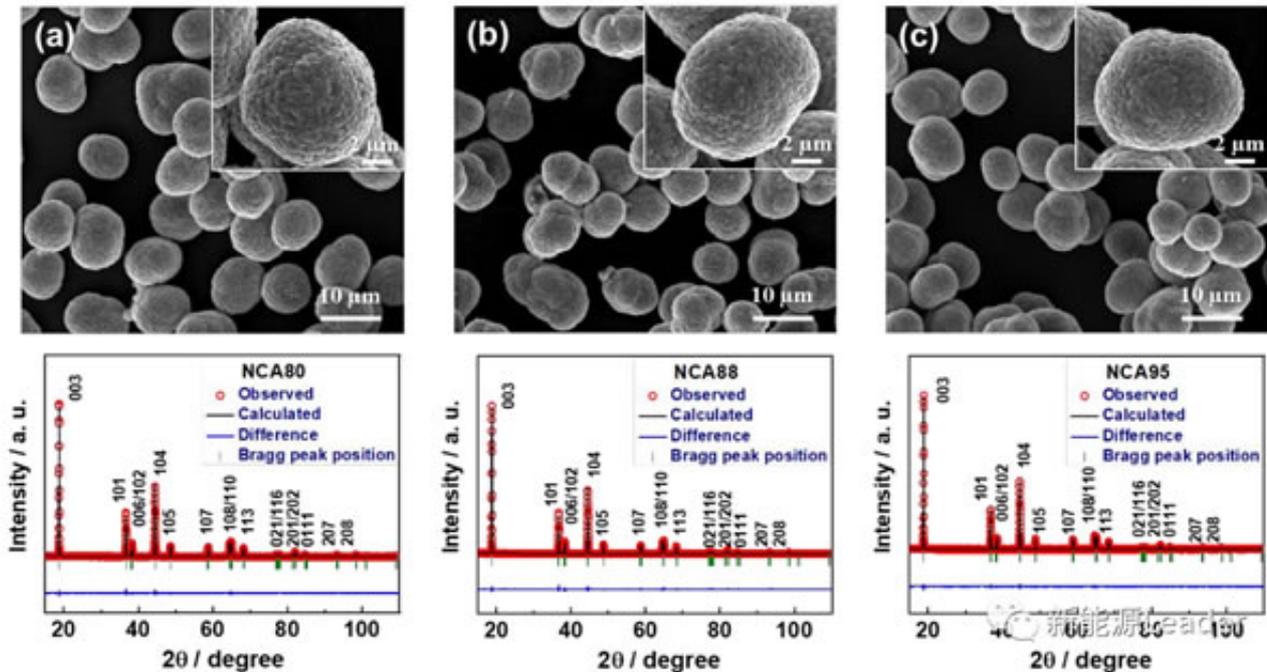


## 微裂纹对高镍NCA容量衰减的影响

高镍材料在充电到3.9V以上时由于存在H2-H3相转变，从而导致材料内部不均匀的体积变化，进而引起材料内部产生裂纹，而微裂纹会导致电解液渗入到材料的内部，从而对材料造成侵蚀，导致过渡金属元素的溶解和颗粒裂纹的发展，进而影响导致材料的容量的不可逆损失。

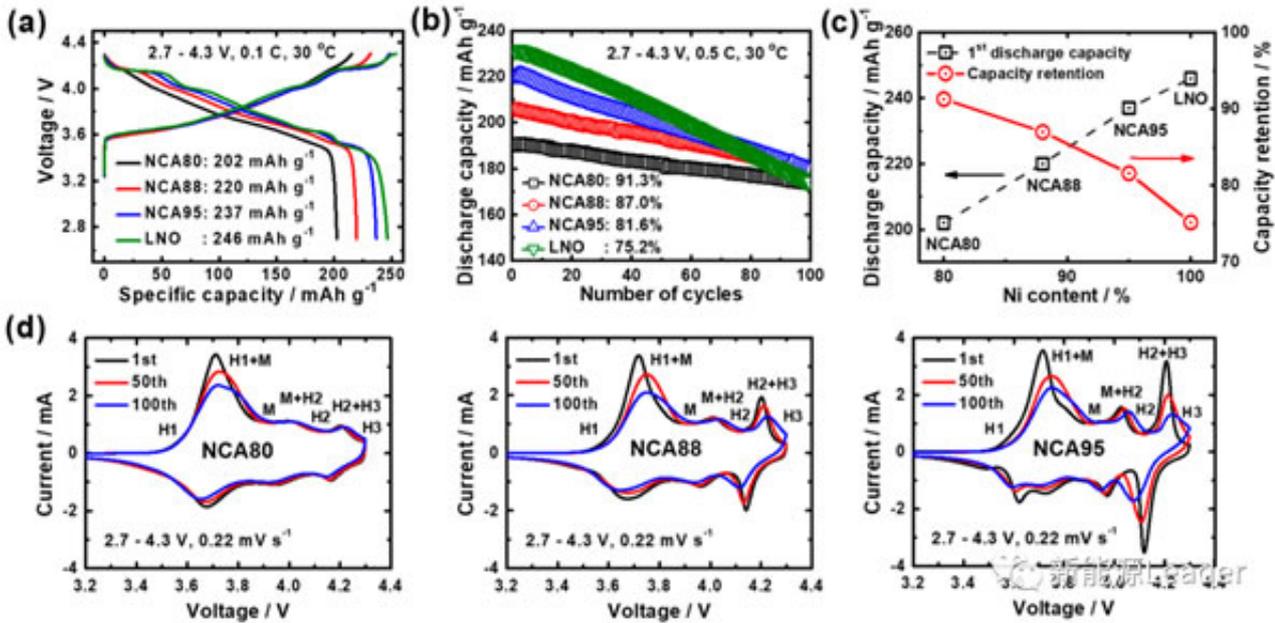
近日，韩国汉阳大学的Gyeong Won Nam（第一作者）和Chong S. Yoon（通讯作者）等人对高镍NCA材料在循环过程中颗粒内部微观裂纹的产生和发展对于材料容量衰减的影响进行了详细的研究。

为了研究提高Ni含量对于NCA材料性能的影响，作者分别制备了Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.16</sub>Al<sub>0.04</sub>]O<sub>2</sub>(NCA80)，Li[Ni<sub>0.88</sub>Co<sub>0.10</sub>Al<sub>0.02</sub>]O<sub>2</sub>(NCA88)，Li[Ni<sub>0.95</sub>Co<sub>0.04</sub>Al<sub>0.01</sub>]O<sub>2</sub>(NCA95)三种不同Ni含量的NCA材料，尝试在不显著降低材料循环性能的同时得到最高的比容量特性，并对循环过程中材料颗粒内部裂纹的发展进行了研究，以确定高镍NCA材料不可逆容量损失的机理。



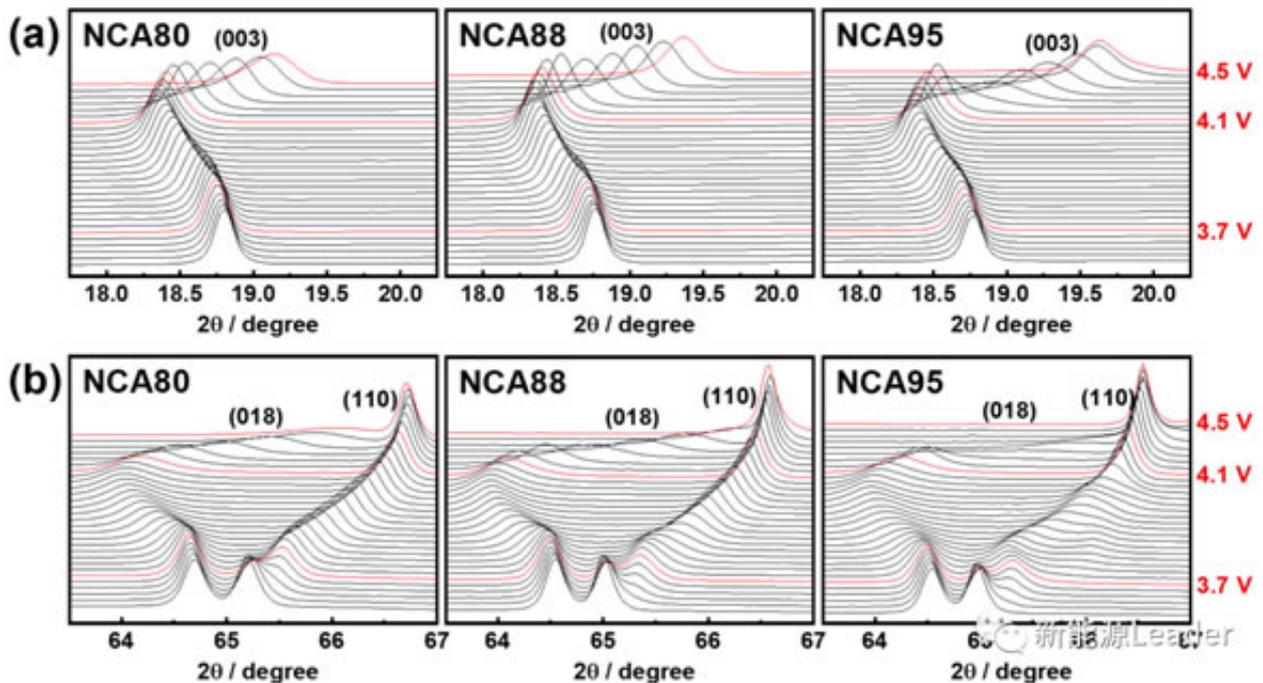
作者采用2032扣式电池对NCA80、NCA88和NCA95的电化学性能进行了测试，从下图a可以看到三种材料的首次放电容量随着Ni含量的增加而提升：202.5mAh/g (NCA80)、220mAh/g (NCA88)、236.8mAh/g (NCA95)，而LiNiO<sub>2</sub>材料可以获得246mAh/g的容量发挥。而循环性能上则恰好相反，随着Ni含量的提升材料的循环性能出现了明显的下降（如下图b所示），其中NCA80循环性能最好，100次循环后剩余容量为173mAh/g，容量保持率为91.3%，而NCA88和NCA95材料在循环100次后容量保持率仅为87%和81.6%，LiNiO<sub>2</sub>的循环性能最差，容量保持率仅为75.2%。最近有研究表明高镍三元材料循环过程中的容量衰减主要来自充放电过程中的H2-H3相转变。

下图d为三种材料的循环伏安图，从图中能够看到所有的三种材料在充放电的过程中都经历了一系列的相变，首先从H1相逐渐转变为单斜晶系的M相，然后继续向H2和H3相进行转变，从下图d可以看到随着Ni含量的升高，表征H2-H3相变的特征峰的强度明显增加，并且随着循环次数的增加，NCA88和NCA95材料的该特征峰的强度还会不断降低，表明材料在循环过程中发生了晶体结构的衰变。而NCA80材料的这一特征峰在整个循环过程中的强度则几乎保持不变，这与NCA80优异的循环性能对应。



为了能够定量的分析H2-H3相变过程，作者采用原位XRD的方法对材料在充电到4.5V过程中材料的相变进行了分析（结果如下图所示），从下图可以看到当材料充电到4.1V的过程中（003）衍射峰向小角度偏移，继续升高电压则会往高角度偏移，并且随着Ni含量的增加，（003）衍射峰向高角度偏移量也在增加。

而（110）衍射峰则在整个充电过程中持续向高角度进行偏移，这主要是由于Ni<sup>3+</sup>被氧化成为直径更小的Ni<sup>4+</sup>导致的。



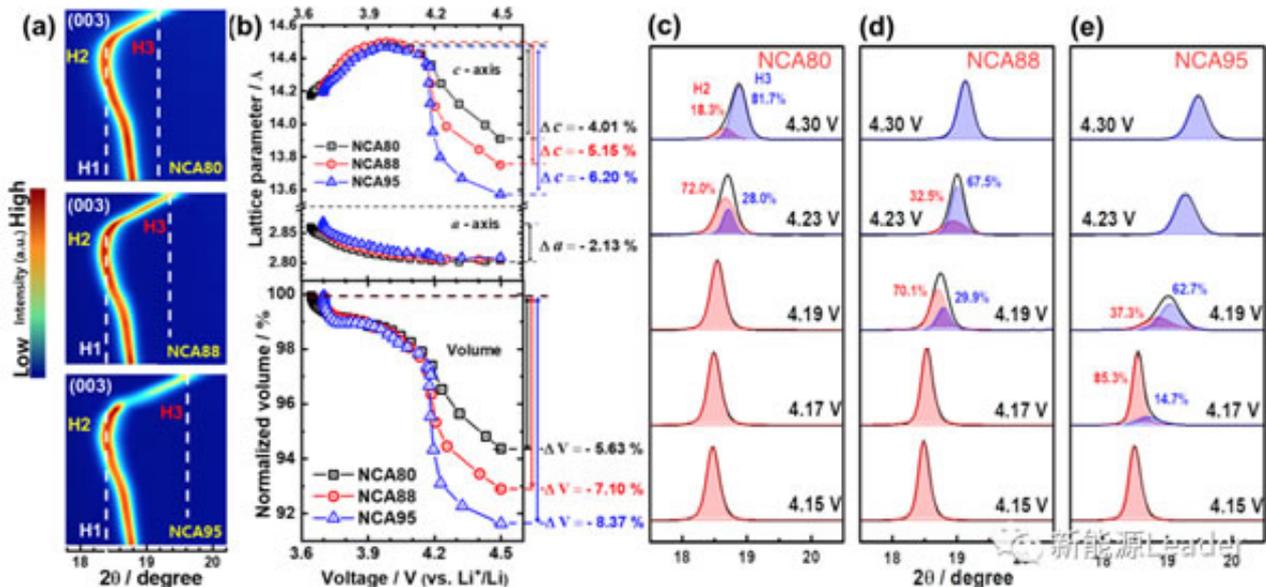
根据晶胞参数计算结果，三种材料沿着a方向上的晶胞收缩基本是相同，均为2.13%左右，三种材料的晶胞在c方向上首先是发生膨胀，然后在4.1V以上突然转变为收缩（如下图b所示），计算表明在4.1V左右时三种材料在c方向上基本都膨胀了2.2%，但是在随后的收缩过程三种材料却存在明显的差距，NCA80材料收缩4.01%，NCA88材料收缩5.15%，NCA95材料则收缩6.20%，因此三种材料的晶胞体积变化也出现了明显的差距，NCA80材料晶胞体积收缩5.63%，NCA88材料体积收缩7.1%，NCA95材料则达到了8.37%。

由于三种材料在相变过程中产生的晶胞体积变化存在着明显的差距，因此充电过程中在二次颗粒内部产生的应力和

应变也会存在明显的区别，随着Ni含量的升高，材料内部的应变会显著增加，在电压达到4.2V时这一体积变化会更加明显，特别是NCA95材料在4.2V附近几乎是突变，而NCA80材料的变化则相对比较平稳。

从下图c-e三种材料在充电到4.3V过程中H2和H3相的占比情况，可以看到对于NCA80材料即便是充电到4.3V，材料中仍然有相当比例的H2相，而对于NCA88N和CA95材料在较低的电压下就开始出现H2-H3相的转变，当电压升高到4.3V，两种高镍材料已经完全转变为H3相。

原位XRD的研究表明随着Ni含量的升高，高镍NCA材料在充电的过程中的体积变化会更加显著，特别是4.2V左右的体积变化会更加突然，这会在材料的二次颗粒内部产生显著的机械应变，这会导致二次颗粒的内部产生裂纹。

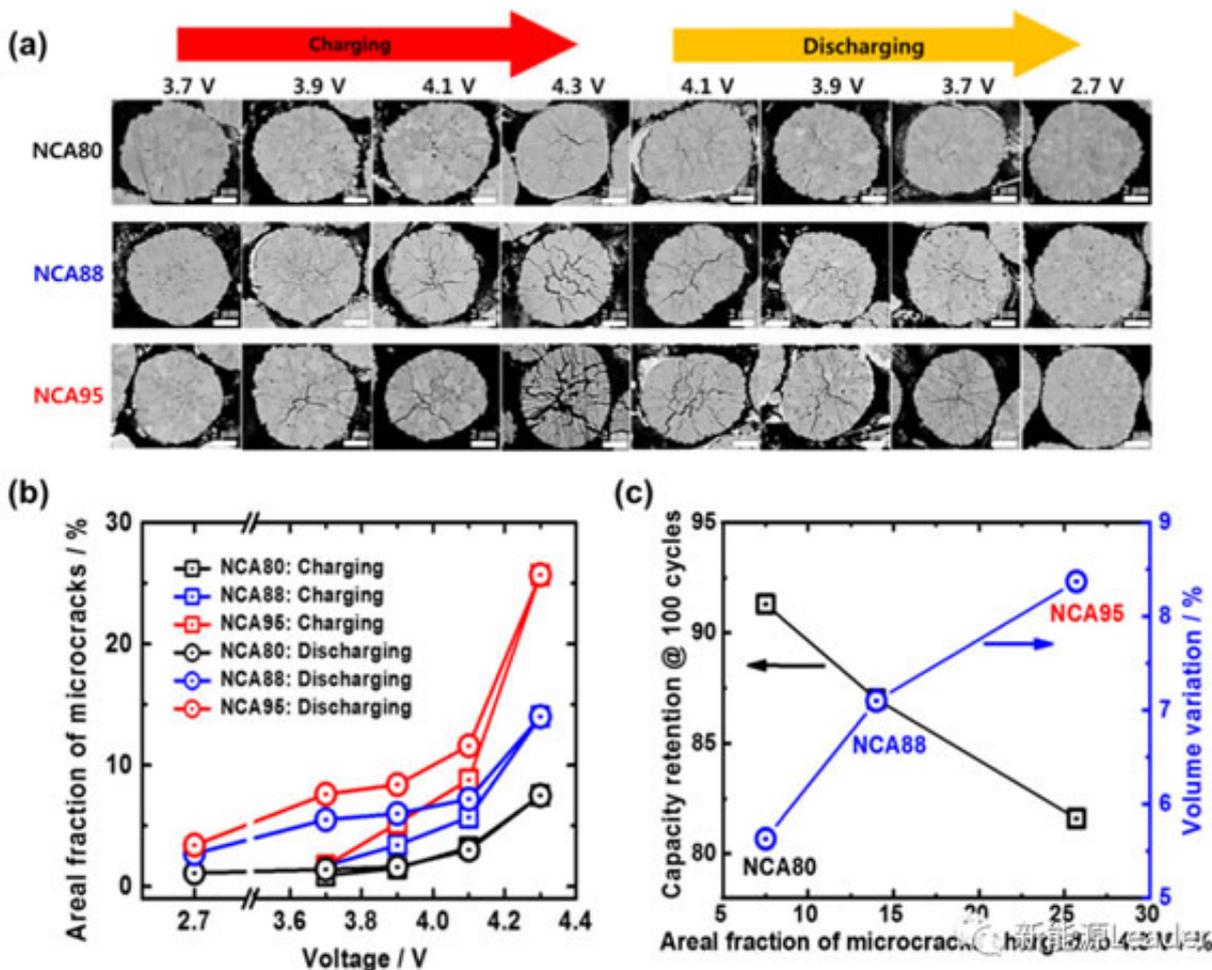


为了分析三种材料在充电过程中H2-H3相转变导致的应力积累对材料微观结构的影响，作者分别将三种材料充电至不同的电压，以及充满电后放电至不同的电压，然后对材料颗粒的剖面进行了观察（如下图所示）。从下图b裂纹区域的面积所占的比例可以看到，随着充电电压的升高，材料内部的裂纹发展更为显著，在充电至4.3V时，NCA80材料的裂纹面积达到了7.5%，NCA88则达到了14%，NCA95则达到了25.7%。

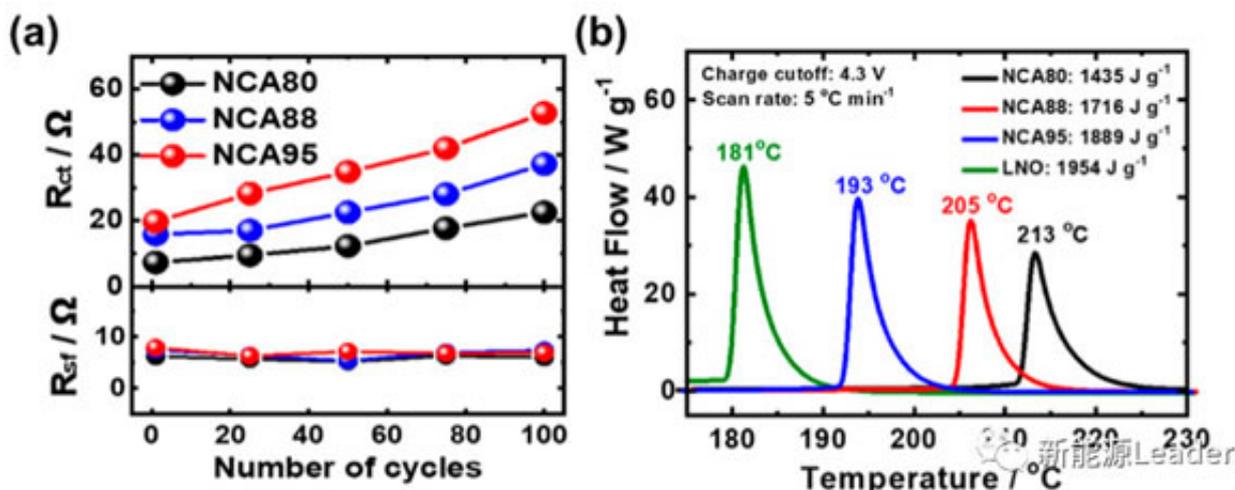
从下图a可以看到所有的材料在充电到3.9V以上时，裂纹开始从颗粒的中心位置发展，NCA80材料的裂纹相对较窄，并且在发展到颗粒表面之前就已经停止了，而NCA88材料无论是裂纹的密度，还是长度都出现了显著的提升，更为重要的是这些裂纹最终延伸到了颗粒的表面。NCA95材料在充电到4.1V后也出现了大量的裂纹，并且延伸到了颗粒的表面，进一步充电到4.3V则会导致整个颗粒几乎发生完全的破碎。

同时我们还能够注意到，在充电过程中形成的裂纹，放电的过程还会逐渐闭合，但是在相同电压下，放电过程的颗粒中裂纹的面积要更大一些，这表明放电过程中材料内部的裂纹并非完全闭合。

高镍材料在充电过程中由于体积变化形成的裂纹延伸至颗粒的表面后会导致电解液的侵入，与Ni<sup>4+</sup>发生反应生成类NiO相的岩盐结构杂相，这一方面会导致材料的阻抗增加，同时也会破坏材料的结构稳定性，从而导致材料的容量的快速衰减。

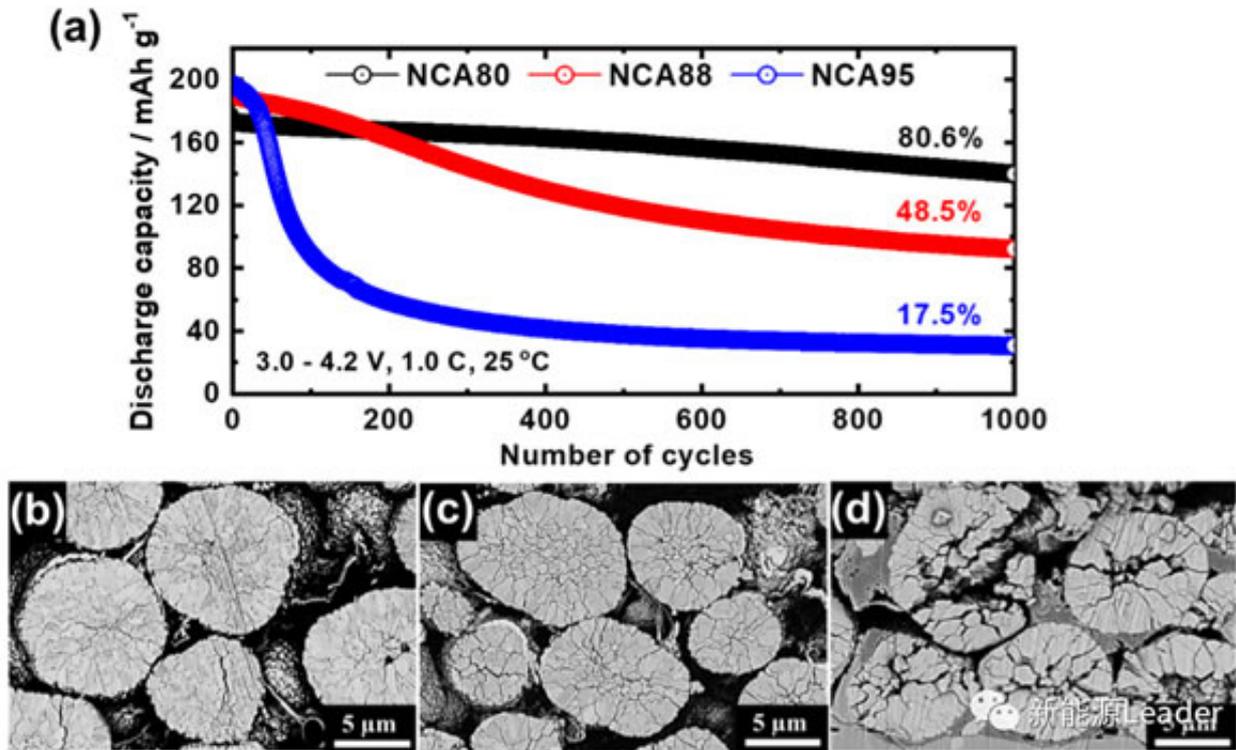


下图a为三种材料的界面膜阻抗和电荷交换阻抗，从图中能够看到三种材料的界面阻抗基本相同，但是电荷交换阻抗存在明显的差距，Ni含量更高的NCA88和NCA95材料在循环过程中电荷交换阻抗增加更快，且阻抗值也更高，这主要是由于高镍材料在颗粒的表面和内部裂纹的表面积累了更多数量的类NiO相杂质造成的。下图b为三种材料脱锂后的热重曲线，从图中能够明显的看到随着Ni含量的增加，材料的热稳定性出现了明显的降低。

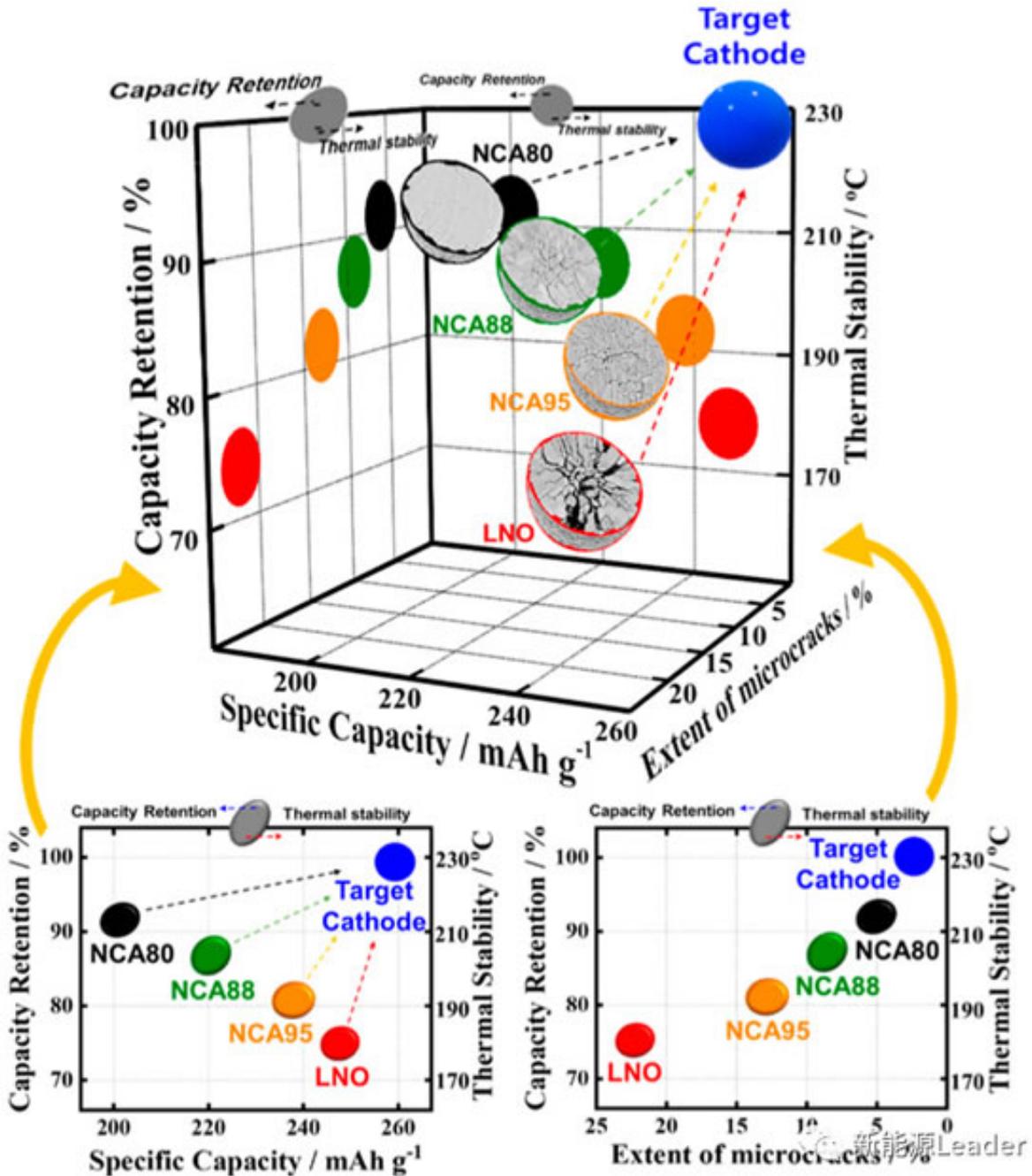


为了验证不同Ni含量的三种材料的长期循环稳定性，作者制备了NCA/石墨软包电池，然后在3.0-4.2V的范围内，以1C倍率进行循环测试。从下图a可以看到随着Ni含量的提升，材料的循环稳定性出现了明显的降低，在经过1000次循环后，NCA80材料容量保持率为80.6%，NCA88材料为48.5%，NCA95为17.5%，特别是NCA95材料在经过40次循环后就开始出现了容量跳水的现象，这可能是由于NCA95材料严重的粉化导致的。从循环后的材料颗粒剖面图可以看到N

CA80材料的颗粒结构保持比较好，但是仍然有少量的裂纹发展到颗粒的表面，而NCA88颗粒的内部则形成了大量的裂纹，几乎每一个一次颗粒都与其他颗粒发生了分离。而NCA95材料的裂纹发展最为严重，产生了大量的巨大的裂缝，导致了二次颗粒的粉化。



下图总结了三种不同Ni含量材料的基本数据，包括了材料的比容量、热稳定性、裂纹产生和容量保持率等数据，从图中可以看到随着Ni含量的升高，材料的容量保持率和热稳定性都出现了显著的下降，同时材料内部的颗粒裂纹的产生也会变得更加严重。这表明高镍NCA材料在循环过程中不可逆容量损失与材料在充电过程中颗粒内部裂纹的产生之间具有密切的关系。



Gyeong Won Nam的研究表明要想获得性能良好的高容量NCA或NCM材料并不能通过简单的提高Ni含量来实现，更高的Ni含量会导致材料在充电过程中H2-H3相的转变更为严重，从而在材料的内部积累更多的应力，进而在材料内产生微裂纹，特别是对于Ni含量大于95%的材料，在4.2V左右的晶胞体积收缩是突变式的，因此更容易导致材料内部产生大量的裂纹，这些裂纹一旦发展到材料颗粒的表面，则会导致电解液渗入到材料的内部，进而引起材料表面产生类NiO相的岩盐结构杂质，从而引起阻抗的增加，裂纹进一步发展还会导致颗粒的粉化，引起活性物质的损失，从而加速材料循环过程中的不可逆容量损失。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/150213.html>