

# 超高镍 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2@ \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 正极材料的 储锂稳定性的提升机制

朱河圳<sup>1</sup>, 王选朋<sup>2,3</sup>, 韩康<sup>1</sup>, 杨晨<sup>1</sup>, 万睿哲<sup>2</sup>, 吴黎明<sup>1</sup>, 麦立强<sup>1,3</sup>

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430700; 2. 武汉理工大学理学院, 武汉 430700; 3. 先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心(佛山仙湖实验室), 佛山 528200)

**摘要:** 超高镍正极材料具有高比能、高电压和低成本等特点, 在新一代锂离子电池中备受关注, 但在电池的长循环过程中会出现微裂纹、机械粉化和不可逆相变, 导致差的循环性能。本研究采用简便的湿化学法制备了一系列  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  包覆的超高镍  $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  材料(NCA@nCP)。其中, NCA@1CP 在 1C (1C=200 mA/g)、2.7~4.3 V 下可获得 204.8 mAh/g 的放电比容量, 100 圈循环后容量保持率为 91.5%, 甚至在 2C 的倍率下循环 300 圈后仍保留 153.4 mAh/g 的放电比容量。表征结果证实该包覆层可抑制材料的 Li/Ni 混排、不可逆相变和机械粉化, 从而大幅提升了循环稳定性。本研究表明  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  包覆策略在提升超高镍正极材料储锂稳定性方面具有较大的应用潜力。

**关键词:** 锂离子电池; 超高镍正极;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 表面包覆

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Enhanced Lithium Storage Stability Mechanism of Ultra-high Nickel $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2@ \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Cathode Materials

ZHU Hezhen<sup>1</sup>, WANG Xuanpeng<sup>2,3</sup>, HAN Kang<sup>1</sup>, YANG Chen<sup>1</sup>,  
WAN Ruizhe<sup>2</sup>, WU Liming<sup>1</sup>, MAI Liqiang<sup>1,3</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Foshan Xianhu Laboratory of the Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, Foshan 528200, China)

**Abstract:** Ultra-high nickel material as a new lithium-ion battery cathode has attracted much attention due to its high specific capacity, high voltage and low cost. However, the generated microcracks, mechanical pulverization and irreversible phase transformation during cycling, result in poor cycling stability. Herein, a series of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -coated ultra-high nickel  $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  materials with different thicknesses (NCA@nCP) were prepared through a facile wet-chemistry strategy. Among them, NCA@1CP manifested specific discharge capacity of 204.8 mAh/g under 2.7~4.3 V at 1C (1C=200 mA/g), with a capacity retention rate of 91.5% after 100 cycles. Even after 300 cycles at 2C, the specific discharge capacity retained 153.4 mAh/g. Material characterization results further confirm that the coating shell inhibits the Li/Ni mixing, irreversible phase transformation and mechanical

收稿日期: 2021-12-17; 收到修改稿日期: 2022-02-26; 网络出版日期: 2022-03-10

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFA0715000); 国家自然科学基金(51832004, 21905218); 武汉理工大学自主创新研究基金项目(WUT:2021-LX-B1-04)

National Key Research and Development Program of China (2020YFA0715000); National Natural Science Foundation of China (51832004, 21905218); Independent Innovation Research Fund Project of Wuhan University of Technology (WUT:2021-LX-B1-04)

作者简介: 朱河圳(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 290761@whut.edu.cn

ZHU Hezhen (1995-), male, Master candidate. E-mail: 290761@whut.edu.cn

通信作者: 王选朋, 讲师. E-mail: wxp122525691@whut.edu.cn; 麦立强, 教授. E-mail: mlq518@whut.edu.cn

WANG Xuanpeng, lecturer. E-mail: wxp122525691@whut.edu.cn; MAI Liqiang, professor. E-mail: mlq518@whut.edu.cn

pulverization of the  $\text{NCA}@1\text{CP}$ , greatly improving the cycling stability. This work shows that the  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  coating strategy has great application potential in improving the lithium storage stability of ultra-high nickel cathode materials.

**Key words:** lithium-ion battery; ultra-high nickel cathode;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; surface coating

锂离子电池作为一种高效的电化学能源存储器件在智能电子设备、纯电动汽车和大规模储能系统等领域都显示出广阔的应用前景和巨大的经济效益<sup>[1-3]</sup>。近二十年, 锂离子电池取得了长足发展并已在新能源汽车中实现应用, 但与传统燃油车相比锂离子电池驱动的纯电动汽车续航里程仍需进一步提升, 以消除人们对续航里程的焦虑。当前, 增大电池比容量和提升电池充电速率是解决续航问题的重要途径。因此, 开发兼具高能量密度和高功率密度的锂离子电池以及电极材料势在必行<sup>[4-8]</sup>。

为了满足锂离子电池高能量密度的需求, 研究人员在开发具有高可逆比容量与高工作电压的正极材料领域取得了系列进展。超高镍正极材料如  $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  ( $\text{M}$  是过渡金属,  $x \geq 0.9$ ), 具有高容量、高电压和低成本等优势, 是未来高能量密度锂离子电池正极材料的重要发展方向<sup>[9-11]</sup>。Kim 等<sup>[12]</sup>通过共沉淀法合成了  $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  超高镍材料, 以其作为正极材料的锂离子电池的初始放电比容量为  $229.0 \text{ mAh/g}$ 。Ryu 等<sup>[13]</sup>合成的  $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.09}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$  展现出  $231.2 \text{ mAh/g}$  的超高初始放电比容量。然而, 容量衰减问题限制了该类材料的商业化应用进程, 大量研究证明其原因可归结为以下三个方面: (1) 高 Ni 含量会加剧 Li/Ni 混排, 抑制锂离子扩散并增大反应阻抗, 导致实际容量损失; (2) 脱锂状态下形成的高活性  $\text{Ni}^{4+}$  容易与电解液发生副反应, 消耗电极和电解液, 促使材料从层状相到无序尖晶石相和岩盐相的结构转变, 严重破坏材料的晶体结构, 降低循环稳定性; (3) 由 H2-H3 相变诱发晶格参数  $c$  突然收缩形成的内部机械应力导致微裂纹产生和扩展, 使电解液扩散到材料颗粒内部, 进而侵蚀电极材料, 加剧性能衰退<sup>[14-16]</sup>。

包覆改性被广泛用于解决高镍正极材料的容量衰减问题, 提高循环稳定性, 其中氧化物材料最为常见<sup>[17-18]</sup>, 如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[19]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[20]</sup>、 $\text{SiO}_2$ <sup>[21]</sup>和  $\text{ZrO}_2$ <sup>[22-23]</sup>等。相比氧化物, 磷酸盐具有更好的锂离子迁移率和化学稳定性, 近年来在高镍正极材料的表面改性领域受到了广泛关注。Xiao 等<sup>[24]</sup>通过计算筛选证实磷酸盐作为正极包覆材料对稳定性有明显提升作用。常见的磷酸盐包覆剂有  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>[25]</sup>、 $\text{BPO}_4$ <sup>[26]</sup>、

$\text{AlPO}_4$ <sup>[27]</sup>和  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ <sup>[28]</sup>等。Yan 等<sup>[28]</sup>用原子层沉积技术将  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  包覆在高镍正极材料  $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$  表面, 抑制材料的不可逆相变, 改善了正极与电解质界面动力学。Feng 等<sup>[29]</sup>将  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-AlPO}_4\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$  包覆在  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  材料上, 循环性能得到显著改善。在磷酸盐材料中,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{CP})$  由于  $\text{Ca}^{2+}$  和  $[\text{PO}_4]^{3-}$  之间的强键作用, 具有优异的化学稳定性和热稳定性<sup>[30]</sup>, 然而采用 CP 包覆改性的超高镍正极材料还鲜见报道。因此本研究提出采用简便的湿化学法策略制备一系列 CP 包覆的超高镍  $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  正极材料 ( $\text{NCA}@n\text{CP}$ ,  $n=0.5, 1, 3$ ), 详细研究和分析  $\text{NCA}@n\text{CP}$  的结构、形貌及其电化学性能提升机制。

## 1 实验方法

### 1.1 正极材料制备

$\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$  购于陕西煤业化工技术研究院有限责任公司。四水硝酸钙 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、无水乙醇购于国药集团化学试剂有限公司。一水氢氧化锂 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、磷酸二氢铵 ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) 购于阿拉丁试剂(上海)有限公司。实验用水为自制去离子水(优普超纯水机, UPT-I-10T), 实验所用药品均为分析纯。

将  $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$  与  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  以 1 : 1.05 的摩尔比混合, 然后在氧气气氛下以  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  速率加热至  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 5 h, 再升温到  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 15 h, 最后自然冷却至室温, 得到黑色 NCA 粉末。称取  $0.74 \text{ g}$  的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $2.28 \text{ g}$  的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  分别溶解在  $100.0 \text{ mL}$  水和  $100.0 \text{ mL}$  无水乙醇中。先往  $50.0 \text{ mL}$  无水乙醇中加入  $0.5 \text{ mL}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液(A 溶液)和  $0.5 \text{ mL}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶液(B 溶液), 再缓慢加入  $1.00 \text{ g}$  NCA 粉末, 最后在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌蒸发去除溶剂, 得到粉体。然后, 将粉体置于  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (升温速率  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 的氧气气氛中烧结 2 h, 此时 CP 的质量分数为 0.5%, 所得产物定义为  $\text{NCA}@0.5\text{CP}$ 。当 A 和 B 溶液各为  $1.0 \text{ mL}$  时, 则 CP 的质量分数为 1.0%, 所得产物定义为  $\text{NCA}@1\text{CP}$ ; 当 A 和 B 溶液各为  $3.0 \text{ mL}$  时, 则 CP 的质量分数为 3.0%, 所得产物定义为  $\text{NCA}@3\text{CP}$ 。

## 1.2 材料表征

利用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD, D8 Discover X, CuK $\alpha$  辐射)表征材料的晶体结构。通过 GSAS 软件使用 Rietveld 方法计算得到 XRD 精修数据。采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM, JEOL JSM-7100F)和透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM, JEM-2100F)表征材料的形貌和微观结构。通过 X 射线能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS, EDX-GENESIS 60S)观察材料的元素分布。采用 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, VG Multi-Lab 2000)分析材料表面元素的组成与价态。

## 1.3 电化学测试

将活性正极材料、Super-P 和聚偏氟乙烯以 8 : 1 : 1 的质量比混合, 分散在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(*N*-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)中, 磁力搅拌 12 h, 形成均匀的浆液, 涂布在铝箔上, 最后在 120 °C 真空烘箱干燥 12 h 以除去 NMP。将铝箔裁剪为  $\phi 10$  mm 的正极片, 裁剪后的正极片质量负载为 2~3 mg/cm<sup>2</sup>。锂金属片(或石墨)和多孔聚丙烯膜(Celgard 2500)分别用作半电池(或全电池)的对电极和隔膜。半电池和全电池中所用电解液均为溶解于碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯/碳酸二乙酯(体积比 1 : 1 : 1)的 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 溶液。在氩气手套箱中组装 CR2016 纽扣电池。使用蓝电电池测试系统(LAND CT2001A)在 2.7~4.3 V 和 2.7~4.5 V 区间进行电化学充电/放电实验。使用上海辰华电化学工作站(CHI750E), 在 0.1 mV/s、2.7~4.3 V 条件下测试循环伏安(Cyclic voltammetry, CV)曲线。

## 2 结果与讨论

图 1(a)为 NCA 及 NCA@*n*CP 材料的 XRD 图谱, 所有材料的 XRD 图谱均显示出相似的峰位和峰形, 且无其他杂质峰。此外, 包覆后与包覆前材料的 (006)/(102)和(108)/(110)衍射峰均有明显分裂, 表明 CP 包覆未改变 NCA 材料的原始层状结构<sup>[31]</sup>。在此类镍基材料中, 由于 Ni<sup>2+</sup>的离子半径(0.069 nm)与 Li<sup>+</sup>(0.076 nm)相近, 很容易迁移到锂层, 导致 Li/Ni 混排,  $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值可揭示材料的 Li/Ni 混排现象<sup>[32]</sup>。研究表明当镍基材料  $I_{(003)}/I_{(104)}$ 大于 1.2 时, 通常视为具有良好的有序层状结构, 且  $I_{(003)}/I_{(104)}$ 越大, Li/Ni 混排程度越小<sup>[33]</sup>。如表 S1 所示, NCA 和 NCA@*n*CP 材料的  $I_{(003)}/I_{(104)}$ 均大于 1.2, 其中 NCA@1CP 最高(2.261), 大于 NCA(1.426), 表明 CP 包覆层抑制了

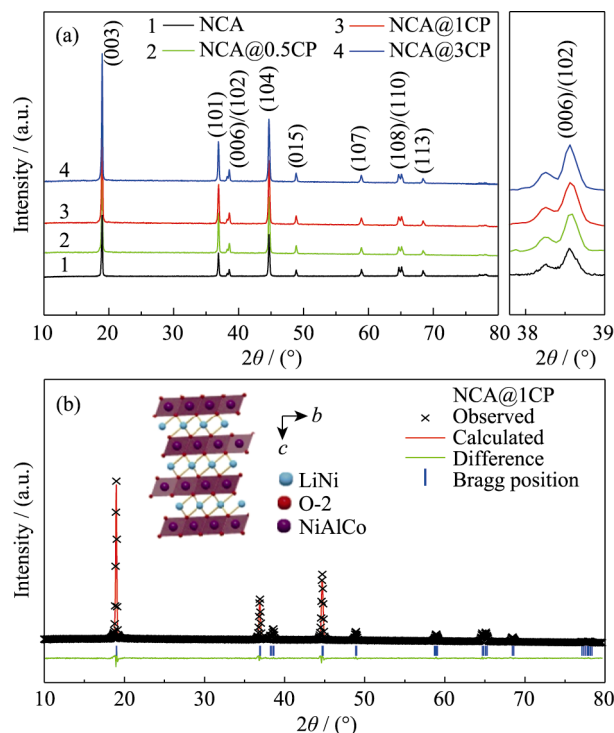


图 1 (a)NCA 和 NCA@*n*CP(*n*=0.5, 1, 3)的 XRD 图谱; (b)NCA@1CP 的精修结果

Fig. 1 (a) XRD patterns of NCA and NCA@*n*CP (*n*=0.5, 1, 3), and (b) Rietveld refinement results of NCA@1CP

Colourful figures are available on website

NCA 的 Li/Ni 混排。图 1(b)和图 S1 分别是 NCA@1CP 和 NCA 及 NCP@*n*CP 的 XRD 精修结果, 所有衍射峰均属于六方 O3 型层状结构。NCA 和 NCA@*n*CP 晶格参数差异较小, 表明 CP 没有进入 NCA 材料晶格中(表 S2), 精修的误差因子( $R_p$  和  $R_{wp}$ )较低, 拟合的可靠性较高。

图 2(a)和图 S2 分别是 NCA@1CP 和 NCA 及 NCP@*n*CP 材料的 SEM 表征结果。所有材料形貌均为球形, 且 CP 包覆后材料的球形形貌未发生变化。TEM 表征结果显示, NCA 材料呈现良好的结晶性, 晶格条纹间距 0.47 nm, 对应于 NCA 的(003)晶面(图 2(b))。相比之下, 在 NCA@1CP 材料表面明显观察到厚度约为 5 nm 的非晶态包覆层(图 2(c)), 表明 CP 有效包覆在 NCA 材料表面。通过 EDS 分析了 NCA@1CP 和 NCA 材料的元素分布(图 2(d)和图 S3), 在 NCA@1CP 材料球形形貌表面 Ca 和 P 元素均匀分布, 而 NCA 材料中仅能检测到 Ni、Co 和 Al 元素。

通过对 NCA 和 NCA@1CP 材料进行 XPS 分析, 确定材料表面元素的组成与价态。如图 3(a), 在 NCA 中检测到 Ni、Co、Al 和 O 四种元素, 而 NCA@1CP 除检测到以上四种元素外, 还检测到 Ca 和 P 元素, 证明 CP 成功包覆在 NCA 材料表面。如

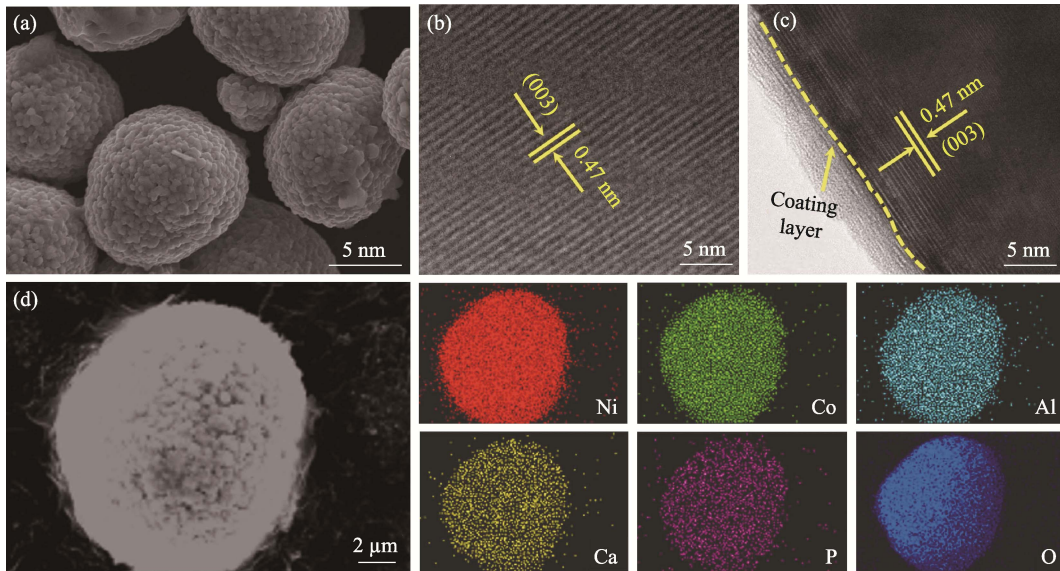


图 2 (a)NCA@1CP 的 SEM 照片; (b)NCA 和(c)NCA@1CP 的高分辨 TEM 照片; (d)NCA@1CP 的 EDS 元素分布图  
 Fig. 2 (a) SEM image of NCA@1CP, high-resolution TEM images of (b) NCA and (c) NCA@1CP, and (d) EDS elemental mappings of NCA@1CP

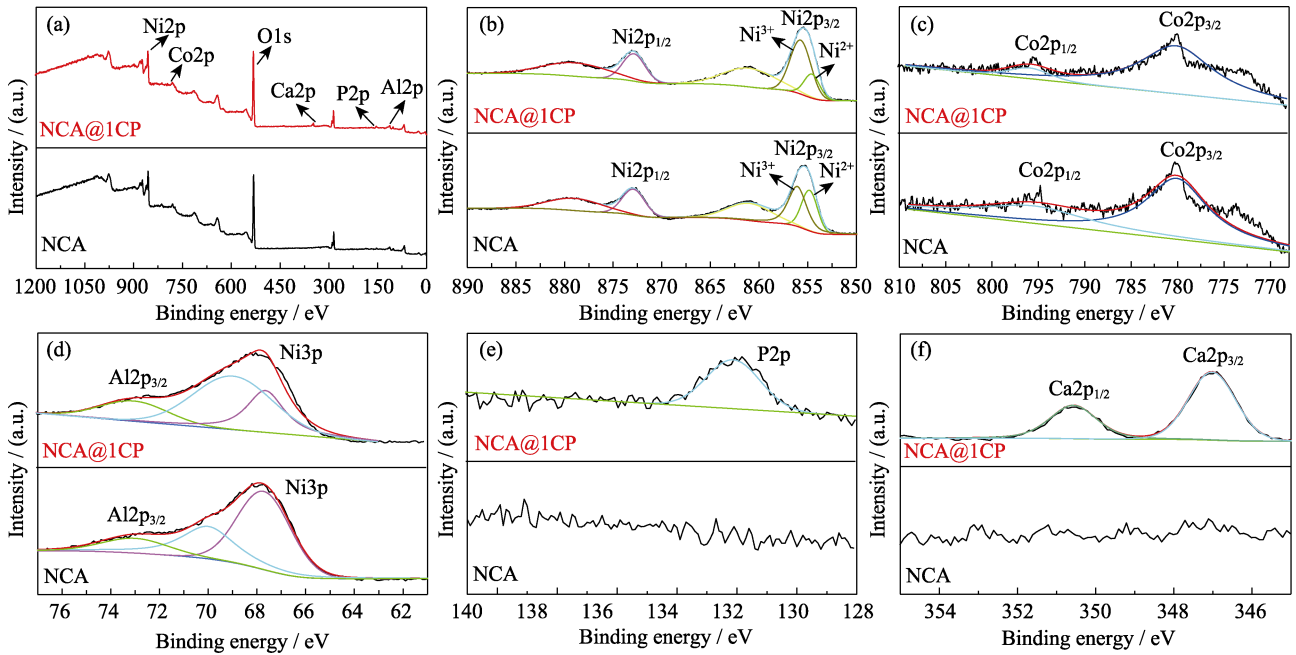


图 3 NCA 和 NCA@1CP 的(a)XPS 全谱, (b)Ni2p、(c)Co2p、(d)Al2p、(e)P2p 和(f)Ca2p XPS 分谱图  
 Fig. 3 (a) Full survey, (b) Ni2p, (c) Co2p, (d) Al2p, (e) P2p and (f) Ca2p XPS spectra for NCA and NCA@1CP  
 Colourful figures are available on website

图 3(b)所示, 856.5 和 873.3 eV 处的两个峰分别归属于  $\text{Ni}2p_{3/2}$  和  $\text{Ni}2p_{1/2}$ ,  $\text{Ni}2p_{3/2}$  峰可以进一步拟合为 854.7 和 855.8 eV 处的两个分峰, 分别对应二价和三价 Ni。通常分峰面积大小可以衡量不同价态 Ni 的相对含量, NCA@1CP 材料中二价 Ni 分峰面积小于 NCA 材料, 表明 CP 包覆改性降低了 NCA 中二价 Ni 的含量, 在一定程度上抑制了 Li/Ni 混排。795.5 和 779.9 eV 处的两个峰分别归属于  $\text{Co}2p_{1/2}$  和  $\text{Co}2p_{3/2}$ , 表明 Co 为三价(图 3(c)), 而 73.1 eV 处的

$\text{Al}2p_{3/2}$  峰与 Al 的三价峰匹配良好(图 3(d))。此外, 在 NCA@1CP 材料表面检测到 133.4 eV 处的峰对应 P2p (图 3(e)), 347.0 和 350.6 eV 处的峰分别对应  $\text{Ca}2p_{3/2}$  和  $\text{Ca}2p_{1/2}$  (图 3(f)), 而在 NCA 材料中未检测到 P 和 Ca 的峰位。

图 4(a, b)和图 S4 以 NCA 和 NCA@nCP 材料为正极组装的锂离子半电池前三圈 CV 曲线, 在 2.7~4.3 V 测试区间内存在三对不同的氧化还原峰, 分别对应不同的相变过程: 在  $\text{Li}^+$  脱出过程中, 3.83 V



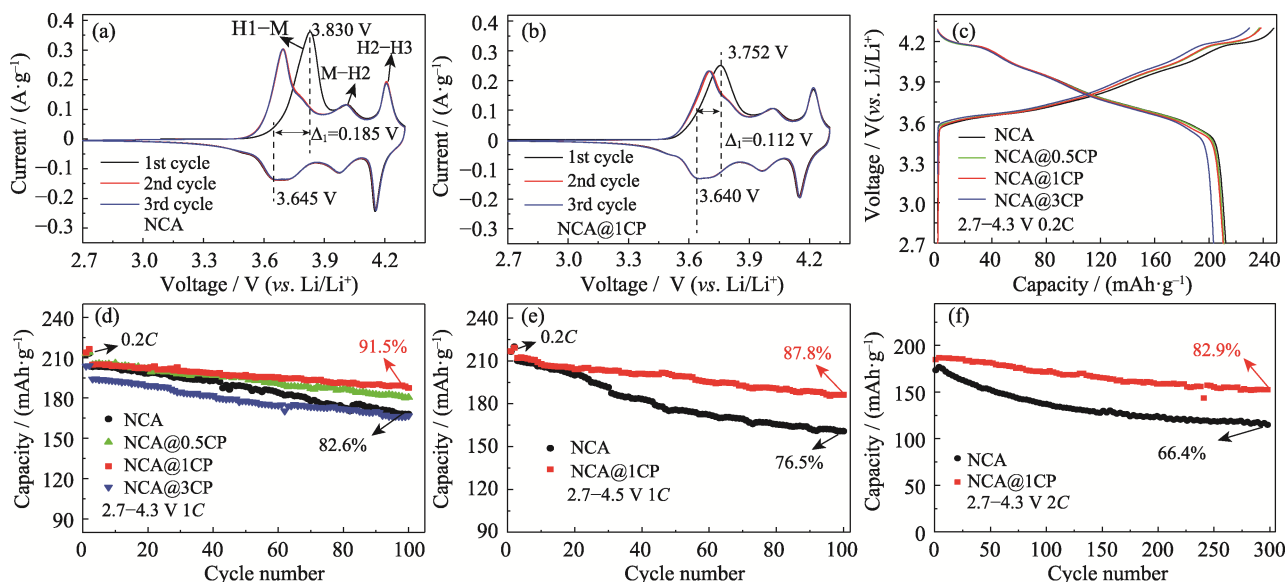


图 4 (a)NCA 和(b)NCA@1CP 的 CV 曲线; NCA 和 NCA@*n*CP 在(c)0.2C 及 2.7~4.3 V 条件下的初始充电/放电曲线和 (d)1C 及 2.7~4.3 V 条件下的循环性能; NCA 和 NCA@1CP 在(e)1C 及 2.7~4.5 V 和(f)2C 及 2.7~4.3 V 条件下的循环性能

Fig. 4 CV curves for (a) NCA and (b) NCA@1CP; (c) Initial charge-discharge curves under 2.7~4.3 V at 0.2C and (d) cycling properties under 2.7~4.3 V at 1C for NCA and NCA@*n*CP; Cycling properties for NCA and NCA@1CP (e) under 2.7~4.5 V at 1C and (f) under 2.7~4.3 V at 2C

Colourful figures are available on website

处的氧化峰代表六方相到单斜相转变(H1-M), 4.01 和 4.20 V 处的氧化峰分别代表单斜相到六方相转变(M-H2)和六方相到六方相转变(H2-H3), 而对应  $\text{Li}^+$  嵌入过程的还原峰分别在 3.64、3.96 和 4.15 V 处<sup>[34-35]</sup>。循环过程中氧化峰和还原峰之间的电位差可以反映材料的电动力学<sup>[36]</sup>。NCA 的初始氧化还原峰电位差为 0.185 V, 大于包覆后的 NCA@0.5CP(0.154 V)、NCA@1CP(0.112 V) 和 NCA@3CP(0.143 V), 在电化学嵌锂/脱锂过程中 NCA@1CP 材料的极化最小。图 4(c)是以 NCA 和 NCA@*n*CP 材料为正极组装的锂离子半电池在 0.2C(1C=200 mA/g)、2.7~4.3 V 条件下的初始充放电曲线, NCA 的初始放电比容量为 212.4 mAh/g, 而 NCA@*n*CP(*n*=0.5, 1, 3)的初始放电比容量分别为 211.1、210.4 和 203.3 mAh/g。图 4(d)是 NCA 和 NCA@*n*CP 材料在 1C、2.7~4.3 V 条件下的半电池循环性能。为了使电极材料充分活化, 电池先在 0.2C 充放电 2 圈, NCA@1CP 在 1C 放电比容量为 204.8 mAh/g, 循环 100 圈后为 187.5 mAh/g, 对应的容量保持率为 91.5%, 而 NCA 在 1C 放电比容量为 203.2 mAh/g, 循环 100 圈后仅有 168.0 mAh/g(容量保持率为 82.6%)。此外, 还测试了 NCA 和 NCA@1CP 材料在 2.7~4.5 V 高截止电压条件下的半电池循环性能。如图 4(e)所示, 电池同样先在 0.2C 充放电 2 圈, NCA@1CP 在 0.2C 和 1C 条件下分别展现出 216.8 和 212.0 mAh/g 的放电比容量, 循环

100 圈后容量保持率 87.8%, 而 NCA 在 0.2C 和 1C 下的放电比容量分别为 216.5 和 210.1 mAh/g, 循环 100 圈后容量保持率仅为 76.5%。以上结果表明 NCA@1CP 材料在低截止电压和高截止电压下均展现出优异的循环稳定性。图 4(f)是 NCA 和 NCA@1CP 材料在 2C、2.7~4.3 V 条件下半电池长循环性能。NCA@1CP 的初始放电比容量为 184.9 mAh/g, 并在循环 300 圈后仍保留有 153.4 mAh/g, 为初始值的 82.9%; 而 NCA 在 2C 的初始放电比容量为 173.5 mAh/g, 循环 300 圈后仅有 115.3 mAh/g, 仅为初始值的 66.4%。图 S5(a~c)是 NCA 和 NCA@*n*CP 材料在 2.7~4.3 V 范围内半电池的倍率性能, NCA 的倍率性能较差, 特别是在 10C 超高倍率下放电比容量仅有 105.1 mAh/g。相比之下, NCA@1CP 在 10C 放电比容量高达 130.4 mAh/g, 展现出优异的倍率性能。

通过原位 XRD 实时监测 NCA 和 NCA@1CP 材料在充放电循环过程中的晶体结构演变(图 5)。如图 5(a, b)所示, 在首圈充电至 4.1 V 的过程中, 晶体从 H1 相向 H2 相转变, (003)衍射峰向低角度偏移, 晶格参数 *c* 逐渐增大。该现象可归因于锂离子从晶格中脱出, 过渡金属层之间的静电排斥增强, 层间距变大。进一步充电后, 晶体从 H2 相向 H3 相转变, 致使(003)衍射峰反而向高角度剧烈偏移, 晶格参数 *c* 急剧收缩。这可归因于: (1)过渡金属层中  $\text{Ni}^{4+}-\text{O}^{2-}$  键的共价性增强, 过渡金属层之间的静电排斥减弱, 层间距显著变小; (2)过渡金属层间锂离子连续脱出,

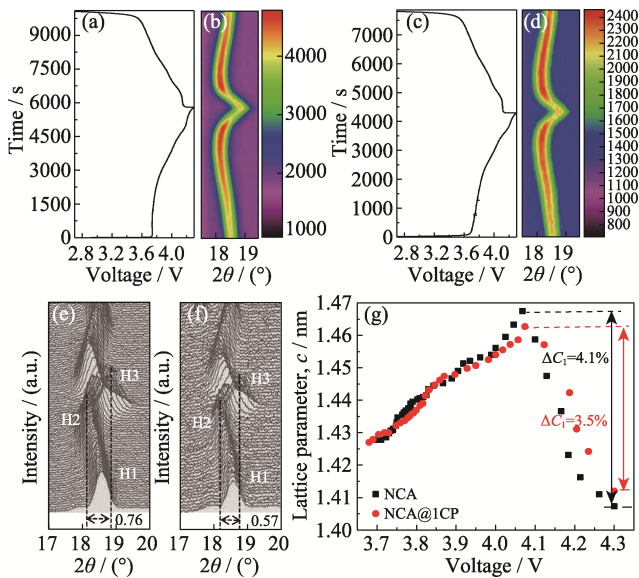


图5 (a)NCA 和(c)NCA@1CP 在原位 XRD 测试时的电压-时间变化曲线; (b, e)NCA 和(d, f)NCA@1CP 的原位 XRD 图谱; (g)NCA 和 NCA@1CP 充电过程中晶格参数  $c$  的变化曲线  
Fig. 5 Voltage-time variation curves during *in-situ* XRD for (a) NCA and (c) NCA@1CP; *In-situ* XRD patterns for (b, e) NCA and (d, f) NCA@1CP; (g) Variation curves of the lattice parameter  $c$  during charging for NCA and NCA@1CP

削弱了支撑效应, 层间距变小<sup>[37-39]</sup>。NCA 材料在 H2-H3 相变期间(003)衍射峰最大角度偏移为  $0.76^\circ$  (图 5(e)), NCA@1CP 材料尽管也表现出 H2-H3 相变过程(图 5(c, d)), 但(003)衍射峰最大角度偏移仅为  $0.57^\circ$  (图 5(f))。图 5(g)为 NCA 和 NCA@1CP 材料在脱锂过程中晶格参数  $c$  的演变曲线, NCA@1CP 晶格参数  $c$  的收缩率(3.5%)小于 NCA(4.1%), 揭示 NCA@1CP 具有更好的结构稳定性。原位 XRD 结果表明, CP 包覆层可抑制 NCA 材料的 H2-H3 不可逆相变, 从而改善材料电化学性能。

为了全面评价电化学过程中 CP 包覆层对材料形貌和微观结构的影响, 对 NCA 和 NCA@1CP 半电池充放电循环 100 圈(1C, 2.7~4.3 V)后的极片进行表征。SEM 表征结果显示, NCA@1CP 材料的表面仅出现少量微裂纹, 而 NCA 材料的表面出现了大量裂纹且部分颗粒已粉化(图 S6(a, b)), 表明 CP 包覆层在一定程度上抑制了材料表面微裂纹和机械粉化。图 S6(c~f)为 NCA 和 NCA@1CP 材料在 100 圈循环前后的 XRD 图谱, NCA 的(006)和(102)衍射峰在 100 圈循环后重叠(图 S6(d)), 而 NCA@1CP 循环后的(006)和(102)衍射峰仍然有分裂(图 S6(f)), 说明 CP 包覆层可提升 NCA 结构的稳定性。为进一步验证 NCA@1CP 的储锂稳定性, 分别以 NCA 和 NCA@1CP 材料为正极, 石墨为负极, 组装扣式全电池(图 6)。在 1C(1C=200 mA/g)、2.7~4.25 V 条

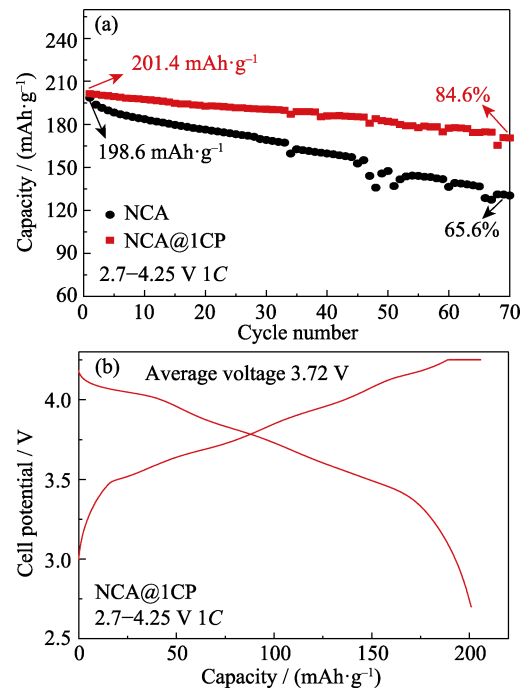


图6 (a)在 1C 及 2.7~4.25 V 条件下 NCA 和 NCA@1CP 为正极、石墨为负极的全电池循环性能; (b)NCA@1CP 全电池第二圈充放电曲线

Fig. 6 (a) Cycling properties of full cells both NCA and NCA@1CP as cathode, graphite as anode under 2.7~4.25 V at 1C, and (b) charge-discharge curves of the second cycle for NCA@1CP in full cell

件下, NCA@1CP 全电池的初始放电比容量为  $201.4 \text{ mAh/g}$ , 经 70 圈循环后放电比容量保持初始值的 84.6%(图 6(a))。而 NCA 全电池的初始放电比容量为  $198.6 \text{ mAh/g}$ , 在 70 圈循环后放电比容量仅为初始值的 65.6%。NCA@1CP 全电池第二圈平均放电平台为  $3.72 \text{ V}$ (图 6(b)), 基于正极和负极材料活性质量计算能量密度高达  $442 \text{ Wh/kg}$ 。

### 3 结论

本研究通过简便的湿化学法策略制备了 NCA@1CP 正极材料, 显著提升了 NCA 材料的电化学储锂稳定性。NCA@1CP 材料在 1C 下循环 100 圈后, 容量保持率为 91.5%, 即使在 2C 的高倍率下仍显示出超过 300 圈的超长循环寿命。CP 包覆层显著延长了 NCA 正极材料的循环寿命, 主要归因于以下几个方面: (1)引入 CP 包覆层降低了 Li/Ni 混排程度; (2) CP 包覆层缓解了晶格参数  $c$  收缩, 抑制了 H2-H3 不可逆相变; (3) CP 包覆层抑制了材料表面微裂纹和机械粉化。本研究表明 CP 包覆层在超高镍正极材料表面改性, 提升储锂稳定性方面具有较大的应用潜力, 并为超高镍正极材料的电化学稳定性优化策略提供了新思路。

## 补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210769> 查看。

## 参考文献:

- [1] SCROSATI B, GARCHE J. Lithium batteries: status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(9): 2419–2430.
- [2] MANTHIRAM A. An outlook on lithium ion battery technology. *ACS Central Science*, 2017, **3**(10): 1063–1069.
- [3] YU T, KE B Y, LI H Y, *et al.* Recent advances in sulfide electrolytes toward high specific energy solid-state lithium batteries. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, **5**(13): 4892–4911.
- [4] YE Z C, QIU L, YANG W, *et al.* Recent progress of nickel-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries. *Chemistry-A European Journal*, 2021, **27**(13): 4249–4269.
- [5] KIM J, LEE H, CHA H, *et al.* Prospect and reality of Ni-rich cathode for commercialization. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(6): 1702028.
- [6] SUN Y K. High-capacity layered cathodes for next-generation electric vehicles. *ACS Energy Letters*, 2019, **4**(5): 1042–1044.
- [7] GANNETT C N, MELECIO-ZAMBRANO L, THEIBAULT M J, *et al.* Organic electrode materials for fast-rate, high-power battery applications. *Materials Reports: Energy*, 2021, **1**(1): 100008.
- [8] PAN J X, YE Y J, ZHOU M Z, *et al.* Improving the activity and stability of Ni-based electrodes for solid oxide cells through surface engineering: recent progress and future perspectives. *Materials Reports: Energy*, 2021, **1**(2): 100025.
- [9] SUN Y K, MYUNG S T, PARK B C, *et al.* High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries. *Nature Materials*, 2009, **8**(4): 320–324.
- [10] WANG X X, DING Y L, DENG Y P, *et al.* Ni-rich/Co-poor layered cathode for automotive Li-ion batteries: promises and challenges. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(12): 1903864.
- [11] MANTHIRAM A, SONG B H, LI W D. A perspective on nickel-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2017, **6**: 125–139.
- [12] KIM U H, KUO L Y, KAGHAZCHI P, *et al.* Quaternary layered Ni-rich NCMA cathode for lithium-ion batteries. *ACS Energy Letters*, 2019, **4**(2): 576–582.
- [13] RYU H H, PARK K J, YOON D R, *et al.* Li[Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.09</sub>W<sub>0.01</sub>]O<sub>2</sub>: a new type of layered oxide cathode with high cycling stability. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(44): 1902698.
- [14] LIU L H, LI M C, CHU L H, *et al.* Layered ternary metal oxides: performance degradation mechanisms as cathodes, and design strategies for high-performance batteries. *Progress in Materials Science*, 2020, **111**: 100655.
- [15] HOU P Y, YIN J M, DING M, *et al.* Surface/interfacial structure and chemistry of high-energy nickel-rich layered oxide cathodes: advances and perspectives. *Small*, 2017, **13**(45): 1701802.
- [16] NOH H J, YOUN S, YOON C S, *et al.* Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (x=1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2013, **233**: 121–130.
- [17] GUAN P Y, ZHOU L, YU Z L, *et al.* Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, **43**: 220–235.
- [18] TAN X R, ZHANG M L, LI J, *et al.* Recent progress in coatings and methods of Ni-rich LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode materials: a short review. *Ceramics International*, 2020, **46**(14): 21888–21901.
- [19] HERZOG M J, GAUQUELIN N, ESKEN D, *et al.* Facile dry coating method of high-nickel cathode material by nanostructured fumed alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) improving the performance of lithium-ion batteries. *Energy Technology*, 2021, **9**(4): 2100028.
- [20] ZHAO S Y, ZHU Y T, QIAN Y C, *et al.* Annealing effects of TiO<sub>2</sub> coating on cycling performance of Ni-rich cathode material LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> for lithium-ion battery. *Materials Letters*, 2020, **265**: 127418.
- [21] ZHOU P F, ZHANG Z, MENG H J, *et al.* SiO<sub>2</sub>-coated LiNi<sub>0.915</sub>Co<sub>0.075</sub>Al<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub> cathode material for rechargeable Li-ion batteries. *Nanoscale*, 2016, **8**(46): 19263–19269.
- [22] HO V C, JEONG S, YIM T, *et al.* Crucial role of thioacetamide for ZrO<sub>2</sub> coating on the fragile surface of Ni-rich layered cathode in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2020, **450**: 227625.
- [23] HUANG W, ZHUANG W D, LI N, *et al.* Nanoscale Y-doped ZrO<sub>2</sub> modified LiNi<sub>0.88</sub>Co<sub>0.09</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> cathode material with enhanced electrochemical properties for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2019, **343**: 115087.
- [24] XIAO Y H, MIARA L J, WANG Y, *et al.* Computational screening of cathode coatings for solid-state batteries. *Joule*, 2019, **3**(5): 1252–1275.
- [25] MIN K, PARK K, PARK S Y, *et al.* Improved electrochemical properties of LiNi<sub>0.91</sub>Co<sub>0.06</sub>Mn<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> cathode material via Li-reactive coating with metal phosphates. *Scientific Reports*, 2017, **7**(1): 7151.
- [26] JAMIL S, WANG G, YANG L, *et al.* Suppressing H2-H3 phase transition in high Ni-low Co layered oxide cathode material by dual modification. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(40): 21306–21316.
- [27] HU G R, DENG X R, PENG Z D, *et al.* Comparison of AlPO<sub>4</sub>- and Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-coated LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode materials for Li-ion battery. *Electrochimica Acta*, 2008, **53**(5): 2567–2573.
- [28] YAN P F, ZHENG J M, LIU J, *et al.* Tailoring grain boundary structures and chemistry of Ni-rich layered cathodes for enhanced cycle stability of lithium-ion batteries. *Nature Energy*, 2018, **3**(7): 600–605.
- [29] FENG Z, RAJAGOPALAN R, SUN D, *et al.* In-situ formation of hybrid Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-AlPO<sub>4</sub>-Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> coating layer on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode with enhanced electrochemical properties for lithium-ion battery. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **382**: 122959.
- [30] JO C H, JO J H, YASHIRO H, *et al.* Bioinspired surface layer for the cathode material of high-energy-density sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(13): 1702942.
- [31] WEIGEL T, SCHIPPER F, ERICKSON E M, *et al.* Structural and electrochemical aspects of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode materials doped by various cations. *ACS Energy Letters*, 2019, **4**(2): 508–516.
- [32] HU S K, CHENG G H, CHENG M Y, *et al.* Cycle life improvement of ZrO<sub>2</sub>-coated spherical LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2009, **188**(2): 564–569.
- [33] ZHOU P F, MENG H J, ZHANG Z, *et al.* Stable layered Ni-rich LiNi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.07</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> microspheres assembled with nanoparticles as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(6): 2724–2731.
- [34] YANG X Q, SUN X, MCBREEN J. New findings on the phase transitions in Li<sub>1-x</sub>NiO<sub>2</sub>: in situ synchrotron X-ray diffraction studies. *Electrochemistry Communications*, 1999, **1**(6): 227–232.
- [35] DUAN J G, HU G R, CAO Y B, *et al.* Enhanced electrochemical performance and storage property of LiNi<sub>0.815</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.035</sub>O<sub>2</sub> via Al gradient doping. *Journal of Power Sources*, 2016, **326**: 322–330.
- [36] LIANG H M, WANG Z X, GUO H J, *et al.* Improvement in the electrochemical performance of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode material by Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> coating. *Applied Surface Science*, 2017, **423**: 1045–1053.
- [37] LI H Y, GUO S H, ZHOU H S. In-situ/operando characterization techniques in lithium-ion batteries and beyond. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **59**: 191–211.
- [38] CROGUENNEC L, POUILLERIE C, MANSOUR A N, *et al.* Structural characterisation of the highly deintercalated Li<sub>x</sub>Ni<sub>1.02</sub>O<sub>2</sub> phases (with x ≤ 0.30). *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11**(1): 131–141.
- [39] CROGUENNEC L, POUILLERIE C, DELMAS C. NiO<sub>2</sub> obtained by electrochemical lithium deintercalation from lithium nickelate: structural modifications. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, **147**(4): 1314.

补充材料:

## 超高镍 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2@ \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 正极材料的储锂稳定性提升机制研究

朱河圳<sup>1</sup>, 王选朋<sup>2,3</sup>, 韩康<sup>1</sup>, 杨晨<sup>1</sup>, 万睿哲<sup>2</sup>, 吴黎明<sup>1</sup>, 麦立强<sup>1,3</sup>

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430700; 2. 武汉理工大学 理学院, 武汉 430700; 3. 先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心(佛山仙湖实验室), 佛山 528200)

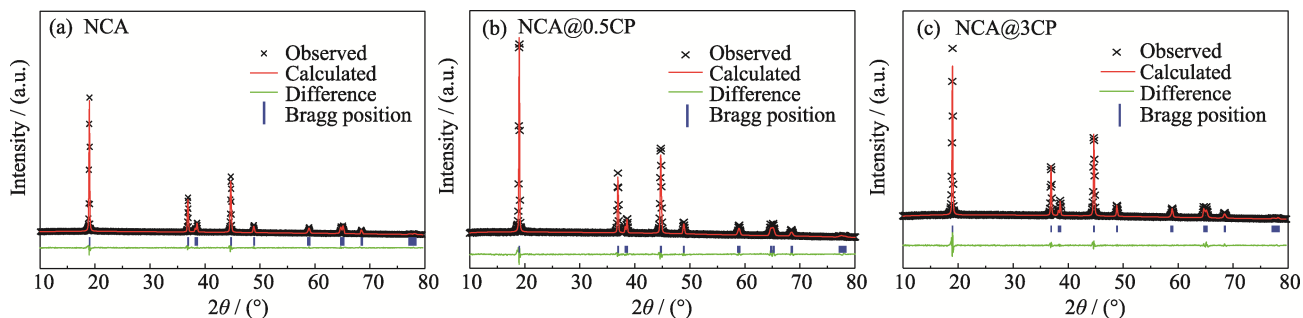


图 S1 (a)NCA、(b)NCA@0.5CP 和(c)NCA@3CP 的精修结果

Fig. S1 Rietveld refinement results of (a) NCA, (b) NCA@0.5CP and (c) NCA@3CP

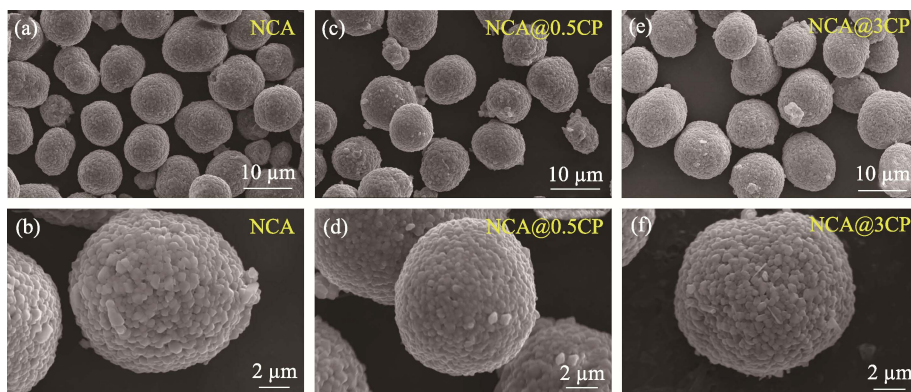


图 S2 (a, b)NCA、(c, d)NCA@0.5CP 和(e, f)NCA@3CP 的 SEM 照片

Fig. S2 SEM images of (a, b) NCA, (c, d) NCA@0.5CP and (e, f) NCA@3CP

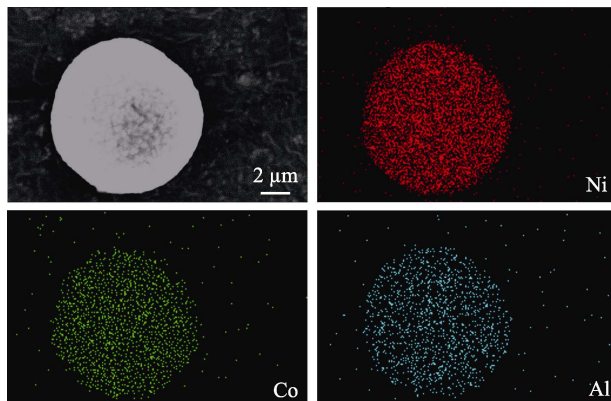


图 S3 NCA 的 EDS 元素分布图

Fig. S3 EDS elemental mappings of NCA



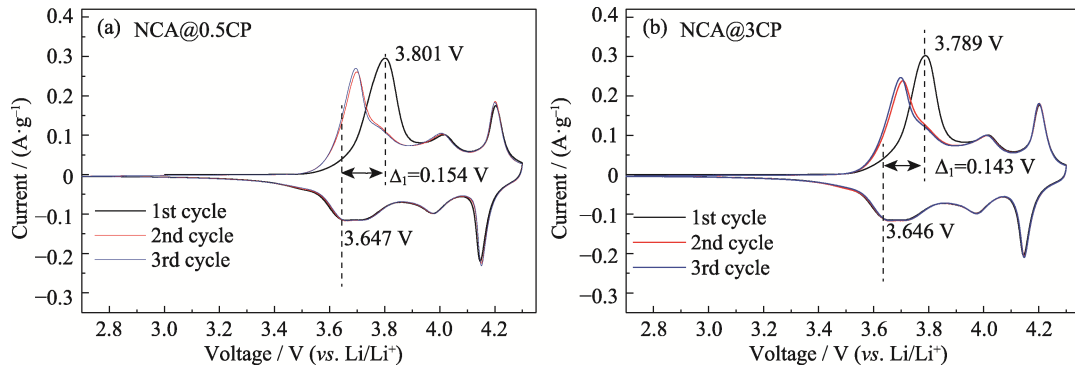


图 S4 (a)NCA@0.5CP 和(b)NCA@3CP 的 CV 曲线  
Fig. S4 CV curves for (a) NCA@0.5CP and (b)NCA@3CP

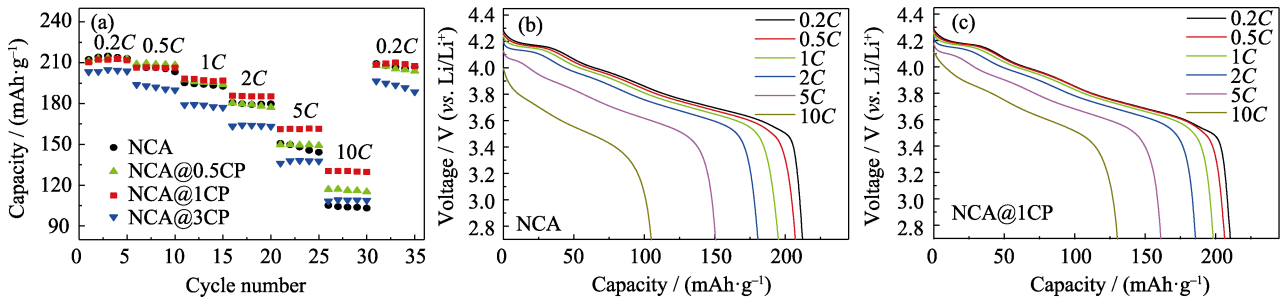


图 S5 (a)NCA、NCA@0.5CP、NCA@1CP 和 NCA@3CP 的倍率性能; (b)NCA 和  
(c)NCA@1CP 倍率测试中相应的放电曲线

Fig. S5 (a) Rate performance for NCA, NCA@0.5CP, NCA@1CP and NCA@3CP;  
Corresponding discharge curves during rate tests of (b) NCA and (c) NCA@1CP

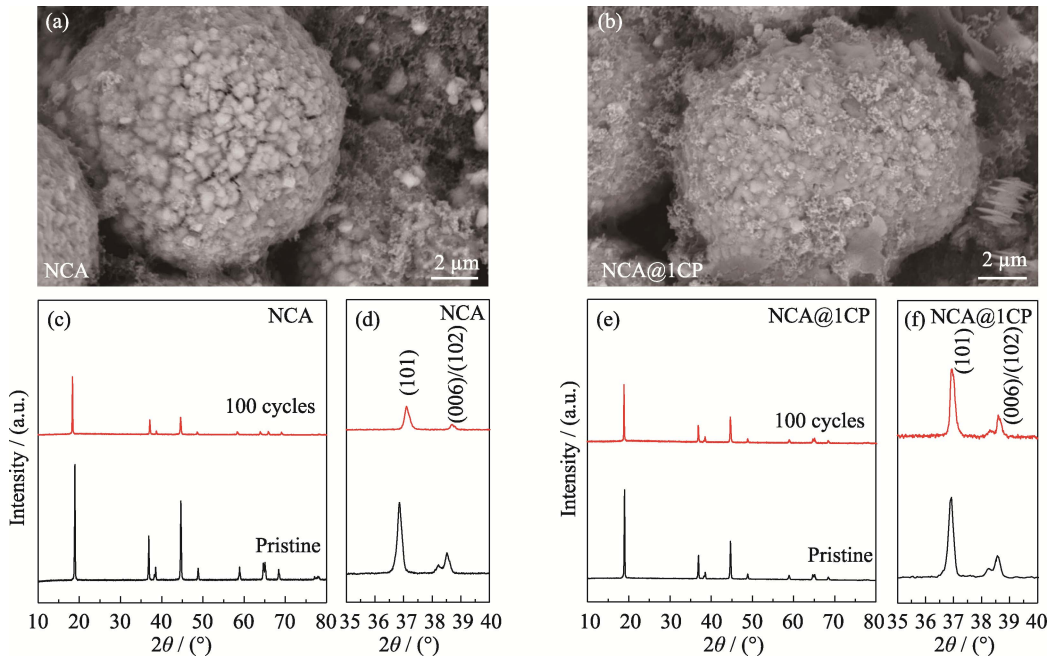


图 S6 NCA 和 NCA@1CP 在 1C 及 2.7~4.3 V 条件下循环 100 圈后的(a, b)SEM 照片与(c~f)XRD 图谱  
Fig. S6 (a, b) SEM images and (c-f) XRD patterns of NCA and NCA@1CP after 100 cycles under 2.7~4.3 V at 1C

表 S1 NCA、NCA@0.5CP、NCA@1CP 和 NCA@3CP 的  $I_{(003)}/I_{(104)}$  值  
Table S1  $I_{(003)}/I_{(104)}$  values for NCA, NCA@0.5CP, NCA@1CP and NCA@3CP

Sample	NCA	NCA@0.5CP	NCA@1CP	NCA@3CP
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1.426	2.120	2.261	1.981

表 S2 NCA、NCA@0.5CP、NCA@1CP 和 NCA@3CP 的晶格参数  
Table S2 Lattice parameters of the NCA, NCA@0.5CP, NCA@1CP and NCA@3CP  
calculated from XRD Rietveld refinement

Sample	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$	$c/a$	$R_{\text{wp}}$	$R_{\text{p}}$
NCA	0.287398	1.421071	0.101652	4.944609	7.13	4.18
NCA@0.5CP	0.287296	1.420733	0.101556	4.945188	6.63	4.73
NCA@1CP	0.287286	1.420440	0.101527	4.944341	5.86	4.39
NCA@3CP	0.287305	1.420646	0.101556	4.944731	6.74	4.82