

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20230530

文章编号: 1672-9331(2024)04-0081-10

引用格式: 曲亚东, 蒋明珠, 赵子祥, 等. 共沉淀法优化高镍 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的结构和性能[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2024, 21(4): 81-90, 114.

Citation: QU Yadong, JIANG Mingzhu, ZHAO Zixiang, et al. Structure and properties of high nickel $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode material optimized by the coprecipitation method[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2024, 21(4): 81-90, 114.

共沉淀法优化高镍 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的结构和性能

曲亚东, 蒋明珠, 赵子祥, 苗子墨, 郑旭日, 苏欢, 邹康宇, 李灵均

(长沙理工大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要:【目的】分析共沉淀法合成高镍前驱体 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ 的工艺条件对相应正极性能的影响, 并找到最佳合成条件。【方法】在不同氨水浓度和反应溶液 pH 下合成前驱体和对应的正极材料, 分析合成工艺条件参数对结构、微观形貌、电化学性能的影响规律。【结果】在氨水质量浓度为 11 g/L、pH 为 11.0 时, 制备的 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料一次颗粒致密、球形度高、粒径适中, 具备最优的电化学性能: 在 0.1 C 倍率下的首次放电比容量为 205.6 mAh/g, 首圈库仑效率为 88.74%; 在 10.0 C 大电流密度下的放电比容量为 150.7 mAh/g; 在 1.0 C 倍率下循环 300 圈后, 容量保持率高达 80.18%。【结论】氨水浓度和反应溶液 pH 通过影响溶液过饱和度, 从而影响了晶体成核和生长, 改变了前驱体的形貌、粒径和成分, 而正极材料继承了对应前驱体的形貌特征, 其电化学性能也受前驱体合成工艺的影响。

关键词: 共沉淀法; 前驱体; 工艺条件; 高镍三元正极材料; 电化学性能

中图分类号: TM911

文献标志码: A

Structure and properties of high nickel $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode material optimized by the coprecipitation method

QU Yadong, JIANG Mingzhu, ZHAO Zixiang, MIAO Zimo, ZHENG Xuri, SU Huan,
ZOU Kangyu, LI Lingjun

(School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: [Purposes] In order to find the optimum synthesis conditions, the technological parameters of the high nickel precursor $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ in the coprecipitation processes were analyzed. Moreover, the effects on the properties of the corresponding cathodes were also been investigated. [Methods] The precursor and the corresponding cathode materials were synthesized at different ammonia concentrations and pH in the reaction solutions. In addition, the influence of the process parameters on the structural, micro-morphological and electrochemical

收稿日期: 2023-05-30; 修回日期: 2023-08-17; 接受日期: 2023-08-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774051、52204306); 湖南省杰出青年基金资助项目(2023JJ10044); 湖南省湖湘青年英才资助项目(2019RS2034); 湖南省高新技术产业科技创新先导计划资助项目(2020GK2072); 湖南省自然科学基金资助项目(2023JJ40014); 湖南省普通高等学校教学改革研究项目(HNJG-2020-0265)

通信作者: 李灵均(1984—)(ORCID: 0000-0002-3823-6241), 男, 教授, 主要从事新能源材料与器件方面的研究。

E-mail: lingjun.li@csust.edu.cn

properties was analyzed. **[Findings]** Under the conditions of the ammonia concentration of 11 g/L and the pH of 11.0, the prepared $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode material possesses dense primary particles, high sphericity, and moderate particle size, delivering best electrochemical properties. The first specific discharge capacity at 0.1 C is 205.6 mAh/g and the Coulombic efficiency of the first cycle is 88.74%. Moreover, the specific discharge capacity is 150.7 mAh/g at the high current density of 10.0 C. Meanwhile, the capacity retention is still up to 80.18% after 300 cycles at 1.0 C. **[Conclusions]** The ammonia concentration and the pH of the reaction solution both alter the morphology, the particle size, and the composition of the precursor by affecting the solution oversaturation and thus influencing the nucleation and the growth of the crystal. The cathode material inherits the morphological characteristics of the corresponding precursors and its electrochemical properties are affected by the precursor synthesis process.

Key words: coprecipitation method; precursor; process condition; high nickel ternary cathode material; electrochemical property

Foundation items: Projects (51774051, 52204306) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2023JJ10044) supported by Outstanding Youth Foundation of Hunan Province; Project (2019RS2034) supported by Science and Technology Planning Project of Hunan Province; Project (2020GK2072) supported by Hunan High-Tech Industry Science and Technology Innovation Leading Plan; Project (2023JJ40014) supported by Natural Science Foundation of Hunan Province; Project (HNJG-2020-0265) supported by Teaching Reform Research Project of Colleges and Universities of Hunan Province

Corresponding author: LI Lingjun (1984—) (ORCID: 0000-0002-3823-6241), male, professor, research interest: new energy materials and devices. E-mail: lingjun.li@csust.edu.cn

0 引言

随着新能源汽车产业的蓬勃发展,人们对电动汽车能量密度的需求不断提高。动力电池的能量密度主要由正极材料决定^[1-3]。目前,层状过渡金属氧化物 LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 被认为是最有发展前景的正极材料之一,同时高容量、低成本的高镍三元正极材料是近年来的重点研究对象^[4-6]。目前,对层状正极材料的研究主要集中在修饰改性上,而对前驱体的合成研究相对较少^[7-12]。前驱体的球形度、粒径和形貌等物化性质对正极材料电化学性能有显著影响^[13-14]。因此,探究共沉淀合成前驱体的工艺条件参数对前驱体的物化性质乃至正极材料性能的影响是十分重要的。

共沉淀法主要通过控制氨水浓度、搅拌速度和 pH 等工艺条件来制备具有不同物化性能的前驱体^[15-17]。张中彩等^[18]通过采用不同的配合剂合成 $\text{Ni}_{0.830}\text{Co}_{0.120}\text{Mn}_{0.050}(\text{OH})_2$ 前驱体,研究了两种工艺下的前驱体形貌和对应正极材料的电化学性能,

发现以硫酸铵为配合剂制备的正极材料一次颗粒排列较规整,同时具有优异的电化学性能。牛瑶等^[19]对共沉淀硫酸盐泵入流量进行了研究,发现盐流量主要影响前驱体一次颗粒形貌,流量越大一次颗粒越细,其最终试验发现,在 20 mL/min 的流量下能够获得结晶度最高的正极材料,并且球形度和一次颗粒分布均匀。VAN BOMMEL 等^[20]发现随着反应时间的增加,二次颗粒逐渐长大,表面也更加光滑,振实密度也随之提高,但在反应时间增加到一定程度后,振实密度的增加趋势逐渐变缓,提升不再明显。这是因为反应时间增加,有利于一次颗粒生长增厚,降低了二次颗粒的孔隙率,减少了形状不规整的二次颗粒。

从共沉淀原理考虑,在反应中加入配合剂 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 的目的是与金属离子形成金属氨配合物,降低 $\text{M}(\text{OH})_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 的溶度积常数 K_{sp} , 以获得符合化学计量比、元素分布均匀的 $\text{M}(\text{OH})_2$ 。而反应溶液 pH 对反应体系的过饱和度影响较大,能够调节前驱体的成核和生长速率,从而改变前驱体的形貌和粒径。因此,本课题组探

索了共沉淀法制备球形 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ 前驱体的氨水浓度和反应溶液的pH,合成了 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料,探究了工艺条件、前驱体和正极的形貌,以及正极材料的电化学性能之间的联系,以找到最佳的合成条件。本试验为高镍层状前驱体和正极材料的合成和性能提供新的思路 and 方向。

1 材料与试验

1.1 前驱体及正极材料的合成

1.1.1 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ 前驱体的制备

配制目标浓度的1.7 L底液置于反应釜;按摩尔比83.40:11.00:5.60称量 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,置于去离子水中完全溶解后滴定至800 mL,并转移至金属盐罐;配制浓度为2 mol/L的1.8 L氢氧化钠溶液并转移至碱罐;稀释浓氨水至目标氨水浓度后并将氨水溶液转移至氨水罐。通入 N_2 ,同时启动蠕动泵,将金属盐溶液、碱溶液和氨水一起泵入反应釜体系开始反应,反应过程中保持500 r/min的搅拌速度和55 °C的恒温水浴,反应全程通入 N_2 至少20 min,以防止 Mn^{2+} 氧化。本课题组通过调控反应体系的氨水浓度和pH,制得不同试验条件下的前驱体。

反应结束后,转速调至100 r/min,在陈化4 h后收集沉淀产物,并用去离子水洗涤并抽滤3~5次,以去除产物中的杂质离子(Na^+ 、 SO_4^{2-} 等),最后在110 °C的烘箱中干燥,即可得到前驱体。

1.1.2 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的制备

将前驱体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比1.00:1.05称量,然后研磨20 min以上,以保证混合均匀,其中过量的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用于补偿高温煅烧过程中的锂挥发。管式炉的工作条件设置为在 O_2 气氛下以5 °C/min升温速率,并先后在480 °C保温5 h、在750 °C煅烧12 h,最后自然降温,即可得到 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料。

1.2 材料结构表征

本课题组通过X射线衍射仪(Bruker, D8 Advance)对试验产物进行检测,扫描角度范围为10°~90°,扫描速度为5 °/min。试验结果联合Jade软件可分析前驱体、正极材料的物相组成和计算

相应的晶胞参数(a 、 b 、 c 和 V)。本课题组采用激光粒度仪(马尔文帕纳科, Mastersizer S3000)测试前驱体的二次颗粒粒径分布,采用扫描电子显微镜(JEOL, JSM-7900F)检测和分析样品的微观形貌,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(PerkinElmer, Optima 8300)验证材料成分组成。

1.3 电化学性能测试

将正极材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)按质量比8:1:1混合均匀,再加入N-甲基吡咯烷酮,即可制得浆料;将浆料涂布在铝箔上,在120 °C时真空烘干,最后得到极片。

本课题组以15.0 mm×0.1 mm的金属锂片作为负极,以1 mol/L的 LiPF_6 溶液为电解液,以聚乙烯/聚丙烯 Celgard 2500为隔膜,在高纯氩气气氛的手套箱中组装CR2025型扣式电池,其中电解液的溶剂是碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸乙烯酯三者按照体积比1:1:1混合而成的。使用新威电池测试系统(Neware, WHW-200L-160CH-B)测试电化学性能,测试条件为恒温30 °C,电压测试区间为2.7~4.3 V(vs. Li^+/Li),循环测试程序为在0.1 C活化两圈后再以1.0 C恒电流充放电特定圈数;倍率测试程序为在0.1 C活化两圈后再以0.5、1.0、3.0、5.0、10.0 C恒电流充放电5圈,最后以1.0 C恒电流充放电5圈,其中1.0 C = 180 mA/g。

2 结果分析与讨论

2.1 氨水浓度对前驱体和正极材料结构和性能的影响

2.1.1 前驱体表征与分析

在共沉淀反应体系中,氨水浓度对前驱体形貌、粒度分布和振实密度影响较大。以氨水质量浓度为7、9、11、13 g/L分别合成了前驱体A、B、C和D这4组样品。

图1(a)为前驱体A、B、C和D的X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱。这4组样品的XRD衍射峰均与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (PDF#14-0117)的标准卡片对应,且衍射峰峰型尖锐、无明显杂质峰,这表明本课题组在不同氨水浓度时成功合成了前驱体 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ ^[21]。前驱体A的(102)峰峰

形不明显,这是由于氨水浓度较低, Mn^{2+} 没有与 NH_4^+ 配合充分,以至于 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 没有按比例形成 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$,导致其整体峰强度比其他前驱体的低。

前驱体A、B、C和D的粒径分布情况,从图1(b)和表1均可得到,其中 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别表示小于此粒径的颗粒体积占总体积的10%、50%、90%。显然,前驱体的粒径随着氨水浓度的增加而增大。

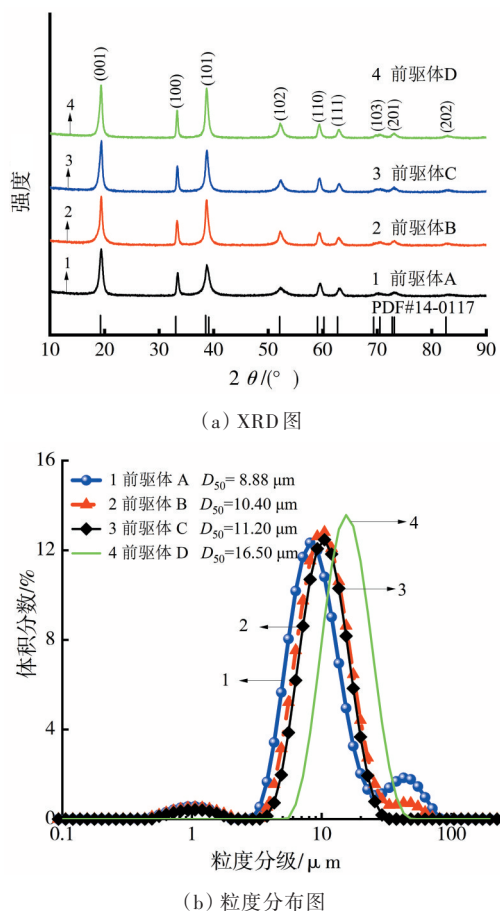


图1 不同氨水浓度时制备的前驱体 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$

Fig. 1 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ precursors prepared at different ammonia concentrations

表1 不同氨水浓度时制备的前驱体 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ 的粒径分布参数

样品	D_{10}	D_{50}	D_{90}
前驱体 A	4.84	8.88	23.70
前驱体 B	5.61	10.40	20.60
前驱体 C	6.23	11.20	19.60
前驱体 D	9.75	16.50	45.30

图2为不同氨水浓度时制备的前驱体的扫描电镜图(scanning electron microscopy, SEM)。从图2可以看出,随着氨水浓度增加,除粒径变化外,前驱体表面也更加光滑。这是因为,一方面,在共沉淀反应体系中,氨水浓度升高,体系中的过渡金属离子被配合,溶解度升高,体系过饱和度降低,从而大大降低了晶体成核速率、提高了生长速率,因而前驱体的粒径随氨水浓度增加而增大;另一方面,已成核的细小沉淀物颗粒也更易溶解,随后在大颗粒表面重新沉淀析出,使得大颗粒不断长大、表面更加光滑。另外,从图2还可以看出,随着氨水浓度增加,前驱体球形度和致密性也逐渐提高,分散性逐渐变好。前驱体的球形度与正极材料振实密度的大小息息相关,是衡量前驱体形貌的关键因素。因此,前驱体C、D有较好的形貌特征。

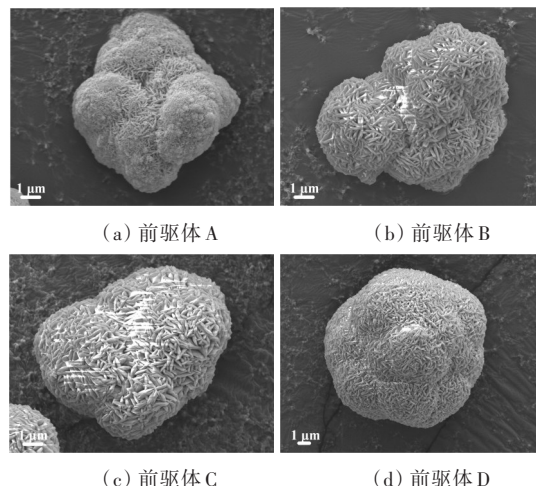


图2 不同氨水浓度时的前驱体 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ 的SEM图
Fig. 2 SEM images of $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ precursors at different ammonia concentrations

2.1.2 正极材料表征与电化学测试

以上4种前驱体经过高温锂化反应合成了相应的正极材料,分别命名为NCM-A、NCM-B、NCM-C和NCM-D,其中NCM分子式为 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_{2\ominus}$ 。从图3和表2看出,各个正极材料的衍射峰均与 LiNiO_2 (PDF#74-0919)对应,且衍射峰尖锐、峰形较好、无杂质峰,属 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构、 $R\text{-}3\text{m}$ 空间群;(006)/(102)与(018)/(110)衍射峰分裂明显且 c/a 均大于4.900 00,这表明材料结晶度高,具有良好的层状结构^[22]。与前驱体相似,NCM-A的峰强较低、结晶度略差,而NCM-B和NCM-C具有较大的晶胞参数 c ,这有利于锂离子的脱嵌^[23,24]。

由图4(a)~4(d)的SEM图可以发现,4种正极材料都为类球形的二次颗粒,且继承了前驱体的形貌特征。随着氨水浓度增加,正极材料的二次

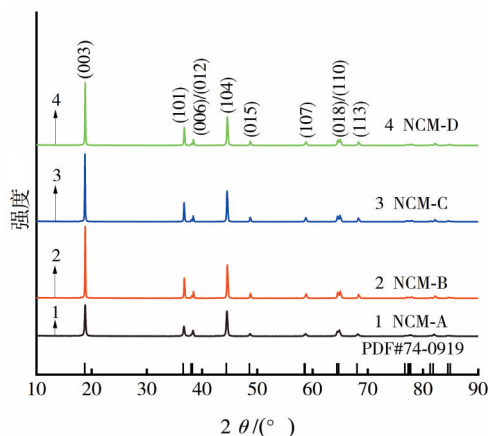


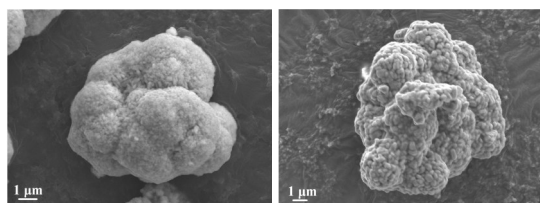
图3 在不同氨水浓度时制备的 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的XRD图

Fig. 3 XRD results of $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode materials prepared at different ammonia concentrations

表2 不同氨水浓度时 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的晶胞参数

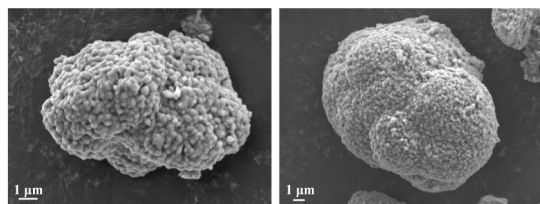
Table 2 Cell parameters of $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode materials prepared at different ammonia concentrations

样品	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	c/a
NCM-A	2.874 46	14.191 32	101.55	4.937 04
NCM-B	2.868 70	14.189 14	101.12	4.946 19
NCM-C	2.869 38	14.192 02	101.19	4.946 02
NCM-D	2.868 26	14.183 87	101.06	4.945 11



(a) NCM-A

(b) NCM-B



(c) NCM-C

(d) NCM-D

图4 不同氨水浓度时制备的 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的SEM图

Fig. 4 SEM images of $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode materials prepared at different ammonia concentrations

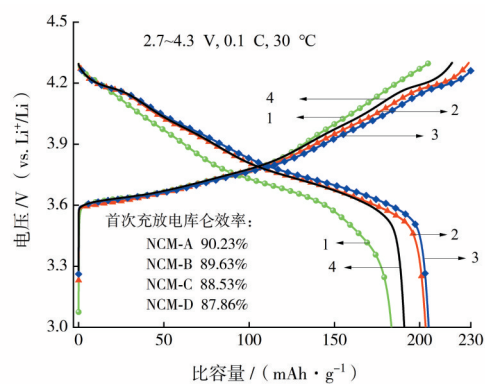
颗粒粒径不断增加,球形度越来越好,且颗粒的表面越来越光滑。

为研究氨水浓度对 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料电化学性能的影响,本课题组将所有的样品都组装成CR-2025型扣式电池,并测试其电化学性质,如图5所示。

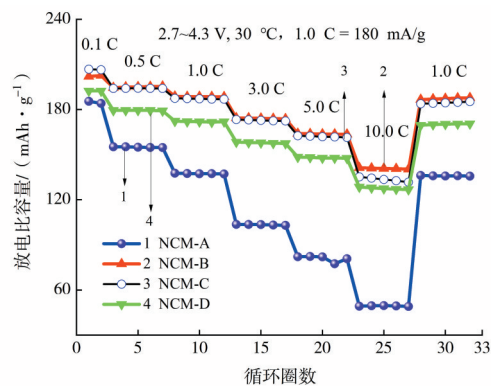
图5(a)为电池在0.1 C (1.0 C = 180 mA/g)下的首次充放电曲线,其中NCM-A、NCM-B、NCM-C和NCM-D的首次放电比容量分别为185.5、205.0、206.8、192.4 mAh/g,首次库仑效率较为接近。

图5(b)显示,随着氨水浓度增加,电池的倍率性能先上升后下降,NCM-A、NCM-B、NCM-C和NCM-D样品在10.0 C倍率下的放电比容量分别为49.2、141.3、135.2、128.5 mAh/g。经分析,当氨水浓度过低时,镍、钴、锰三种元素不能均匀沉淀,导致容量偏低;当氨水浓度过高时,合成材料的粒径偏大,锂离子扩散路径变长,且溶液中有更多配合的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 在抽滤时随着滤液排走,导致前驱体的化学计量比偏离设计值,这同样会降低容量。

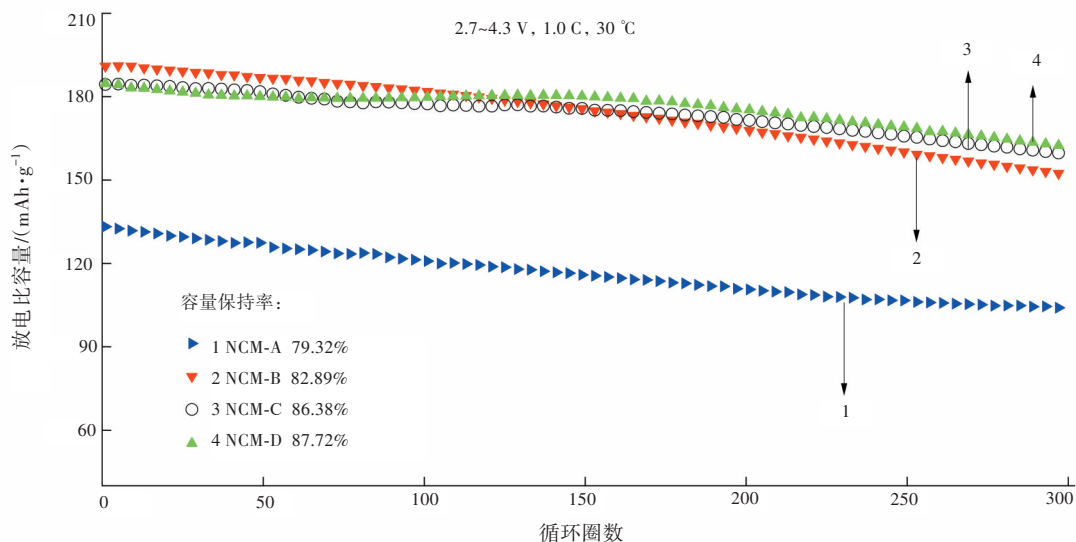
图5(c)为NCM-A、NCM-B、NCM-C和NCM-D在2.7~4.3 V时的1.0 C循环曲线。从图5(c)看出,



(a) 首次充放电曲线



(b) 倍率性能图



(c) 1.0 C循环性能图

图5 不同氨水浓度时制备的 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能Fig. 5 Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode materials prepared at different ammonia concentrations

在300圈循环后,NCM-D的容量保持率为最佳,高达87.72%;NCM-C的容量保持率为86.38%,与最佳容量保持率相差甚微。同时,因NCM-C具有适中的粒径($D_{50} = 11.20 \mu\text{m}$)、较高的放电比容量、较高的倍率性能和良好的形貌结构,故本课题组选择11 g/L作为最佳的氨水质量浓度。

为了验证NCM-C的组成与设计值一致,本课题组进行了电感耦合等离子体光发射(inductively coupled plasma optical emission, ICP)测试,结果见表3。从表3可知,NCM-C的过渡金属元素数量比例Ni:Co:Mn十分接近最初的试验设计值83.40:11.00:5.60。这证明正极材料 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 已被成功合成,同时再一次证明氨水的最佳质量浓度为11 g/L。

表3 NCM-C正极材料的ICP数据

Table 3 ICP data of NCM-C cathode material %			
测试项目	Ni	Co	Mn
原子相对分数	83.43	10.98	5.59

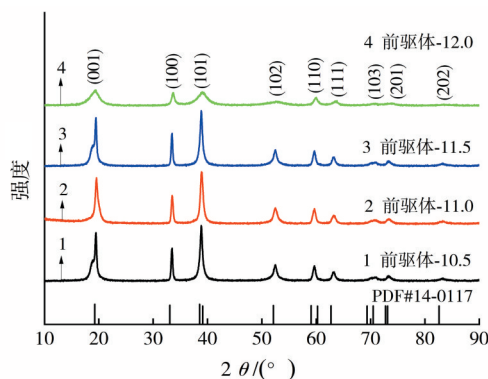
2.2 pH对前驱体和正极材料结构和性能的影响

2.2.1 前驱体表征与分析

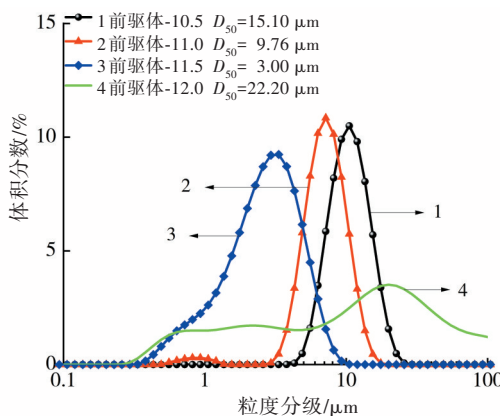
本课题组在pH分别为10.5、11.0、11.5和12.0时合成了4组样品,对应记为前驱体-10.5、前驱体-11.0、前驱体-11.5和前驱体-12.0。经测试,发现共沉淀反应体系的pH直接影响前驱体的形貌和

粒度分布,如图6所示。

在图6(a)中,4组样品的XRD衍射峰均与



(a) XRD图



(b) 粒度分布图

图6 不同pH时合成的前驱体 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ Fig. 6 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ precursors synthesized at different pH values

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的标准卡片 PDF#14-0117 对应,无杂质峰,而前驱体-12.0 的衍射峰强度较低,这表明 pH 过高会降低材料的结晶度。图 6(b)和表 4 均显示了在不同 pH 时合成的前驱体 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ 的粒径分布图和粒径参数。

表 4 不同 pH 时合成的 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ 前驱体的粒径分布参数

Table 4 Particle size distribution parameters of precursors $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ synthesized at different pH values μm

样品	D_{10}	D_{50}	D_{90}
前驱体-10.5	7.72	15.10	1 650.00
前驱体-11.0	5.14	9.76	1 600.00
前驱体-11.5	1.09	3.00	353.00
前驱体-12.0	1.17	22.20	416.00

当 $10.0 < \text{pH} < 12.0$ 时,随着 pH 逐渐增大, OH^- 浓度逐渐升高,体系的过饱和度逐渐增大,导致晶体成核速率大于生长速率,前驱体粒径随着 pH 增大而逐渐减小。但在 $\text{pH} \geq 12.0$ 时,过饱和度过高,沉淀速度非常快,导致晶体成核过于迅速,加剧了粒子团聚,最终无法形成形貌规整的二次颗粒。

类似的结论也可从图 7(a)~7(d) 得到佐证。由图 7 可知,当 $10.0 < \text{pH} < 12.0$ 时,随着 pH 增大,前驱体的二次颗粒的粒径不断减小。当 $\text{pH} = 11.0$ 时,前驱体球形形貌最为规则,粒径大小均一;当 $\text{pH} = 11.5$ 时,材料球形度下降,二次颗粒结构疏松,分散性变差,粒径分布不均匀;当 $\text{pH} =$

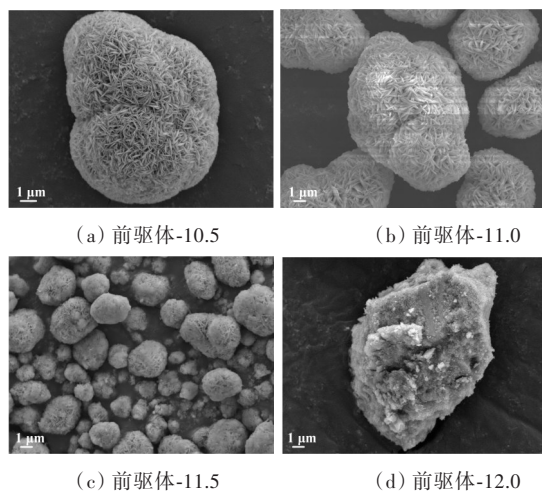


图 7 不同 pH 时合成的 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ 前驱体的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ precursors synthesized at different pH values

12.0 时,共沉淀体系中的过饱和度过高,短时间内形成大量晶核,晶体生长速率远远小于成核速率,导致二次颗粒团聚严重,形状十分不规则,前驱体一致性差。

2.2.2 正极材料表征与电化学测试

本课题组将不同 pH 时的 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ 前驱体在相同的烧结温度下合成正极材料,并将材料分别记为 NCM-10.5、NCM-11.0、NCM-11.5 和 NCM-12.0。正极材料的 XRD 图谱及其晶胞参数如图 8 及表 5 所示。从这些结果可以看出,正极材料都为纯相,但 NCM-12.0 的衍射峰强度低,且峰强度比值 $I(003)/I(104)$ 显著小于其余三组样品的,这表明 NCM-12.0 存在较严重的 Li/Ni 混排现象。

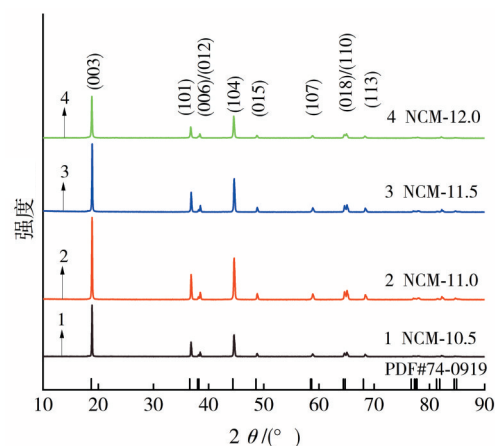


图 8 不同 pH 时合成的 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的 XRD 图

Fig. 8 XRD results of $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode materials synthesized at different pH values

表 5 不同 pH 时合成的 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的晶胞参数

Table 5 Cell parameters of $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode materials synthesized at different pH values

样品	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	c/a
NCM-10.5	2.867 07	14.188 96	100.93	4.948 94
NCM-11.0	2.866 20	14.174 14	100.84	4.945 27
NCM-11.5	2.866 62	14.175 35	100.88	4.944 97
NCM-12.0	2.869 71	14.177 68	101.11	4.940 45

图 9 为 NCM-10.5、NCM-11.0、NCM-11.5 和 NCM-12.0 的 SEM 图。从图 9 看出,NCM-10.5、NCM-11.0、NCM-11.5 都是由一次颗粒团聚而成的类球形二次颗粒,其中 NCM-11.0 的分散性和球形度更优,平均粒径在 $7.00 \mu\text{m}$ 左右,而 NCM-12.0

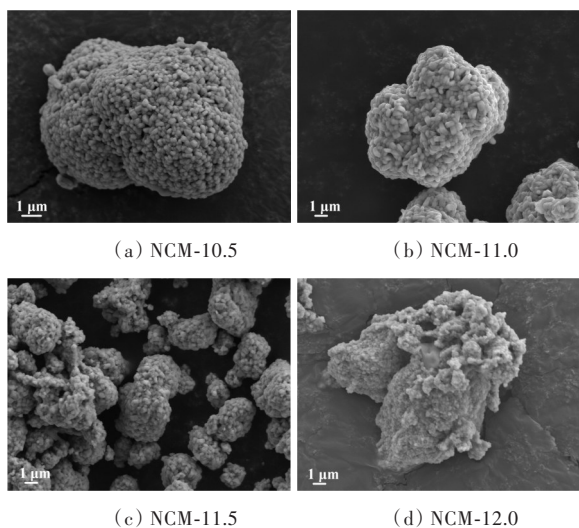
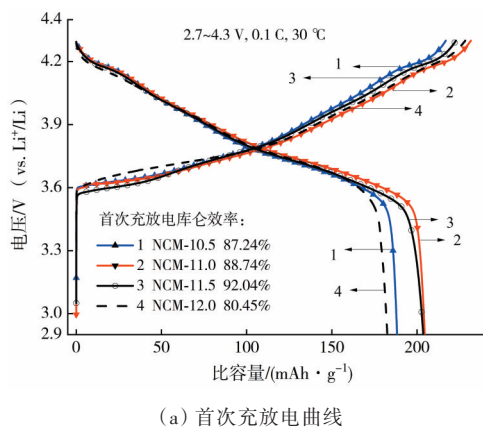


图9 不同pH时制备的 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的SEM图

Fig. 9 SEM images of $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode materials prepared at different pH values

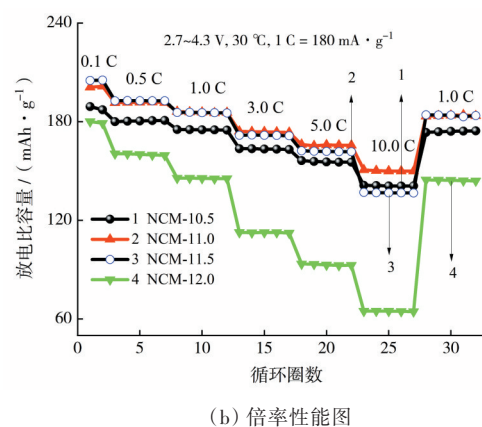


(a) 首次充放电曲线

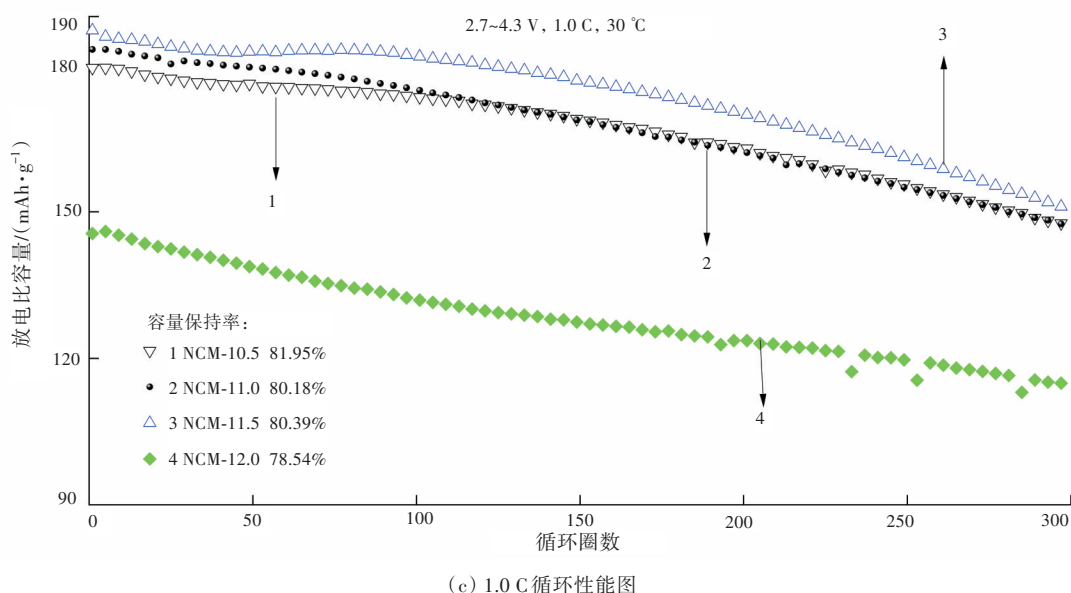
是碎散一次颗粒的聚合物,团聚严重,且形状十分不规则、一致性差,这必然影响材料的结构稳定性,也不利于材料的电化学性能。

图10为NCM-10.5、NCM-11.0、NCM-11.5和NCM-12.0样品的电化学测试图形。

图10(a)为NCM-10.5、NCM-11.0、NCM-11.5和NCM-12.0样品在0.1 C下的首次充放电曲线,NCM-10.5、NCM-11.0、NCM-11.5和NCM-12.0的首次放电比容量分别为189.2、205.6、205.1、183.7 mAh/g,对应的首次库仑效率分别为87.24%、88.74%、92.04%、80.45%。随着pH增加,首次放电比容量先上升后下降。这是由于pH较低时,体系中会有部分 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 未反应完全,造成产物与设计比例有偏差,导致比容量下降。而NCM-12.0展现出较低的放电比容量,这与其晶体中的锂镍混排和不规则的形貌有关。



(b) 倍率性能图



(c) 1.0 C 循环性能图

图10 不同pH时制备的 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能

Fig. 10 Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode materials prepared at different pH values

图10(b)为0.1~10.0 C时的倍率性能图。由图10(b)可知,随着pH增加,4种样品的倍率性能都呈现先上升后下降的趋势,其中NCM-10.5、NCM-11.0、NCM-11.5和NCM-12.0在10.0 C大电流密度下的放电比容量分别为141.3、150.7、137.0、64.8 mAh/g。NCM-11.0样品因高球形度的二次颗粒形貌及适中的粒径,在大倍率下展现出最高的放电比容量,而NCM-12.0形貌不规则且团聚严重,同时其颗粒粒径较大不利于 Li^+ 在正极材料中快速脱出与嵌入,从而导致该样品在大倍率下的放电比容量较低。

在图10(c)的1.0 C循环曲线中,NCM-10.5展现了最高的容量保持率,即81.95%,而另外的NCM-11.0、NCM-11.5和NCM-12.0的容量保持率分别为80.18%、80.39%、78.54%。可见,随着pH增加,容量保持率略有下降。同时,本课题组通过对比材料的SEM图发现,当 $\text{pH} \geq 11.5$ 时,材料的二次颗粒球形度下降,形貌变得疏松且不规则,这导致正极材料的结构稳定性下降,正极材料的循环性能也下降。NCM-11.0虽然没有最佳的循环稳定性,但其容量保持率与NCM-10.5的仅相差1.77%,同时其首次放电比容量和倍率性能明显优于NCM-10.5的。NCM-11.5与NCM-11.0的首次放电容量和容量保持率均接近,但在大倍率下(10.0 C),NCM-11.0的容量显然高于NCM-11.5的。由于NCM-11.0的放电比容量高、循环和倍率性能优异,且其二次颗粒形貌球形度高、分散性好、粒径适中,因此最佳的反应pH被确定为11.0。

本课题组通过ICP验证了NCM-11.0的组成成分(表6),从而确定 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料被成功合成。

表6 pH=11.0时 $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的ICP数据

Table 6 ICP result of $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ cathode material at pH=11.0 %			
测试项目	Ni	Co	Mn
原子相对分数	83.41	11.02	5.58

3 结论

本课题组合成了 $\text{Ni}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}(\text{OH})_2$ 前驱体(共沉淀法),再经高温固相法合成了对应的

$\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料,同时探索了氨水浓度和反应pH等工艺参数对前驱体结构、形貌和粒径的影响,并结合电化学性能进行分析比较,得到以下结论:

1) 氨水浓度和pH分别影响 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 这三种离子的配合程度与制备过程中的体系过饱和度,进而影响前驱体的元素分布均匀程度、形貌和粒径。氨水的配合作用的强弱决定了三种离子能否按比例均匀沉淀,同时过饱和度能够调节晶体的成核和生长速率,故两者的协同作用决定了前驱体的形貌和粒径分布。

2) 正极材料基本继承前驱体的形貌和粒径分布等特点,其电化学性能主要受到元素比例、层状结构、形貌和粒径的影响。最终试验表明,在氨水质量浓度为11 g/L、pH为11.0时, $\text{LiNi}_{0.834}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.056}\text{O}_2$ 正极材料的形貌特征和电化学性能均为最佳;该正极材料在10.0 C大电流密度时的放电比容量为150.7 mAh/g,在1.0 C倍率下循环300圈后,其容量保持率高达80.18%。

[参考文献]

- [1] CHOI J U, VORONINA N, SUN Y K, et al. Recent progress and perspective of advanced high-energy coless Ni-rich cathodes for Li-ion batteries: yesterday, today, and tomorrow [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10 (42): 2002027. DOI: 10.1002/aenm.202002027.
- [2] 李瑞,何祥飞,郭美卿,等. 钠离子电池磷基聚阴离子型正极材料研究进展[J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 20(3): 14-31. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220913001.
LI Rui, HE Xiangfei, GUO Meiqing, et al. Research progress of phosphorus-based polyanionic cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2023, 20(3): 14-31. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220913001.
- [3] 钟芳芳,颜云皓,龚晶,等. 水系有机液流电池中分子体系研究进展[J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 20(3): 52-68. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20221207001.
ZHONG Fangfang, YAN Yunhao, GONG Jing, et al. Advances of redox-active molecules in aqueous organic redox flow batteries [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2023, 20(3): 52-68. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20221207001.

- [4] KIM J M, ZHANG X H, ZHANG J G, et al. A review on the stability and surface modification of layered transition-metal oxide cathodes [J]. *Materials Today*, 2021, 46: 155-182. DOI: 10.1016/j.mattod.2020.12.017.
- [5] 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 [J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 600-605. DOI: 10.1038/s41560-018-0191-3.
- [6] LEE S, MANTHIRAM A. Can cobalt be eliminated from lithium-ion batteries? [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(9): 3058-3063. DOI: 10.1021/acseenergylett.2c01553.
- [7] JIANG M, DANILOV D L, EICHEL R A, et al. A review of degradation mechanisms and recent achievements for Ni-rich cathode-based Li-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11 (48): 2103005. DOI: 10.1002/aenm.202103005.
- [8] 刘文超, 高峰, 曲江英, 等. 高镍三元正极材料失效机制与改性 [J]. *材料导报*, 2022, 36(21): 22-30. DOI: 10.11896/cldb.20100053.
- LIU Wenchao, GAO Feng, QU Jiangying, et al. Failure mechanism and modification of high nickel ternary cathode materials [J]. *Materials Reports*, 2022, 36(21): 22-30. DOI: 10.11896/cldb.20100053.
- [9] LI W D, ERICKSON E M, MANTHIRAM A. High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries [J]. *Nature Energy*, 2020, 5: 26-34. DOI: 10.1038/s41560-019-0513-0.
- [10] KIM U H, PARK G T, SON B K, et al. Heuristic solution for achieving long-term cycle stability for Ni-rich layered cathodes at full depth of discharge [J]. *Nature Energy*, 2020, 5: 860-869. DOI: 10.1038/s41560-020-00693-6.
- [11] YANG H P, WU H H, GE M Y, et al. Simultaneously dual modification of Ni-rich layered oxide cathode for high-energy lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(13): 1808825. DOI: 10.1002/adfm.201808825.
- [12] 张昊霖, 陶志军, 孟凡博, 等. 原位掺杂的高镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.039}\text{Mn}_{0.038}\text{Zr}_{0.003}\text{O}_2$ 的烧结工艺与性能 [J]. *材料热处理学报*, 2023, 44(4): 47-58. DOI: 10.13289/j.issn.1009-6264.2022-0511.
- ZHANG Haolin, TAO Zhijun, MENG Fanbo, et al. Sintering process and performance of in-situ doped Ni-rich cathode material $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.039}\text{Mn}_{0.038}\text{Zr}_{0.003}\text{O}_2$ [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2023, 44(4): 47-58. DOI: 10.13289/j.issn.1009-6264.2022-0511.
- [13] 杨洋, 张素良, 高策. 中高镍三元前驱体制备影响因素研究 [J]. *绿色矿冶*, 2023, 39(2): 49-54. DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.02.011.
- YANG Yang, ZHANG Suliang, GAO Ce. Study on the influence factor of medium and high nickel ternary precursor preparation [J]. *Sustainable Mining and Metallurgy*, 2023, 39(2): 49-54. DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.02.011.
- [14] 王鑫, 任莉, 王硕, 等. 锂离子电池富镍正极基础科学问题: 氢氧化物前驱体结晶调控及机制 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(5): 1995-2013. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210922.001.
- WANG Xin, REN Li, WANG Shuo, et al. Basic scientific problems of nickel rich cathode materials for Li-ion battery: regulation and mechanism for crystallization of hydroxide precursor [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(5): 1995-2013. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210922.001.
- [15] 谢焕玲, 赵秋月, 张延安, 等. 三元镍钴锰前驱体制备方法的研究现状 [J]. *材料导报*, 2022, 36(增刊1): 324-332.
- XIE Huanling, ZHAO Qiuyue, ZHANG Tingan, et al. Research status of preparation methods of ternary Ni-Co-Mn precursors [J]. *Materials Reports*, 2022, 36(sup 1): 324-332.
- [16] MUGUMYA J H, RASCHE M L, RAFFERTY R F, et al. Synthesis and theoretical modeling of suitable co-precipitation conditions for producing NMC111 cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(19): 12261-12270. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c01805.
- [17] JEON H J, MONIM S A, KANG C S, et al. Synthesis of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.225}\text{Co}_{0.125}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ as a positive electrode for lithium-ion batteries by optimizing its synthesis conditions via a hydroxide co-precipitation method [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74(9): 1185-1195. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.02.006.
- [18] 张中彩, 王鑫, 吕玉辰, 等. 不同前驱体制备工艺对高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的影响研究 [J]. *稀有金属*, 2021, 45(4): 410-419. DOI: 10.13373/j.cnki.cjrm.XY20110003.
- ZHANG Zhongcai, WANG Xin, LYU Yuchen, et al. $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ of high nickel ternary cathode material with different precursor preparation processes [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2021, 45(4): 410-419. DOI: 10.13373/j.cnki.cjrm.XY20110003.
- [19] 牛瑶, 寇亮, 张诚, 等. 超高镍NCA三元前驱体的制备及对应正极材料的研究 [J]. *化工新型材料*, 2021, 49(6): 197-200. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2021.06.043.
- NIU Yao, KOU Liang, ZHANG Cheng, et al. Study on preparation of ultrahigh-nickel NCA ternary precursor

(下转第114页)

- [J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(10): 3152-3160. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2020.10.012.
- SHEN Caihua, QIAN Jin, CHEN Xiaofeng, et al. Influence of fiber content on mechanical parameters of PVA fiber concrete and method for calculating compression toughness index [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(10): 3152-3160. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2020.10.012.
- [19] NOUSHINI A, SAMALI B, VESSALAS K. Effect of polyvinyl alcohol (PVA) fiber on dynamic and material properties of fiber reinforced concrete [J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 374-383. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.035.
- [20] NOUSHINI A, VESSALAS K, SAMALI B. Static mechanical properties of polyvinyl alcohol fiber reinforced concrete (PVA-FRC) [J]. Magazine of Concrete Research, 2014, 66(9): 465-483. DOI: 10.1680/mac.13.00320.
- [21] 闫长旺, 曹云飞, 刘曙光, 等. PVA纤维混凝土抗盐侵蚀性能的试验研究[J]. 混凝土, 2020(12): 56-60. DOI: 10.3969/j.issn.1002-3550.2020.12.012.
- YAN Changwang, CAO Yunfei, LIU Shuguang, et al. Experimental study on salt erosion resistance of PVA fiber concrete [J]. Concrete, 2020(12): 56-60. DOI: 10.3969/j.issn.1002-3550.2020.12.012.
- [22] YEW M K, BIN MAHMUD H, ANG B C, et al. Effects of low volume fraction of polyvinyl alcohol fibers on the mechanical properties of oil palm shell lightweight concrete [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2015, 2015: 425236. DOI: 10.1155/2015/425236.
- [23] 潘艺倩, 梁超锋, 何智海, 等. 再生骨料混凝土抗氯离子渗透性能研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(2): 501-507. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2018.02.020.
- PAN Yiqian, LIANG Chaofeng, HE Zhihai, et al. Research progress on the chloride permeability of recycled aggregate concrete [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(2): 501-507. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2018.02.020.

(责任编辑:刘平;校对:毛娜)

(上接第90页)

- and corresponding cathode material [J]. New Chemical Materials, 2021, 49(6): 197-200. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2021.06.043.
- [20] VAN BOMMEL A, DAHN J R. Analysis of the growth mechanism of coprecipitated spherical and dense nickel, manganese, and cobalt-containing hydroxides in the presence of aqueous ammonia [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(8): 1500-1503. DOI: 10.1021/cm803144d.
- [21] 夏凌峰, 李灵均, 杨慧平, 等. 共沉淀反应时间对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料形貌和电化学性能的影响 [J]. 矿冶工程, 2020, 40(2): 123-126. DOI: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.02.030.
- XIA Lingfeng, LI Lingjun, YANG Huiping, et al. Effect of reaction time of coprecipitation on morphology and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(2): 123-126. DOI: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.02.030.
- [22] HU C Y, GUO J, DU Y, et al. Effects of synthesis conditions on layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ positive-electrode via hydroxide co-precipitation method for lithium-ion batteries [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(1): 114-120. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60686-9.
- [23] SUN Y J, WANG C H, HUANG W J, et al. One-step calcination synthesis of bulk-doped surface-modified Ni-rich cathodes with superlattice for long-cycling Li-ion batteries [J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2023, 62(20): e202300962. DOI: 10.1002/anie.202300962.
- [24] 张永杰, 唐银港, 欧阳健, 等. 微生物诱导碳酸钙沉淀技术对花岗岩残积土渗透性的影响规律研究 [J]. 交通科学与工程, 2024, 40(3): 1-8, 107. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.202303142024061981.
- ZHANG Yongjie, TANG Yingang, OUYANG Jian, et al. Study on the effect law of microbial induced calcite precipitation technique on the permeability of granite residual soil [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2024, 40(3): 1-8, 107. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.202303142024061981.

(责任编辑:彭三军;校对:刘平)