 | 157.97 | 150.84 | 181.33 |

表 S3 NM-82、NMCA-0 和 NMCA-2 的 EIS 拟合数据

Table S3 EIS fitting data of NM-82, NMCA-0 and NMCA-2

| Sample | Cycle number | $R_s/\Omega$ | $R_{sf}/\Omega$ | $R_{ct}/\Omega$ |
|--------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|
| NM-82  | 5            | 3.85         | 20.20           | 46.65           |
|        | 50           | 3.09         | 49.32           | 64.95           |
|        | 100          | 7.27         | 94.06           | 138.40          |
| NMCA-0 | 5            | 1.89         | 29.24           | 20.19           |
|        | 50           | 2.01         | 58.13           | 72.25           |
|        | 100          | 4.04         | 82.55           | 114.90          |
| NMCA-2 | 5            | 5.11         | 31.85           | 19.80           |
|        | 50           | 3.30         | 51.78           | 72.70           |
|        | 100          | 4.08         | 67.32           | 67.88           |