利用泰勒流反應器設計製備合成-無鈷富鎳錳鋁氧化物(NMA)正極材料，以提昇鋰電池能量密度及降低生產成本

Advancing Lithium-ion Battery Technology through Higher energy density and Lower production costs of Ni-rich Co-free NMA Cathode Materials using Taylor Flow Reactor

馬諾	茱麗葉	蔡譯德	楊純誠
Manojkumar Seenivasan[1]	Juliya Jeyakumar[1]	Yi-De Tsai[1]	Chun-Chen Yang[1]
[1]明志科技大學	[1]明志科技大學	[1]明志科技大學	[1]明志科技大學
綠色能源電池研究中心	綠色能源電池研究中心	綠色能源電池研究中心	綠色能源電池研究中心

摘要

電動車的使用日益增加以及社會對能源的需求提升，需要安全、經濟、耐用且環保的高能量鋰離子電池 (LIB)。富鎳無鈷層狀正極材料，例如: $LiNi_{0.90}Mn_{0.07}Al_{0.03}O_2$ (NMA)，在鋰離子電池高能量密度方面具有廣闊的應用前景，但其在循環過程中有不穩定的界面和結構穩定性。本論文研究採用泰勒流共沉澱法合成了一種濃度梯度 NMA（CG-NMA）正極材料，該材料具有富鎳核和富錳/鋁外層的球形二次顆粒。與均質 NMA（H-NMA）相比，發現所合成梯度 CG-NMA 表現出顯著提升的循環穩定性，在 1C/1C 倍率下循環 200 次後，容量保持率高達 85%，而均質的 H-NMA 正極材料僅為 65%。此外，CG-NMA 還具有更優異的高電壓性能和高達 10C 的倍率性能。電化學阻抗譜結果說明 CG-NMA 具有更低的電荷轉移電阻和更慢的阻抗增長速率。實驗結果分析說明梯度結構能夠抑制嚴重的顆粒粉化，並在長時間循環後保持二次顆粒骨架結構，而均質的 H-NMA 則會發生廣泛的結構崩解。因此，電化學性能的提升歸因於材料濃度梯度設計對界面退化和晶格結構失效的雙重抑製作用。本專題研究表明用泰勒流梯度工程是一種很有前景的策略，可用於開發適用於實際鋰離子電池的耐用型無鈷超高鎳 NMA 正極材料。

關鍵詞：富鎳無鈷正極材料, 濃度梯度, 結構穩定性, 失效分析

Abstract

Ni-rich Co-free layered cathodes such as $LiNi_{0.90}Mn_{0.07}Al_{0.03}O_2$ (NMA) are promising for high-energy lithium-ion batteries, but their practical application is hindered by interfacial instability and mechanical degradation during cycling. Herein, a concentration-gradient NMA (CG-NMA) cathode is synthesized by Taylor-flow co-precipitation, yielding spherical secondary particles with a Ni-rich core and a Mn/Al-enriched outer region. Compared with homogeneous NMA (H-NMA), CG-NMA exhibits markedly improved cycling stability, with 85% capacity retention after 200 cycles at 1C/1C versus 65% for H-NMA, together with better high-voltage performance and enhanced rate capability up to 10C. Electrochemical impedance spectroscopy indicates lower charge-transfer resistance and slower impedance growth in CG-NMA. Post-mortem analysis reveals that the gradient architecture suppresses severe particle pulverization and preserves the secondary-particle framework after prolonged cycling, whereas H-NMA undergoes extensive structural disintegration. The improved electrochemical performance is therefore attributed to the combined mitigation of interfacial degradation and mechanical failure enabled by concentration-gradient design. This study demonstrates that Taylor-flow-enabled gradient engineering is a promising strategy for developing durable Co-free ultra-high-Ni cathodes for practical lithium-ion batteries.

Keywords: Ni-rich, Co-free cathodes, Concentration-gradient, Structural stability, Post-mortem analysis

1. 前言

鋰離子電池（LIBs）因其兼具高能量密度和長循環壽命，已成為主流的電化學儲能技術，並廣泛應用於便攜式電子產品和電動車[1-4]。隨著對先進電池系統的需求持續成長，人們越來越關注開發具有更高能量密度、更長循環壽命和更低成本的電池[5,6]。實現這些目標很大程度上取決於正極材料的進一步改進，正極材料仍然是限制電池整體性能的主要因素之一。作為充放電過程中主要氧化還原反應的發生場所，正極在決定鋰離子電池的能量輸出、穩定性和耐久性方面起著至關重要的作用。此外，正極材料在電池總成本中佔相當大的比例，通常佔電池總成本的 30%至 40% [7-10]。

無鈷富鎳 $LiNi_{0.90}Mn_{0.07}Al_{0.03}O_2$ (簡稱，NMA) 正極材料作為極具潛力的下一代正極材料，已引起廣泛關注。在三元正極材料中，鎳(Ni)的含量越高其提供更高的電容量，但同時鎳的不穩定造成高快的衰退，而 NMA 透過引入錳(Mn)和鋁(Al)作為結構穩定元素，旨在將富鎳系統的高容量與增強的結構完整性相結合。錳提供穩定的 Mn^{4+}骨架，而鋁則作為過渡金屬層中的非電活性支柱，抑制了不必要的相變並提高了熱穩定性[11]。儘管具有出色的能量密度，但像 NMA 這樣鎳含量超高（>90%）的無鈷正極材料仍然存在嚴重的穩定性問題，阻礙了其實際應用。高鎳濃度增加了對水分的敏感性，並加劇了表面和體相結構的不穩定性，導致其長期結構和熱可靠性不足。這些限制的主要原因是高充電狀態下顯著的相變，造成晶格再重複的膨脹收縮過程中，破壞層狀骨架的穩定性。這種結構應變促進了微裂紋、晶格缺陷的形成、表面重構為岩鹽狀相。同時，顆粒表面生成的高氧化態鎳物種對電解液具有強烈的反應活性，加速了界面副反應。這些副反應導致 NiO 狀表面層的形成、電解液分解、活性鋰的消耗、界面電阻的逐漸增加。

本專題研究採用泰勒流反應器進行共沉澱，開發了一種濃度梯度 $LiNi_{0.90}Mn_{0.07}Al_{0.03}O_2$ (CG-NMA)正極材料，以應對上述挑戰。此反應器獨特的流體動力學特性能夠精確且連續地控制過渡金屬濃度，從而無縫製備出具有富鎳核並逐漸過渡到富錳/鋁表面的前驅體。這種設計結合了富鎳核的高容量和富錳/鋁外層的保護作用，增強了結構穩定性並抑制了有害的表面反應。本研究旨在證明 CG-NMA 材料設計中富鎳核和富錳/鋁表面的協同效應能夠正面影響正極的整體性能。與傳統的 NMA 正極相比，具梯度 CG-NMA 正極表現出更優異的結構穩定性、更高的容量保持率和更低的容量衰減率以及更佳的倍率性能。這項工作不僅提出了一種高性能的無鈷 NMA 正極，而且還強調了先進反應器工程在合理設計用於高能量鋰離子電池的下一代電池材料中的關鍵作用。

2. 實驗方法

2.1 材料合成

前驅-氫氧化物-$Ni_{0.90}Mn_{0.07}Al_{0.03}(OH)_2$ (簡稱，P-H-NMA)採用連續式泰勒流反應器 (TFR；Laminar 公司，韓國)以共沉澱法合成。首先將 $NiSO_4{\cdot}6H_2O$、$MnSO_4{\cdot}H_2O$ 和 $Al_2(SO_4)_3{\cdot}18H_2O$ (2.0 mol L^{-1}) 溶於去離子水 (DI) 製備均勻水溶液 (化學計量比為 Ni : Mn : Al = 0.9 : 0.07 : 0.03) 並泵入反應器，同時將作為沉澱劑的 4 M NaOH 溶液(過鍍金屬溶液比 2:1)以及作為螯合劑的 7.5M NH_4OH 溶液泵入反應器中，並小心保持反應器中 pH 值為 11.0。共沉澱反應在 60°C 下進行，反應器內以 600 rpm 的轉速旋轉以產生穩定的泰勒渦流以生成球形氫氧化物顆粒，收集所得前驅體顆粒，用去離子水和乙醇徹底洗滌以去除殘留雜質，過濾，並在 80℃下乾燥過夜。

對於濃度梯度 $Ni_{0.90}Mn_{0.07}Al_{0.03}(OH)_2$ (簡稱，P-CG-NMA)氫氧化物前驅體則採用改良的兩步驟進料策略，並使用相同的泰勒流反應器結構。首先，將僅含 $NiSO_4{\cdot}6H_2O$ 的 2 M 水溶液（記為溶液 A）泵入反應器，形成富鎳核。而 $MnSO_4\ H_2O$ 以及 $Al_2(SO_4)_3\cdot 18\ H_2O$ 混和的 2 M 水溶液（標記為溶液 B），經由泰勒流反應器側邊逐步引入腔室內。因此前驅物隨著反應進行 Mn 跟 Al 的逐步引

入，Ni 元素濃度逐漸降低，如圖 1 所示。這種可控進料策略確保了濃度梯度的平滑過渡，從而製備出具有富鎳核並逐漸過渡到富錳/鋁表面層的前驅體顆粒。將最終的前驅體粉末收集起來，在與正常前驅體相同的條件下進行洗滌、過濾和乾燥。

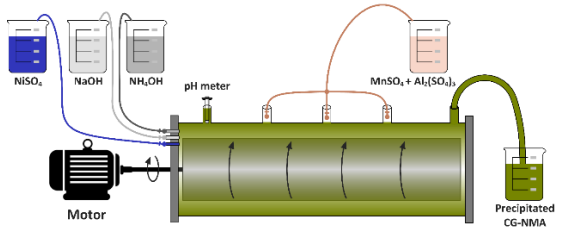


圖1、使用泰勒流反應器製備濃度梯度 NMA 氫氧化物前驅物的示意圖。

為了製備陰極，將預先製備的 P-H-NMA 和 P-CG-NMA 氫氧化物前驅體與 $LiOH{\cdot}H_2O$ 以 1:1.05 的莫耳比混合，並在 O_2 環境中以 2°C min^{-1} 的升溫速率在 770°C 下，鍛燒 10 小時。最終的鋰化產物樣品分別命名為 homogenous NMA (簡稱，H-NMA)和 concentration-gradient NMA (簡稱，CG-NMA)。

2.2 材料特性分析

採用 X 射線繞射儀 (XRD；Bruker D2 PHASER，Cu Kα 輻射；λ = 1.5406 Å；30 kV，10 mA，德國) 研究了所製備的前驅體和最終鋰化粉末的晶體結構、相純度和結晶度。繞射圖譜在 2θ 範圍 10–80°內採集，掃描速率為 1° min^{-1}。使用 TOPAS 軟體對 XRD 資料進行 Rietveld 精修，以擷取詳細的晶格參數。採用掃描電子顯微鏡 (SEM；JEOL，JSM-IT200 InTouch Scope™，15 kV，日本) 觀察了粉末的形貌特徵、粒徑和微觀結構。使用聚焦離子束 (FIB；FEI Helios G4 UX) 對單一二次顆粒進行截面分析，以研磨顆粒並暴露其內部結構。採用能量色散 X 射線光譜 (EDS) 線掃描和映射分析了顆粒橫截面上的元素分佈，以確認 P-CG-NMA 樣品中的濃度梯度分佈。利用高解析度透射電子顯微鏡 (HR-TEM；JEOL JEM-2100F，日本) 結合選區電子繞射技術，對原始電極材料和循環後電極材料的晶體結構、晶格條紋和表面相組成進行了詳細表徵。以 X 射線光電子能譜儀 (XPS；PerkinElmer PHI5600，美國) 分析了過渡金屬(Ni, Mn, Al) 的表面元素組成和氧化態，激發源為 Al K_α(1486.6 eV)。所有結合能均以 284.8 eV 處的 C 1s 峰進行校準，並使用 XPSPEAK 4.1 軟體進行光譜擬合。使用雷射繞射粒度分析儀 (LS 13 320；貝克曼庫爾特公司，美國) 驗證了粒徑大小分佈。

2.3 電化學電性分析

在充滿氬氣的惰性氣體手套箱中組裝 CR2032 型紐扣半電池，並對電化學性能進行評估。陰極的製備方法為：將活性正極材料（80 wt.%）、導電 Super-P 碳（10 wt.%）及聚偏二氟乙烯（PVDF）黏結劑（10 wt.%）溶於 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中，製成漿料，塗覆於鋁箔上。正電極（質量負載量約 2–3 mg cm^{-2}）在 60°C下乾燥過夜後，經壓延處理並切割成直徑為 13 mm 的圓片。鈕扣電池以鋰金屬為負極，Celgard 2400 微孔聚乙烯膜為隔膜，電解液為 1 M $LiPF_6$的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC)(體積比 1:1)混合溶液。

使用 BioLogic BCS-805 恆電位儀，在 25 °C 下，以 Li/Li^+ 為參考電極，在 2.8 至 4.3 V 的電壓範圍內進行恆電流充放電循環測試，1 C 定義為 200 mA g^{-1}。循環伏安法 (CV) 和電化學阻抗譜 (EIS) 測試均使用 AutoLab 電化學工作站進行。 CV 分析的掃描速率為 0.01 mV s^{-1}，電壓範圍為 2.5 至 4.4 V；EIS 測試的頻率範圍為 100 kHz 至 0.01 Hz，擾動幅度為 5 mV，並以鋰金屬作為對電極和參考電極。

3. 結果與討論

3.1 結構和表面形態

由圖 2(a, b) 說明了 P-H-NMA 和 P-CG-NMA 氫氧化物前驅體的 SEM 圖。兩個樣品均呈現由片狀一次粒子組成的球形二次粒子，這種形貌是富鎳氫氧化物的典型特徵，有利於提高振實密度和良好的電極加工性能。橫斷面 EDS 線掃

描 (圖 2(c)) 證實了這種成分梯度，結果顯示 Ni 濃度從核部到表面逐漸降低，同時 Mn 和 Al 含量相應增加。重要的是，這種梯度在鍛燒後仍然保持。前驅物的 XRD 圖譜 (圖 1(d)) 說明，兩個樣品均為純相層狀氫氧化物，具有 $P\bar{3}m1$ 結構，且未檢測到其他相，此證實了 Mn 和 Al 成功摻入晶格中。然而，從圖 2(e) 可以發現 P-CG-NMA 前驅物粒徑分佈較窄，且呈現較小較薄的片狀的一次粒子(P-H-NMA D_{50}=7.15 μm；P-CG-NMA D_{50}=6.88 μm)。這種細化歸因於泰勒流反應器中的濃度梯度合成，而其中在顆粒生長過程中逐漸引入 Mn 和 Al 改變了成核和晶粒生長動力學，從而形成更細小的晶粒。

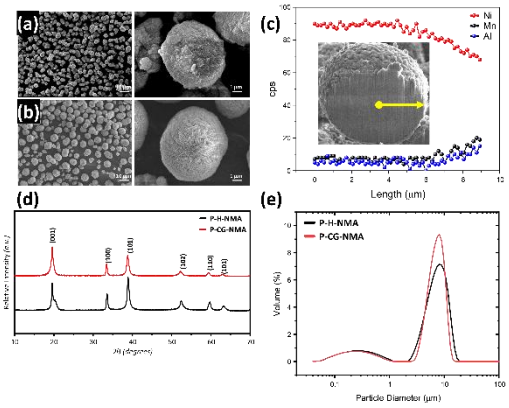


圖2、合成的$[Ni_{0.90}Mn_{0.07}Al_{0.03}](OH)_2$氫氧化物粉末樣品的SEM圖：(a) P-H-NMA和(b)濃度梯度P-CG-NMA樣品；(c) CG-NMA樣品的線掃描EDS圖；氫氧化物前驅物的 (d) XRD比較以及 (e)粒徑分布比較。

相對峰強度比進一步揭示了結構差異。 在 P-CG-NMA 樣品中較低的 I(101)/I(001)比值，此顯示晶體沿 c 軸擇優生長，這與 SEM 觀察到的較薄的片狀形貌一致。此外，P-CG-NMA 樣品的晶粒尺寸顯著小於 P-H-NMA，這有望促進鋰擴散並提高循環過程中的結構完整性。鋰化後，SEM 圖和元素映射(如圖 3 所示)，H-NMA 和 CG-NMA 樣品均保持了球形二次顆粒形貌，顯示煅燒條件控制良好。然而，與 H-NMA 的細長形貌相比，CG-NMA 的初級顆粒更短更寬，這反映了前驅體的生長行為和擇優晶體取向。從 EDS 分析中可以發現 H-NMA 材料表面的 Ni:Mn:Al 比例經過標準化後為 90.8:6.4:2.8，而 CG-NMA 材料表面的 Ni:Mn:Al 比例為 78.4:15.1:6.5，濃度梯度結構提供了幾個結構優勢：富鎳核確保了高容量，而富錳/鋁表面增強了化學穩定性並減輕了界面退化。此外，由於沒有明顯的核殼界面，循環過程中發生機械失效的可能性也降低了。

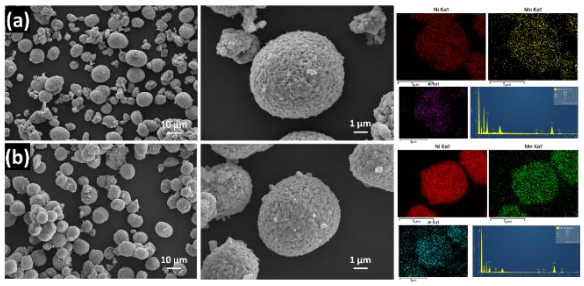


圖3、(a) H-NMA 和 (b) CG-NMA 的 SEM 圖和 EDS 光譜。

正極材料樣品的 XRD 圖 (即圖 4(a)) 證實，兩種材料均具有有序的層狀 α-$NaFeO_2$結構，空間群為$R\bar{3}m$，且不含雜質相。發現(006)/(012)和(018)/(110)峰的清晰分裂顯示其具有較高的結晶度。值得注意的是，CG-NMA 的 I(003)/I(104) 比值更高 (~1.55 *vs.* ~1.45)，顯示 Li^+/Ni^{2+} 陽離子混排減少[12]。 Rietveld 精修結果 (圖 4(b, c)) 進一步顯示 CG-NMA 的 c/a 比值略高，證實了層狀有序性的提高，而晶胞體積沒有顯著變化。TEM 分析 (圖 5(a–f)) 顯示兩個樣品均具有高度結晶的結構，清晰的晶格條紋延伸至顆粒邊緣，且 (003) 晶面間距一致佳 (~0.471 nm)。圖 5(c, f) 的傅立葉轉換圖譜 (FFT) 證實不存在第二相和結構畸變，此結果顯示梯度結構不會影響局部結晶度。

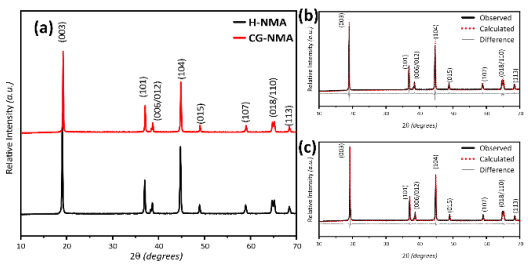


圖4、 (a) XRD 圖的比較；(b, c)H-NMA 和 CG-NMA 陰極粉末樣品的 Rietveld 精修結果。

XPS 分析 (圖 5(g–i)) 突顯了表面化學性質的顯著差異。與 H-NMA 相比，CG-NMA 表面 Ni^{2+} 含量較低，氧相關雜質和碳酸鹽物種含量也較低。這些結果表明其表面更清潔，殘留鋰化合物更少。富含 Mn/Al 的材料外層降低了活性 Ni 物種的濃度，並抑制了與電解液的副反應，從而提高了界面穩定性。總而言之，CG-NMA 正極材料結合了精細的微觀結構、更少的陽離子混排和更清潔的表面化學性質，從而增強了結構和界面穩定性，有望轉化為更優異的材料電化學性能。

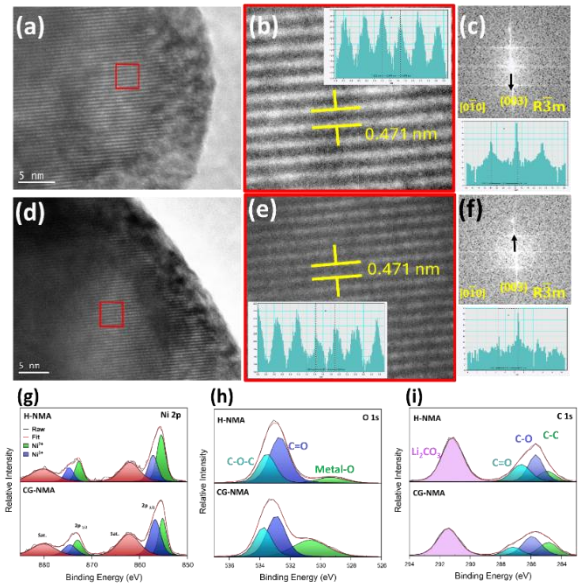


圖5、(a, b, c) H-NMA 和 (d, e, f) CG-NMA 正極材料的 TEM 和 FFT 圖；H-NMA 和 CG-NMA 正極材料的 (g) Ni 2p、(h) O 1s 和 (i) C 1s XPS 光譜。

3.2 電化學分析

本研究有系統性地評估了 H-NMA 和 CG-NMA 正極在鋰金屬負極半電池中的電化學性能。圖 6 比較了它們在初始化成循環、高倍率性能測試以及標準電壓和高電壓條件下的長期循環性能。圖 6(a)展示了兩種正極在 2.8 至 4.3 V 電壓範圍內，在 0.1C 倍率（1C = 200 mA g^{-1}）下，的首次充放電電壓曲線。兩種樣品均表現出相似的電壓平台，這是富鎳層狀氧化物的特徵，顯示梯度結構並未導致電化學反應機制的根本性改變，發現 H-NMA 正極的初始放電容量約為 186.3 mAh g^{-1}，而 CG-NMA 的初始放電容量略高，約為 191.3 mAh g^{-1}。 CG-NMA 的這種相似容量與一些梯度結構設計相符，在這些設計中，表面富集非活性元素 (Mn, Al)會略微降低初始容量。保存完好的富鎳核心確保了電化學活性鎳的容量貢獻不受影響，而富錳/鋁表面顯然不會阻礙首圈鋰的脫出。兩種樣本的初始庫侖效率均超過 88%，而其中 CG-NMA 有較好的可逆性[12]。

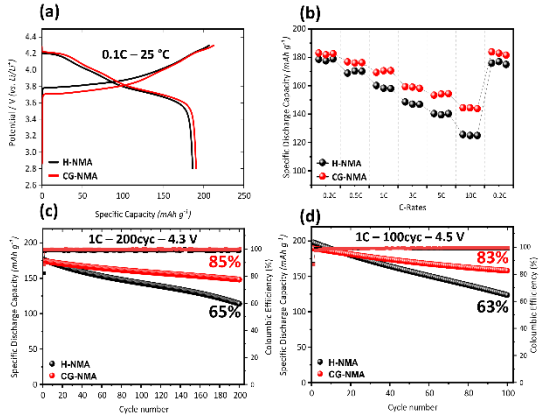


圖6、H-NMA 和 CG-NMA 的在(a) 0.1C, (b) 倍率效能測量倍率範圍為 0.2C 至 10C比放電容量比較, (c) 在室溫下以 1C 倍率循環 200 次，截止電壓為 4.3 V 以及 (d) 在 4.5 V 截止電壓下循環 100 次的循環性能，所有測試均在 2.8 – 4.3 V 和 2.8 – 4.5 V vs. Li/Li^+ (1C = 200 mA g^{-1}) 的電位範圍內進行。

透過將電流密度從 0.2C 速率逐步增加到 10C，然後再降至 0.2C，評估了兩種正極材料的高倍率性能，結果如圖 6(b)所示。兩種樣品在 0.2C 和 0.5C 等低倍率下表現出相似的放電克容量，但隨著電流的增加，它們的性能差異顯著。在 5C 倍率下，H-NMA 的放電克容量約為 143 mAh g^{-1}，而 CG-NMA 約為 154 mAh g^{-1}。在 10C 倍率下，這種差異更加明顯，CG-NMA 的放電克容量約為 144 mAh g^{-1}，而 H-NMA 僅為 128 mAh g^{-1}。當電流恢

復到 0.2C 速率時，兩種樣品均恢復了大部分初始容量，顯示其具有良好的結構可逆性。 CG-NMA 的容量恢復率約為 99% (相對於其初始 0.2C 電容量)，略高於 H-NMA 的 97%。 發現 CG-NMA 精細的初級顆粒形貌不僅增強了結構完整性，而且縮短了單一顆粒內部的鋰擴散路徑。這種動力學優勢進一步增強，這得益於 Li/Ni 陽離子混排的減少 (從而消除了鋰離子擴散層的阻礙) 以及更乾淨的表面 (從而最大限度地減少了電極-電解液界面處的電阻)。這些特性的結合使得鋰離子傳輸速度更快，解釋了 CG-NMA 優異的倍率性能。圖 6(c)比較了兩種正極材料在 2.8–4.3 V 的標準電壓視窗內，以 1C 倍率下循環 200 次後的循環穩定性。而 H-NMA 和 CG-NMA 在 1C 倍率下的初始放電克容量分別為約 176 mAh g^{-1}和 174 mAh g^{-1}。隨著循環次數的增加，CG-NMA 的電容量保持率優勢日益明顯。 100 次循環後，H-NMA 的電容量維持率約為初始容量的 81%，而 CG-NMA 的電容量維持率約為 91%。在 200 次循環下，此差距進一步擴大，H-NMA 的電容量維持率僅 65%且平均庫倫效率為 99.12%，而 CG-NMA 則高達 85%。在整個循環過程中，CG-NMA 的平均庫侖效率也略高(99.91%)，約為 99.4%，而 H-NMA 約為 98.9%，這說明 CG-NMA 具有更可逆的鋰離子嵌入/脫出過程，且副反應較少。 CG-NMA 優異的循環穩定性直接源自於其梯度結構。富錳/鋁的表面層起到保護層的作用，最大限度地減少了活性富鎳核心與電解液的直接接觸。這抑制了循環過程中通常在富鎳表面生長的 NiO 狀岩鹽相的形成，從而避免了阻抗的快速上升。此外，這種漸進的成分過渡消除了傳統核殼結構中存在的離散界面，防止了當核殼體積變化不同時經常發生的機械分離。增強的結構穩定性保持了顆粒的完整性，並在長時間循環過程中維持了導電子通路[11,12]。

為了評估在更嚴苛條件下的性能，兩種正極材料均在 4.5 V 的較高截止電壓下以 1C 倍率循環 100 次，實驗結果如圖 6(d)所示。較高的截止電壓會從結構中提取更多的鋰，從而提高初始電容量，但通常會加速容量衰減。兩種樣品在 4.5 V 下的初始放電電容量均較高，其中 H-NMA 約為 195 mAh g^{-1}，CG-NMA 約為 189 mAh g^{-1}。然而，在如此嚴苛的條件下，H-NMA 的電容量衰減尤為嚴重，100 次循環後僅保留了初始電容量的 63% (平均庫倫效率為 99.15%)。相較之下，CG-NMA 表現出明顯更好的穩定性，在相同循環次數下電容量保持率約為 83% (平均庫倫效率為 99.33%)。這種改進的高電壓穩定性尤其重要，因為較高的截止電壓會加劇富鎳正極材料所面臨的挑戰。在充電狀態較高的情況下，顆粒表面會形成更多 Ni^{4+}的物種，加劇電解液氧化並加速表面降解[13,14]。更劇烈的各向異性體積變化也會增加機械應力，促進微裂紋的形成。CG-NMA 富 Mn/Al 表面透過降低表面鎳濃度來緩解這兩個問題，從而減少活性 Ni^{4+}位點的密度，同時，其堅固的富 Mn 骨架能夠更好地適應體積變化而不產生裂縫。

採用循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)評估了兩種正極材料的電化學可逆性、相變行為和極化特性。圖 7(a, b) 展示了 H-NMA 和 CG-NMA 在 2.5 至 4.4 V 電壓範圍內、掃描速率為 0.01 mV s^{-1} 的前三個循環的 CV 曲線。兩種樣品均呈現三對氧化/還原峰，分別對應於富鎳層狀氧化物的典型相變，分別為 H1 (Hexagonal-1, 六方相 -1)↔M (Monoclinic, 單斜相)、 M↔H2 (Hexagonal-2, 六方相-2) 和 H2↔H3 (Hexagonal-3, 六方相-3) [9]。高電壓下的 H2↔H3 相變特別關鍵，因為它涉及不同晶格間的變化，這可能導致循環過程中出現微裂紋和結構退化。比較首次循環的 CV 曲線可以發現一些細微但重要的差異。H-NMA 的初始氧化峰出現在 ~3.94 V 處，而 CG-NMA 的初始氧化峰出現在 ~4.03 V 處，這與首次脫鋰過程中的活化過程有關。值得注意的是，H-NMA 在首次循環移較大(如圖 7(a, b)紅線所示)，顯示其結構重排程度較高。相較之下，CG-NMA 的峰位移較小，顯示其在鋰離子嵌入/脫出過程中具有更高的穩定性和更好的結構相容性。電化學可逆性可以透過極化電位 (ΔV) 值大小來量化，ΔV 定義為 H1↔M 區域中陽極峰和陰極峰之間的差異。CG-NMA 的 ΔV（~274 mV）低於 H-NMA

（~308 mV），顯示其極化程度更低，動力學更快，鋰離子傳輸性能更佳。這與先前觀察到的優異倍率性能一致。循環伏安曲線隨循環次數的變化進一步突顯了穩定性差異。對於 H-NMA，從第二次循環到第三次循環觀察到峰位移和峰強度降低，顯示極化程度增加和結構退化。相較之下，CG-NMA 在後續循環中表現出幾乎相同的重疊曲線，此表明其具有優異的可逆性，並且在循環過程中結構變化極小。這些改進可歸因於濃度梯度設計。富錳/鋁表面穩定了電極-電解質界面並抑制了副反應，同時減少了鋰/鎳陽離子的混排，從而提高了鋰離子的擴散效率。此外，梯度結構透過緩衝體積變化減輕了 H2↔H3 相變的劇烈程度，從而維持了結構的完整性[9]。

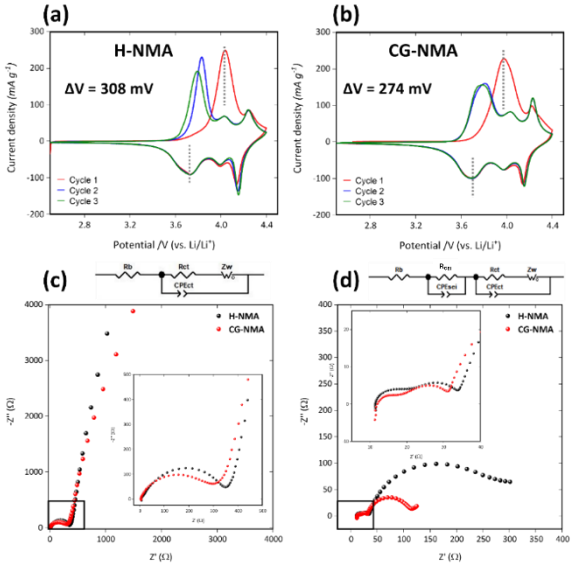


圖7、(a)H-NMA 和(b)CG-NMA 電極在 2.5 至 4.4 V 電壓範圍內以 0.01 mV s–1 的掃描速率記錄的循環伏安曲線；(c) H-NMA 和 CG-NMA 電極在原始狀態和 (d) 室溫下在2.8 – 4.3 V電壓範圍內，以1C/1C倍率循環200次後的EIS譜。

採用電化學阻抗譜 (EIS) 研究了界面電阻和電荷轉移動力學。圖 7(c, d)顯示了兩個樣品在循環前和循環 200 次後的奈奎斯特圖。在初始狀態下 (圖 7(c))，兩個電極均呈現與電荷轉移電阻 (R_{ct}) 相關的半圓和對應於鋰離子擴散的線性 Warburg 區。 而發現 CG-NMA 的 R_{ct}（~295 Ω）低於 H-NMA (~350 Ω)，顯示其界面動力學性能較初始狀態有所改善。經過 200 次循環後 (圖 7(d))，阻抗譜變得更加複雜，呈現兩個半圓，分別對應於 CEI 電阻 (R_{CEI}) 和電荷轉移電阻。發現 CG-NMA 的電阻值顯著降低，其 R_{ct} (~70 Ω) 遠小於 H-NMA (~300 Ω)。同樣，R_{CEI} 也降低 (6.2 Ω vs 8.5 Ω)，顯示界面退化受到抑制。這些結果說明，CG-NMA 有效地緩解了關鍵的退化機制。富含 Mn/Al 的表面減少了活性 Ni^{4+}位點，從而限制了電解液的分解和 CEI 的生長。穩定的表面骨架阻止了向非活性岩鹽相的轉變，而梯度結構則降低了機械應力並抑制了微裂紋的形成。這些特性共同作用，提高了界面穩定性，降低了阻抗增長，並增強了長期電化學性能[15-16]。

3.3 失效分析

為了闡明導致電池電容量衰減的降解機制，在 2.8–4.3 V 的電壓視窗內，以 1C 倍率循環 200 次後，對兩種電極進行了循環後分析。圖 8 展示了循環後電極與初始狀態 (圖 8(a))的 XRD 圖對比，以及 H-NMA (圖 8(b)) 和 CG-NMA (圖 8(c)) 的形貌演變 SEM 圖。如圖 8(a)所示，兩種電極在長時間循環後繞射峰強度均有所降低，顯示存在結構降解和/或陰極-電解質界面 (CEI) 層覆蓋。然而，降解程度存在顯著差異。 H-NMA 的峰強度下降幅度遠大於 CG-NMA，顯示其形成了更厚的 CEI 層和更高的界面電阻，這與 EIS 結果一致。

更關鍵的觀察結果是 (003) 繞射峰的偏移。由圖 8(a) 的插圖顯示，循環後 H-NMA 的 (003) 峰向高角度偏移約 0.3°，顯示沿 c 軸發生了不可逆收縮。這種晶格收縮反映了放電後無法恢復的累積結構損傷。這種不可逆形變通常與循環過程中反覆的機械應變有關，導致鋰損失、陽離子混排增加，以及逐漸轉變為電化學惰性的岩鹽相。相較之下，CG-NMA 的峰位移很小，顯示其具有更好的結構可逆性和層狀骨架的保持性。掃描電子鏡觀察到的形貌演變進一步支持了這些發現。由圖 8(b) 顯示，H-NMA 在循環後發生了嚴重的結構

退化。二次顆粒發生廣泛的破碎，並且在許多情況下完全粉碎成一次顆粒。這種災難性的失效是由反覆的各向異性體積變化造成的，特別是與 H2→H3 相變相關的嚴重晶格收縮，這種收縮會在晶界處產生集中的內部應力。經過反覆充/放循環，這些應力會擴展裂紋，最終導致二次顆粒完全崩解。一旦破碎，顆粒就會失去電連接性並失去電化學活性，直接導致容量衰減。此外，新暴露的表面會加速電解液分解和 CEI 的生長，進一步增加阻抗。相較之下，CG-NMA 正極 (圖 8(c)) 即使經過長時間循環後仍能保持其結構完整性。二次顆粒基本上保持球形，僅觀察到少量表面微裂紋。這種機械穩定性的顯著提升可歸因於其濃度梯度結構，該結構透過消除尖銳的成分邊界和緩衝循環過程中的體積變化來減輕內部應力。總而言之，事後分析表明，CG-NMA 正電極能夠有效抑制結構退化和機械失效，從而保持電極的完整性，並使其具有優異的循環穩定性。

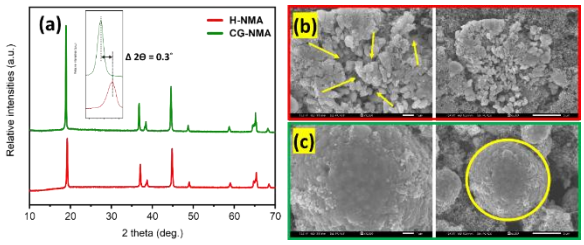


圖8、在室溫下，電壓範圍為 2.8 – 4.3 V，以 1C/1C 倍率循環 200 次後，觀察到的 (a) XRD 圖與 (003) 峰繞射圖比較，以及 (b) H-NMA 和 (c)CG-NMA 電極的 SEM 圖。

為了闡明長時間循環後形成的陰極-電解質界面 (CEI) 的組成和穩定性，在 2.8–4.3 V 電壓範圍內，以 1C/1C 倍率循環 200 次後，對兩個電極進行了 XPS 分析。圖 9 展示了循環後的 H-NMA 和 CG-NMA 電極的 O 1s、C 1s 和 F 1s 圖譜。 F 1s 圖 (即圖 9(a)) 顯示了兩個明顯的峰，分別對應於不同的含氟物種。約 684.4 eV 處的峰歸屬於 M–F 種（LiF 和 NiF_2），約 685.6 eV 處的峰對應於 $Li_xPO_xF_x$。這些物種來自 $LiPF_6$鹽的分解，$LiPF_6$鹽與微量水分反應生成 HF，HF 隨後攻擊過渡金屬並生成 M–F 和 $Li_xPO_xF_x$副產物。半定量分析說明，H-NMA 的 M–F 和 $Li_xPO_yF_z$ 區域面積百分比分別約為 56%和 44%，而 CG-NMA 的相應值則分別約為 45%和 55%。這種降低說明 CG-NMA 在循環過程中發生的界面副反應較少，這與其較低的表面 Ni^{4+}含量和受抑制的過渡金屬溶解相一致。C 1s XPS 光譜 (圖 9(b)) 擬合為三個組分：284.8 eV 處的 C–C 峰、約 285.9 eV 處的 C=O 峰和約 290.1 eV 處的 CO_3^{2-}峰。 C–C 峰與 C=O 峰的相對強度比可作為 CEI 層厚度的指標，較高的 C–C/C=O 比值對應於 CEI 更薄、更緻密的界面層[9]。對於 H-NMA，C–C/C=O 比約為 1.24，而 CG-NMA 的該比值更高，約為 1.50。這一更高的比值證實了 CG-NMA 在長時間循環後形成了更薄的 CEI 層，這與 EIS 測量中觀察到的較低的 CEI 阻抗相一致。 O 1s 圖譜 (圖 9(c)) 進一步證明了界面穩定性。此譜圖顯示對應於 M–O、C=O 形式的 Li_2CO_3以及 C–O–C 形式的 $ROCO_2Li$ 物種的峰。Li_2CO_3和 $ROCO_2Li$ 物種是重複充放電循環過程中電解液分解產生的許多不良副產物。擬合結果表明與 H-NMA 相比，老化後的 CG-NMA 電極中 Li_2CO_3和 $ROCO_2Li$ 的面積百分比更低，而 M–O 峰面積更高。這結果表明，CG-NMA 能夠維持較薄的 CEI 層，且電解液分解產物的累積較少，這可歸因於其富含 Mn/Al 的表面抑制了與電解液的副反應。 而 CG-NMA 穩定的界面化學性質促成了其優異的長期循環性能和更低的阻抗增長。

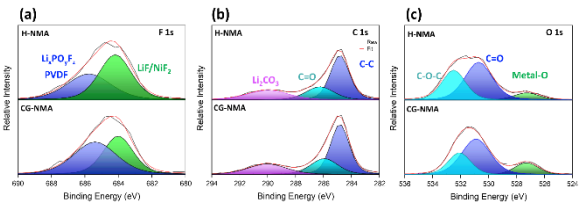


圖9、在室溫下，電壓範圍為 2.8 – 4.3 V，1C/1C 循環 200 次後 H-NMA 和 CG-NMA 電極的 XPS 光譜：（a）F 1s，（b）C 1s，和（c）O 1s。

CG-NMA 優異的循環後穩定性可歸因於其濃度梯度結構的協同效應。特別是，富含 Mn/Al 的表面層提供了一個機械強化的外層區域，提高了二次顆粒在反覆電化學循環過程中的結構韌性。儘管富Ni核在鋰離子脫嵌過程中仍會發生固有的體積變化，但強化的表面區域有助於適應這些波動，並抑制 H-NMA 中觀察到的嚴重裂紋擴展。同樣重要的是，從富 Ni 核到富 Mn/Al 表面的成分漸變消除了原本會成為應力集中優先位置的突變內部界面。與傳統的核殼結構（其中尖銳的成分邊界通常會促進局部應變集中和裂紋萌生）不同，而 CG-NMA 中的連續梯度結構能夠使內部應力分佈更加均勻，從而降低機械不穩定性。除了機械穩定性之外，這種梯度設計還有助於提高表面化學穩定性。由 XPS 分析表明，CG-NMA 表面化學性質相對更純淨，這表明其在循環過程中界面發生的副反應程度較低。即使形成微小裂紋，CG-NMA 的暴露表面對電解液的反應活性也低於 H-NMA。這種現象可歸因於其富含 Mn/Al 的表面區域，該區域更不易發生有害的表面重構，形成岩鹽狀相，也更不容易促進電解液分解。因此，CG-NMA 的裂紋形成不會像 H-NMA 那樣引發嚴重的二次降解，從而避免加速 H-NMA 的結構和電化學失效。

這些事後分析結果為兩種材料之間觀察到的電化學差異提供了直接的結構基礎。在 H-NMA 正極中，大量的顆粒粉碎導致顆粒間接觸逐漸喪失，使部分活性材料電隔離，進而失去電化學活性。同時，裂縫產生的新鮮表面促進了 CEI 的持續生長，這與電極網路的破壞共同導致了循環過程中阻抗的顯著增加。相較之下，CG-NMA 正極在長時間循環後基本上保持了其二次顆粒形貌，從而維持了電子傳導路徑並保證了對電化學活性區域的訪問。儘管仍可見少量微裂紋的形成，但由此導致的性能退化程度要低得多，且進展更為緩慢。與 XRD 和 EIS 分析結果一致，CG-NMA 正極中界面劣化程度的降低導致表面層更薄、電阻更低，這反過來又促進了電荷轉移動力學的改善和極化的降低。綜上所述，這些研究結果說明借由此” 材料濃度梯度工程”是一種有效的技術策略，它能夠同時減輕機械退化和界面副反應，從而在不影響高容量的情況下，穩定高鎳無鈷 NMA 正極材料在高壓運行下的穩定性，進而提高長期循環耐久性。

4. 結論

本論文利用泰勒流反應器精確合成氫氧化物前驅體，成功解決了開發用於高能量密度鋰離子電池的無鈷、富鎳濃度梯度正極材料的關鍵挑戰。濃度梯度工程為在高壓下，穩定無鈷高鎳 $LiNi_{0.90}Mn_{0.07}Al_{0.03}O_2$ 正極材料提供了一條有效途徑。以泰勒流共沉澱法製備的 CG-NMA 材料在球形二次顆粒內部呈現出富鎳核和富錳/鋁表面的結構，並且這種梯度結構在最終鋰化材料中得以維持。由於採用這種成分設計，CG-NMA 材料相比 H-NMA 材料，尤其是在高壓條件下，展現出更高的可逆電容量和顯著改善的循環穩定性。電化學分析表明，其極化和界面電阻均降低，而循環後表徵證實，這種梯度結構有效地抑制了顆粒的嚴重崩解，並減輕了長時間循環過程中的結構退化。這些研究結果表明，濃度梯度設計能夠同時提高超高鎳無鈷 NMA 正極材料的機械強度和界面穩定性。因此，泰勒流共沉澱法是一種很有前景且可擴展的方法，可用於開發下一代鋰離子電池所需的耐用、高能量密度無鈷高鎳正極材料。

致謝

謹此感謝台灣國家科技委員會 (NSTC) 的經費提供支持 (項目編號：NSTC 113-2221-E-131-033)。

參考文獻

1. A. Manthiram, An Outlook on Lithium Ion Battery Technology, ACS Cent. Sci. 3 (2017) 1063–1069.
2. J.B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-ion rechargeable battery: A perspective, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 1167–1176.
3. J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, Chem. Mater. 22 (2010) 587–603.

4. C.K. Das, O. Bass, G. Kothapalli, T.S. Mahmoud, D. Habibi, Overview of energy storage systems in distribution networks: Placement, sizing, operation, and power quality, Renewable Sustainable Energy Rev. 91 (2018) 1205–1230.
5. X. Gao, H. Zhang, S. Li, S. Zhang, C. Guan, X. Hu, J. Guo, Y. Lai, Z. Zhang, Local Electronic Structure Modulation Enables Fast-Charging Capability for Li-Rich Mn-Based Oxides Cathodes With Reversible Anionic Redox Activity, Adv. Funct. Mater. 33 (2023) 2304065.
6. D. Kong, M. Zhang, Y. Xiao, J. Hu, W. Zhao, L. Han, F. Pan, Insights into the structural evolution and Li/O loss in high-Ni layered oxide cathodes, Nano Energy 59 (2019) 327–335.
7. A. Aishova, G. Park, C.S. Yoon, Y. Sun, Cobalt-free high-capacity Ni-rich layered $Li[Ni_{0.9}Mn_{0.1}]O_2$ cathode, Adv. Energy Mater. 10 (2020) 1903179.
8. D. Darbar, T. Malkowski, E.C. Self, I. Bhattacharya, M.V.V. Reddy, J. Nanda, An overview of cobalt-free, nickel-containing cathodes for Li-ion batteries, Mater. Today Energy 30 (2022) 101173.
9. Q. Deng, Q. Zhang, Y. Chu, Y. Xu, S. You, K. Huang, C. Yang, J. Lu, Understanding improved stability of Co-free Ni-rich single crystal cathode materials by combined bulk and surface modifications, Mater. Today 74 (2024) 22–33.
10. J. Ge, M. Xie, Q. Zhao, S. Zhang, H. Sun, Advances in Co-free layered cathode materials for Li-ion batteries, Int. J. Electrochem. Sci. 18 (2023) 100292.
11. Wang, Q.; Wang, Z.; Li, X.; Zhu, Y.; Gao, P., Synthesis and characterization of Co-free NMA cathodes for fast charging lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* (2023)**,** *955*, 170226.
12. J. Chen, X.L. Wang, E.M. Jin, S.-G. Moon, S.M. Jeong, Optimization of B_2O_3 coating process for NCA cathodes to achieve long-term stability for application in lithium ion batteries, Energy 222 (2021) 119913.
13. W. Hua, J. Zhang, S. Wang, Y. Cheng, H. Li, J. seng, Z. Wu, C. Shen, O. Dolotko, H. Liu, S. Hung, W. Tang, M. Li, M. Knapp, H. Ehrenberg, S. Indris, X. Guo, Long-Range Cationic Disordering Induces two Distinct Degradation Pathways in Co-Free Ni-Rich Layered Cathodes, Angew. Chem. - Int. Ed. 62 (2023) e202214880.
14. N.Y. Kim, T. Yim, J.H. Song, J.-S. Yu, Z. Lee, Microstructural study on degradation mechanism of layered $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ cathode materials by analytical transmission electron microscopy, J. Power Sources 307 (2016) 641–648.
15. S.F. Amalraj, R. Raman, A. Chakraborty, N. Leifer, R. Nanda, S. Kunnikuruvan, T. Kravchuk, J. Grinblat, V. Ezersky, R. Sun, F.L. Deepak, C. Erk, X. Wu, S. Maiti, H. Sclar, G. Goobes, D.T. Major, M. Talianker, B. Markovsky, D. Aurbach, Boron doped Ni-rich $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}O_2$ cathode materials studied by structural analysis, solid state NMR, computational modeling, and electrochemical performance, Energy Storage Mater. 42 (2021) 594–607.
16. J. Chen, S. Cao, Z. Li, H. Li, C. Guo, R. Wang, L. Wu, Y. Zhang, Y. Bai, X. Wang, Lithium-Ion Conductor Li_2ZrO_3-Coated Primary Particles To Optimize the Performance of Li-Rich Mn-Based Cathode Materials, ACS Appl. Mater. Interfaces 15 (2023) 36394–36403.