

火焰喷雾热解法制备纳米 ZrO_2 及其正极包覆应用

杨 澜, 胡彦杰

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

摘 要: 以四氯化锆为前驱体, 乙醇为溶剂, 采用火焰喷雾热解法(FSP)制备纳米二氧化锆(ZrO_2)粉体, 研究了前驱体溶液浓度、进料速度和氢气流量等工艺参数对粉体粒径、比表面积及微观形貌的影响, 并探究了 ZrO_2 的最佳合成工艺参数及其对高镍三元正极材料的包覆改性效果。利用 Brunauer-Emmett-Teller 方法、透射电子显微镜、X 射线衍射、激光粒度分析仪等表征手段测试了粉体的物化特性。结果表明: 当前驱体溶液浓度为 0.16 mol/L 、氢气流量为 3.3 L/min 、进料速度为 3 mL/min 时, 得到的 ZrO_2 粉体粒径最小($5\sim 20 \text{ nm}$), 比表面积最大($71 \text{ m}^2/\text{g}$)。将其应用于 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料包覆改性, 改性后的正极材料在 1 C 下的首次放电比容量为 188.45 mAh/g , 经历 200 次循环后, 其容量保持率提升了约 14%。

关键词: 火焰喷雾热解法; 纳米二氧化锆; 正极包覆

中图分类号: TB383 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3781-08

网络出版时间: 2024-11-08



近年来, 由于锂离子电池具有较高的能量密度、较高的安全性以及低污染性, 逐渐受到人们的青睐, 被广泛应用于动力汽车、通信、储能领域。但传统锂离子电池存在容量限制的问题, 这与正极材料密切相关。目前商用的橄榄石型和尖晶石型正极材料无法实现更高的行驶里程, 而高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 作为一种具有高能量密度的新型正极材料有望打破此限制^[1]。但这类正极材料存在界面/结构不稳定的问题, 会导致其在第 1 个循环中损失超过 10% 的容量^[2]。研究发现可对正极材料进行表面包覆来改善其综合性能, 其中将纳米级二氧化锆作为涂层材料可有效提高高镍三元材料的结构稳定性。

纳米二氧化锆(ZrO_2)的制备技术主要包括高能球磨法、沉淀法、水热法、溶胶凝胶法、化学气相合成^[3]等, Goyal^[4]等利用高能球磨法, 以商用微米级 ZrO_2 粉末为原料合成了纳米级 ZrO_2 粉末, 随着研磨时间从 10 h 增至 20 h, ZrO_2 的晶体尺寸也从 50 nm 减至 29 nm。吴刚强等^[5]选用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为锆源, 聚乙二醇-600、氨水分别为分散剂和沉淀剂, 采用沉淀法制备了比表面积为 $214 \text{ m}^2/\text{g}$ 的纳米 ZrO_2 。王敬

飞等^[6]以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为沉淀剂, 去离子水为溶剂, 用水热法合成了单斜晶型的纳米 ZrO_2 。王洋等^[7]用溶胶凝胶法制备了中位粒径(D_{50})仅为 158 nm 的纳米 ZrO_2 粉体。Srdic 等^[8]以四丁基锆为前驱体, 采用化学气相合成法制备了晶粒约为 5 nm 的 ZrO_2 粉体, 但上述提到的制备方法存在着工艺复杂、成本高、颗粒易团聚等缺点, 限制了其进一步应用。因此如何更加高效简便地解决 ZrO_2 粉体的团聚问题是制备纳米 ZrO_2 粉体的关键问题。

火焰喷雾热解法(FSP)操作简单、温度高反应快、颗粒分散好、产品组成均一^[9], 是一种工业上可扩展的纳米材料合成技术。利用该法可制备具有定制性能的多种金属基纳米材料^[10], 但其工艺方面还有待不断改进, 且目前有关使用 FSP 法制备纳米 ZrO_2 的研究报道较少。FSP 法的主要流程是将含有金属盐的溶液通过喷雾装置雾化, 形成雾化液滴进入燃烧器提供的高温火焰场中^[11], 在此区域液滴表面溶剂会迅速蒸发, 溶质会发生热分解等反应形成颗粒。采用 FSP 法, 以四氯化锆(ZrCl_4)为锆源, 乙醇为溶剂, 合成了纳米 ZrO_2 粉末, 研究了工艺参数对粉体的影响, 并探究了纳米 ZrO_2 对高镍三元正极

收稿日期: 2024-07-03。 修订日期: 2024-07-20。

基金项目: 国家自然科学基金 (22378128)。

第一作者: 杨 澜 (2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 胡彦杰 (1979—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-07-03. Revised date: 2024-07-20.

First author: YANG Lan(2000—), female, Master candidate.

E-mail: 1332093637@qq.com

Correspondent author: HU Yanjie (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: huyanjie@ecust.edu.cn

材料的包覆改性效果。

1 实验

1.1 原材料及设备

ZrCl₄, 纯度 99.5%, 上海玻尔化学试剂公司; 无水乙醇; NCM811 前驱体[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂], 格林美; 一水合氢氧化锂(LiOH·H₂O), 阿达玛斯; 聚偏氟乙烯(PVDF), 苏威; 导电炭黑(Super P), 罗恩; N-甲基吡咯烷酮(NMP), 电子级 99.9%, 阿拉丁。

电子天平(METTLER TOLEDO ME104 型); 控温磁力加热搅拌器(IKA C-MAG HS 7 型); 注射泵(LEADFLUID TYD01 型); 真空泵; 脱泡搅拌机(THINKY Mixer ARE 310 型), 火焰喷雾热解装置。

1.2 ZrO₂ 的制备

分别称取 1.864、5.825、11.650g 的 ZrCl₄ 溶于乙醇中, 40 °C 搅拌使其完全溶解并混合均匀, 配制不同浓度(0.16、0.5、1 mol/L)的前驱体溶液。在 16.6 L/min 的空气流速和 150 kPa 的氧气压力下, 更改不同的氢气流量(3.3、6.6、9.9 L/min)和不同的进料速率(3、5、7 mL/min), 然后将不同浓度的前驱体溶液由注射泵注入火焰喷雾热解装置, 最后通过过滤器收集 ZrO₂ 粉体。

1.3 NCM811 的制备

首先将前驱体 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂ 与 LiOH·H₂O 按 1.00 : 1.04 的摩尔比称量并倒入研钵, 均匀研磨后将混合物放入管式炉, 在氧气气氛下, 以 5 °C/min 的速度升温至 500 °C, 煅烧 5 h 后升温至 750 °C 煅烧 15 h, 最后自然冷却至室温, 得到黑色 NCM811 粉末。

1.4 ZrO₂ 包覆 NCM811 及其电池组装

首先利用脱泡搅拌机在 NCM811 表面包覆 0.2%(质量分数)最佳工艺条件下的 ZrO₂, 记作 0.2%-811。然后将 0.2%-811、PVDF 和 Super P 按 8 : 1 : 1 的质量比混合, 再加入 NMP 作为溶剂, 形成浆料后涂布在铝箔上, 将其置于 120 °C 的真空烘箱内烘干 12 h, 干燥结束后切成正极片备用。以金属锂片为负极, Celgard 2500 为隔膜, 1.2 mol/L LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、2%的碳酸亚乙烯酯的混合溶液(EC、EMC 的体积比 3 : 7)为电解液, 在手套箱内组装成 CR2016 型扣式电池。静置一整晚后, 进行长循环性能测试。

1.5 测试表征

采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)分析 ZrO₂ 颗粒结构形态; 采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)

分析样品的微观形貌及元素分布; 采用日本理学电机生产的 D/max2550VB/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品晶体结构, 扫描范围 10°~80°; 采用美国麦克提瑞公司生产的 ASAP 2640 型全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET)分析样品的比表面积, 预处理温度 150 °C, 预处理时间 4 h; 采用马尔文帕纳科公司生产的 Mastersizer3000 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(DLS)分析样品的粒径分布; 采用武汉蓝电公司生产的 CT3002A 型 Land 电池测试系统对所制得的电池进行充放电循环测试, 测试温度 25 °C, 充放电电压范围 2.7~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 不同前驱体进料速率对 ZrO₂ 比表面积、粒径及形貌的影响

在氢气流量为 6.6 L/min、前驱体溶液浓度为 0.5 mol/L 的条件下, 将不同进料速率(3、5、7 mL/min)得到的反应产物分别记作 J-3ZO、J-5ZO、J-7ZO, 其比表面积与进料速率的关系如图 1 所示。

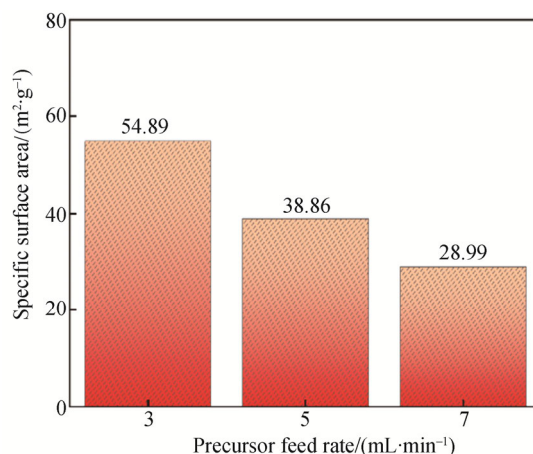


图 1 ZrO₂ 比表面积与前驱体进料速率的关系

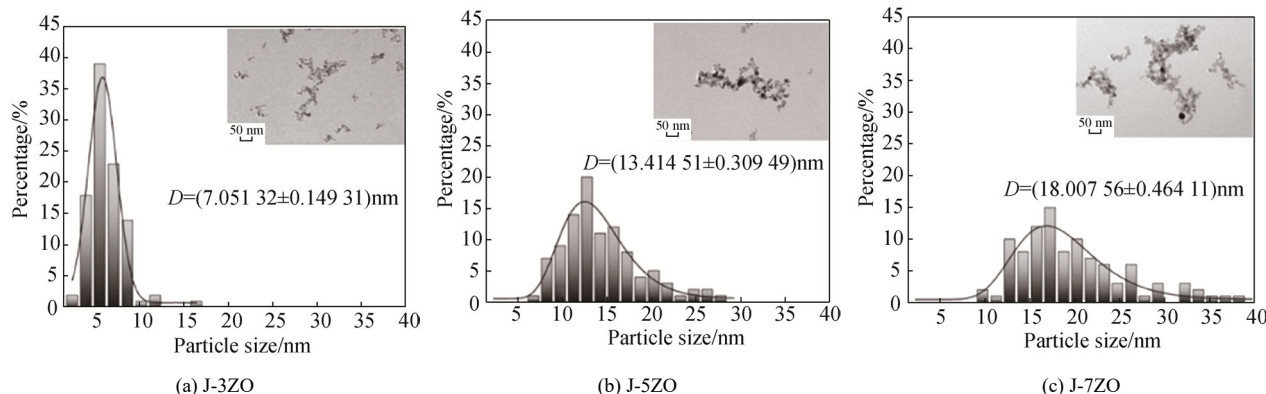
Fig. 1 Relationship between specific surface area of ZrO₂ and precursor feed rate

图 2 是 J-3ZO、J-5ZO、J-7ZO 的 TEM 照片及粒径分布图, 结果表明: 随着前驱体的进料速率从 3 mL/min 增加到 7 mL/min, ZrO₂ 粉体的比表面积从 54.89 m²/g 减小到 28.99 m²/g, 同时, 颗粒粒径分布也逐渐变宽, 拟合后得到的平均粒径由 7 nm 左右增大到 18 nm 左右。这表明前驱体进料速率可显著影响 ZrO₂ 比表面积和粒径, 且 ZrO₂ 比表面积与进料速率成反比, ZrO₂ 粒径与进料速率成正比。这是因为溶液的进料速率越快, 火焰中产生的颗粒浓度越高、燃料越多, 从而使得火焰温度和火焰高度变得更高, 而

这又延长了颗粒在火焰喷雾高温区的停留时间,很大程度上增加了颗粒烧结和碰撞的频率^[12]。

2.2 不同氢气流量对 ZrO_2 的比表面积、粒径及形貌的影响

在进料速率为 3 mL/min、前驱体溶液浓度为 0.5 mol/L 的条件下,将不同氢气流量(3.3、6.6、9.9 L/min)得到的反应产物分别记作 Q-3.3ZO、Q-6.6ZO、Q-9.9ZO,其比表面积与氢气流量的关系如图 3 所示,在其他条件不变的情况下,氢气流量越高,纳米 ZrO_2 的比表面积越低。



J-3ZO, J-5ZO and J-7ZO are zirconia obtained at feed rates of 3, 5 and 7 mL/min respectively; D represents the fitted mean particle size.

图 2 样品的 TEM 照片和粒径分布图

Fig. 2 TEM photographs and particle size distribution of samples

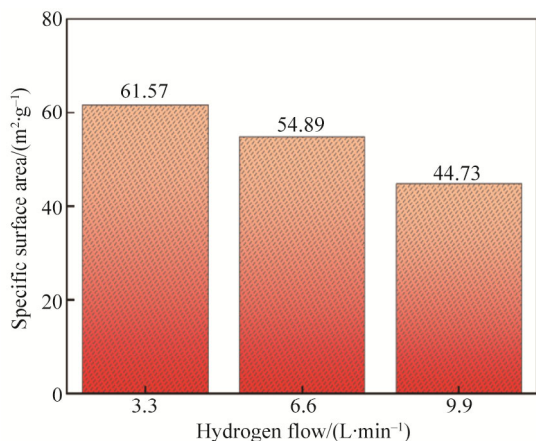


图 3 ZrO_2 比表面积与氢气流量的关系

Fig. 3 Relationship between specific surface area of ZrO_2 and hydrogen flow

2.3 不同前驱体溶液浓度对 ZrO_2 比表面积、粒径及形貌的影响

在氢气流量为 3.3 L/min、进料速率为 3 mL/min 的条件下,将不同前驱体溶液浓度(0.16、0.5、1 mol/L)得到的反应产物分别记作 N-0.16ZO、N-0.5ZO、N-1ZO,其比表面积与前驱体溶液浓度的关系如图 5 所示。

图 6 为 N-0.16ZO、N-0.5ZO、N-1ZO 的粒径分

布及 TEM 照片。对比发现:随着前驱体浓度从 0.16 mol/L 增至 1 mol/L, ZrO_2 的比表面积逐渐从 $71.58 \text{ m}^2/\text{g}$ 减小到 $45.29 \text{ m}^2/\text{g}$,颗粒尺寸逐渐从 6 nm 左右增大到 11 nm 左右,同时,大粒径颗粒显著增加。这表明 ZrO_2 比表面积和粒径也与前驱体浓度有关,且 ZrO_2 比表面积与前驱体浓度成反比, ZrO_2 粒径与前驱体浓度成正比。这是因为当溶液浓度增加时,其表面张力和黏度也会随之增大,在一定的压力下,相同时间尺度内溶液的雾化量变少,液滴尺寸也会变大^[14]。而颗粒的最终大小与液滴原始直径及前驱体浓度的 $1/3$ 次方成正比^[15]。

2.4 不同工艺参数下的 ZrO_2 的 XRD 分析

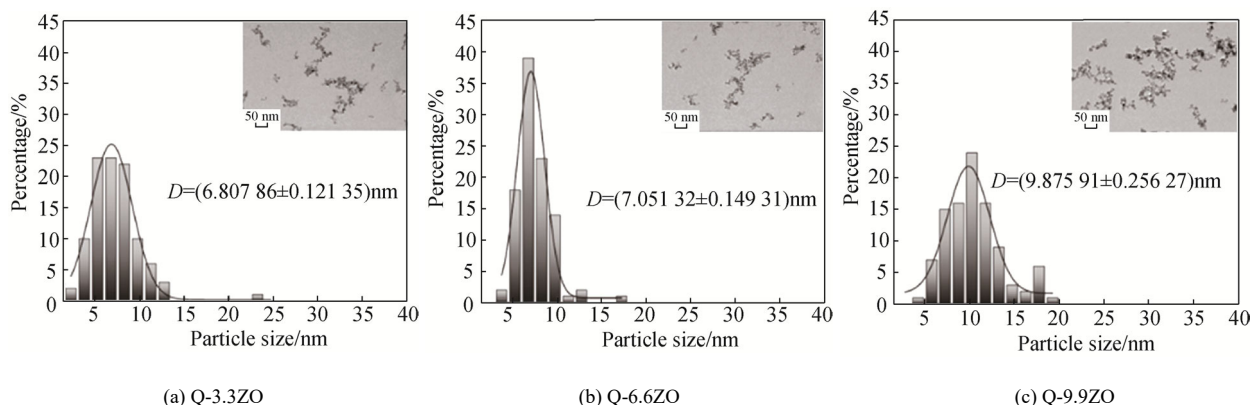
图 7 是在不同氢气流量、进料速率和前驱体溶液浓度下获得的 ZrO_2 样品的 XRD 谱。更改火焰喷雾热解法的工艺参数并不会对 ZrO_2 的晶型组成产生显著影响,所有 ZrO_2 样品均是由 2 种相组成的多晶混合物,分别是单斜相(m- ZrO_2 , 低于 1170°C)、四方相(t- ZrO_2 , 亚稳态,介于 1170°C 和 2370°C)^[16],其中四方相为主要相,单斜相为次要相。

2.5 0.2%-811 的表征及循环性能分析

图 8 为 0.2% ZrO_2 包覆后的 NCM811 材料的

SEM 照片及 EDS 图。可以看出, 经 ZrO_2 包覆后, 有少量的颗粒分布在 NCM811 颗粒表面, 并且

NCM811 正极材料表面的 Zr 元素分布相对比较均匀, 这表明纳米 ZrO_2 已成功包覆在正极材料表面。



Q-3.3ZO, Q-6.6ZO, and Q-9.9ZO are zirconia obtained at hydrogen flow rates of 3.3, 6.6, and 9.9 L/min respectively.

图 4 样品的 TEM 照片和粒径分布图

Fig. 4 TEM photographs and particle size distribution of samples

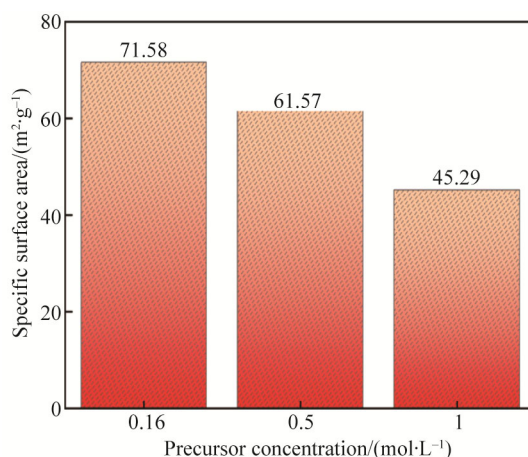
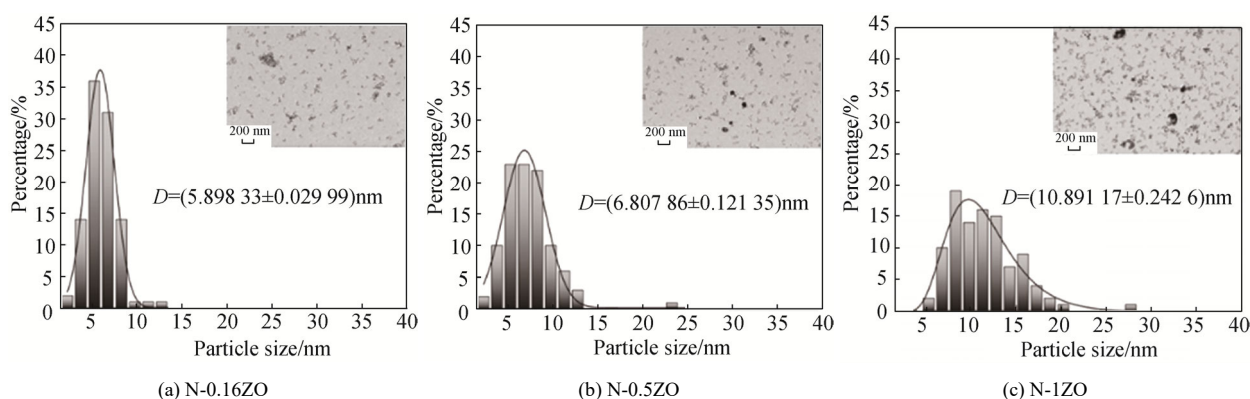


图 5 ZrO_2 比表面积与前驱体溶液浓度的关系

Fig. 5 Relationship between specific surface area of ZrO_2 and precursor concentration



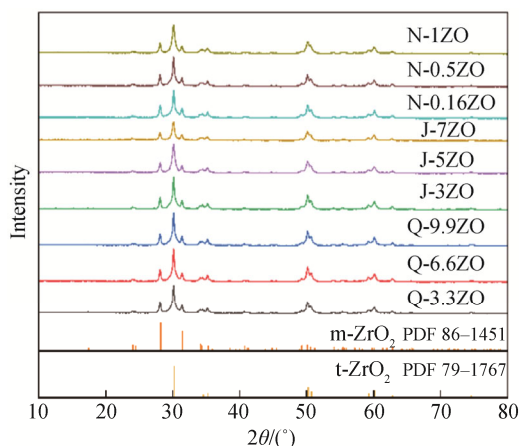
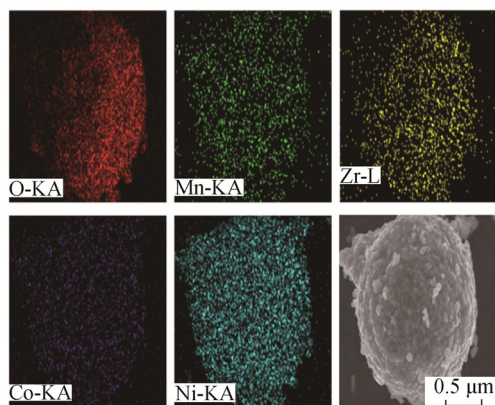
N-0.16ZO, N-0.5ZO, and N-1ZO are zirconia obtained at precursor solution concentrations of 0.16, 0.5, and 1 mol/L respectively.

图 6 样品的 TEM 照片和粒径分布图

Fig. 6 TEM photographs and particle size distribution of samples

从以上可以确定, 制备具有高比表面积、小粒径、分散好的纳米 ZrO_2 粉体的最佳工艺参数为: 进

料速率为 3 mL/min; 氢气流量为 3.3 L/min; 前驱体浓度为 0.5 mol/L。

图 7 不同工艺参数下的 ZrO_2 的 XRD 谱Fig. 7 XRD patterns of ZrO_2 under different process parameters

Note: 0.2%-811 is 0.2% ZrO_2 -coated NCM811.

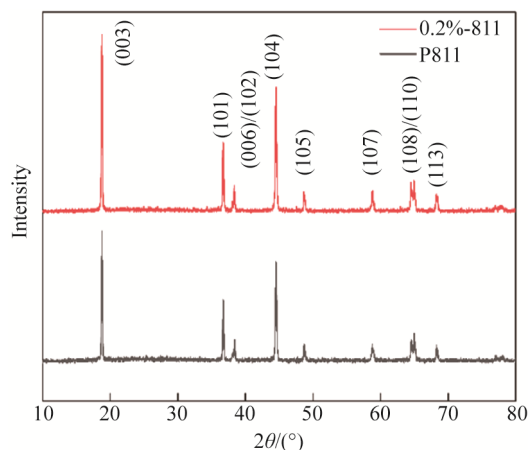
图 8 0.2%-811 的 SEM 照片及 EDS 图

Fig. 8 SEM photographs and EDS plots of 0.2%-811

图 9 为未进行处理的 NCM811(P811) 和 0.2%-811 的 XRD 谱。改性前后的 NCM811 材料均具有良好的六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构和 $R\bar{3}m$ 空间点群, 且两者 XRD 谱的主峰一致, 表明包覆材料的层状结构没有发生改变。此外, 从 XRD 谱中可以观察到 (006)/(102) 峰和 (108)/(110) 峰, 表明 P811 和 0.2%-811 样品都具有良好的结晶度和有序的层状结构^[17]。

图 10 为 P811 和 0.2%-811 的循环性能曲线。未处理的和包覆改性后的高镍三元正极材料的首次放电比容量分别为 187.10、188.45 mAh/g, 在 1 C 下经历过 200 次循环后分别降低至 134.2、162.5 mAh/g, 其容量保持率分别为 69.83%、83.78%。由此可见, 经包覆 ZrO_2 改性处理过后, NCM811 的容量保持率有了显著提高。现已有文献讨论了包覆改善容量保持率的机理, 通常认

为, 在高镍三元正极材料表面包覆 ZrO_2 后, 氧化物作为一种物理屏障, 不仅可以减少 NCM811 与电解液的直接接触, 抑制两者之间的副反应及 HF 的产生, 进而缓解正极材料在循环过程中的受到的 HF 侵蚀, 从而减少电荷转移阻抗及 SEI 的形成^[18-19], 还可以与活性物质表面的残碱发生反应, 有效降低残碱含量, 实现较高的容量和较好的循环性能^[20]。



Note: P811 is unmodified NCM811.

图 9 P811 与 0.2%-811 的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of P811 and 0.2%-811

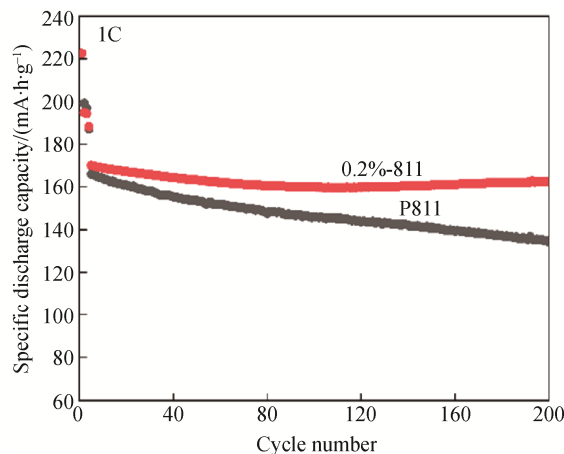


图 10 P811 与 0.2%-811 的循环性能曲线

Fig. 10 Cycling performance curves for P811 and 0.2%-811

表 1 为不同金属氧化物对 NCM811 包覆改性后的首圈放电比容量和容量保持率对比。由于不同金属氧化物的原料、制备工艺、包覆方法不同, 因此对 NCM811 充放电循环性能的改善效果也有所不同, 其中 0.2%-811 的循环性能优于大多数氧化物改性后的正极材料, 但仍有很大的进一步提升潜力, 总的来说, ZrO_2 包覆可有效提高的 NCM811 容量保持率。

表1 不同金属氧化物对NCM811包覆改性后的首圈放电比容量和容量保持率对比

Table 1 Comparison of first-lap discharge specific capacity and capacity retention of NCM811 after coating modification with different metal oxides

NCM811 modification strategy	Specific capacity of first discharge/(mAh·g ⁻¹)	Number of cycles at 1C	Capacity retention
This work	188.45	200	83.78%
ZrO ₂ coating ^[21]	163.2	200	59.10%
Al ₂ O ₃ coating ^[22]	198.5	100	81.10%
TiO ₂ coating ^[23]	173.4	200	92.62%
WO ₃ coating ^[24]	177.9	100	87.00%

3 结论

1) 当选用 ZrCl₄ 作为前驱体、乙醇作为溶剂, 进料速度为 3 ml/min、氢气流量为 3.3 L/min、前驱体溶液浓度为 0.16 mol/L 时, 采用火焰喷雾热解法可以制得具有较高比表面积、较小粒径和良好分散性的纳米 ZrO₂ 粉体。

2) 进料速率、氢气流量和前驱体浓度均会影响产物颗粒尺寸和比表面积, 但进料速率对其影响最大。其中较低的进料速率有利于合成粒径更小、比表面积更大的 ZrO₂ 颗粒; 高的氢气流量会加剧 ZrO₂ 颗粒团聚, 并降低其比表面积; 高浓度前驱体溶液会促使更多的大尺寸颗粒生成, 使比表面积减小。

3) 在 NCM811 正极材料表面包覆 0.2%(质量分数)的最佳工艺条件下获得的 ZrO₂ 后, 在 1 C、2.7~4.3 V 的条件下, 可将电池的容量保持率提高 14% 左右。

综上所述, 采用火焰喷雾热解法并选择合适的工艺参数, 可简便快速地制备高质量纳米级 ZrO₂ 粉体, 为小粒径高比表的 ZrO₂ 粉末的制备提供了新的思路与方法。同时, 将其应用于高镍三元正极包覆, 可有效提高电池的综合性能。

参考文献:

- [1] KHALILI AZAR M, RAZMJOO KHOLLARI M A, ESMAEILI M, et al. Enhanced electrochemical performance and thermal stability of ZrO₂- and rGO-ZrO₂-coated Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ cathode material for Li-ion batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4(1): 934–945.
- [2] XIN F X, ZHOU H, ZONG Y X, et al. What is the role of Nb in nickel-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries?[J]. ACS Energy Lett, 2021, 6(4): 1377–1382.
- [3] 靳艺凯, 陈鹏, 郑华强, 等. 纳米氧化锆粉体制备及其表面改性技术的研究进展[J]. 陶瓷, 2020(12): 12–20.
JIN Yikai, CHEN Peng, ZHENG Huaqiang, et al. Ceramics, 2020(12): 12–20.
- [4] SARI A L, KEDDAM M, GUITTOUM A. Effect of iron impurity on structural development in ball-milled ZrO₂-3mol% Y₂O₃[J]. Ceram Int, 2015, 41(1): 1121–1128.
- [5] 吴刚强, 徐绍平, 王煜炎, 等. 载体用高比表面超细二氧化锆的制备及结构表征[J]. 无机盐工业, 2017, 49(10): 26–29.
WU Gangqiang, XU Shaoping, WANG Yuyan, et al. Inorg Chem Ind, 2017, 49(10): 26–29.
- [6] 王敬飞, 张国华, 周国治. 纳米二氧化锆粉体的制备[J]. 江西冶金, 2020, 40(3): 1–5.
WANG Jingfei, ZHANG Guohua, ZHOU Guozhi. Jiangxi Metall, 2020, 40(3): 1–5.
- [7] 王洋, 汪其堃, 汪超, 等. 辅助溶胶-凝胶法制备纳米氧化锆粉体[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 53–60.
WANG Yang, WANG Qikun, WANG Chao, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 53–60.
- [8] SRDIĆ V V, WINTERER M, HAHN H. Sintering behavior of nanocrystalline zirconia prepared by chemical vapor synthesis[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(4): 729–736.
- [9] 漆小龙, 邓淑华, 黄慧民, 等. 纳米级二氧化锆的制备技术和表征手段[J]. 上海化工, 2002(24): 21–24.
QI Xiaolong, DENG Shuhua, HUANG Huiming, et al. Shanghai Chemical Industry, 2002(24): 21–24.
- [10] DIMITRIOU C, PSATHAS P, SOLAKIDOU M, et al. Advanced flame spray pyrolysis (FSP) technologies for engineering multifunctional nanostructures and nanodevices[J]. Nanomaterials (Basel), 2023, 13(23): 3006.
- [11] 杜文, 王君雷, 徐运飞, 等. 火焰喷雾热解法生产锂离子电池高镍三元正极材料的技术经济分析[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(1): 345–357.
DU Wen, WANG Junlei, XU Yunfei, et al. Energy Storage Sci Technol, 2024, 13(1): 345–357.
- [12] 袁兴. 火焰喷雾热解法合成纳米钛基催化剂的催化燃烧及其反应机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.
YUAN Xing. Study on catalytic combustion performance and reaction mechanism of Ti-based nanocatalyst synthesized by flame spray pyrolysis[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.
- [13] 丁宏秋. 气相燃烧合成 Al₂O₃ 纳米材料及结构[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
DING Hongqiu. Synthesis and structure of Al₂O₃ nanomaterials by gas combustion[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [14] 张晨乾, 张小会, 蒋明学. 火焰喷雾热解法制备纳米晶镁铝尖晶石粉[J]. 耐火材料, 2007, 41(5): 369–372.
ZHANG Chenqian, ZHANG Xiaohui, JIANG Mingxue. Refractories, 2007, 41(5): 369–372.
- [15] TSAI S C, SONG Y L, TSAI C S, et al. Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis[J]. J Mater Sci, 2004, 39(11): 3647–3657.
- [16] 张贺新, 丁奇, 范宇驰, 等. 亚稳态纳米晶氧化锆片状粉体的制备及冷烧结[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(7): 1819–1826.
ZHANG Hexin, DING Qi, FAN Yuchi, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(7): 1819–1826.
- [17] ZHANG H L, XU J Q, ZHANG J J. Surface-coated LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (NCM811) cathode materials by Al₂O₃, ZrO₂, and Li₂O-2B₂O₃ thin-layers for improving the performance of lithium ion batteries[J]. Front Mater, 2019, 6: 309.
- [18] 刘勇强. 锂离子电池三元高镍正极材料的改性及电化学性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
LIU Yongqiang. Modification and electrochemical properties of ternary

- high nickel cathode materials for lithium ion batteries[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [19] 许军娜, 陈晓青, 习小明, 等. ZrO_2 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(4): 108–111.
- XU Junna, CHEN Xiaoqing, XI Xiaoming, et al. Min Metall Eng, 2017, 37(4): 108–111.
- [20] 苏柏涛, 钟盛文. 高能量密度 NCM811 三元正极材料的制备与改性研究[J]. 电池工业, 2022, 26(5): 217–222.
- SU Baitao, ZHONG Shengwen. Chin Battery Ind, 2022, 26(5): 217–222.
- [21] 杨灿星. 锂离子电池高镍三元材料的表面改性及储能研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2019.
- YANG Canxing. Study on surface modification and energy storage of high nickel ternary materials for lithium ion batteries[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2019.
- [22] GAO T T, TIAN P, XU Q J, et al. Coating effect of various-phase alumina nanoparticles on NCM811 cathode for enhancing electrochemical performance of lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2024, 7(9): 3904–3915.
- [23] 叶创新, 宛传友, 瞿诗霞, 等. TiO_2 包覆高镍 NCM811 的电化学性能研究[J]. 强激光与粒子束, 2024, 36(2): 165–170.
- YE Chuangxin, WAN Chuanyou, QU Shixia, et al. High Power Laser Part Beams, 2024, 36(2): 165–170.
- [24] GAN Z G, HU G R, PENG Z D, et al. Surface modification of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by WO_3 as a cathode material for LIB[J]. Appl Surf Sci, 2019, 481: 1228–1238.

Coating Cathode Material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ with Nano ZrO_2 Prepared *via* Flame Spray Pyrolysis

YANG Lan, HU Yanjie

(Academic of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200030, China)

Extended Abstraction

Introduction A high-nickel ternary cathode material of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) has a high energy density. However, this material suffers from interfacial/structural instability, leading to a loss of more than 10% of its capacity during cycling. Cathode materials can be surface coated to improve their overall performance, in which nano-powder of zirconium dioxide can be used as a coating material to effectively improve the structural stability of high nickel ternary materials. However, the method for zirconia preparation has some disadvantages like complicated process flow, high production cost, and easy particle agglomeration. Flame spray pyrolysis (FSP) is simple in operation, fast in reaction speed, high in product quality, and easy to scale up production. In this paper, a variety of metal-based nanomaterials with small particle sizes and well-dispersity were prepared *via* FSP. The effect of process parameters (*i.e.*, precursor solution concentration, feed rate and hydrogen flow rate) on the particle size, morphology and specific surface area of the powder was investigated. The synthesis process parameters of ZrO_2 were optimized, and the effect of optimal parameters on the coating modification of high-nickel ternary cathode materials was analyzed.

Methods A certain amount of ZrCl_4 was weighed and dissolved in ethanol, and stirred at 40 °C to dissolve it completely and formulate precursor solutions at different concentrations (*i.e.*, 0.16, 0.50, and 1.00 mol/L). At different hydrogen flow rates (3.3, 6.6, and 9.9 L/min) and feed rates (3, 5, and 7 mL/min), the precursor solutions with different concentrations were injected into a flame spray pyrolysis unit by a syringe pump. Finally, ZrO_2 powder was collected through a filter. The physical and chemical properties of the powders were determined by Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and laser particle size (DLS) analysis.

Results and discussion The specific surface area of ZrO_2 is inversely proportional to the feed rate, and the particle size of ZrO_2 is directly proportional to the feed rate. The specific surface area of ZrO_2 powder decreases from 54.89 m²/g to 28.99 m²/g as the feed rate of precursor increases from 3 mL/min to 7 mL/min. Also, the distribution of particle size gradually becomes wider, and the average particle size obtained from the fitting increases from 7 nm to 18 nm. The specific surface area of ZrO_2 is inversely proportional to the hydrogen flow rate, and the particle size of ZrO_2 is directly proportional to the hydrogen flow rate. The uniformity of the particle size distribution of ZrO_2 nanoparticles decreases, and the fitted average particle size gradually increases from 7 nm to 10 nm, while the specific surface area of the product decreases from 61.57 m²/g to 44.73 m²/g as the hydrogen flow rate increases from 3.3 L/min to 9.9 L/min.

The specific surface area of ZrO_2 is inversely proportional to the precursor concentration, and the particle size of ZrO_2 is proportional to the precursor concentration. The specific surface area of ZrO_2 gradually decreases from 71.58 m²/g to 45.29 m²/g, the particle size gradually increases from 6 nm to 11 nm, meanwhile, and the large-size particles increases significantly as the precursor concentration increases from 0.16 mol/L to 1.00 mol/L.

Conclusions Zirconium dioxide nanoparticles with a high specific surface area, a small particle size and a good dispersibility could be prepared *via* flame spray pyrolysis with ZrCl_4 as a precursor, ethanol as a solvent at a feed rate of 3 mL/min, a hydrogen flow rate of 3.3 L/min, and the concentration of precursor solution of 0.16 mol/L. The feed rate, hydrogen flow rate and precursor concentration

all affected the particle size and specific surface area of the product, and the effect of the feed rate was dominant. A lower feed rate was favorable for the synthesis of ZrO_2 particles with a smaller particle size and a larger specific surface area. A high hydrogen flow rate exacerbated the agglomeration of ZrO_2 particles and reduced their specific surface area. A high concentration of precursor solution induced the generation of more large-sized particles, resulting in a decrease in the specific surface area. Zirconia obtained under the optimal process conditions of 0.2% (mass fraction) coating on the surface of NCM811 cathode material could increase the capacity retention of the battery by 14% at 1 C and 2.7–4.3 V. Nano-sized powder of zirconium dioxide was prepared *via* flame spray pyrolysis at suitable process parameters, providing a promising method for the preparation of zirconium dioxide powder with a small particle size and a high specific surface. In addition, the application in anode capping could also improve the comprehensive performance of the battery.

Keywords flame spray pyrolysis; nano zirconium dioxide; coating of cathode materials