

2021-08-28

A Comparison in Structural Transformation of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 0.6, 0.85$) Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries

Recommended Citation

Hefei Jiliuan High Tech Power Energy Co., Ltd., Hefei 230012, Anhui, China; jiliuan@sjtuet.cn

Transformation of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 0.6, 0.85$) Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(4): 405-412.

Juan Dai
DOI: In this paper, the phase transformation voltage ranges of two layered oxide ternary cathode materials, namely, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$ (referred to Ni85, presenting high Ni content) and $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30})\text{O}_2$ (referred to Ni60, presenting common low Ni content), were classified and determined. The structural differences between high Ni and common low Ni ternary materials were studied in order to understand the structure instability of high nickel material during the charging process.

At the same time, the differential capacity ($dQ \cdot dV^{-1}$) curves of Ni85 and Ni60 positive electrodes during the charging process were obtained to characterize phase regions, and the corresponding relationship between the cathode and anode phase transformations was studied. In addition, the phase transformation and surface morphology of Ni85 and Ni60 materials were analyzed by X-Ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (SEM). It is concluded that the high Ni positive electrode underwent three phase transformations of $\text{H1} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{H2} \rightarrow \text{H3}$ within the normal charging range of 3.0 V ~ 4.2 V, through which the final product was H3 phase, which is relatively unstable. In the same charging voltage range, the traditional Ni60 material only experienced the phase transition from H1 phase to M phase. When overcharged to 4.550 V, Ni60 material could reach H2 phase, and after overcharging to 5.000 V, H3 phase transformation could be completed. The $dQ \cdot dV^{-1}$ curve reflects the above phase transformation processes, and the variations of characteristic diffraction peaks can be observed on XRD. The cross section SEM images of fresh and fully charged cathodes showed that, the particle crushing degree of Ni85 material was obviously greater than that of Ni60 material under the full charge state. According to the above experimental results, it can be concluded that the H3 phase transformation could be completed within the normal charging voltage range for Ni85 material. Therefore, the lower phase transformation voltage threshold of high Ni material accounts mainly for the poor structure stability.

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss4/7>

锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 0.6, 0.85$)相变对比

李丽娟*, 朱振东, 代娟, 王蓉蓉, 彭文

(合肥国轩高科动力能源有限公司, 安徽 合肥 230012)

摘要: 本文主要对高镍三元材料($\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$, Ni85)和常规低镍三元材料($\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$, Ni60)两种三元材料的相变电压范围进行了划分和测定,以研究两种材料相变规律的区别,并进一步分析得出高镍材料在充电过程中的结构稳定性相对较弱的原因。本文主要采用了 XRD、 $dQ \cdot dV^{-1}$ 以及 SEM 的表征方式对两种材料的相变、结构变化及颗粒表面的形貌进行分析。并得出以下结论,高镍正极在 3.0 V ~ 4.2 V 范围内充电时经历了 $\text{H1} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{H2} \rightarrow \text{H3}$ 的三次相变过程,最终产物为 H3 相。而传统 Ni60 材料在相同电压范围内只经历了 $\text{H1} \rightarrow \text{M}$ 的相变过程,当过充至 4.550 V 时, Ni60 材料可达到 H2 相,继续过充至 5.000 V 后,可完成 H3 相的转变。因此,高镍正极材料在正常充电电压范围内即完成了 H3 相的相转变过程,其较低的相变电压阈值是其结构稳定性较差的原因。

关键词: 锂离子电池;高镍三元材料;相变

1 引言

随着锂电池在动力电池领域得到广泛应用,提升电池能量密度一直是亟需解决的重要问题。高镍三元材料($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, $x > 0.8$)由于其较高的克容量($> 200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),因此作为一项提高电池能量密度的措施,被广泛研究并应用到电池设计中。然而,高镍三元材料安全性仍然是不可回避的问题。前期研究结果显示,高镍材料本征热稳定性低于常规的三元材料,更容易发生热失控,尤其是在充电状态下。此外,高镍三元在高电压下表现出更强的氧化性,也对电解液体系也提出了更高的要求。因此,研究高镍材料在较高电压下的结构变化,对比高镍与常规三元在结构性能上的差异,对于理解其失效机理并最终设计改善措施尤为重要。高镍材料与普通三元材料一样,属于六方晶系(空间群为 $R\bar{3}m$),充电过程也经历相似的相变过程。对于常规三元材料的相变规律,前期有大

量深入的研究^[1-5]。目前认为在满充至过充的过程中, LiMeO_2 三元材料(Me 代表三元材料中的过渡族金属,通常为 Ni、Co、Mn 三种按不同比例混合)由于锂离子的不断脱出,材料经历三次相变。最终的相变产物为层状结构,结构式相应地转变为 MeO_2 。然而,对于高镍材料相变的临界电压及相区间划分研究结果并不充分。

本文试图从充电过程中结构相变角度分析高镍三元材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$ (简称 Ni85)与常规低镍三元材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ (简称 Ni60)之间的差异,对两种材料不同相的电压区间进行划分确定,从而讨论高镍材料相变规律以及结构稳定性较差的原因。

2 实验

2.1 材料来源与仪器设备

正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$ 及 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 粉末均由合肥国轩高科动力能源有限公

引用格式: Li L J, Zhu Z D, Dai J, Wang R R, Peng W. A comparison in structural transformation of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 0.6, 0.85$) cathode materials in lithium-ion batteries. *J. Electrochem.*, 2021, 27(4): 405-412.

司生产。Ni85 与 Ni60 正极均为正极粉末与聚偏氟乙烯(PVDF)、导电碳黑(SP)按一定比例混料合浆;负极为将石墨与 SP、羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)按一定比例混料合浆;正负极浆料均采用边烘烤边涂布的方式进行涂布,涂布温度在 60 °C ~ 90 °C 之间梯度变化,然后在 100 °C 下烘烤 12 h 后进行辊压分切,将分切后的极片在 85 °C 下烘烤 48 h 后待用(水含量 ≤ 300 ppm)。

在 NEWARE CT-9004-5V5A-G4 电池测试系统中进行恒流恒压充电和恒流放电,电池测试完成后,在氩气气氛的手套箱(M.Braun/Unllab Pro DP(3050/1200))中将其拆解。采用西门子 D500 X 射线衍射仪(XRD)测试材料的结构,铜靶激发射线(Cu K_α),以 0.02° 的步长在 10° 到 80° 范围内连续扫描。采用电感耦合等离子光谱(ICAP7000 系列)测试正极粉末中锂元素的含量。采用 GAIAN 公司生产的 Ilion+II Model 697 进行正极片断面的离子束切割(CP)及美国 FEI 公司生产的场发射扫描电镜 NOVA NANOSEM 450 测试正极极片的形貌。

2.2 电池装配

电池在露点为 -40 °C 的干燥房内进行装配。以 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 正极极片和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$ 正极极片及其对应的负极片(均为人造石墨)进行组装,隔膜均采用 15 μm 陶瓷涂胶隔膜,并加入锂箔作为参比电极,1 mol·L⁻¹ 六氟磷酸锂(LiPF_6),碳酸乙烯酯(EC):碳酸二乙酯(DEC):碳酸甲乙酯(EMC) = 30:20:50,碳酸亚乙烯酯(VC) = 0.5% 为电解液组装成软包三电极。以 0.04 C 的倍率对电池进行恒流充电,充到相应的电压后立即将电芯在手套箱中拆解,将拆解所得的正极片用碳酸二甲酯(DMC)清洗以消除电解液对测试的影响。将该正极片打成直径为 12 mm 圆片并与直径为 15.6 mm 的锂箔及直径为 18 mm 的隔膜组装成正极扣电测试其比容量数据,剩余的正极片一部分用于 SEM/CP 测试,一部分进行刮粉获得正极粉料测试其 XRD 结构以及锂含量,测试温度均为 25 $\pm$ 2 °C。锂含量的测试方法为:称取两份 0.1 g 样品精确至 ± 0.0003 g 于 100 mL 烧杯中,向烧杯中加入少量水润湿杯底,加入 5 mL 优级纯 HCl 进行溶解,置于电加热板上于 120 °C 加热 20 min。取下冷却,定容稀释后待测。将配制的系列锂标准溶液引入电感耦合等离子体发射光谱仪中,在锂元素波长处,

测定系列标准溶液中锂元素的强度,当工作曲线的线性相关系数 $r \geq 0.9995$ 时,即可进行测定,根据待测液发射光的强度和浓度的关系由计算机自动拟合给出待测样品中锂元素的质量浓度。

3 结果与讨论

图 1(A)和 1(B)分别为 Ni85 和 Ni60 体系正极电池的三电极充电曲线。图 1(C)和(D)为两种材料充电曲线的对应容量微分曲线($dQ \cdot dV^{-1}$)。如图 1(A)所示,Ni85 体系正极对参比的电位曲线有 4 个电压平台,分别为 3.590 V、3.736 V、3.990 V、4.187 V。与之相应的负极石墨对参比电位曲线有 3 个平台,分别为 0.202 V、0.112 V、0.080 V,代表负极嵌锂过程。由于全电池电压为正极和负极对参比电位的叠加: $V_{\text{全电池}} = V_{\text{正极 vs. 参比}} - V_{\text{负极 vs. 参比}}$,因此全电池最终也表现出 4 个平台。通过分析正负极对参比的电压曲线和全电池电压曲线的关系,可以看出:正极第 1 个平台和负极第 1 个平台叠加形成全电池的第 1 个平台,正极第 2 个平台和负极第 2 个平台叠加形成全电池的第 2 个平台,正极第 3 和第 4 个平台与负极第 3 个平台叠加形成全电池的第 3 和第 4 个平台。将 Ni85 体系的全电池和正极对参比的充电曲线做容量微分($dQ \cdot dV^{-1}$)处理, $dQ \cdot dV^{-1}$ vs. V 曲线上每一个峰即对应着充电平台。如图 1(C)所示,正极和全电池均有四个 $dQ \cdot dV^{-1}$ 峰,与从充电曲线中得出的结论一致。

图 1(B)为 Ni60 体系对应的三电极在常温下的充电曲线。正极对参比的电压平台分别为 3.642 V、3.694 V、3.819 V。负极对参比有 3 个电压平台,分别为 0.229 V、0.117 V、0.081 V。类似地,二者依次叠加,表现在全电池上,呈现出 3 个充电平台,分别为 3.420 V、3.600 V、3.746 V。图 1(D)为 Ni60 体系的正极和全电池充电容量微分曲线,同样正极和全电池均有 3 个峰,分别对应着上述 3 个平台。图 1(A)和(B)中,负极石墨的嵌锂平台基本一致,但在低 SOC 处,由于 Ni85 体系的极化略大于 Ni60 体系,因此在两个体系中石墨的初始放电曲线有所差别。

将两种正极材料全电池和正极对参比的 $dQ \cdot dV^{-1}$ 峰值处电压列于表 1 和表 2 中。全电池和正极对参比之间 $dQ \cdot dV^{-1}$ 峰电压差即是负极 $dQ \cdot dV^{-1}$ 峰值电压。每一个峰值电压对应着充电曲线的电压平台。Ni85 和 Ni60 正极最大的差别是在 3.0 V ~ 4.2 V 电压区间,Ni85 出现 4 个正极电压

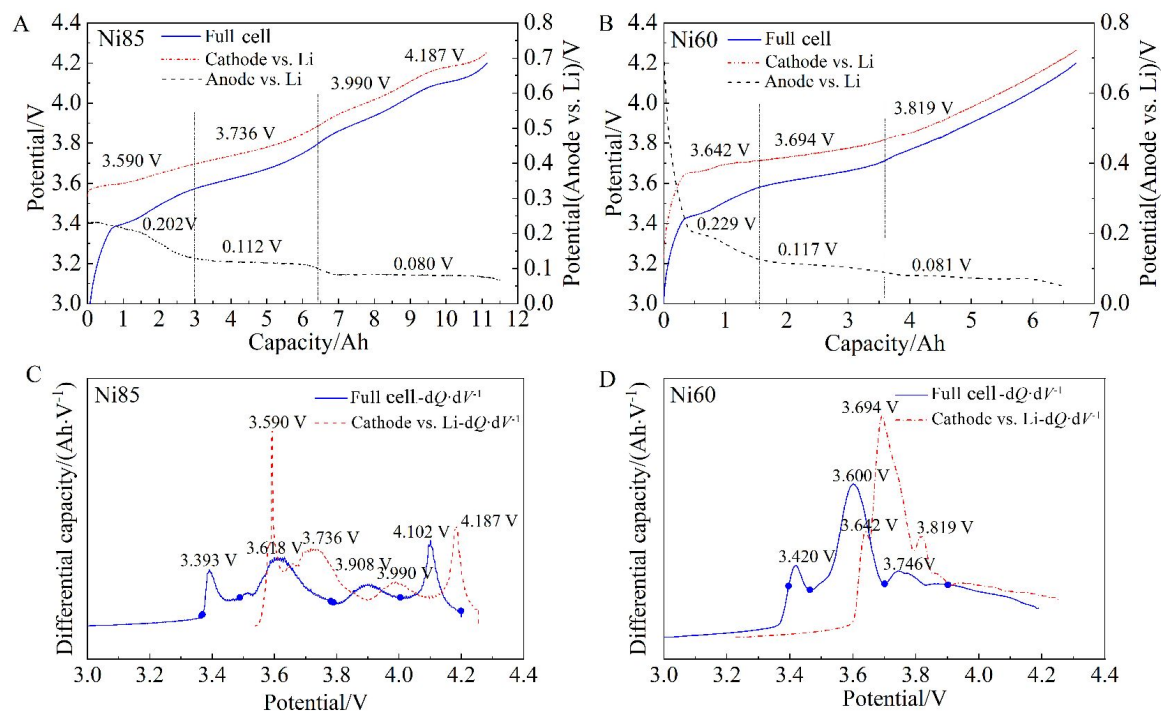


图 1 Ni85 体系三电极 0.04 C 充电曲线(A)、Ni60 体系三电极 0.04 C 充电曲线(B)、Ni85 体系全电池和正极对参比电极的容量微分($dQ \cdot dV^{-1}$ vs. V)曲线(C)、Ni60 体系全电池和正极对参比电极的容量微分($dQ \cdot dV^{-1}$ vs. V)曲线(D)。(网络版彩图)
Figure 1 Charging curves of Ni85 system three-electrode at 0.04 C (A), Ni60 system three-electrode at 0.04 C (B); Differential capacity ($dQ \cdot dV^{-1}$ vs. V) curves of full cell and cathode for Ni85 system (C) and Ni60 system (D). (color on line)

平台, 正极最后两个电压平台和负极第 3 个平台重叠; Ni60 仅有 3 个平台, 依次与负极 3 个平台叠加。因此表现在全电池上, Ni85 正极全电池表现出 4 个平台, 相应的有 4 个 $dQ \cdot dV^{-1}$ 峰, 而对于 Ni60 材料, 平台和 $dQ \cdot dV^{-1}$ 峰只有 3 个。

由早期研究结果可知, 电压平台或 $dQ \cdot dV^{-1}$ 峰对应着材料的两相共存区域, 而两峰之间区域则对应材料的单相区^[6-8]。Ni85 和 Ni60 在充电过程中均经历了多次相变, 为了分析相变规律, 将全电池充电至单相区(即 $dQ \cdot dV^{-1}$ 曲线两峰之间处对应的

电压), 并对其进行 XRD 结构分析。图 2(A)和(C)分别为 Ni85 和 Ni60 正极结构的变化结果, 图 2(B)、2(D)分别是图 2(A)和(C)的局部区域放大。

从图 2(A)和(B)中可以看出, 对于 Ni85 正极, 3.359 V 处 XRD 衍射图谱代表了材料原始状态, 在衍射角为 18.81° 处为六方层状材料的(003)衍射峰, 根据布拉格公式, 该峰位置与晶格 c 轴有如下关系: $\sin\theta = 3\lambda/2c$ 。充电至 3.500 V 后, (003)衍射峰向低角度偏移, 表示 c 轴长度增大, 正极材料发生了相变。对照文献^[1-3]报道的结果, 3.359 V

表 1 Ni85 体系全电池及正极 $dQ \cdot dV^{-1}$ 峰位电压与负极电压平台对应关系
Table 1 The relationship among Ni85 system full cell $dQ \cdot dV^{-1}$ peak potential, cathode potential and anode platform potential

$dQ \cdot dV^{-1}$ peak No.	Full cell peak potential /V	Cathode vs. Li potential/V	Voltage difference/V	Anode platform potential/V
1	3.393	3.590	0.197	0.202
2	3.618	3.736	0.118	0.112
3	3.908	3.990	0.082	0.080
4	4.102	4.187	0.085	

表 2 Ni60 体系全电池及正极 $dQ \cdot dV^{-1}$ 峰位电压与负极电压平台对应关系Table 2 The relationship among Ni60 system full cell $dQ \cdot dV^{-1}$ peak potential, cathode potential and anode voltage platform

$dQ \cdot dV^{-1}$ peak No.	Full cell peak potential/V	Cathode vs. Li potential/V	Voltage difference/V	Anode platform potential/V
1	3.420	3.642	0.222	0.229
2	3.600	3.694	0.094	0.117
3	3.746	3.819	0.073	0.081

相属于 H1 相, 3.500 V 属于 M 相。当充电至 3.793 V 时, (003) 衍射峰继续向低角度偏移, 即其相对于 3.500 V 发生了相变, 此时应为 H2 相。上述 c 轴不断增加对应着层状材料中锂离子部分脱出, 金属-氧组成的八面体层间斥力增大, 晶格 c 轴被拉长这一过程^[9,10]。继续充电至 4.007 V, XRD 峰峰位与 3.793 V 基本一致, 根据文献^[2-4]可知, 此时属于 H2 相, 因此在 3.793 V ~ 4.007 V 之间 Ni85 材料处于 H2 单相区。当充电至 4.200 V, (003) 衍射峰恢复至高角度, 表明 c 轴距离变短, 这是由于锂离子持续脱出, 原始结构坍塌至六方晶相 H3 导致的^[2-4]。因

此图 1(C) 中 Ni85 体系全电池 $dQ \cdot dV^{-1}$ 曲线第四个峰对应的是 H2+H3 相的相变过程。

将 Ni60 体系电池在不同电压下对应的 XRD 图谱如图 2(C) 和 (D) 所示。从图中可以看到 3.400 V 和 3.480 V 两个电位处的 XRD 峰基本一致, 为 H1 相。充电至 3.700 V 和 3.900 V 后, (003) 峰向低角度偏移。表示在此电压范围内, 正极转变为 M 相。因此, Ni60 在正常使用电压范围内 (3.0 V ~ 4.2 V) 仅发生 H1 相到 M 相的转变。为了研究 Ni60 相变趋势, 将电池过充至更高电压 4.550 V 和 5.000 V, 并对其进行 XRD 表征。在充电至 4.200 V 后, 衍射峰

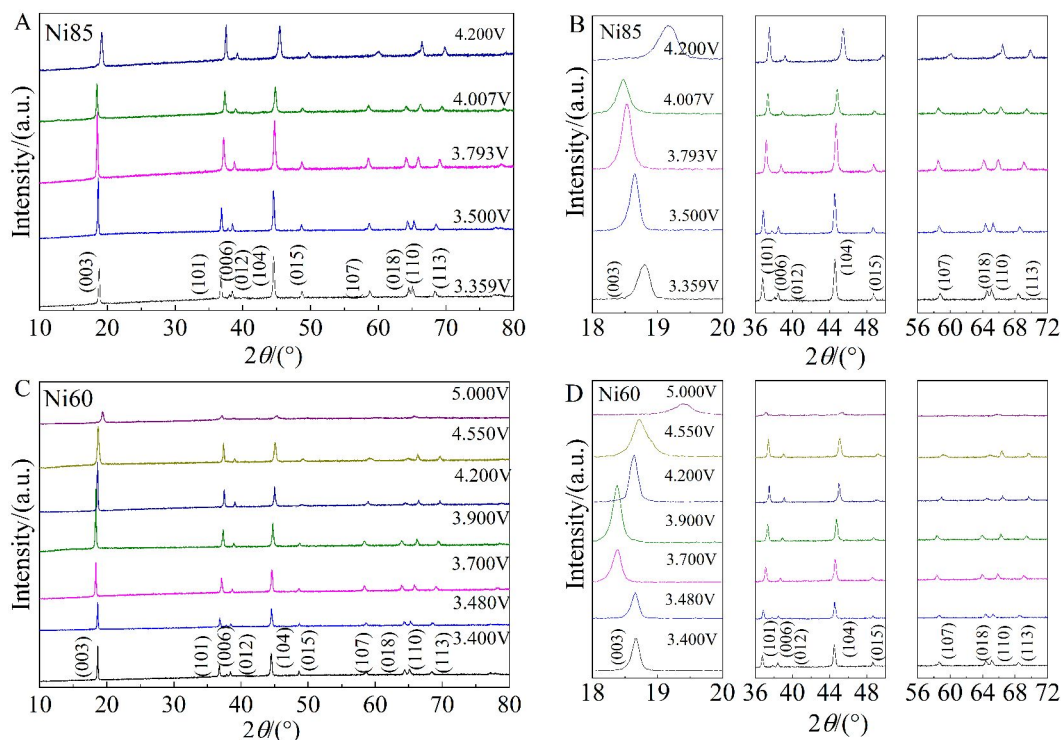


图 2 Ni85 体系在不同电压处的粉末 XRD 谱图(A), 不同电压 XRD 谱图的分段图(B); Ni60 体系在不同电压处的粉末 XRD 谱图(C), 不同电压 XRD 谱图的分段图(D)。(网络版彩图)

Figure 2 Powder XRD patterns of Ni85 system (A) and Ni60 system (C) at different voltages; The segmented XRD patterns of Ni85 system (B) and Ni60 system (D) at different voltages. (color on line)

(003) 同样经历了从低角度缓慢回复至高角度的过程。对比 Ni85 和 Ni60 两种正极 XRD 结果, 可以看出二者在充电过程中相变的最终结果以及经历的中间相是一致的, 均从初始的六方 H1 相转变为 M 相, 再从 M 相转变为 H2 相, 最终转变为 H3 相。Ni85 在较低的电压即完成了六方层状结构的相转变, 而对于 Ni60 材料, 相同的相转变过程需要在过充条件下才能完成。

将 Ni85 和 Ni60 两种体系的电池充电至不同电压处的正极片粉末测试锂元素含量, 得到结果分别列于表 3 和表 4 中。通过正极材料的锂质量百分比(wt.%), 计算得出该电压处化学分子式中的锂的配比。随着充电的进行, 锂含量不断降低, Ni85 在充电至 3.793 V 时脱锂量达到了 47%, 继续充电至 4.200 V 时材料中锂含量仅剩余 18%。此时, 材料结构为 H3 相。而对于 Ni60 正极, 充电至 3.900 V 时锂含量剩余 46%, 此时材料的结构为单斜 M 相。而过充至 4.550 V 时, 锂含量降低至 19%, 此时材料结构处于 H2 相。继续过充至 5.000 V, 锂含量降低至 5%, 此时材料结构为 H3 相。由

于每次进行 XRD 测试的粉末质量相同, 因此 5.000 V 时 XRD 强度较弱的原因是 Ni60 材料的结构已经发生变化使其 XRD 强度过低。由上述结果可知, 对于原始结构为六方层状结构的三元材料, 持续脱锂最终的产物均为 H3 六方晶相, 在此结构下, 正极中嵌锂接近完全脱出。高镍材料在 4.200 V 即可完成从六方 H1 到 H3 的转变, 而对于常规 Ni60 材料, 充电至 4.200 V 仅出现两个相和一个相变, 继续脱锂达到过充(4.550 V 以上)条件才能完成相同程度的脱锂量, 并完成相同的相转变。由于在相同电压区间(3.0 V ~ 4.2 V)能脱出更多锂离子, 高镍材料较常规低镍材料表现出更高的容量。脱锂同时也带来结构稳定性降低, 因此高镍材料达到结构失稳的阈值电压远低于低镍材料, 在相同电压下更容易发生结构坍塌。

按照上述分析将 Ni85 和 Ni60 正极充电过程中的 $dQ \cdot dV^{-1}$ 曲线进行相区划分, 如图 3 所示。对于 Ni85 材料, 在 3.0 V ~ 4.2 V 范围内, $dQ \cdot dV^{-1}$ 曲线共呈现四个峰, 与充电平台一一对应。第一个峰属于 H1 和 M 相的共存区间, 第二个峰属于 M 和

表 3 不同电压处 Ni85 体系的相、空间群及 Li 含量信息
Table 3 Phase, space group and Li content information of Ni85 system at different voltages.

Cut-off voltage	wt.(Li/%)	Structural formula (Ni85)	Phase	Space group
3.359 V	5.89 %	$\text{Li}_{0.88}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$	H1	R-3m
3.500 V	5.60 %	$\text{Li}_{0.83}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$	M	C2/m
3.793 V	3.63 %	$\text{Li}_{0.53}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$	H2	R-3m
4.007 V	2.35 %	$\text{Li}_{0.34}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$		
4.200 V	1.27 %	$\text{Li}_{0.18}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$	H3	

表 4 不同电压处 Ni60 体系的相、空间群及 Li 含量信息
Table 4 Phase, space group and Li content information of Ni60 system at different voltages

Cut-off voltage	wt.(Li/%)	Structural formula(Ni60)	Phase	Space group
3.400 V	6.33 %	$\text{Li}_{0.95}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$	H1	R-3m
3.480 V	5.90 %	$\text{Li}_{0.88}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$		
3.700 V	4.11 %	$\text{Li}_{0.60}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$	M	C2/m
3.900 V	3.16 %	$\text{Li}_{0.46}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$		
4.200 V	2.04 %	$\text{Li}_{0.29}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$	order-disorder transition	R-3m
4.550 V	1.30 %	$\text{Li}_{0.19}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$	H2	
5.000 V	0.345 %	$\text{Li}_{0.05}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$	H3	

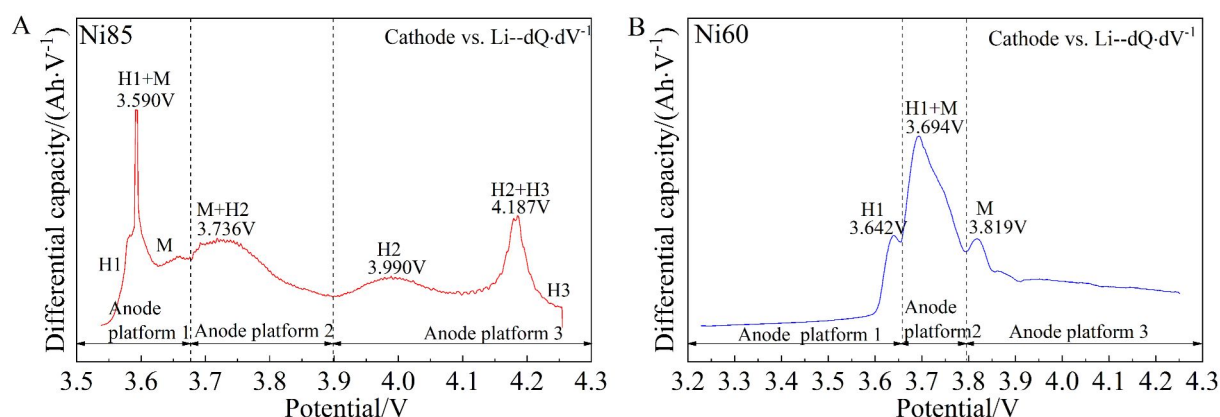


图 3 (A)Ni85 体系负极电压平台与正极相变的对应关系, (B)Ni60 体系负极电压平台与正极相变的对应关系。(网络版彩图)
Figure 3 The relationship between anode voltage platform and cathode phase transition in Ni85 system (A) and Ni60 system (B) (color on line)

H2相共存区间,第三个峰为 H2 相,第四个峰为 H2 相和 H3 相共存区间,在满充状态下, Ni85 最终转化为单一 H3 相。而 Ni60 材料,在相同电压区间内仅有三个峰,第一个峰为 H1 相,第二个峰为 H1 和 M 相共存,第三个峰为 M 相。在满充状态下,结构为单一 M 相。此外,通过比较正极对参比的曲线和

全电池的曲线可以确定, Ni85 的 H1 和 M 相共存区域对应着负极第一个嵌锂平台,即 C 和 LiC_{24} 共存区域; M 和 H2 相共存区域对应着负极第二个嵌锂平台,即 LiC_{24} 和 LiC_{12} 共存区域; H2 相及其之后的相变和相均对应着负极 LiC_{12} 和 LiC_6 共存区域。Ni60 正负极相变区域则有所差别, Ni60 的 H1

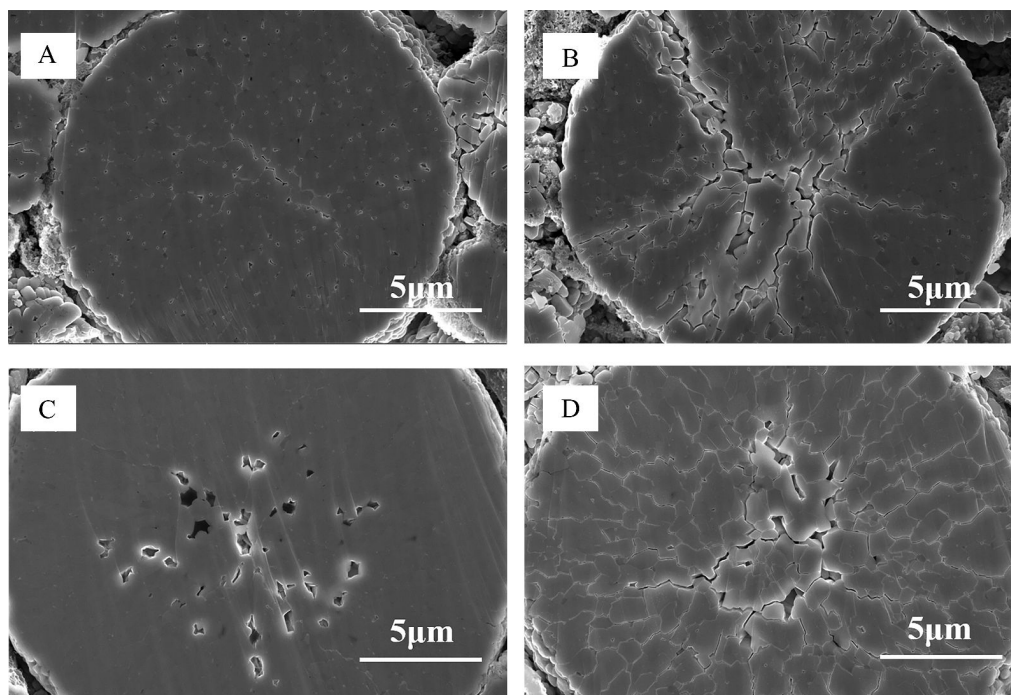


图 4 (A)和(B)分别为 Ni85 正极片在未充电的初始状态及充电至 4.2 V 后的 SEM 图片; (C)和(D)分别是 Ni60 正极片在未充电的初始状态及充电至 4.2 V 后的 SEM 图片。

Figure 4 (A) and (B) are SEM images in the initial state of uncharged for Ni85 (A) and Ni60 (C) positive electrodes, and after charging to 4.2 V for Ni85 (B) and Ni60 (D) positive electrodes.

相对应着负极 C 和 LiC_{24} 两相区;正极 H1 和 M 两相区对应着负极 LiC_{24} 和 LiC_{12} 两相区;M 相对应着负极 LiC_{12} 和 LiC_6 两相区。负极相转变的变化以及正负极区域的叠加也展示在图 3 中。

随后,我们对 Ni85 正极片和 Ni60 正极片进行离子束切割(CP)获得两种正极材料的断面并用场发射扫描电镜(SEM)进行图像的表征。如图 4(A)、(B)所示,Ni85 正极材料在未充电的初始状态材料内部一次颗粒与一次颗粒结合紧密,晶界不容易分辨;充电到 4.2 V 后正极颗粒内部沿着一次颗粒晶界形成了大量的裂缝。如图 4(C)、(D)所示,Ni60 材料在未充电时,正极一次颗粒之间结合紧密,颗粒内部可观察到有少量孔隙存在,这与材料的合成条件有关。在 Ni60 材料充电至 4.2 V 时,正极颗粒内部沿着一次颗粒晶界形成了少量的裂缝。相对于 Ni85 材料,Ni60 材料二次颗粒内部形成的缝隙较少,即整体的材料破碎程度较小。因此,从 SEM 表征中可以得出,高镍材料在 3.0 ~ 4.2 V 的充电过程中,相对于 Ni60 材料会带来更多的颗粒破碎,而材料颗粒的破碎会导致活性材料的剥落或导致电子接触变差,从而导致电池极化增加,有效活性物质含量降低,最终影响电池的可逆容量^[10,11]。

进一步的,我们将上述 Ni85 和 Ni60 材料充到不同电压下的软包电池拆解,并取正极片打成直径为 12 mm 的圆片,与锂箔圆片一起组装成正极扣电,测试两种材料在不同脱锂量下首次充

电至 4.2 V 的容量,作为该状态下材料的比容量。由图 5 可知,Ni85 材料我们分别取了其全电池 $dQ \cdot dV^{-1}$ 曲线中波谷位置处的电位:3.359 V、3.500 V、3.793 V、4.007 V,并将这四个电位分别充到 4.2 V,观察其比容量的发挥情况。同理,对于 Ni60 材料,我们取了 3.400 V、3.480 V、3.700 V 和 3.900 V 电位处的电池分别充至 4.2 V。由图可知,随着充电电压(脱锂量)的升高,Ni85 和 Ni60 正极材料能够发挥的比容量数据不断降低。随着材料脱锂量的增多,其正极晶体结构中所含有的锂含量就会越来越少,因此其能够迁移到负极表面的 Li^+ 就越来越少,最终使得正极材料发挥的比容量降低。

4 结 论

本文通过分析两种三元材料充电曲线及 XRD 图谱,揭示三元 Ni85 和 Ni60 相变规律,结论如下:高镍材料 Ni85 在 3.0 V ~ 4.2 V 区间内完成了三次相变,可记为: $\text{H1} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{H2} \rightarrow \text{H3}$ 。而常规 Ni60 在此区间发生 $\text{H1} \rightarrow \text{M}$ 相转变,将电压充至 4.550 V 时,完成向 H2 相的转变;继续过充至 5.000 V 时,完成向 H3 相的转变。相变过程体现在充电的 $dQ \cdot dV^{-1}$ 曲线中。综上,高镍正极材料完成最终转变的临界电压位于电池的正常电压使用范围内,因此在充电过程中,高镍材料结构变化较大,会带来晶格破坏和颗粒破碎等一系列问题,由此可能影响电池容量的发挥和循环性能。

参考文献(References):

- [1] Hua W B, Wang S N, Knapp M, Leake S J, Senyshyn A, Richter C, Yavuz M, Binder J R, Grey C P, Ehrenberg H, Indris S, Schwarz B. Structural insights into the formation and voltage degradation of lithium-and manganese-rich layered oxides[J]. Nat. Commun., 2019, 10(1): 5365-5375.
- [2] Yang J, Xia Y Y. Suppressing the phase transition of the layered Ni-rich oxide cathode during high-voltage cycling by introducing low-content Li_2MnO_3 [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8(2): 1297-1308.
- [3] De Biasi L, Schiele A, Roca-Ayats M, Garcia G, Brezesinski T, Hartmann P, Janek J. Phase transformation behavior and stability of LiNiO_2 cathode material for Li-ion batteries obtained from *in situ* gas analysis and operando X-ray diffraction[J]. ChemSusChem, 2019, 12(10): 2240-2250.
- [4] Liu W, Oh P, Liu X, Lee M J, Cho W, Chae S, Kim Y, Cho J. Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide

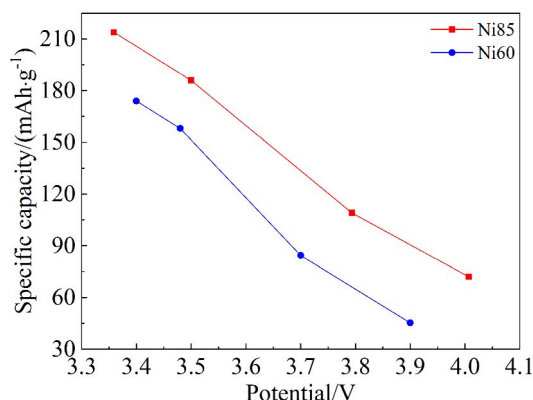


图 5 Ni85 和 Ni60 正极材料在充电至不同电压后所能发挥的比容量数值(网络版彩图)

Figure 5 Specific capacity as a function of potential for Ni85 and Ni60 positive electrode materials after charging to different voltages (color on line)

- for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(15): 4440-4457.
- [5] Ryu H H, Park N Y, Yoon D R, Kim U H, Yoon C S, Sun Y K. New class of Ni-rich cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{B}_{1-x-y}]\text{O}_2$ for next lithium batteries[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(25): 2000495.
- [6] Dose W M, Piernas-Muñoz M J, Maroni V A, Trask S E, Bloom I, Johnson C S. Capacity fade in high energy silicon-graphite electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Chem. Comm.*, 2018, 54(29): 3586-3589.
- [7] Yan B G, Liu J C, Song B H, Xiao P F, Lu L. Li-rich thin film cathode prepared by pulsed laser deposition[J]. *Sci. Rep.*, 2013, 3(1): 3332-3336.
- [8] Wang S H, Li Y X, Wu J, Zheng B Z, McDonald M J, Yang Y. Toward a stabilized lattice framework and surface structure of layered lithium-rich cathode materials with Ti modification[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(15): 10151-10159.
- [9] Shen C H, Huang L, Lin Z, Shen S Y. Kinetics and structural changes of Li-rich layered oxide $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.292}\text{Co}_{0.375}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ material investigated by a novel technique combining *in situ* XRD and a multipotential step[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(15): 13271-13279.
- [10] Liu N(柳娜). Investigation of high temperature cycling performance for NCM811/graphite battery[J]. *Chin. Battery Ind. (电池工业)*, 2017, 21(1): 4-8.
- [11] Ma H Y(马洪运), Yao X H(姚晓辉), Miao M Y(妙孟姚), Yi Y(易阳), Wu S Z(伍绍中), Zhou J(周江). Degradation mechanism of $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cycled at 45 °C [J]. *J. Electrochem. (电化学)*, 2020, 26(3): 431-440.

A Comparison in Structural Transformation of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 0.6, 0.85$) Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries

Li-Juan Li*, Zhen-Dong Zhu, Juan Dai, Rong-Rong Wang, Wen Peng
(Hefei Gotion High-Tech Power Energy Co., Ltd. Hefei 230012, Anhui, China)

Abstract: In this paper, the phase transformation voltage ranges of two layered oxide ternary cathode materials, namely, Li($\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}$) O_2 (referred to Ni85, presenting high Ni content) and Li($\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$) O_2 (referred to Ni60, presenting common low Ni content), were classified and determined. The structural differences between high Ni and common low Ni ternary materials were studied in order to understand the structure instability of high nickel material during the charging process. At the same time, the differential capacity ($dQ \cdot dV^{-1}$) curves of Ni85 and Ni60 positive electrodes during the charging process were obtained to characterize phase regions, and the corresponding relationship between the cathode and anode phase transformations was studied. In addition, the phase transformation and surface morphology of Ni85 and Ni60 materials were analyzed by X-Ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (SEM). It is concluded that the high Ni positive electrode underwent three phase transformations of $\text{H1} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{H2} \rightarrow \text{H3}$ within the normal charging range of 3.0 V ~ 4.2 V, through which the final product was H3 phase, which is relatively unstable. In the same charging voltage range, the traditional Ni60 material only experienced the phase transition from H1 phase to M phase. When overcharged to 4.550 V, Ni60 material could reach H2 phase, and after overcharging to 5.000 V, H3 phase transformation could be completed. The $dQ \cdot dV^{-1}$ curve reflects the above phase transformation processes, and the variations of characteristic diffraction peaks can be observed on XRD. The cross section SEM images of fresh and fully charged cathodes showed that, the particle crushing degree of Ni85 material was obviously greater than that of Ni60 material under the full charge state. According to the above experimental results, it can be concluded that the H3 phase transformation could be completed within the normal charging voltage range for Ni85 material. Therefore, the lower phase transformation voltage threshold of high Ni material accounts mainly for the poor structure stability.

Key words: lithium-ion batteries; high-Ni layered oxide cathodes; phase transitions