第 49 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 10
2021 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210119

NaH_2PO_2 改性 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 富锂正极材料的电化学性能

曹　骏，瞿翊帆，杨则恒，陈章贤，张卫新

(合肥工业大学化学与化工学院，可控化学与材料化工安徽省重点实验室，合肥 230009)

摘　要：采用不同物质的量的次亚磷酸钠对富锂正极材料进行改性处理，结果表明：采用 4% (质量分数)的次亚磷酸钠改性处理的富锂正极材料表现出优异的循环稳定性，在 0.5 C 经过 150 圈循环后仍有 85.3%的容量保持率，以及较高的首次 Coulombic 效率。材料优异的电化学性能一方面归因于次亚磷酸钠热解产生的还原性磷化氢气体与富锂正极材料表面活性氧反应产生氧空位，能够有效降低材料在首次充电过程中的不可逆容量损失；另一方面这一改性措施可以同时实现 Na^+掺杂，起到稳定晶格结构，抑制相转变的作用，并且能够增大晶胞间距，加快锂离子扩散，降低电化学阻抗。此外，次亚磷酸钠热解所形成的焦磷酸钠包覆层可以保护正极材料，减少过渡金属溶解，从而改善材料循环性能。

关键词：锂离子电池；富锂正极材料；次亚磷酸钠
中图分类号：TM912　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)10–2144–10
网络出版时间：2021–09–03



Electrochemical Performance of $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ Cathode Materials Modified by NaH_2PO_2

CAO Jun, *QU Yifan*, *YANG Zeheng*, *CHEN Zhangxian*, *ZHANG Weixin*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Anhui Key Laboratory Controllable Chemistry Reaction Material Chemical Engineering, Hefei 230009, China)

Abstract: Different amounts of NaH_2PO_2 were used to treat lithium-rich cathode materials. The results show that the material treated by 4% (in mass fraction) NaH_2PO_2 exhibits an excellent cycle stability with 85.3% of capacity retention after 150 cycles at 0.5 C and a high Coulombic efficiency. The enhanced electrochemical performance is attributed to the two following aspects. One aspect is that NaH_2PO_2 pyrolysis produces reducing PH_3 gas, which reacts with the active oxygen in the surface layer of the lithium-rich cathode materials to yield oxygen vacancy, thus effectively reducing the irreversible capacity loss in the first charge process. Another is that NaH_2PO_2 pyrolysis treatment induces Na^+ doping, which can effectively stabilize the lattice structure and inhibit phase transition, and accelerate Li^+ diffusion and reduce the electrochemical impedance. In addition, the formed $Na_4P_2O_7$ coating can protect the electrode material and reduce the dissolution of the transition metal, thereby improving the cycle stability.

Keywords: lithium-ion battery; lithium-rich cathode material; sodium hypophosphite

传统的锂离子电池正极材料如钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂等虽然具有较好的循环性能以及安全性能，并被广泛应用于人们日常生活中，但这些正极材料的能量密度较低，不能满足社会日益增长的对高能量密度的需求[1]，因此亟需开发高比能量锂离子电池正极材料。富锂正极材料[$xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$ $(0<x<1)$]以其高比容量(>250 mA·h/g)、低成本、环境友好等特点而受到广泛关注[2]。但目前仍然存在一些缺点亟需克服，主要表现在：1) 首次 Coulomb 效率较低。这是由于 Li_2MnO_3 组分在首次

收稿日期：2021–02–22。　修订日期：2021–03–21。
基金项目：国家自然科学基金(91834301)；安徽省科技重大专项(201903a05020021，202003a05020046)。
第一作者：曹　骏(1996—)，男，硕士研究生。
通信作者：杨则恒(1961—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–02–22.　**Revised date:** 2021–03–21.
First author: CAO Jun (1996–), male, Master candidate.
E-mail: cj18855171879@163.com
Correspondent author: YANG Zeheng (1961–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: yangzh0219@sina.com

充放电过程中活化，造成不可逆晶格氧的损失，导致较大的不可逆容量损失[3]。2) 容量及电压衰减严重。在循环过程中，过渡金属离子会部分嵌入锂空位中，导致材料由层状相转变为尖晶石相，以及引起电压衰减。放电过程中锂离子由于位点被过渡金属离子占据，难以二次嵌入，导致材料容量逐渐下降[4–5]。3) 大电流密度下放电能力差。这是由于 Li_2MnO_3 组分电化学性质不活泼，其粒子与电解质之间存在较大的电荷转移电阻，循环过程中会产生较厚的固体电解质界面膜(SEI)，导致较差的反应动力学[6]。因此，制备高比容量、高反应活性、结构稳定的富锂正极材料仍然面临巨大的挑战。

针对富锂材料在首次充电过程中，电压超过 4.5 V 时，Li_2MnO_3 相活化，Li^+脱出伴随着晶格氧 O^{2-}发生氧化还原反应导致不可逆氧损失，从而造成不可逆容量损失的问题[7]，通过构筑氧空位，缓冲在充电过程中 O^{2-}的迁移来抑制首次充放电过程中不可逆氧损失。Liu 等[8]将 $Ce_{0.8}Sn_{0.2}O_{2-\sigma}$ 包覆在富锂正极材料表面，以实现提升材料首次 Coulomb 效率。$Ce_{0.8}Sn_{0.2}O_{2-\sigma}$ 包覆层既能够抑制电极材料与电解液之间的副反应，同时富含氧空位，能够有效缓解在充电过程中氧逸散至电解液中，减少不可逆容量损失，材料的首次 Coulombic 效率由原始材料的 79.8% 提升至 92.8%。通过元素掺杂将阳(阴)离子掺杂进入材料晶格中，抑制由晶格畸变导致的相转变，减缓容量和电压衰减[9]。同时能够增大材料的晶面间距，降低过渡金属层中 Li^+的嵌入/脱出阻力，增强富锂正极材料在大电流密度下的放电能力。Nayak 等[10]在富锂正极材料晶格中掺杂 Al^{3+}，经过 100 圈循环后容量保持率由原始材料的 68%提升至 96%，同时电压衰减等问题也得到了改善。

基于此，本工作采用 NaH_2PO_2 对富锂正极材料进行改性处理，采用一步法同时实现氧空位构建[11]。通过简单的方法，多方面协同作用从提升富锂正极材料的首次 Coulombic 效率、循环稳定性、大电流下的放电能力以及材料结构稳定性等。此种方法有望应用至下一代高性能锂离子电池正极材料的改性。

1　实验

1.1　$Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}$ 的制备方法及改性

按文献[9]的制备方法，利用共沉淀法制备富锂正极材料碳酸盐前驱体，于空气气氛下两段式煅烧以合成 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 富锂锰基正极材料。具体步骤为：按化学计量比称取镍钴锰硫酸盐(国药，分析纯)，溶解于 100 mL 去离子水中。按过渡金属离子与沉淀剂 $NaHCO_3$ (国药，分析纯)的摩尔比为 1:10 的比例称取对应质量的 $NaHCO_3$，溶解于 100 mL 去离子水中。将过渡金属离子溶液快速倒入沉淀剂中，并快速搅拌 3 h，得到 $Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}(CO_3)_{0.8}$ 沉淀富锂正极材料前驱体。前驱体经过洗涤干燥后，与过量 5% (摩尔分数)的 Li_2CO_3 (国药，分析纯)充分混合均匀，坩埚炉中升温至 450 ℃煅烧 8 h，并升温至 850 ℃，煅烧 15 h，升温速率为 2 ℃/min。煅烧完成后，得到 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 富锂正极材料，命名为样品 LMO。

称取 1 g 所制备的富锂正极材料，均匀分散至 30 mL 乙醇(国药，分析纯)中，分别称取 2% (质量分数)、4%、6%的 NaH_2PO_2 (国药，分析纯，相对于富锂正极材料质量)，加入上述乙醇分散体系中，搅拌 2 h，置于旋转蒸发器中蒸干，再经适当研磨后以 2 ℃/min 的升温速率升温至 500 ℃，在保护气氛中进行退火处理，制得改性 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 富锂正极材料，分别记为样品 LMO-2、样品 LMO-4 和样品 LMO-6。

1.2　电极片的制备与电池组装

将制得的富锂正极材料粉末与炭黑(天津市化学制剂三厂，工业级)及黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)(上海东氟化工材料有限公司，工业级)按质量比 8:1:1 进行混合。将富锂正极材料与炭黑研磨均匀后加入至利用 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) (国药，分析纯)溶解的黏结剂 PVDF 中，进行合浆。随后将浆料均匀涂覆在铝箔上，烘干。经辊压、裁切得到的电极片为正极，对电极为锂片，电解液为 $LiPF_6$ (北京化学制剂研究所)，隔膜为 Celgard2400 聚丙烯膜，在手套箱中组装半电池。

1.3　样品表征及电化学性能测试

利用荷兰帕纳科公司型号为 X'PERT PRO MPD 型的 X 射线衍射仪(XRD)对样品的物相组成、晶格参数进行表征，操作电压为 40 kV，工作电流为 80 mA，扫描角度为 10°～80°，扫描速率为 4 (°)/min。利用 Jade 6.0 对测得 XRD 数据进行拟合，确定物质晶系与晶面，利用晶胞计算公式(六方晶系计算公式为 $1/d^2_{hkl}=4(h^2+hk+k^2)/(3a^2+l^2/c^2)$，得出各样品的晶胞参数 a、c 的值。采用日本日立公司的型号为 SU8020 的场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征样品形貌。采用美国 PE 公司型号为 LX10-8813

的红外光谱仪(FT-IR)分析样品化学键。采用美国 Thermo 公司型号为 Escalab250Xi 的 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测样品的化学环境与元素价态。采用深圳新威尔公司型号为 BTS-5V/10 mA 的充放电测试仪测试电池电化学性能。采用上海辰华型号为 CHI760e 的电化学工作站测试电池的交流阻抗。

2 结果与讨论

NaH_2PO_2 在高温热解生成还原性气体 PH_3 和 Na_2HPO_4，如式(1)所示，同时产生的 Na_2HPO_4 会发生脱水聚合而生成 $Na_4P_2O_7$ 包覆在富锂正极材料表面，如式(2)所示。在高温下，Na^+与部分 Li^+会发生交换反应，部分 Na^+进入富锂材料晶格内占据锂位，实现表面梯度掺杂[12]，如式(3)所示：

$$2NaH_2PO_2=Na_2HPO_4+PH_3\uparrow \quad (1)$$

$$2Na_2HPO_4=Na_4P_2O_7+H_2O\uparrow \quad (2)$$

$$Na_4P_2O_7+Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2= Na_{4-x}Li_xP_2O_7+Li_{1.2-x}Na_xNi_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.64}O_2 \quad (3)$$

2.1 样品的物相与形貌

图 1a 为经 NaH_2PO_2 改性处理的样品 XRD 谱。经 NaH_2PO_2 处理后，样品结晶度保持良好，且所有样品的衍射峰对应典型的 α-$NaFeO_2$ 层状结构，在 20°～25°之间的弱衍射峰归因于过渡金属层中的 Li 原子与 Mn 原子形成的有序阵列，可看作为 $C/2m$ 空间点群 Li_2MnO_3 相的特征峰[13]。同时，(006)/(102)和(018)/(110)双峰的分裂明显，表明所有样品均体现层状结构特征，改性处理并未影响材料的层状结构。详细的晶格参数见表 1。经 NaH_2PO_2 改性后，样品的晶胞参数 a 与 c 的值较原始材料均有所增加，可归因于煅烧过程中，Na^+与部分 Li^+发生交换，导致部分离子半径较大的 Na^+掺杂进入材料晶格中，样品晶面间距增大[14]。同时所有样品的 c/a 值均大于 4.9，进一步表明改性未破坏材料的层状结构。所有样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$值均大于 1.2，说明材料阳离子混排程度低，且随着 NaH_2PO_2 用量的提高，改性后样品的阳离子混排程度逐渐减小，表明随着 NaH_2PO_2 用量的提高，Na^+的掺杂量逐渐提升，导致材料的阳离子混排程度降低。Na^+掺杂不仅能够降低阳离子混排程度，而且由于 Na^+掺杂到晶体结构内，扩大锂层层间距，减小锂离子迁移阻力，提升材料的倍率性能[15]。

图 1b 为原始材料与改性材料的红外光谱。相较于原始材料，改性材料在 900～1 200 cm^{-1} 出现特征峰，1 025、1 050、1 085 cm^{-1} 处的吸收峰为 PO_3 中 P—O 键的不对称收缩振动，950 cm^{-1} 处的吸收峰则表示 P—O—P 桥键的价振动[16]，表明材料中存在焦磷酸根。

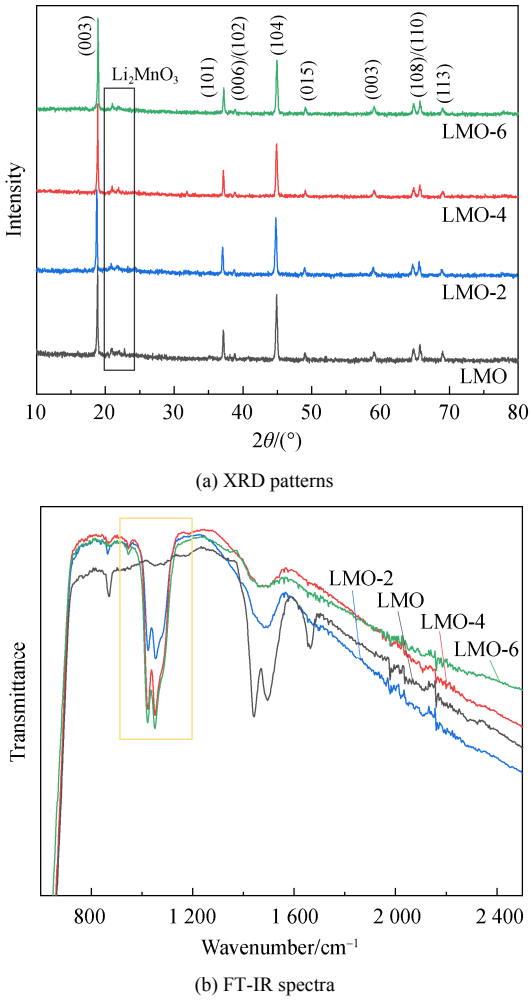


图 1 样品的 XRD 谱以及红外光谱

Fig. 1 XRD patterns and Fourier transformed infrared (FT-IR) spectra of samples

表 1 样品的晶格参数

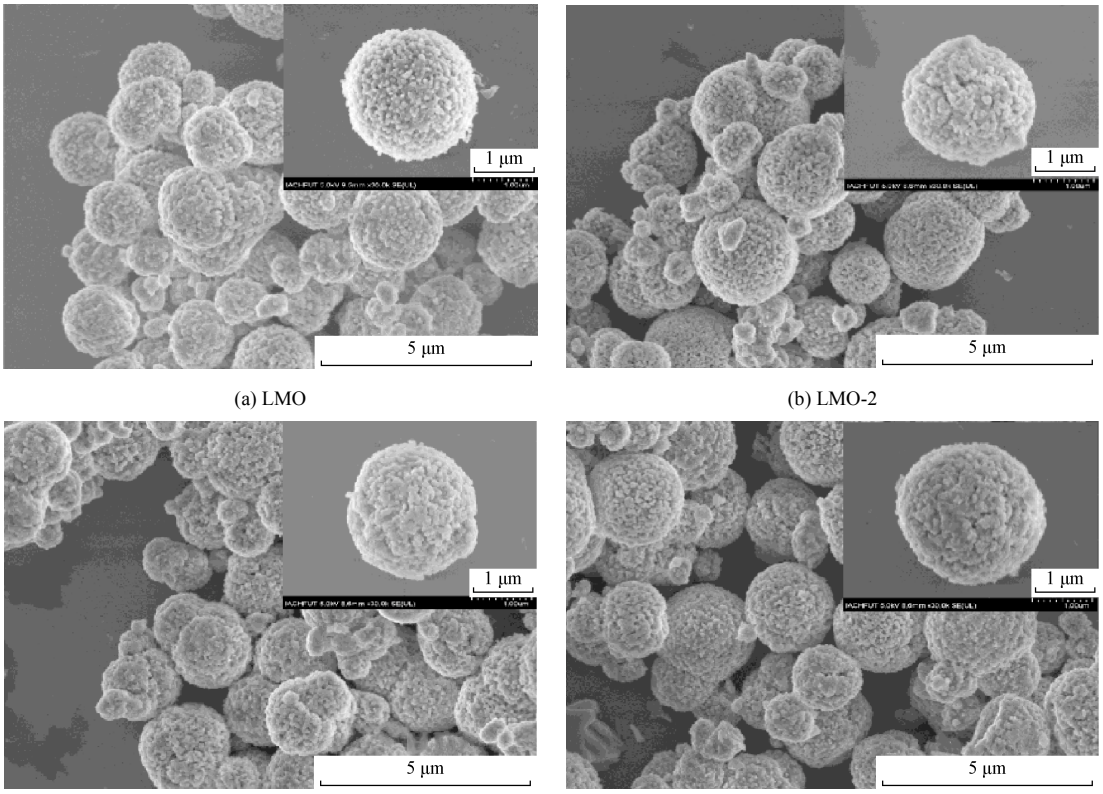
Table 1 Lattice parameters of the samples

Sample No.	a/nm	c/nm	c/a	V/nm^3	$I_{(003)}/I_{(104)}$
LMO	0.283 79	1.418 11	4.997	0.098 91	1.289
LMO-2	0.284 17	1.419 23	4.994	0.099 25	1.341
LMO-4	0.284 02	1.419 38	4.997	0.099 16	1.534
LMO-6	0.283 97	1.419 59	4.999	0.099 14	1.571

a and c are lattice constants; V is cell volume; $I_{(003)}$ and $I_{(104)}$ are intensities of (003) and (104).

图 2 为各样品的 FESEM 照片，其中图 2a 为样品 LMO 的 FESEM 照片，样品呈现为一次粒子聚集而成的多孔微米球形形貌。二次球形颗粒粒径分布均匀，直径约为 2 μm。多孔结构可归因于煅烧过程中，碳酸盐前驱体发生分解，产生 CO_2 和 H_2O，导

致多空结构的形成。图 2b～图 2d 为改性材料形貌，改性材料与原始材料形貌差别较小，表明 NaH_2PO_2 改性对材料基本形貌影响较小。改性材料表面覆盖有一层纳米颗粒，使得材料表面孔隙明显减少，推测为 NaH_2PO_2 经热解脱水缩合产生的 $Na_4P_2O_7$ 包覆在球形二次颗粒表面，物理隔绝材料与电解液直接接触，减少电解液对正极材料的刻蚀，提升材料循环性能。



(a) LMO　　(b) LMO-2

(c) LMO-4　　(d) LMO-6

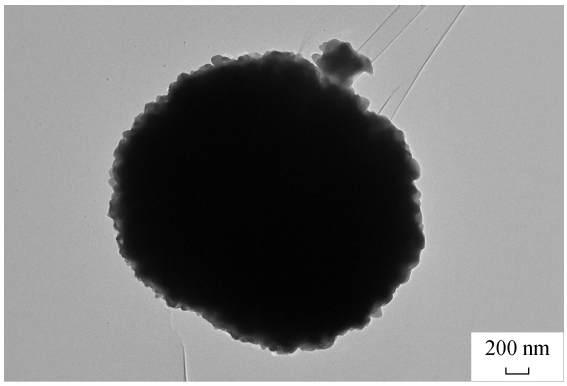
图 2　样品的 FESEM 照片

Fig. 2　Field-emission (FE) SEM images of samples

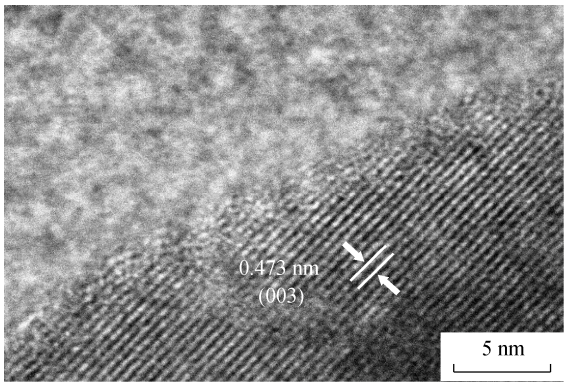
图 3a 和图 3c 分别为原始材料样品 LMO 及改性材料样品 LMO-4 的 TEM 照片，TEM 照片显示二者形貌相近，粒径在 2 μm 左右，改性对材料形貌影响较小。图 3b 为样品 LMO 的高分辨率(HR)TEM 照片，材料中晶格条纹对应晶面间距为 0.473 nm，指标化为(003)晶面。图 3d 为改性材料的 HRTEM 照片，材料中晶格条纹对应晶面间距为 0.216 nm，指标化为(104)晶面。相较于原始材料，改性材料表面均匀包覆一层厚度约为 4 nm 的非晶态包覆层，起到保护正极材料作用。图 3e 为富锂正极材料样品 LMO-4 的元素分布，材料中的 Mn、Ni、Co 元素分布均匀，且能够观察到 P、Na 元素的存在，证明 NaH_2PO_2 热解后的产物包覆在富锂材料表面。在煅烧过程中，Na^+与 Li^+能够发生部分重排，实现 Na^+的梯度掺杂。同时对样品 LMO-2、样品 LMO-4、样品 LMO-6 进行元素能谱(EDS)分析(图 3f～图 3h)，3 种材料中 Mn、Ni、Co 的摩尔比约为 4.2:1.0:1.0，与制备时所添加的量相近。同时观察到 P 元素与 Na 元素的摩尔比接近 1:2，这是由于 NaH_2PO_2 加热分解释放出 PH_3 还原性气体，导致样品中 P 元素含量降低，依据反应方程式，最终产物 P 与 Na 的摩尔比为 1:2，实验结果与之相吻合。此外，随着 NaH_2PO_2 使用量的增加，样品中 Na 元素和 P 元素的含量随之增加，其中，Na^+掺杂量亦会随之增加。

采用 XPS 对 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 富锂正极材料的元素价态以及化学环境进行研究。图 4a 为样品 LMO 与样品 LMO-4 的 Mn 2*p* 高分辨 XPS 谱，643.0 eV 和 641.9 eV 的峰分别对应 Mn^{4+}和 Mn^{3+}，通过计算 Mn^{3+}与 Mn^{4+}的比例可大致推算 Mn 的平均价态[17]。经 NaH_2PO_2 处理后，样品中 Mn^{3+}的占比由 27.9%提升至 29.5%，其原因可能是由于 NaH_2PO_2 热解释放的 PH_3 的还原作用，引起材料表面活性氧的释放，导致 Mn 元素的平均价态有所降

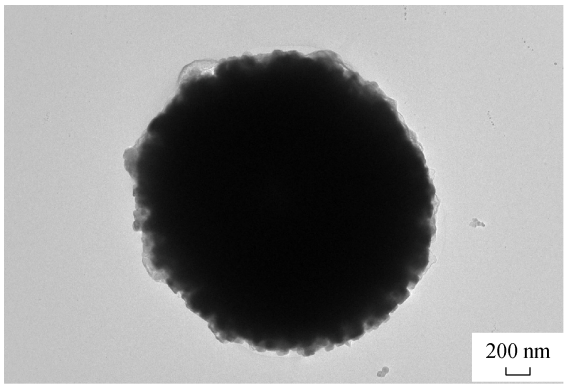
低[18]。图 4b 为样品的 Ni 2*p* 高分辨 XPS 谱，854.9 eV 和 872.2 eV 处的峰对应于 Ni^{2+}，856.1 eV 和 873.4 eV 处的峰对应于 Ni^{3+}。861.6 eV 和 880.5 eV 处的 2 个卫星峰分别与镍的氧化物 Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$ 吻合[19]。图 4c 中 780.3 eV 和 795.1 eV 的峰对应于 Co^{3+}。对于 O 元素(图 4d)，改性前后，位于 531.5 eV 代表 O 空位的峰占比由 27.3%提升至 33.2%，表明经改性材料氧空位的含量明显增加。表面丰富的氧空位有利于缓冲充放电过程中 O^{2-}的迁移，抑制晶格氧的不可逆损失，增强了阴离子氧化还原的可逆性[20]。同时，在样品 LMO-4 中检测到了位于 133.6 eV 处的 P 2*p* 峰(图 4f)和位于 1071.4 eV 处的 Na 1*s* 峰(图 4e)的明显 XPS 信号，证实改性后样品表面有 $Na_4P_2O_7$ 存在。



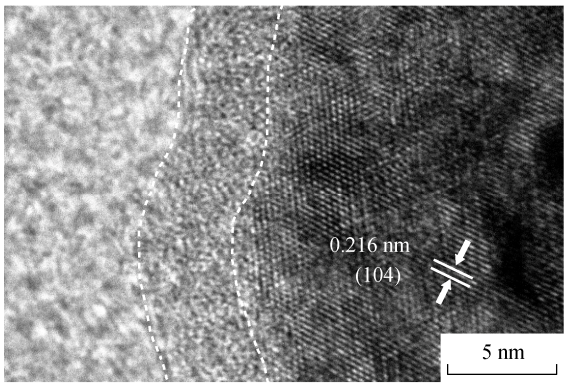
(a) TEM image of LMO



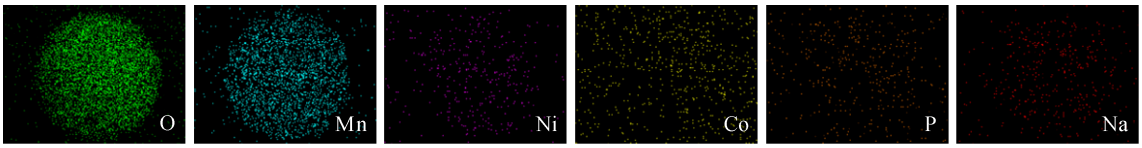
(b) HRTEM image of LMO



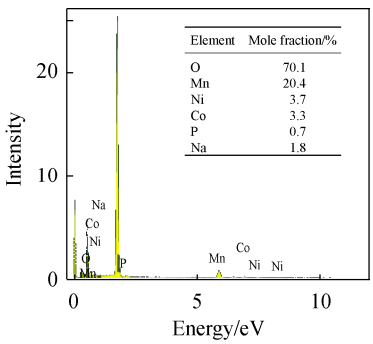
(c) TEM image of LMO-4



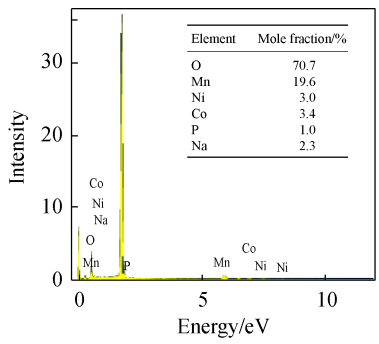
(d) HRTEM image of LMO-4



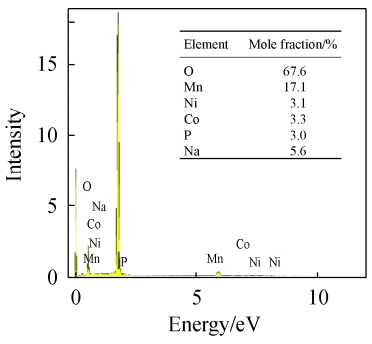
(e) Elemental mappings of LMO-4



(f) LMO-2



(g) LMO-4



(h) LMO-6

图 3 各样品的 TEM 和 HRTEM 照片及对应的 EDS 谱

Fig. 3 TEM and HRTEM images of samples and corresponding EDS spectra

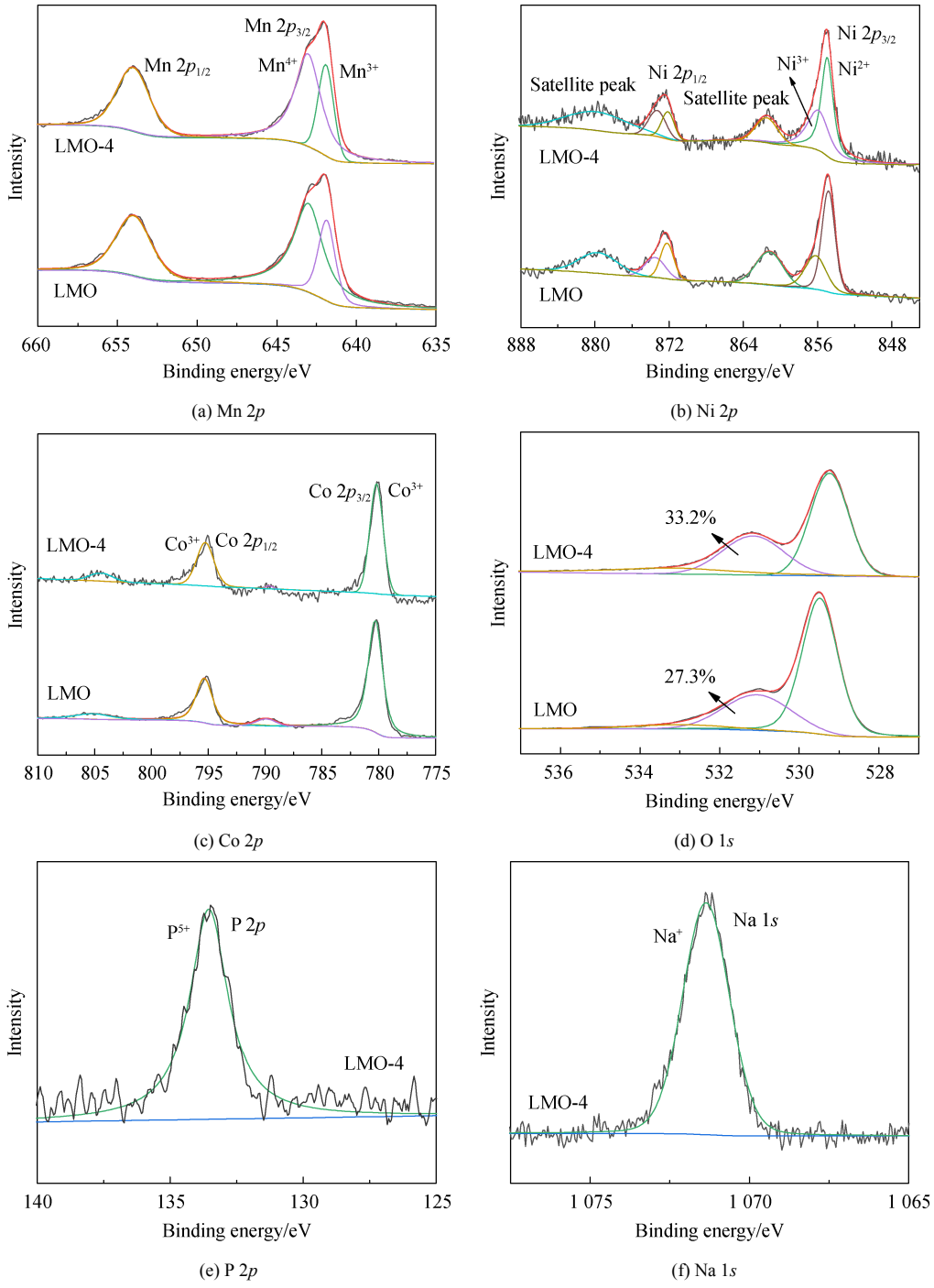


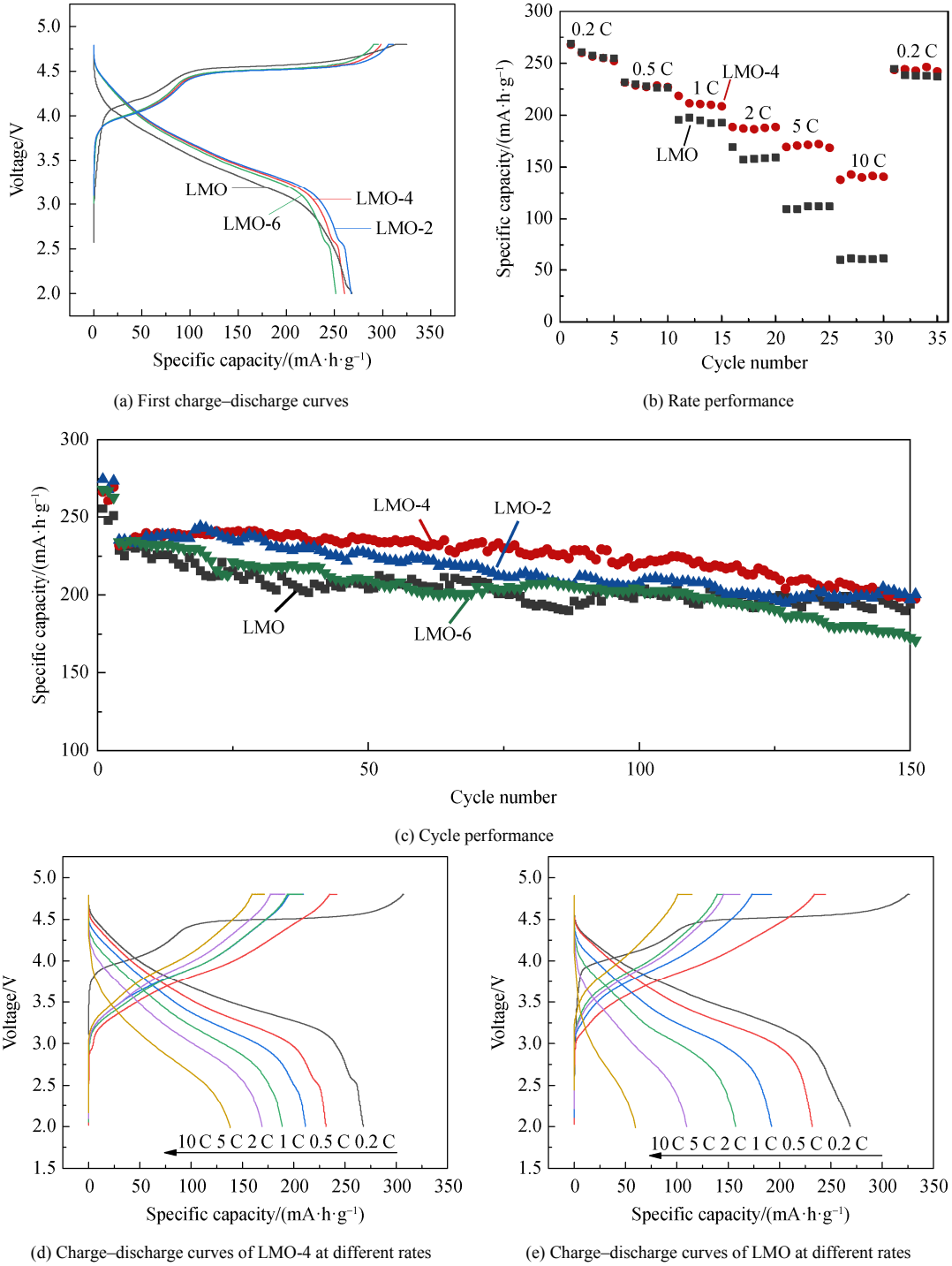
图 4　样品 LMO 以及样品 LMO-4 的 XPS 谱

Fig. 4　XPS spectra of the LMO and LMO-4 samples

2.2　电化学性能

利用充放电测试仪对组装而成的电池进行充放电测试，研究改性前后电极材料的循环性能和倍率性能，结果如图 5 所示。图 5a 为原始材料 LMO 与改性材料(样品 LMO-2、样品 LMO-4、样品 LMO-6)在 2.0～4.8 V 电压窗口、0.2 C 倍率的首次充放电曲线(1 C=250 mA·h/g)。曲线有 2 个明显的充电平台，3.8～4.5 V 左右的电压平台对应于 Ni^{2+}、Co^{3+}的氧化，4.5 V 的电压平台则对应于 Li_2MnO_3 相的活化。样品 LMO 的首次放电比容量为 268.1 mA·h/g，略高于改性材料的 265.3 mA·h/g (样品 LMO-2)、260.4 mA·h/g (样品 LMO-4)以及 251.5 mA·h/g (样品 LMO-6)，这可能是由于改性材料表面包覆了一定量的电化学惰性的 $Na_4P_2O_7$，减少了活性物质的量导致的。4 个样品的首次 Coulombic 效率分别为 82.3% (样品 LMO)、85.2% (样品 LMO-2)、88.7% (样品 LMO-4)

以及 85.9% (样品 LMO-6)，改性材料首次 Coulombic 效率较原始材料有所提升。图 5b 为样品 LMO-4 和样品 LMO 的倍率性能，在 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C 和 10 C 电流密度，改性材料样品 LMO-4 的放电容量分别为 267.9、228.6、218.6、188.6、169.3 mA·h/g 和 137.7 mA·h/g，相较于样品 LMO 的 270.8、231.9、195.7、169.4、109.5 mA·h/g 和 59.8 mA·h/g，改性材料在高倍率下放电比容量更高。此外对材料进行循环充放电测试，结果如图 5c 所示，样品 LMO-4 正极材料在 150 次循环后，放电比容量为 197.5 mA·h/g，容量保持率为 85.3%，而样品 LMO 在经过 150 圈循环后容量保持率只有 73.8%，改性材料的循环性能有较大的提升。图 5d 和图 5e 为样品 LMO 与样品 LMO-4 在不同电流密度的充放电曲线。样品 LMO



(a) First charge–discharge curves

(b) Rate performance

(c) Cycle performance

(d) Charge–discharge curves of LMO-4 at different rates

(e) Charge–discharge curves of LMO at different rates

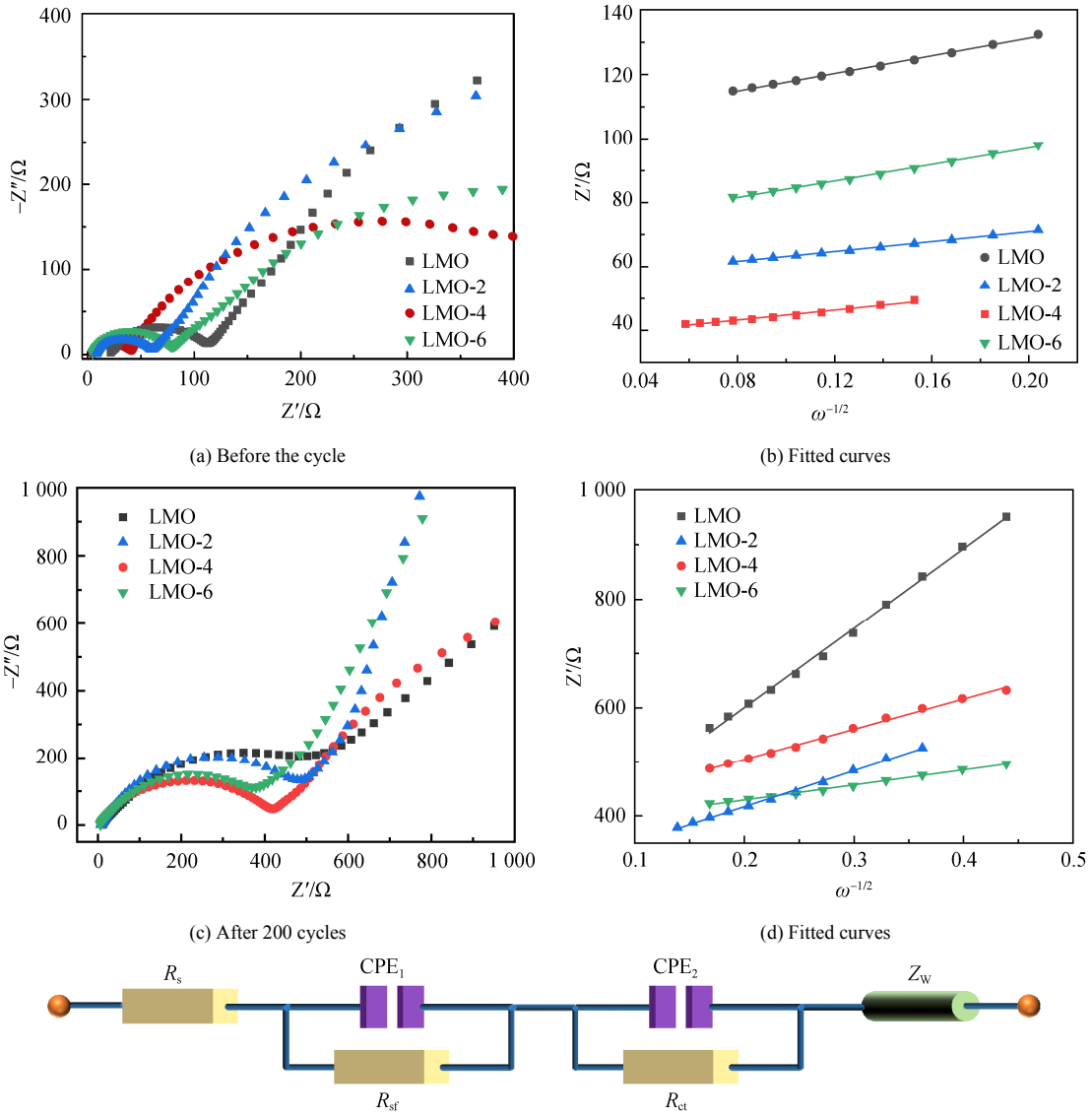
图 5 原始材料与改性材料的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of pristine and modified samples

与样品 LMO-4 在充放电过程中均有明显的充放电平台，表明改性处理对材料主体晶型结构没有明显影响。

改性处理后材料性能提升的原因可归因于 NaH_2PO_2 热解产生的 PH_3 与材料表面活性氧反应，增加了氧空位，抑制了首次充电过程中的氧的不可逆损失，因此明显提升材料首次 Coulombic 效率；同时，Na^+掺杂能够增强晶格稳定性，抑制在循环过程中材料由层状结构→尖晶石→岩盐相的相转变，并且扩大晶胞间距，提升 Li^+扩散速率，从而提升材料循环稳定性以及在大电流密度下的放电能力。此外，$Na_4P_2O_7$ 的表面包覆层避免了电解液与电极材料的直接接触，起到保护正极材料作用，减少过渡金属溶解，提升材料的循环稳定性。

为进一步探究 NaH_2PO_2 改性对富锂正极材料的影响，对原始样品及改性样品进行交流阻抗测试(图 6a)。所有样品测试结果均由半圆与倾斜直线构成。高频区域的半圆对应于电荷转移电阻(R_{ct})，低频区域的斜线对应于 Li^+扩散的 Warburg 阻抗(Z_w)。由交流阻抗曲线计算出样品 LMO、样品 LMO-2、样品 LMO-4、样品 LMO-6 的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 110.9、60.2、41.0 Ω 和 79.4 Ω。随着包覆量的增加，材料的电荷转移电阻逐渐减小而后增加，但均明显小于原始材料的值，表明经过 NaH_2PO_2 改性后，材料反应动力学有所提升。此外，根据式(4)可以计算出样品的锂离子扩散系数(D)：



R_s is internal resistance; R_{sf} is conductive resistance; R_{ct} is charge transfer resistance; CPE is constant phanse argle element; Z_W is Warburg resistance.

图 6　循环前后样品的交流阻抗测试

Fig. 6　Alternating current impedance tests for the samples before and after cycles

$$D=R^2T^2/(2A^2n^4F^4c^2\sigma^2) \quad (4)$$

其中：R 为理想气体常数；T 为绝对温度；A 为极片表面积；n 为传递的电子数；F 为 Faraday 常数；c 为锂离子的浓度；σ 为阻抗实部(Z')与对应频率(ω)倒数的平方根线性拟合的斜率[21]。计算结果如表 2 所示，其中 D(LMO-4)=1.683×10^{-15} cm^2/s，明显大于 D(LMO)=6.54×10^{-16} cm^2/s，表明经 NaH_2PO_2 改性后，部分 Na^+掺杂进入富锂正极材料表面晶格中，晶格间距变大，锂离子在材料中的迁移阻力减小，加快了材料反应动力学。

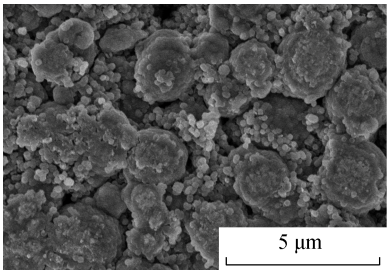
表 2 样品的锂离子扩散系数

Table 2 Diffusion coefficients (D) of Li^+ for four samples

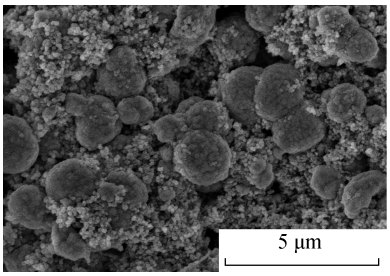
Sample No.	D×10^{18}/(cm^2·s^{-1})	
	Before the cycle	After 200 cycles
LMO	654	5.52
LMO-2	1 492	16.09
LMO-4	1 683	26.81
LMO-6	1 339	53.79

此外，对经 200 圈循环后的材料进行交流阻抗测试。如图 6c 所示，相较于循环前，循环后各样品的电荷转移电阻均有所增加，分别为 725.7 Ω (样品 LMO)、586.2 Ω (样品 LMO-2)、449.8 Ω (样品 LMO-4)、420.8 Ω (样品 LMO-6)，但改性材料电荷转移电阻仍小于原始材料。同时，对改性材料计算锂离子扩散系数，改性材料锂离子扩散系数远大于原始材料，表明改性材料在 Na^+掺杂以及 $Na_4P_2O_7$ 包覆的共同作用下，锂离子扩散系数以及结构稳定性有较大幅度提升。

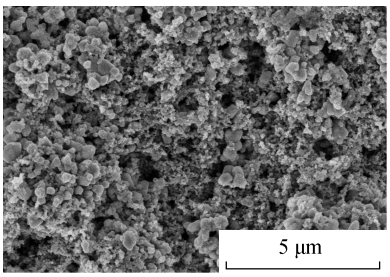
此外，为验证改性方法能够提升材料结构稳定性，对循环前后的电极片进行 FESEM 测试，结果如图 7 所示。图 7a 和图 7b 分别为原始材料与改性材料循环前的 FESEM 照片，可以看出样品是有两种不同尺寸的颗粒混合而成，其中粒径较小的颗粒为添加的导电剂乙炔黑，粒径较大的球形颗粒为 LMO 活性物质。循环之前原始材料与改性材料的形貌无明显差别。图 7c 和图 7d 分别为原始材料与改性材料经过 200 圈充放电循环之后的 FESEM 照片。循环后，原始材料的球形颗粒发生严重破碎，以不规则的小颗粒存在。而改性材料的球形形貌保持良好，表明通过 Na^+掺杂以及焦磷酸钠包覆改性处理后，大大减弱了电解液对正极材料的腐蚀，使得球形颗粒形貌保持完整，材料的结构稳定性得到大大提升。



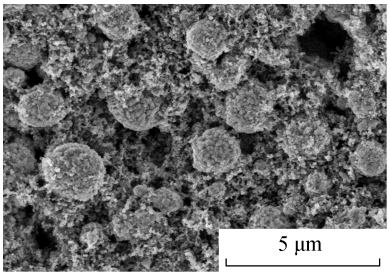
(a) LMO before the cycle



(b) LMO-4 before the cycle



(c) LMO after 200 cycles



(d) LMO-4 after 200 cycles

图 7 循环前后原始材料与改性材料的 FESEM 照片

Fig. 7 FESEM images of the pristine and the modified samples before and after cycles

3 结论

利用 NaH_2PO_2 对富锂正极材料进行改性处理，通过 NaH_2PO_2 在热解过程中产生的还原性气体 PH_3 与材料表面活性氧反应，构建氧空位，减少材料在循环过程中的氧损失，使得材料首次 Coulombic 效率由 82.3%提升至 88.7%。同时，高温下 Na^+能够与材料中的 Li^+发生部分交换反应，形成 Na^+表面梯度掺杂，通过 Na^+掺杂，材料锂镍混排程度减小，晶体结构更为稳定。同时晶面间距增大，降低 Li^+

迁移阻力，锂离子扩散系数由 6.54×10^{-16} cm^2/s 提升至 1.68×10^{-15} cm^2/s，增强了反应动力学，提升了高倍率下放电比容量。此外，材料表面包覆 $Na_4P_2O_7$ 可以保护正极材料免受电解液腐蚀，减少副反应，使得材料循环性能得到显著改善。

参考文献:

[1] LEE W, MUHAMMAD S, SERGEY C, et al. Advances in the cathode materials for lithium rechargeable batteries[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(7): 2578–2605.

[2] MANTHIRAM A, KNIGHT J C, MYUNUG S-T, et al. Nickel-rich and lithium-rich layered oxide cathodes: Progress and perspectives[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6: 1501010.

[3] PAN W, PENG W, YAN G, et al. Suppressing the voltage decay and enhancing the electrochemical performance of $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ by multifunctional Nb_2O_5 coating[J]. Energy Technol, 2018, 6(11): 2139–2145.

[4] AN J, SHI L, CHEN G, et al. Insights into the stable layered structure of a Li-rich cathode material for lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(37): 19738–19744.

[5] ZHANG P, ZHAI X, HUANG H, et al. Suppression of structural phase transformation of Li-rich Mn-based layered cathode materials with Na ion substitution strategy[J]. Electrochim Acta, 2020, 349: 136402.

[6] ZHENG J, MYEONG S, CHO W, et al. Li- and Mn-rich cathode materials: Challenges to commercialization[J]. Adv Energy Mater, 2016, 7(6): 1601284.

[7] LI B, XIA D. Anionic redox in rechargeable lithium batteries[J]. Adv Mater, 2017, 29(48): 1701054.

[8] LIU Y, YANG Z, LI J, et al. A novel surface-heterostructured $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$@$Ce_{0.8}Sn_{0.2}O_{2-\sigma}$ cathode material for Li-ion batteries with improved initial irreversible capacity loss[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(28): 13883–13893.

[9] GUO B, ZHAO J, FAN X, et al. Aluminum and fluorine co-doping for promotion of stability and safety of lithium-rich layered cathode material[J]. Electrochim Acta, 2017, 236: 171–179.

[10] NAYAK P K, GRINBLAT J, LEVI M, et al. Al doping for mitigating the capacity fading and voltage decay of layered Li and Mn-rich cathodes for Li-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(8): 1502398.

[11] DING X, LUO D, CUI J, et al. An ultra-long-life lithium-rich $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ cathode by three-in-one surface modification for lithium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(20): 7778–7782.

[12] DING X, LI Y-X, WANG S, et al. Towards improved structural stability and electrochemical properties of a Li-rich material by a strategy of double gradient surface modification[J]. Nano Energy, 2019, 61: 411–419.

[13] LI Q, ZHOU D, ZHANG L, et al. Tuning anionic redox activity and reversibility for a high-capacity Li-rich Mn-based oxide cathode *via* an integrated strategy[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(10): 1806706.

[14] QING R-P, SHI J-L, XIAO D-D, et al. Enhancing the kinetics of Li-rich cathode materials through the pinning effects of gradient surface Na^+ doping[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(6): 1501914.

[15] LIU D, FAN X, LI Z, et al. A cation/anion co-doped $Li_{1.12}Na_{0.08}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_{1.95}F_{0.05}$ cathode for lithium ion batteries[J]. Nano Energy, 2019, 58: 786–796.

[16] WANG M-J, YU F-D, SUN G, et al. Co-regulating the surface and bulk structure of Li-rich layered oxides by a phosphor doping strategy for high-energy Li-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(14): 8302–8314.

[17] ZHANG W, SUN Y, DENG H, et al. Dielectric polarization in inverse spinel-structured Mg_2TiO_4 coating to suppress oxygen evolution of Li-rich cathode materials[J]. Adv Mater, 2020, 2000496.

[18] LIN Z, LUO D, DING X, et al. Accurate control of initial coulombic efficiency for Li-rich Mn-based layered oxides by surface multicomponent integration[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(51): 23061–23066.

[19] TANG W, CHEN Z, XIONG F, et al. An effective etching-induced coating strategy to shield $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ electrode materials by $LiAlO_2$[J]. J Power Sources, 2019, 412: 246–254.

[20] PEI Y, CHEN Q, WANG M, et al. Reviving reversible anion redox in 3D-transition-metal Li rich oxides by introducing surface defects[J]. Nano Energy, 2020, 71: 104664

[21] 王同振, 曹骏, 杨则恒, 等. $AlPO_4$调控$Li_{1.167}Ni_{017}Co_{0167}Mn_{05}O_2$锂离子电池正极材料及循环性能调控[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48, 1512–1520.
WAGN Tongzhen, CAO Jun, YANG Zeheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1–9.