

锂离子电池富镍正极基础科学问题：前驱体高温锂化过程结构演变及调控

任莉¹, 王鑫¹, 王硕¹, 武文斌¹, 左美华², 邢王燕², 范未峰³,
张彬³, 张军⁴, 向伟¹

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

(2. 宜宾光原锂电材料有限公司, 四川 宜宾 644002)

(3. 宜宾锂宝新材料有限公司, 四川 宜宾 644000)

(4. 韶关东阳光科技研发有限公司, 广东 韶关 512000)

摘要: 为合成高性能富镍正极, 需采用较优的煅烧温度、煅烧时间、降温程序等锂化特定形态的氢氧化物前驱体, 以可控形成具有较优晶体结构及晶粒形态的正极材料。然而, 由于煅烧过程涉及参数多且变化范围大, 合理设计制备具有理想结构和形态的富镍正极所需煅烧工艺仍然具有挑战性。为此, 需深入理解前驱体和锂盐高温煅烧为正极过程的物相、结构、形貌等的演变方式及形成规律, 以为富镍正极煅烧工艺设计及材料定向调控提供参考。本文首先介绍了前驱体高温锂化过程物相、结构演变及反应机制, 包括从热力学相平衡角度简要分析的相组成变化、基于原位测试及理论计算分析的前驱体锂化过程反应机制及物相演变以及降温过程发生的显著影响富镍正极材料性能的表面重构现象。其次, 介绍了前驱体锂化过程的形貌影响因素及演变方式。最后, 对富镍正极煅烧过程面临的问题进行了探讨。本文系统总结了前驱体煅烧过程结构演变及调控规律, 以期对相关专业技术人员开发富镍正极提供参考。

关键词: 富镍正极材料; 高温煅烧; 表面重构; 阳离子混排; 物相转变

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)05-1493-10

富镍层状氧化物正极材料具有较高能量密度及安全性、低成本等优点而备受关注。然而, 随着镍含量增加, 晶胞中大量 Ni^{2+} 会迁移至锂层的八面体位, 使阳离子混排程度增加^[1-4]。此外, 充电至 4.2 V 以上高电压时, 富镍正极材料容易产生裂纹和气体, 影响材料的结构稳定性和安全性^[5-7]。虽然元素掺杂^[8-10]、表面包覆^[11-12]等一定程度改善了材料的电化学性能, 但上述改性策略对性能的提升需建立在具有较好本征电化学性能的原始材料基础上。

总体而言, 富镍正极的性能由物相及晶格结构、形貌(颗粒大小、形状、尺寸分布)和表面性质等决定^[13-15]。为了制备具有较优性能的富镍正极, 除了需合成具有较优晶粒组装方式及粒度分布的前驱体外, 需对前驱体和锂盐混合物的煅烧过程的升温程序、温度、时间、冷却程序及气氛等进行调控, 以获得理想的结构和形态^[16-19]。

然而, 由于煅烧涉及参数多且变化范围大, 合理设计制备具有理想结构和形态的富镍正极所需煅烧工艺仍然具有挑战性, 当前仍然依靠大量实验优化其煅烧工艺。为此, 需深入理解前驱体和锂盐高温煅烧过程的物相、结构、形貌等的演变方式及形成规律, 以为富镍正极煅烧工艺设计及晶体结构调控提供参考。然而, 关于富镍正极前驱体高温锂化过程所涉反应机制、物相演变、显著影响性能的主体阳离子有序、表面重构、形貌变化等尚无文献进行系统的介绍。

本文首先从热力学相平衡角度简要介绍了富镍正极前驱体锂化过程的相组成变化; 其次, 介绍了基于原位测试及理论计算分析的前驱体锂化过程的反应机制、物相演变等; 然后, 介绍了显著影响富镍正极材料性能的表面重构现象, 并阐述了导致表面重构现象的原因; 随后, 介绍了前驱体锂化过程的形貌影响因素及演变方式;

收稿日期: 2023-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(21805018); 四川省科技计划(2023NSFSC0117, 2023ZHC0060, 2022ZHC0018); 中国博士后科学基金(2022M722704); 宜宾市动力电池“揭榜挂帅”项目(2022JB005)

作者简介: 任莉, 女, 1996年生, 硕士生, 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059, 电话: 028-84078940, E-mail: 1413558497@qq.com

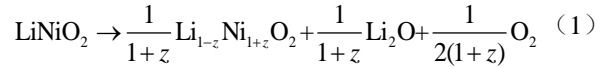
最后，对富镍正极煅烧过程面临的问题进行了探讨。

1 前驱体锂化过程物相、结构演变及反应机制

1.1 热力学相平衡简析

合成具有较好电化学性能的富镍正极材料，需对煅烧过程进行精确控制，其主要原因之一是较高镍含量的富镍正极材料存在不同嵌锂量的中间相，中间相存在使锂化产物变得复杂^[20]。以 LiNiO_2 为例，中间相的形成可用 $\text{Li}_2\text{O-TMO-O}_2$ 相图予以说明。图 1 为 Das 等人^[21]通过第一性原理计算的 $\text{Li}_2\text{O-NiO-O}_2$ 热力学相平衡组成图。由于 LiNiO_2 通常通过将 NiO 同时锂化和氧化得到，合成过程沿着相图的合成线移动。在较低 Li 含量时 ($\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 的化学计量比满足 $z > 0.38$ (或以表示的组成的化学计量比满足 $n < 0.31$))，形成的固溶体为典型的 NiO 岩盐结构，Li 和 Ni 占据 4a 位点 (图 1)。当达到较高的 Li/Ni 比 ($z \leq 0.38$ 或 $n \geq 0.31$) 和足够数量的 Ni^{2+} 氧化为 Ni^{3+} 时，材料结构由岩盐相变为层状相，Li

层与 Ni 层沿六方相的 [001] 晶带轴 (或立方相的 [111] 晶带轴) 交替排列。除了化学计量比的偏差，氧化学势的任何变化 (过高或过低的氧化环境) 亦可以使反应平衡向形成有缺陷的 LiNiO_2 的方向移动。再者， LiNiO_2 在其原始状态不稳定，在较高温度或较长时间煅烧下，材料不稳定性使其易按照下列反应式进行分解^[22]，导致晶格氧损失并形成岩盐相。因此，从目前文献报道来看，较难制备真正满足化学计量比的 LiNiO_2 或富镍正极材料 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $x > 0.9$)。



由于高温条件下富镍正极材料结构不稳定造成的无序岩盐相为非电化学活性相，其易阻塞 Li 离子扩散通道，抑制循环过程中锂离子的可逆脱嵌，导致材料表面极化增加，材料电化学性能降低^[13,23-24]。为此，Kim 等人^[25]通过干法包覆的方法在 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Mn}_{0.03}\text{Co}_{0.06}\text{O}_2$ 表面引入 Co^{3+} ，以抑制高温煅烧过程无序岩盐相的形成，并比较了其与未改性样品 (体相为非化学计量比的层状相，表面为无序岩盐相) 的电化学性能的差异。结果表明，在 30 °C、0.5 C 和 2.7~4.25 V 条件下 300 次循环后，引入 Co^{3+} 的材料具有更好的容量保持率 (85%)，高于原样的容量保持率 (56%)。

1.2 升温过程的物相演变

在煅烧氢氧化物前驱体和氢氧化锂混合物的过程中，混合物首先形成无序岩盐结构的立方相中间体，再随着 Li 及 O 的嵌入最终形成六方层状富镍正极材料^[22,26-30]。诸多相转变使过程所涉及物相演变相对复杂。根据过程呈现的物相差异，可将整个过程随着温度增加而分为 3 个不同的反应阶段^[27,29,31]。

在第 1 阶段 (一般认为此阶段温度低于 250 °C)，氢氧化物前驱体和锂盐的混合物的相未发生明显变化，且相应混合物 XRD 衍射峰无新相的衍射峰出现。但由于 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱水温度大约在 100 °C，在此阶段 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 会发生脱水反应^[30] (图 2a)，形成晶粒尺寸更加细小的无水 LiOH 。对氢氧化物前驱体而言，即使温度低于 250 °C， Co^{2+} 和 Mn^{2+} 已经可发生较大程度的氧化 (图 2b 和 2c)， $(\text{Co}^{2+})(\text{OH})_6$ 和 $(\text{Mn}^{2+})(\text{OH})_6$ 八面体转变为 $(\text{Co}^{3+})\text{O}_6$ 和 $(\text{Mn}^{4+})\text{O}_6$ 八面体。在此过程中，质子 (H^+) 在 O_2 存在下从晶格脱离，从而在相邻 TM 层之间产生空位 (V_o) (如图 3a 中的步骤 1 所示)。随着反应的进行，1 个 $(\text{Co}^{3+})\text{O}_6$ 八面体由于失去 2 个质子而携带 1 个负电荷，从而导致初始氢氧化物框架不稳定。因此， Li^+ 离子会填补 $(\text{Co}^{3+})\text{O}_6$ 八面体周围的空位来平衡电荷 (如图 3a 中的步骤 2 所示)，从而形成中间相 $(\text{Ni}^{2+})(\text{OH})_{2-a}(\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{4+})(\text{OLi})_a$ 。与 $(\text{Co}^{3+})\text{O}_6$ 八面体相反，

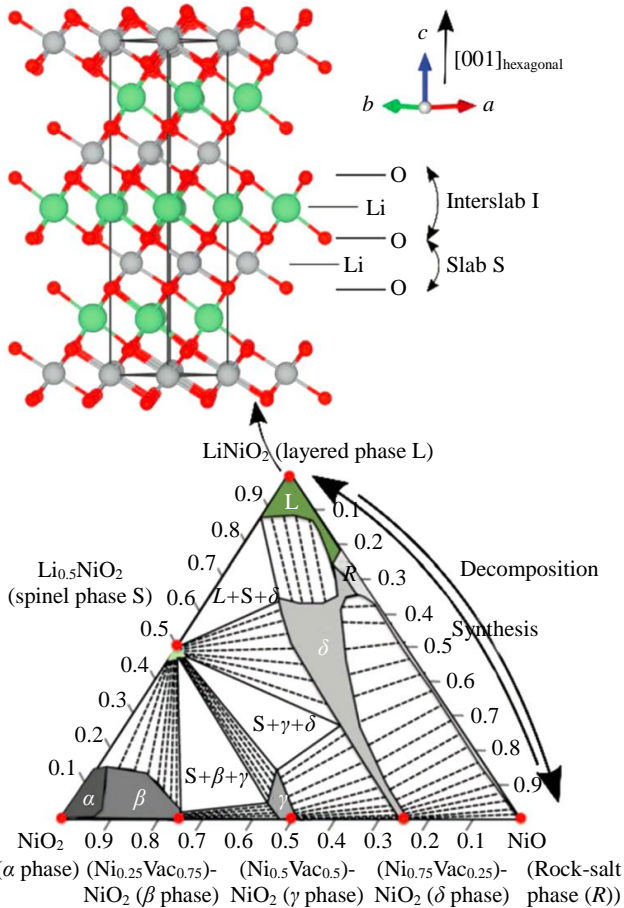


图 1 600 K 及 1 个标准大气压下 $\text{NiO-LiNiO}_2\text{-NiO}_2$ 相组成图，顶部为 LiNiO_2 的晶体结构示意图

Fig.1 $\text{NiO-LiNiO}_2\text{-NiO}_2$ phase diagram at 10^5 Pa and 600 K and the crystal structure of layered LiNiO_2 shown on top^[21-22]

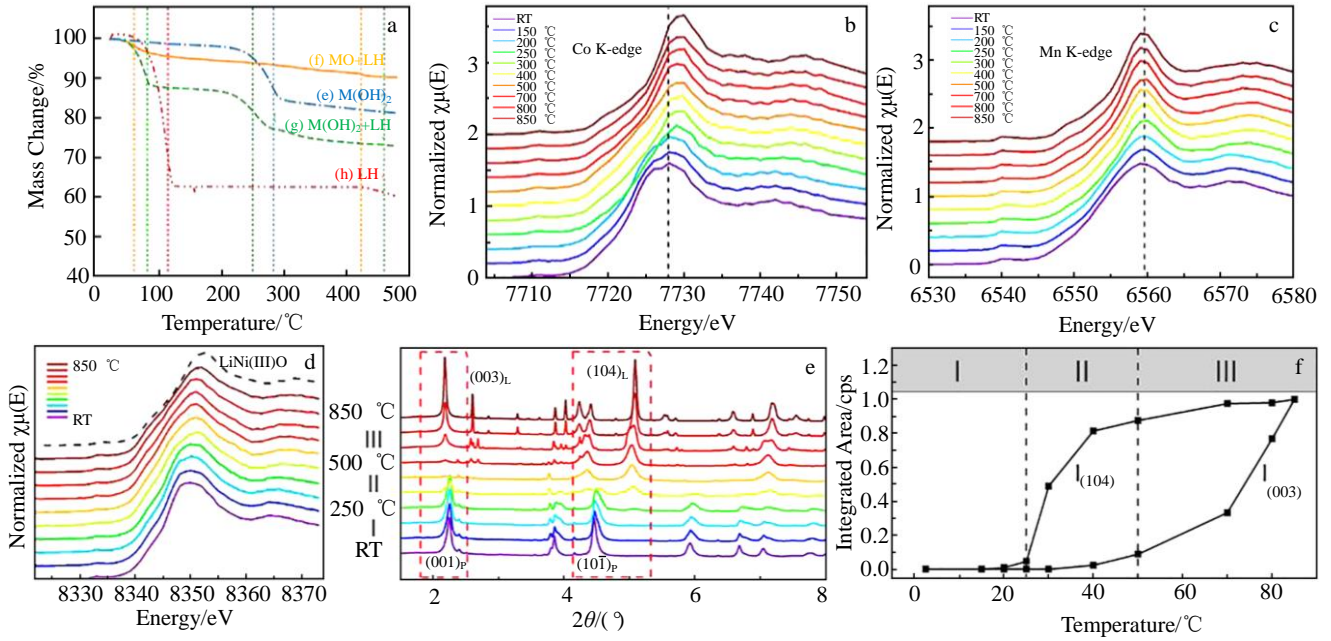


图 2 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 及其混合物的热重曲线; 氢氧化物和锂盐前驱体煅烧过程的 Co、Mn 及 Ni 的 K 边的 XANES 光谱; 氢氧化物和锂盐前驱体煅烧过程的高温原位 XRD 图谱; 升温过程(003)和(104)峰积分强度的变化过程

Fig.2 Thermogravimetry curves of $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and corresponding mixture (a)^[30]; XANES spectra of Co K-edge (b), Mn K-edge (c) and Ni K-edge (d) for the precursor during the in situ calcination^[26]; temperature-resolved in situ synchrotron XRD patterns (e) and evolution of integrated intensities of (003) and (104) peaks (f) during precursor calcination^[26,41]

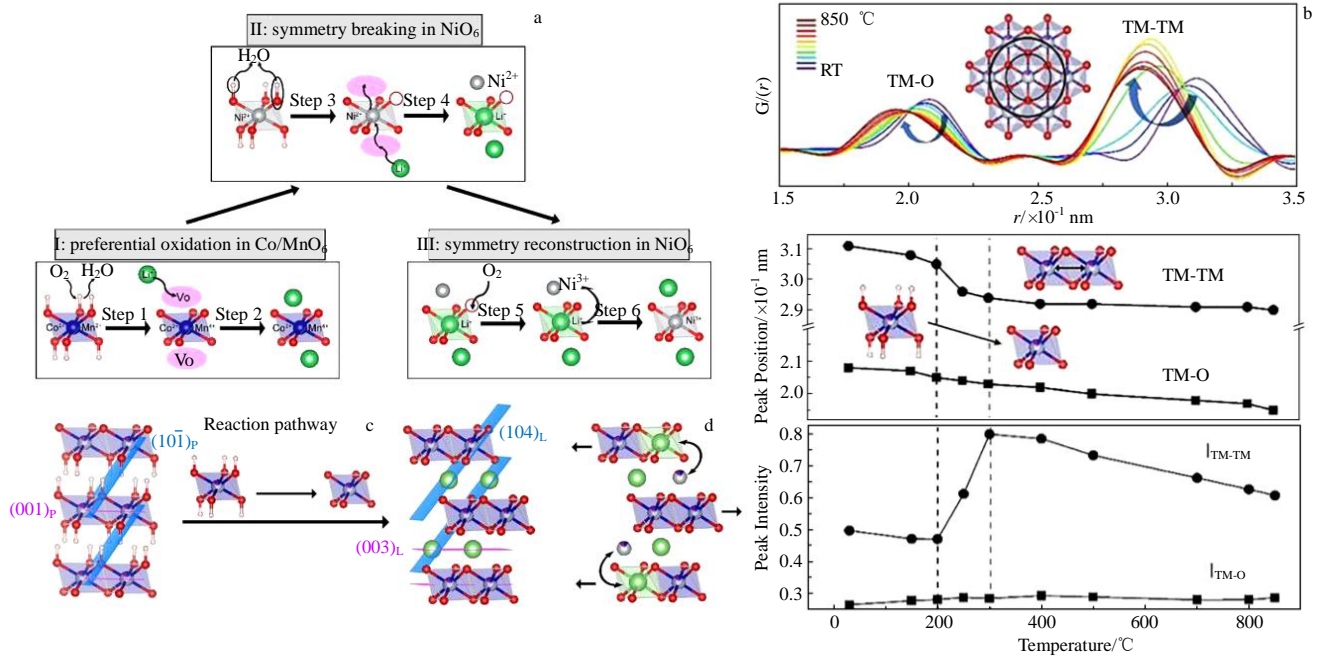


图 3 前驱体煅烧过程氢氧化物到层状正极的晶体局域结构演变示意图; 0.15~0.35 nm 范围的原位 PDF 图以及对应的 TM-O 与 TM-TM 峰位置和二者的积分强度; 从氢氧化物前驱体到正极转变示意图及过程中间体所涉及原子重排、层间滑移以及 Li/Ni 混排

Fig.3 Schematic diagram of local crystal structure evolution from hydroxide to layered cathode during calcination (a); temperature-resolved in situ PDF patterns in 0.15–0.35 nm with corresponding positions and integrated intensity of TM-O and TM-TM peaks (b); schematic of the transformation from layered hydroxide precursor to layered oxides and the atomic rearrangement, interlayer gliding and Li/Ni mixing in the intermediate (c-d)^[26]

(Mn^{4+}) O_6 八面体呈电中性, 其形成不会导致 Li^+ 的嵌入。由于此阶段形成的中间相(Ni^{2+})(OH) $_{2-\alpha}$ ($\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$)(OLi) $_{\alpha}$ 具有与初始氢氧化物相同的结构框架, 因此在此阶段氢氧化物前驱体的层状结构 (P-3m1) 仍然保持良好 (图 2e)。但是受(Co^{2+})(OH) $_6$ 和(Mn^{2+})(OH) $_6$ 八面体氧化为(Co^{3+}) O_6 和(Mn^{4+}) O_6 八面体影响, 晶格中 TM-O 平均键长缩短 (图 3b), 晶胞体积收缩, 相应衍射峰发生偏移 (图 2e)。

在第 2 阶段 (一般认为此阶段温度在 250~500 °C 区间), Ni^{2+} 持续发生氧化 (图 2d), 并发生较为明显的嵌锂反应, 从而导致相组成发生显著变化。在约 275 °C 时, 氢氧化物前驱体会发生部分分解反应, 造成约 15% 的质量损失 (图 2a)。由于 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 在第 1 阶段已经几乎完全氧化, 并通过 Li^+/H^+ 交换未产生明显质量损失, 所以此阶段的质量损失主要是由于 $\text{Ni}(\text{OH})_6$ 八面体分解产生 H_2O (如图 3a 中的步骤 3 所示)。 H_2O 的生成使质子和 OH^- 从 $\text{Ni}(\text{OH})_6$ 八面体上解离, 从而形成不对称的(Ni^{2+}) $\text{O}_{6-\beta}$ 八面体, 并在相应八面体附近形成空位。由于富镍组成体系中 Ni 含量较高, 导致空位较多, 从而使在锂源存在的情况下此阶段 Li 快速嵌入, 以稳定层状框架。由于此阶段嵌入的 Li 量相对较大, 混合物的相发生较大变化 (图 2e)。混合物的衍射峰中关于氢氧化物前驱体的衍射峰迅速消失, 并在 250 °C 时开始出现层状氧化物中间相的(104) $_L$ 峰。随着此阶段温度持续增加, Li 嵌入量快速增加, 进而使(104) $_L$ 峰强度迅速增强, 到 500 °C 时由于大量 Li 的嵌入导致 $I_{(104)}$ 增加量已占据全部的 88% (图 2f)。同时, 在 400 °C 时开始出现六方层状结构 (R-3m) 的(003) $_L$ 峰。然而, 由于 Ni 含量较高, 上述解离引起的空位含量较高, 从而使此时晶体结构状态仍然为亚稳态, 导致 $\text{NiO}_{6-\beta}$ 八面体中的 Ni^{2+} 易于迁移。理论计算亦表明 Ni^{2+} 从八面体位迁移至四面体位再至八面体位 (o-t-o 路径) 活化能势垒值为 0.57 eV, 与 Li 迁移的理论值 (0.357~0.523 eV) 相当。因此, Ni^{2+} 倾向于迁移到 Li 层。同时, 一些 Li 也会进入 Ni 位点 (如图 3a 中的步骤 4 所示), 导致此阶段形成的层状结构的混排严重, $I_{(003)_L}/I_{(104)_L}$ 比值较低, 即形成中间相 ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Li}^+$)($\text{OLi}^+/\text{Ni}^{2+}/\text{Vo}$) $_{2-\alpha}$ ($\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$)(OLi^+) $_{\alpha}$, 其中每个 Co^{3+} 和 Mn^{4+} 离子与 6 个 O 原子成键, 而 OH^- 的解离导致形成(Ni^{2+}) $\text{O}_{6-\beta}$, 从而使 TMO_6 八面体的对称性突然下降 (如图 3b 中 TM-O 峰展宽所示)。

此阶段与采用乙酸盐前驱体锂化煅烧形成富镍正极材料的过程不同^[32], 锂嵌入氢氧化物前驱体的过程更可能仅使相邻的 TM 层之间仅发生层间滑移 (图 3d), 而不显著改变层状结构, 从而使氢氧化物及中间体的层状结构在整个合成过程中并不发生较大变化 (图 3c)。该

层间滑移与富镍正极材料电化学嵌锂过程中经常观察到的拓扑相转变过程类似。

在第 3 阶段 (一般认为此阶段大于 500 °C 时), 随着温度进一步升高, Li 嵌入速度降低, 但 Ni^{2+} 继续迅速被氧化, 不对称(Ni^{2+}) $\text{O}_{6-\beta}$ 八面体转变为对称的(Ni^{3+}) O_6 八面体 (图 3a 中的步骤 5)。由于 Ni^{3+} (0.056 nm) 的半径比 Li^+ (0.076 nm) 小得多, 使其易于从 Li 层中偏析 (图 3a 中的步骤 6) 进入过渡金属层, 形成八面体内 Li/Ni 混排程度降低的六方层状结构 ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$)(OLi^+) $_{2-\alpha}$ ($\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$)(OLi^+) $_{\alpha}$, 表现为材料的 Li/Ni 有序性增加。

总之, 随着氢氧化物前驱体高温锂化煅烧过程的进行, 基本单元 (即八面体) 内部的局部有序和对称性发生了变化。首先(Co/Mn)(OH) $_6$ 八面体内 Co 和 Mn 的优先氧化, OH^- 从 $\text{Ni}(\text{OH})_6$ 八面体中解离, 形成不对称的 $\text{NiO}_{6-\beta}$ 八面体, 最后 $\text{NiO}_{6-\beta}$ 八面体氧化并发生对称性重建形成 NiO_6 八面体。Co 和 Mn 优先氧化使前驱体在不破坏层状结构的情况下, 从氢氧化物到氧化物的过程发生类似拓扑相变化的相转变。 NiO_6 八面体的对称性破坏和重建对反应路径及其相关的 Li/Ni 混排及有序化过程起着至关重要的作用。由于 Ni^{2+} 迁移的活化能非常低, NiO_6 八面体的对称性易破坏。为此, 可以推断可通过抑制 $\text{Ni}(\text{OH})_6$ 八面体的分解, 或使 $\text{Ni}(\text{OH})_6$ 像 $\text{Co}(\text{OH})_6$ 一样氧化, 以减缓或避免在 250 °C 左右最初相转变过程的 Li/Ni 混排。因此, 通过强氧化环境或掺杂来降低 $\text{Ni}(\text{OH})_6$ 八面体氧化的能垒, 实现在较低的温度下获得无 Li/Ni 混排的富 Ni 层状氧化物。

由于煅烧过程对称破坏和重建导致的阳离子有序/无序化对富镍正极材料电化学性能有显著影响^[33-37]。相较于有序化程度较高的富镍正极, Li/Ni 混排严重的材料的 Li 层中反位 Ni^{2+} 含量更高, 使得 Li 层中可脱出 Li^+ 含量及嵌入位点减少, 材料容量降低^[35,38-40]。此外, 相比于 Li^+ 大的离子半径, Ni^{2+} 半径较小, 从而使得锂层层间距减小, Li^+ 扩散需要克服更高的能垒, Li^+ 扩散能力下降, 材料容量及倍率性能降低。Duan 等人^[36]研究了阳离子有序化对富镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 性能的影响。研究发现, 相较于阳离子混排程度更高的材料 (156 mAh g^{-1}), 通过优化煅烧工艺后的具有高度有序化的材料显示出较好的放电比容量 189 mAh g^{-1} , 表明阳离子混排对材料电化学性能具有较大影响。

1.3 降温过程引发的表面重塑

在相对较优的温度下保温一定时间后, 具有一定程度 Li/Ni 阳离子有序性的富镍正极材料已基本形成。然而, 在从保温温度降至室温的过程中, 伴随着材料整体阳离子有序性进一步提升, 颗粒表界面区域晶格内元素

价态以及晶粒表面物相种类会发生变化^[42]。具体表现为: 随着温度的降低, 残余碳酸 Li 含量增加, 二次颗粒外围晶粒表界面区域形成缺锂相^[36,41,43-45]。一般而言, 在满足化学计量系数配比的条件下煅烧材料时, 优化煅烧温度并保温一定时长可使前驱体 Li 盐分解殆尽并嵌入晶格, 材料表面应无额外的含 Li 物质残留。然而, 通过原位 XRD 追踪发现: 当降温至 Li_2CO_3 的熔点($723\text{ }^\circ\text{C}$) 以下时, 晶粒表界面区域晶格的 Li 会持续从材料内部析出, 在颗粒表面形成一定量的 Li_2CO_3 (图 4a), 且 Li_2CO_3 含量随着温度持续降低而进一步增加 (图 4b)^[45]。同时, 残余 Li_2CO_3 含量的变化量在不同降温区间存在较大差异, 在 $723\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 区间其增加量占整体增加量的占比最大, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的温度区间其增加量占整体增加量较少 (即在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以下 Li_2CO_3 含量基本保持不变) (图 4b)^[45]。再者, 虽然材料内占据 Li 位的 Ni 含量随着温度降低而降低, 但降温结束后二次颗粒外围晶粒的表界面形成了明显的缺锂相层 (贫锂的含 Li/Ni 混排的层状结构)。上述 Li_2CO_3 残余含量的增加及表界面区域贫 Li 相的形成即为富镍正极冷却过程中常会发生的表面重构现象^[36,41,43-47]。

高温固相反应过程气-固两相相互作用导致的晶格内 Li/O 损失被认为是降温过程富镍正极发生表面重构现象的主要原因。在较高的温度下 ($600\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$) 煅烧富镍正极时, 晶格中的 Li 往往高度活跃且可移动性较强, 并倾向于从晶格向外扩散。同时扩散到晶格外的 Li 亦倾向于向晶格内反向扩散, 以到达热力学平衡态^[45]。在 Li_2CO_3 熔点以上温度进行适宜时长的煅烧时, 从晶格内脱出的 Li 并未及时固化或损耗, 其可再度进入晶格, 从而使此时煅烧产物中并无 Li_2CO_3 形成。然而, 随着温度继续降低 (特别是当温度降至 Li_2CO_3 熔点以下时), 由晶格内扩散到材料外表面的 Li 会固化而在颗粒表面形成固体 Li_2CO_3 。在无法从表面获得额外的 Li 源以补偿 Li 损失的情况下, 晶粒表界面区域的 Li 含量未及时饱和, 从而在晶粒表界面区域形成缺 Li 相结构 (图 4c)。随着表界面区域 Li 通过上述步骤持续从晶格脱出, 在表界面区域和近表界面区域形成 Li 浓度差。在 Li 浓度梯度的驱动下, 近表面区域 Li 不断向晶格外迁移, 进而扩大晶粒表界面层的缺 Li 相区域范围, 并在表面形成了 Li_2CO_3 。同时, 由于温度越高 Li 的活跃性及可移动性越强, 故单位温度下 Li_2CO_3 的增加量在 $723\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow 350\text{ }^\circ\text{C}$ 降

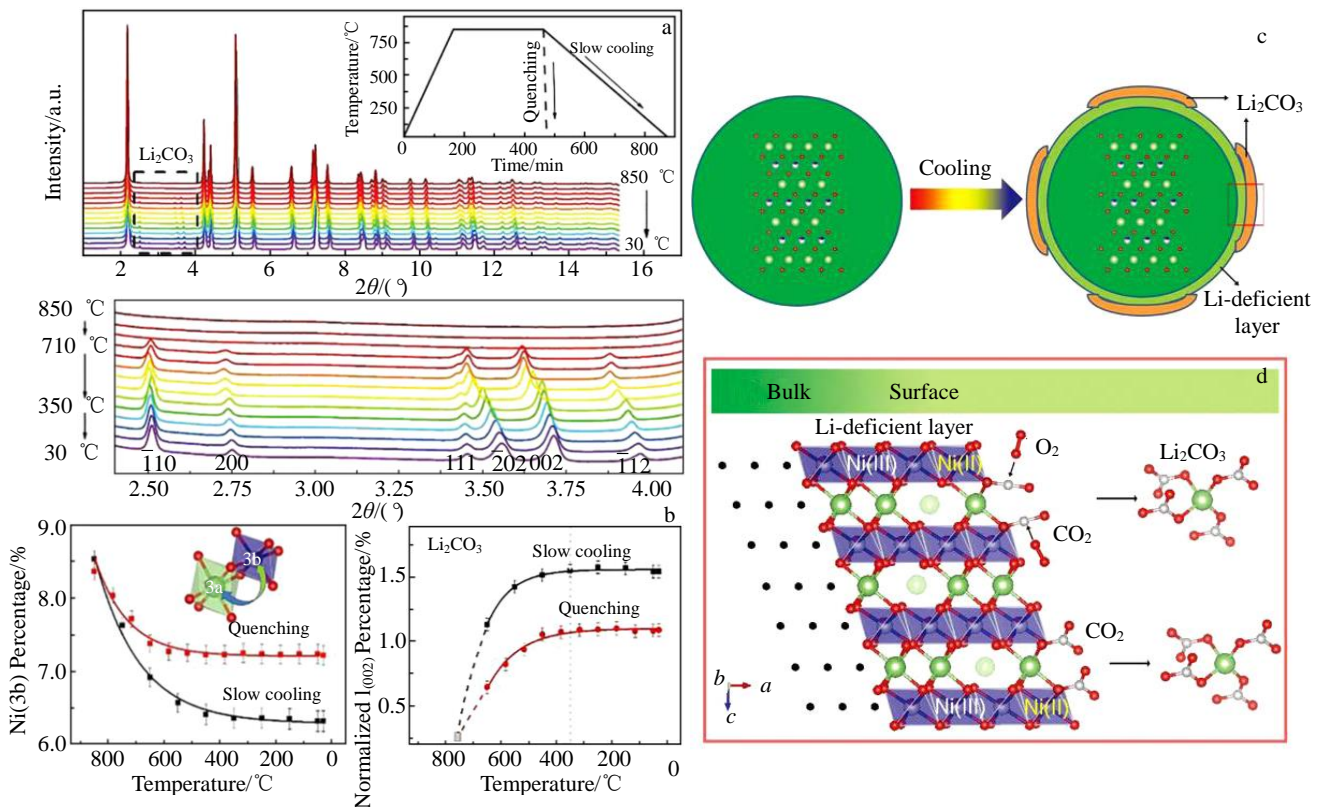
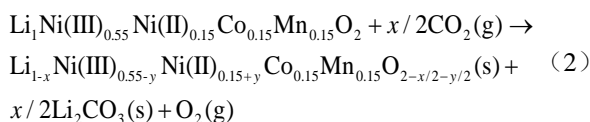


图 4 自然冷却降温过程高镍正极材料在不同衍射角范围的原位 XRD 图谱; 自然冷却及淬火冷却过程 Li 位 Ni^{3+} 及 Li_2CO_3 含量的变化; 冷却过程晶粒主体及表面结构变化示意图; 由热驱动的气固相互作用导致的表面重构示意图

Fig.4 Temperature-resolved in situ XRD patterns recorded during the slow cooling process (a); evolution of the percentage of Ni at 3b site and Li_2CO_3 as a function of temperature (b); evolution of a primary particle after cooling (c); schematic illustration of the surface reconstruction in the near-surface region due to thermal driven solid-gas interaction (d)^[45]

温区随着温度降低而降低。温度小于 350 °C 时, Li_2CO_3 的增加基本为零, 可能是此区间温度降低, Li 活性及可移动性大大降低, 进而使 Li 无法在脱出。再者, 由于缺锂层中 O 的损失, 表层中部分 Ni^{3+} 被还原为 Ni^{2+} 。

同时, Li 从晶格脱出的微观机理可用 CO_2 吸附机制来解释。由于材料表面的 MO_6 ($M=\text{Li}$ 和过渡金属) 八面体对称性易于被破坏, 从而形成一些 O 空位, 导致固/气界面反应活性高。空气中 CO_2 分子易以 2 种方式吸附在固/气界面处暴露的 Li^+ 离子上 (如图 4d 所示)。一种是, 由于路易斯酸的性质, CO_2 分子中的 O 原子直接与 Li^+ 离子配位, 然后外部的 O_2 分子攻击 CO_2 中活化的 C 原子。另一种是, 由于 O 原子的电负性, CO_2 中 C 原子直接攻击 LiO_x 多面体的 O 原子。由于以上作用机制, 表面的 Li^+ 离子将从层状氧化物中脱出, 形成 Li_2CO_3 。同时, 在晶粒表界面区域由内向外的 Li^+ 浓度梯度的驱动下, 在温度较高的情况下, 晶粒内部 (近表面区域) 的 Li^+ 离子持续快速脱出, 最终在近表面区域形成缺 Li 层。以 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 为例, 整个表面重建过程可通过以下反应来解释^[48]。



由于表面重构形成 Li_2CO_3 和较多 Ni^{2+} 的缺 Li 层, 表面重构的发生对富镍正极的电化学性能会产生不利影响^[49]。电化学惰性 Li_2CO_3 不仅会直接导致表面阻抗的增加, 还会在首圈循环中释放 CO/CO_2 , 从而部分破坏导电添加剂和活性正极材料之间的有效电接触^[50-52]。Bi 等人^[53]制备了 Li_2CO_3 包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料, 以研究 Li_2CO_3 对材料电性能的影响。结果表明: 0.1 C 下, 原始 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料的初始放电容量为 192.5 mAh g^{-1} , 而 Li_2CO_3 包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的容量仅为 170.5 mA g^{-1} 。1 C 下 200 次循环后, 相较于原始样品的 87.2% 的容量保持率, Li_2CO_3 包覆的材料容量仅为初始值的 37.1%。此外, Ni^{2+} 的存在会加剧 Li/Ni 混排, 诱导材料表面无序岩盐相的形成, 从而使得材料电化学性能迅速衰退。Wu 等人^[54]通过 EIS 和 PITT 测试研究了表面无序岩盐相对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的影响, 发现该无序岩盐相会加剧材料表面阻抗的增长及弛豫现象, 阻碍充放电过程中 Li 离子的扩散, 在 0.2 C 和 1 C 下 100 次循环后材料的容量保持率分别为 72.00% 和 69.02%。虽然由表面 MO_6 多面体对称性破坏诱导的表面重构现象不可避免, 但由于其起源于具有较高化学活性的原子层的直接暴露于空气中, 故可以通过掺杂电化学非活性阳离子 (例如 Ti^{4+}) 或包覆层来抑制表面重构^[41,55-59]。由于 Li_2CO_3 的形成是由 Li 在高温下向晶格外迁移所

致, 因此可通过缩短降温过程时间来抑制表面重构现象。例如, 以淬火冷却 (200 °C) 降温的方式合成的富镍正极材料的残锂含量更低、表面缺 Li 层更少、电化学性能更佳^[45]。

2 煅烧过程的形貌演变

在前驱体高温锂化煅烧过程中, 除了物相及晶体结构发生变化, 颗粒及晶粒的形貌亦会发生显著变化。通常, 前驱体二次颗粒由片状一次晶粒堆积而成, 而一次晶粒常包含多个亚晶粒, 且一次晶粒间含有大量的孔隙结构。在升温过程中, 前驱体和中间体晶粒间的大量孔隙逐步消失, 形成的正极孔隙少, 晶粒堆积密实; 晶粒尺寸先减小后增加, 且晶粒尺寸增加阶段主要发生在较高的温度区间^[31]。一次晶粒先变小主要是在低温预烧 (例如 500 °C) 结束后氢氧化物前驱体变为中间岩盐相, 并伴随着长程有序性降低所致。晶粒在继续升高温度的过程进一步增长主要是锂化导致的体积膨胀以及烧结导致的小晶粒熔融长大为大晶粒所致。前驱体形貌演变过程及最终正极的形貌受到煅烧条件 (温度高低、煅烧时长)、前驱体晶粒的形态 (包括晶粒大小、堆积方式) 及引入掺杂剂种类和量影响。

Wang 等人^[31]通过介尺度模拟计算和实验研究证实了增加煅烧温度将显著增大晶粒的尺寸 (图 5)。煅烧过程中, 前驱体的片状晶粒逐渐变为粒径逐渐增大的等轴状晶粒, 晶粒间孔隙减少。同时, 煅烧的温度越高, 晶粒的尺寸越大; 晶粒在高温区的熔融生长程度远大于在低温区的熔融生长程度。

相较于无序前驱体, 晶粒径向有序性较好的前驱体 (晶粒在二次颗粒的径向方向具有较大的尺寸) 的形貌及组装方式往往较好被中间体和最终正极所继承, 其锂化正极具有较无序前驱体锂化正极更小的晶粒尺寸^[60-62]。这主要是前驱体特殊结构抑制了氢氧化物前驱体一次晶粒在锂化过程的熔融长大及粗化。采用相对较低的温度^[63]、引入一定数量的阻碍基质原子扩散的元素^[64]或引入可改变晶面表面能的元素 (B, Ta 等)^[65-67], 可强化上述晶粒粗化抑制效应对径向有序前驱体继承性。Kim 等人^[68]通过原位 XRD 和 TEM 分析径向有序正极煅烧过程晶粒尺寸及择优晶面的演变 (图 6)。在 500 °C 以上形成层状氧化物结构 (R-3m) 后, 颗粒的晶体结构和微观形态继续发生较大变化。随着 Li 嵌入, Li/Ni 混排会导致中间体物相中形成超晶格, 超晶格会随着温度增加逐渐被去除。同时, 虽然来源于前驱体的孪晶缺陷会随着升温过程而逐渐降低, 但该缺陷在 700 °C 保温 5 h 后才被明显去除。随着温度升高, 部分相邻亚晶粒会熔融固化为单个晶粒, 一次晶粒内亚晶粒数量明显减少, 从

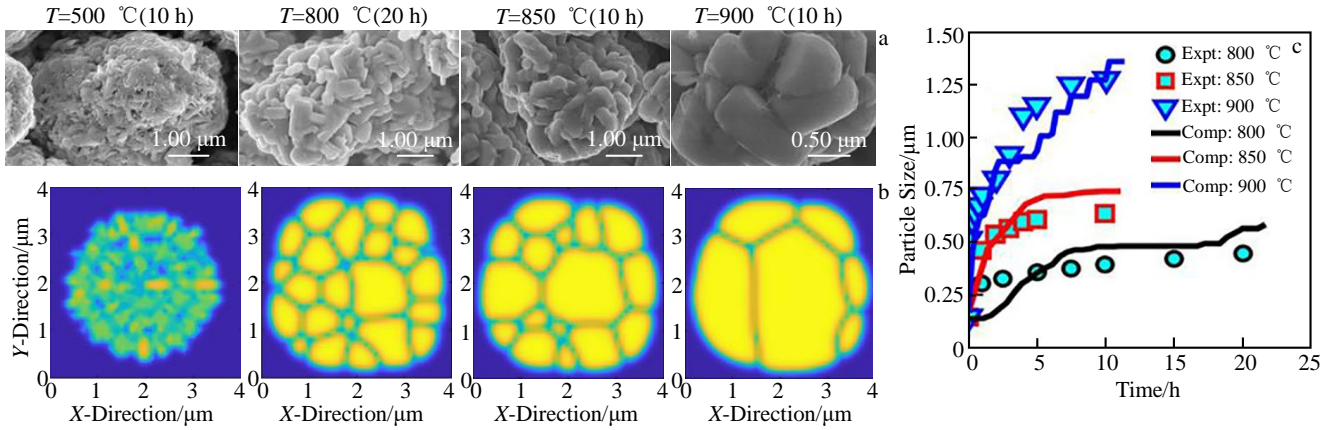


图 5 不同煅烧温度和时间下颗粒和晶粒的 SEM 照片；模拟计算的颗粒在相应煅烧状态下的形貌；在不同温度下实验测得和计算预测的晶粒尺寸变化情况

Fig.5 SEM images of samples at different calcining states (a); computationally simulated images of the particles at the corresponding calcining statuses (b); the change of the particle size obtained by experiment and computational simulation at the corresponding calcining states (c)^[31]

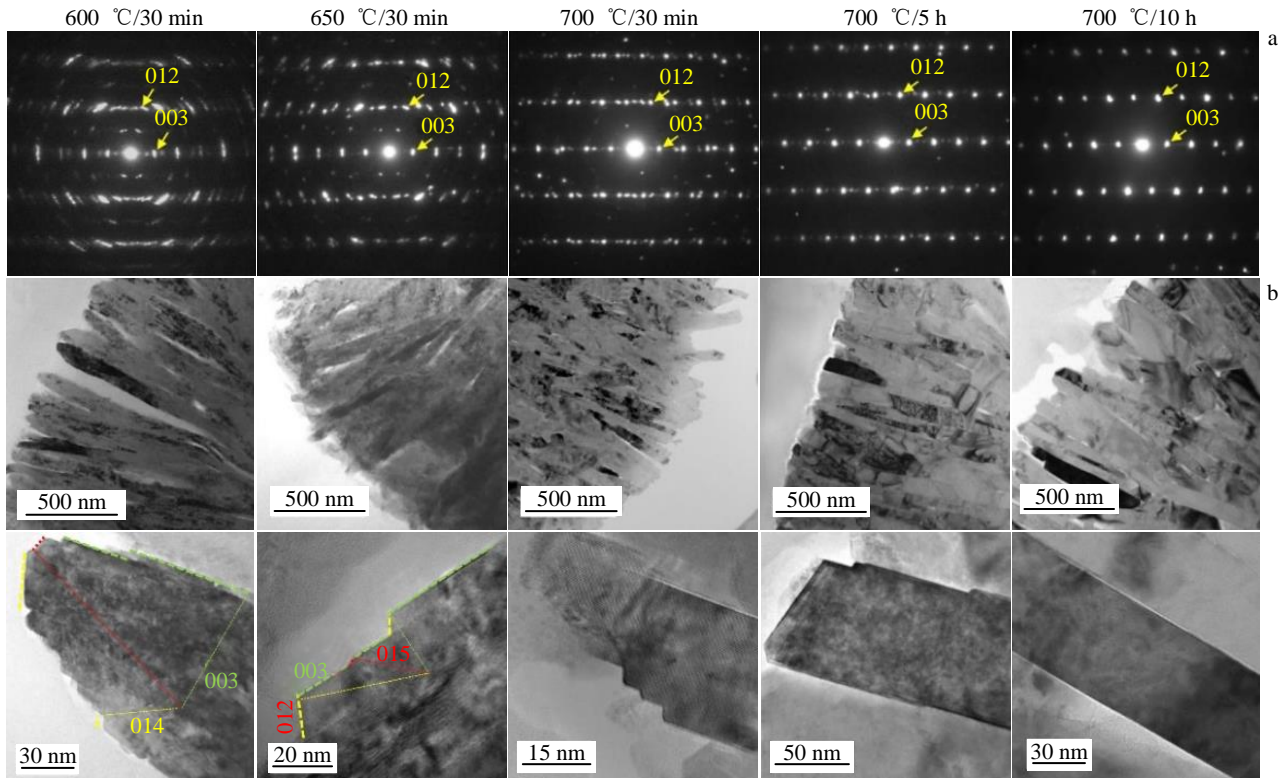


图 6 径向有序前驱体锂化过程[100]晶带轴方向 SAED 花样及对应明场和高倍 TEM 照片

Fig.6 [100]-zone SAED patterns (a) and corresponding bright-field and high resolution TEM images (b) of the intermediate from radially oriented precursor^[68]

而使单个晶粒的尺寸在周向方向逐步增加到最终正极晶粒的尺寸。在较低的(003)晶面表面能驱动下(引入掺杂元素 B 后), 煅烧过程部分相邻一次晶粒在径向方向熔融固化, 从而使晶粒在径向方向尺寸变长。周向方向相邻亚晶粒以及径向方向晶粒熔融固化从而使包裹一次

晶粒的晶面发生变化。形成层状氧化物的初始阶段, 晶粒由具有相对较低表面能的(003)、(012)、(014)晶面包裹。由于表面能最小化驱动的相邻晶粒熔融而产生的(003)晶面刻面, 在一次晶粒的侧面形成纳米级表面台阶((012)或(014)晶面)。随着温度进一步升高, 伴随着晶

粒进一步生长, (003)晶面逐渐变得直长, 刻面台阶消失, 而颗粒圆周切线方向的表面完全被晶粒的(104)晶面所覆盖(图 6)。再者, 由于晶粒发生生长, 颗粒内部晶粒被相邻一次晶粒的熔融而重塑和重新排列, 因此由杂乱堆积的晶粒间形成的孔隙逐渐消失, 晶粒堆积变得更加紧密。

二次颗粒内部等轴状一次晶粒自由取向会导致颗粒内 Li^+ 扩散路径长且曲折, 不利于 Li^+ 的扩散, 影响材料的容量及倍率性能。相比较而言, 细长一次晶粒由内向外径向组装可形成由内向外的三维 Li^+ 扩散通道, Li^+ 直接从中心扩散至表面而不跨过晶界^[69-74]。此外, 取向一致的径向一次晶粒还能够促进循环过程中晶胞体积的均匀膨胀和收缩, 缓解由于晶胞各向异性体积变化产生的晶间应力累积, 抑制二次颗粒的粉化, 提高放射状结构材料的循环稳定性和倍率性能^[75-76]。Xu 等人^[70]研究了放射状结构对富镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (RASC-NCM) 电化学性能的影响。结果表明, 在 5 C 电流密度下, RASC-NCM 显示出高的可逆放电比容量 (152.7 mAh g^{-1}), 而常规商业正极材料(一次晶粒为等轴状且呈无序排布)容量仅为 128.6 mAh g^{-1} 。在 1 C 下 100 次循环后, 相较于商业正极材料的 84.5% 的容量保持率, RASC-NCM 则显示出 95.5% 的优异的容量保持率。

总体而言, 随着升温过程锂化的进行, 与 Li/Ni 阳离子混排和孪晶相应的晶体缺陷因晶体生长而逐渐去除, 使晶体趋向更好的层状结构。在较低(003)晶面表面能的驱动下, 氢氧化物前驱体中具有择优空间排布和晶面取向的一次晶粒逐渐转变为径向取向的在(003)优势晶面具有平直边的细长一次晶粒。为获得具有更好径向有序性的富镍正极, 需在能消除孪晶缺陷和 Li/Ni 混排的较优的温度(时长)下煅烧有序性较好的前驱体, 并通过引入掺杂元素等方式诱导特定晶面表面能最小化, 以驱动相邻晶粒熔融产生(003)晶面刻面, 促进一次晶粒排布最大化径向有序化。

3 总结与展望

富镍正极材料的电化学性能受晶体的层状结构有序性及晶粒形貌与组装方式的影响。为获得具有优异性能的富镍正极材料, 需降低不利于电化学性能的 Li/Ni 阳离子混排, 并调控一次晶粒择优生长取向及在二次球颗粒内堆积的有序性。然而, 受限于热力学相平衡组成及煅烧过程八面体基元对称性破坏和重建导致的阳离子有序/无序化反应路径, 氢氧化物前驱体和锂盐的混合物煅烧过程通常形成含较高 Li/Ni 阳离子混排的非平衡态中间相, Li/Ni 阳离子混排不易彻底去除, 导致最终正极中阳离子混排较高。同时, 在煅烧冷却降温过程中, 气-

固两相相互作用导致晶格内 Li/O 损失, 使晶粒表界面形成不利于电化学性能的表界面贫 Li 相及残余 Li_2CO_3 。为此, 增大降温速率、在表界面构建稳定的物相组成是抑制 Li 析出的表面重构现象发生的有效方法。再者, 在煅烧过程的高温阶段, 晶粒不可避免会发生熔融长大。在有序前驱体煅烧为有序正极的过程中, 较低的(003)晶面表面能可驱动(003)晶面刻面, 从而最大化径向有序化。因此, 为获得对电性能有利的径向有序晶粒形态, 除了采用较低的温度或引入抑制基质原子跨越晶界迁移的掺杂元素外, 可通过引入改变(003)、(012)、(014)晶面能的元素, 强化(003)晶面主导的刻面过程。虽然对煅烧过程晶体结构与形貌变化规律以及形成机制进行了大量的原位及非原位研究, 并在一定程度提高了材料煅烧过程调控的可控性, 但由于富镍正极的晶格、表面特性、形貌及电化学性能与煅烧过程诸多参数高度相关, 合成优异性能的材料仍然需建立在对煅烧温度、煅烧时间、温升/温降程序及 Li 配比等参数组合的系统优化基础上。然而, 深入理解前驱体高温锂化过程结构演变及调控规律无疑将有助于优化煅烧参数的范围及参数调整的方向, 提升富镍正极材料的开发效率。

参考文献 References

- [1] Xia H, Wang H L, Xiao W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480(2): 696
- [2] Wang L F, Wang R, Zhong C *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2022, 72: 265
- [3] Tan X R, Zhang M L, Li J *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(14): 21888
- [4] Fu C C, Li G S, Luo D *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(18): 15822
- [5] Wang W Z, Wu L Y, Li Z W *et al.* *ChemElectroChem*[J], 2021, 8(11): 2014
- [6] Ma H, Hwang D, Ahn Y J *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(26): 29365
- [7] Li X, Ge W J, Ma X G *et al.* *Chemical Industry and Engineering Progress*[J], 2022, 41(8): 4277
- [8] Wang Y Y, Gao M Y, Liu S *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(6): 7343
- [9] Khan M I, Zubair M, Bibi N *et al.* *ChemistrySelect*[J], 2021, 6(46): 13301
- [10] Hou S L, Zhao D, Zhou G *et al.* *Inorganic Chemicals Industry*[J], 2022, 54(8): 40
- [11] Zhao Z K, Xie H L, Wen Z Y *et al.* *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*[J], 2021, 28(9): 1488
- [12] Shin J W, Lee S J, Nam Y C *et al.* *Journal of Electrochemical*

- Science and Technology*[J], 2021, 12(2): 272
- [13] Zhao Z K, Chen S, Mu D B *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2019, 431: 84
- [14] Xiong Q, Liu S Q, Wang H X *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*[J], 2002, 12(5): 915
- [15] Wu C, Li R, Chen T *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2022, 10(11): 3651
- [16] Zheng J M, Yan P F, Estevez L *et al.* *Nano Energy*[J], 2018, 49: 538
- [17] Zhang Haoyu(张浩宇), Wu Hong(吴宏), Liu Huiyong(刘慧勇). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2018, 42(7): 930
- [18] Woo P H, Lee J D, 고희신. *Korean Chemical Engineering Research*[J], 2018, 56(5): 718
- [19] Ju S H, Kim D W. *Bulletin of the Korean Chemical Society*[J], 2013, 34(1): 59
- [20] Zhang J T, Tan X H, Guo L M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 771: 42
- [21] Das H, Urban A, Huang W X *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(18): 7840
- [22] Bianchini M, Fauth F, Hartmann P *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(4): 1808
- [23] Wu F, Liu N, Chen L *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(21): 24925
- [24] Cho Y G, Jung S H, Jeong J *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(8): 9965
- [25] Kim Y, Park H, Shin K *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2021, 11(38): 2101112
- [26] Zhang M J, Teng G F, Che Wiegart Y K *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2018, 140(39): 12484
- [27] Hua W, Wang K, Knapp M *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2020, 32(12): 4984
- [28] Kong D F, Zhang M J, Xiao Y G *et al.* *Nano Energy*[J], 2019, 59: 327
- [29] Wang D W, Kou R H, Ren Y *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(39): 1606715
- [30] Wolfman M, Wang X P, Garcia J C *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2022, 12(16): 2102951
- [31] Wang F, Barai P, Kahvecioglu O *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2022, 37(19): 3197
- [32] Zhao J Q, Zhang W, Huq A *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7(3): 1601266
- [33] Zheng J X, Ye Y K, Liu T C *et al.* *Accounts of Chemical Research*[J], 2019, 52(8): 2201
- [34] Wang D W, Xin C, Zhang M J *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2019, 31(8): 2731
- [35] He H H, Dong J, Zhang D Y *et al.* *International Journal of Energy Research*[J], 2021, 45(5): 7108
- [36] Duan Y D, Yang L Y, Zhang M J *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(2): 513
- [37] Dixit M, Kosa M, Lavi O S *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18(9): 6799
- [38] Zhang J C, Zhou D, Yang W Y *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2019, 166(16): A4097
- [39] Shinova E, Stoyanova R, Zhecheva E *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2008, 179(38): 2198
- [40] Duc-Luong V, Choi J Y, Kim W B *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(12): A2670
- [41] Wang L Z, Qin J, Bai Z M *et al.* *Small Structures*[J], 2022, 3(7): 2100233
- [42] Li X, Ge W J, Wang H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 227: 225
- [43] Li X Y, Gao A, Tang Z X *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(16): 2010291
- [44] Zhu J, Sharifi-Asl S, Garcia J C *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3(5): 4799
- [45] Zhang M J, Hu X B, Li M F *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2019, 9(43): 1901915
- [46] He F R, Tian Z Q, Xiang W *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2023, 15(7): 9160
- [47] Xu C, Marker K, Lee J *et al.* *Nature Materials*[J], 2021, 20(1): 84
- [48] Liu H S, Yang Y, Zhang J J. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 173(1): 556
- [49] You Y, Celio H, Li J Y *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2018, 57(22): 6480
- [50] Renfrew S E, McCloskey B D. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139(49): 17853
- [51] Myung S T, Maglia F, Park K J *et al.* *ACS Energy Letters*[J], 2017, 2(1): 196
- [52] Su Y F, Li L W, Chen G *et al.* *Chinese Journal of Chemistry*[J], 2021, 39(1): 189
- [53] Bi Y J, Wang T, Liu M *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(23): 19233
- [54] Wu F, Dong J Y, Chen L *et al.* *Energy Material Advances*[J], 2023, 4: 0007
- [55] Yang H P, Wu H H, Ge M Y *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(13): 1808825
- [56] Wang Z, She S, Lv M *et al.* *Electrochemistry*[J], 2021, 89(5): 461
- [57] Su Y F, Li L W, Chen L *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2022, 5(2): 2231
- [58] Kim H, Jang J, Byun D *et al.* *ChemSusChem*[J], 2019, 12(24): 5253
- [59] Oh P, Song B H, Li W D *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(16): 5839

- [60] Park G T, Park N Y, Noh T C *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2021, 14(9): 5084
- [61] Ryu H H, Park N Y, Noh T C *et al.* *ACS Energy Letters*[J], 2021, 6(1): 216
- [62] Jung C H, Jung C, Lee J *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2022, 10(26): 13735
- [63] Park G T, Ryu H H, Noh T C *et al.* *Materials Today*[J], 2022, 52: 9
- [64] Sun H H, Kim U H, Park J H *et al.* *Nature Communications*[J], 2021, 12(1): 6552
- [65] Kim U H, Park G T, Son B K *et al.* *Nature Energy*[J], 2021, 6(1): 115
- [66] Ryu H H, Park N Y, Yoon D R *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2020, 10(25): 2000495
- [67] Park G T, Namkoong B, Kim S B *et al.* *Nature Energy*[J], 2022, 7(10): 946
- [68] Kim Y S, Kim J H, Sun Y K *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2022, 14(15): 17500
- [69] Park G T, Yoon D R, Kim U H *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2021, 14(12): 6616
- [70] Xu X, Huo H, Jian J Y *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2019, 9(15): 1803963
- [71] Du B D, Mo Y, Jin H F *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3(7): 6657
- [72] Han Y K, Shan X J, Zhu G B *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2020, 329: 135057
- [73] Deng Zhongli(邓中莉), Lv Zhuoyun(吕卓贇), Fan Weifeng(范未峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 1143
- [74] Wang Dahui(王大辉), Gan Xianhao(甘先豪), Chen Huaijing(陈怀敬) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 442
- [75] Kim U H, Park J H, Aishova A *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2021, 11(25): 2100884
- [76] Ryu H H, Park K J, Yoon D R *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2019, 9(44): 2000495

Basic Scientific Problems of Nickel-Rich Cathode for Lithium-Ion Battery: Structural Evolution and Regulation of Intermediate During High Temperature Lithiation Process

Ren Li¹, Wang Xin¹, Wang Shuo¹, Wu Wenbin¹, Zuo Meihua², Xing Wangyan², Fan Weifeng³,
Zhang Bin³, Zhang Jun⁴, Xiang Wei¹

(1. School of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

(2. Yibin Guangyuan Lithium Electric Material Co., Ltd, Yibin 644002, China)

(3. Yibin Libao New Materials Co., Ltd, Yibin 644000, China)

(4. Shaoguan HEC Technology Research and Development Co., Ltd, Shaoguan 512000, China)

Abstract: In order to synthesize high performance nickel-rich cathode, it is necessary to adopt favorable calcination temperature, calcination time and cooling procedure to lithiate hydroxide precursor, so as to form cathode material with better crystal structure and grain morphology in a controlled way. However, due to the large number of parameters involved in the calcination process, it is still challenging to reasonably design the calcination process which is required for preparing nickel-rich positive electrode with ideal structure and morphology. Therefore, it is necessary to deeply understand the evolution and formation rule of the phase, structure and morphology of intermediate during high temperature calcination, so as to provide reference for the design of nickel-rich cathode calcination process and directional control of structure. In this paper, the phase composition changes of precursor during the lithiation were briefly introduced from the point view of thermodynamic phase equilibrium. Secondly, the reaction mechanism and phase evolution of the intermediate were introduced based on in situ testing and theoretical calculation analysis. Thirdly, the surface reconstruction phenomenon occurring in cooling process which significantly affects the properties of nickel-rich cathode materials was introduced, and the reasons for surface reconstruction were summarized. Fourthly, the morphology evolution and factors that affect the morphology during lithiation were introduced. Finally, the problems in the calcination process of nickel-rich cathode were discussed. The structural evolution and regulation of intermediate during high temperature lithiation process introduced in the paper could provide reference for relevant professionals to develop nickel-rich cathodes.

Key words: nickel rich cathode material; high temperature calcination; surface reconstruction; cationic disorder; phase transition

Corresponding author: Xiang Wei, Ph. D., Associate Professor, School of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, P. R. China, Tel: 0086-28-84078940, E-mail: xiangwei@cdut.edu.cn