

# 岛津场发射型电子探针表征富镍梯度三元正极材料的元素面分布特征

EPMA-050

**摘要：** 内核富镍而外层富锰的富镍梯度三元正极材料，兼具高比容量及良好的稳定性及循环性能。本文使用岛津场发射型电子探针，对 Ni、Co、Mn 元素在某富镍梯度三元正极材料颗粒截面上的面分布特征进行了表征，结果显示颗粒具有明显的层状结构，外层贫镍富锰层厚度约为 0.5  $\mu\text{m}$ ，从外壳到核心，Ni 含量逐渐升高，Mn、Co 含量逐渐降低。相较于扫描电镜 + 能谱仪配置，岛津场发射型电子探针可在超大束流下仍能保持较细的束斑直径，可兼顾成像分辨率及元素分析高灵敏度，可对富镍梯度材料进行快速有效表征。

**关键词：** 锂电池 富镍梯度三元正极材料 岛津 EPMA

作为一类具有三元协同效应的功能材料，层状结构的三元正极材料 ( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ) 中 Ni、Co、Mn 的计量比对该材料的合成及性能影响显著。一般认为，Ni 的存在会使晶胞参数 c 和 a 值分别增大，同时 c/a 值减小，晶胞体积相应增大，有助于提高材料的可逆嵌锂容量。但  $\text{Ni}^{2+}$  含量过高时，与  $\text{Li}^+$  的离子混排程度加重进而导致循环性能恶化。Co 能有效地稳定三元材料的层状结构并抑制 3a 和 3b 位置阳离子的混排，改善其充放电循环性能并能提高材料的导电性；但随 Co 的比例增大，会导致晶胞参数 c 和 a 值分别减小，容量变低。而 Mn 的引入除了大幅度降低成本外，还能有效地改善材料的安全性能和结构稳定性，但 Mn 的含量太高则容易出现尖晶石相而破坏材料的层状结构。

根据组成成分，三元材料主要有  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NCM111)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

(NCM811)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) 等，其中 NCM111 和 NCM523 拥有较高的 Co、Mn 含量，表现出优异的倍率性能和循环性能，但相对较低的 Ni 含量和较高的 Co 含量，使得材料容量和价格收到一定的限制。NCM811 因较高的 Ni 含量，能够提供理论比容量超过 200 mAh/g，实际比容量超过 180 mAh/g，加之价格相对低廉，是当前三元正极材料的研究热点。

NCM811 材料在脱锂过程中表面会形成  $\text{Ni}^{4+}$ ， $\text{Ni}^{4+}$  在较高的电压下能催化电解液发生分解，引起电池胀气及内阻增大，进而造成电池性能衰退。而  $\text{Mn}^{4+}$  具有较强的耐腐蚀性和稳定性，因此，发展内核富镍而外层富锰的梯度富镍材料，对提高富镍材料的循环性能和安全性能具有深远的意义。

本文使用岛津 EPMA 对某富镍三元正极材料颗粒截面对 Ni、Co、Mn 元素的面分布特征进行了表征，测试结果可为工艺控制及优化提供科学可靠的指导。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津场发射型电子探针显微分析仪 (EPMA-8050G)

### 1.2 分析条件

加速电压：15 kV

束流：50 nA

测试时间：30 ms/point

强度单位：counts

### 1.3 样品处理

使用导电浆料将粉末颗粒包埋于铜箔，利用氩离子抛光设备切面研磨方式进行制样，获得颗粒横截面。



## ■ 结果讨论

使用岛津场发射型电子探针，对 Ni、Co、Mn 元素在颗粒横截面上的分布特征进行分析，结果如图 1 所示。

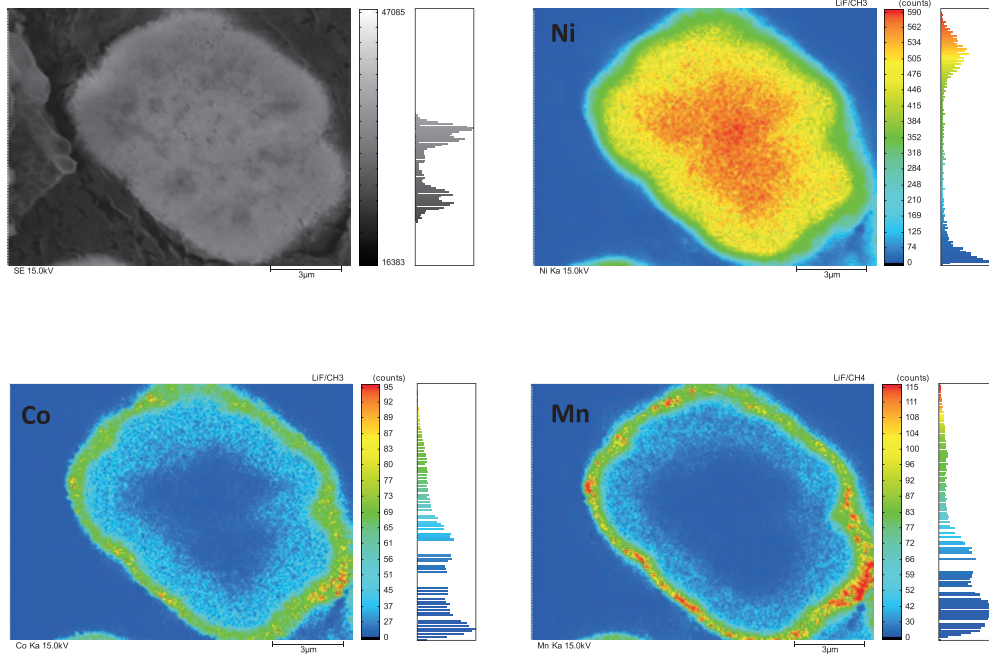
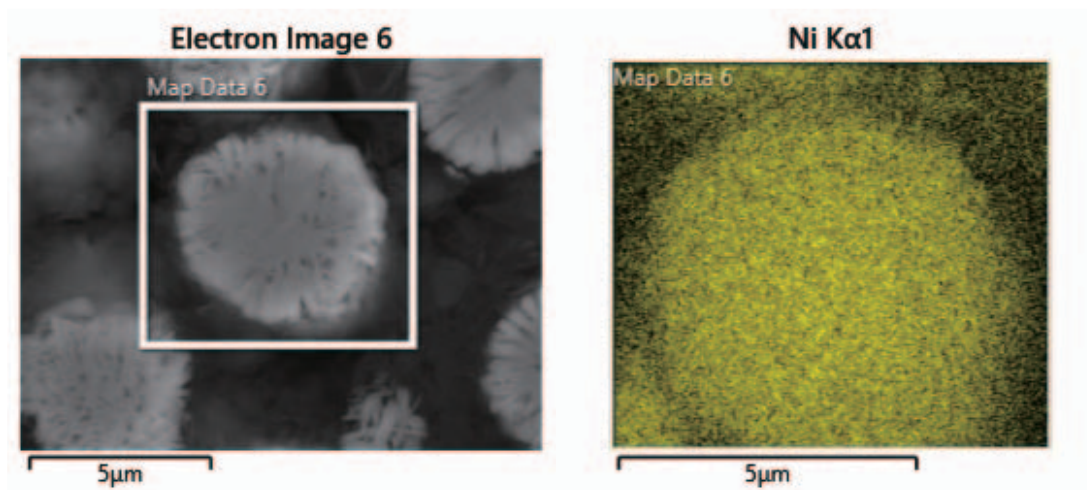


图 1 富镍三元颗粒横截面 EPMA 元素面分析

结果显示，颗粒具有明显的层状结构，外层贫镍富锰层厚度约为  $0.5\ \mu\text{m}$ ，从外壳到核心，Ni 含量逐渐升高，Mn、Co 含量逐渐降低；梯度富镍材料既能保证材料整体处于富镍状态，又能保证与电解液接触界面的颗粒外层较低的 Ni 含量，材料可兼具高比容量及良好的稳定性及循环性能。



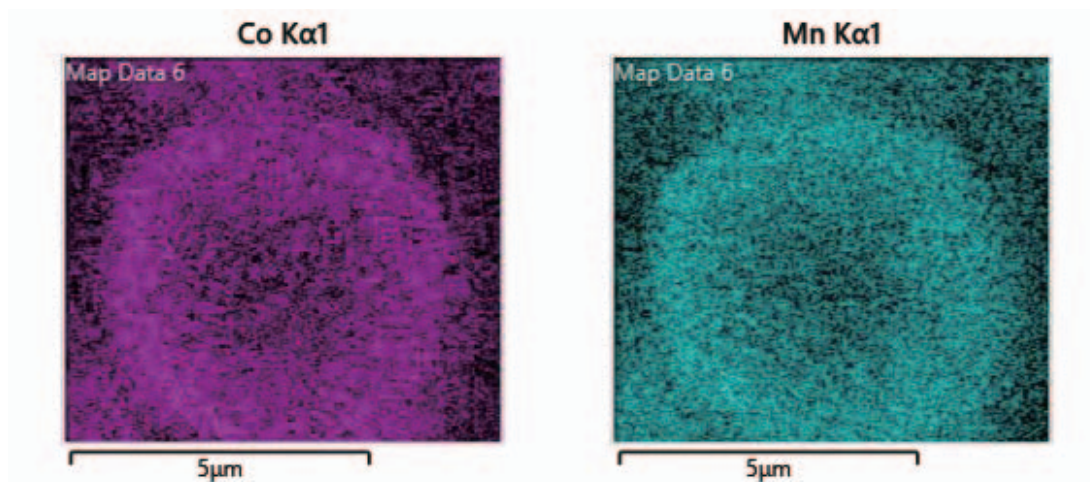


图2 富镍三元颗粒横截面扫描电镜 EDS 元素面分析

利用扫描电镜能谱仪对材料进行元素面分析，结果见图 2。结果显示，Co、Mn 元素由外壳到内层含量逐渐降低的特征，扫描电镜能谱仪面分析还可勉强表征出来，但 Ni 元素的层状分布特征则完全未予以真实呈现。

上述对比结果表明，相较于扫描电镜 + 能谱仪配置，岛津场发射型电子探针可在超大束流下仍能保持较细的束斑直径，可兼顾成像分辨率及元素分析高灵敏度，可对富镍梯度材料进行快速、有效表征，而扫描电镜 + 能谱仪配置显然无法胜任。

## ■ 结论

利用岛津场发射型电子探针针对某富镍梯度三元正极材料颗粒横截面进行了元素面分析，结果显示，颗粒具有明显的层状结构，外层贫镍富锰层厚度约为 0.5  $\mu\text{m}$ ，从外壳到核心，Ni 含量逐渐升高，Mn、Co 含量逐渐降低。岛津场发射型电子探针可在超大束流下仍能保持较细的束斑直径，兼顾成像分辨率及元素分析高灵敏度，可对富镍梯度材料层状结构进行快速有效表征。

岛津应用云

