

锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的硼元素掺杂改性调控

李方坤, 刘政波, 许希军, 刘 军

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东省先进储能材料重点实验室, 广州 510006)

摘 要: 采用草酸盐共沉淀法结合后续热处理技术制备硼掺杂 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料。研究了不同硼源(B_2O_3 , H_3BO_3 和 LiBO_2)掺杂对材料形貌、结构和电化学性能的影响。通过 X 射线衍射仪和 Rietveld 精修分析证明了硼(B)元素掺杂到材料晶格中。电化学性能研究表明: B_2O_3 掺杂效果最佳, 具有优异的倍率性能(5 C 的放电比容量为 $145.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)和长循环稳定性(1 C 循环 300 圈容量保持率为 84.5%), 这归功于硼掺杂可有效减少表面残余锂化合物, 提高了材料的结构稳定性, 有效抑制了电压降和改善了极化现象, 降低了电荷转移电阻, 从而抑制了容量的衰减, 实现了优异的电化学性能。

关键词: 锂离子电池; 高镍正极材料; 结构调控; 硼元素掺杂; 电压降

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0037-10

网络出版时间: 2021-11-26



Modification of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Materials via Boron Element-Doping for Lithium-ion Batteries

LI Fangkun, LIU Zhenbo, XU Xijun, LIU Jun

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Energy Storage Materials, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Boron (B)-doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials were prepared by oxalate co-precipitation and subsequent heat treatment. The effects of doping with different boron sources (B_2O_3 , H_3BO_3 and LiBO_2) on the morphology, structure and electrochemical properties of the materials were investigated. The X-ray diffraction and Rietveld refinement revealed that the B element was successfully doped into the material lattice. The electrochemical performance characterization showed that the doping effect of B_2O_3 was the best, with excellent rate performance (the specific discharge capacity was $145.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at 5 C) and long-term cycle stability (the capacity retention ratio was 84.5% after 300 cycles at 1 C). The enhanced electrochemical performance is attributed to the fact that boron doping effectively reduces the surface residual lithium compound, enhances the structural stability of the material, effectively inhibits the voltage drop and improve the polarization phenomenon, and reduces the charge transfer resistance, thus inhibiting the capacity decay and achieving excellent electrochemical performance.

Keywords: lithium-ion batteries; nickel-rich cathode materials; structure control; boron element-doping; voltage drop

锂离子电池凭借其容量高、无记忆效应和工作电压高等优点, 广泛应用于便携式电子设备和电动汽车等领域^[1-4]。为了满足日益增长的能量需求, 开发高能量密度的锂离子电池迫在眉睫, 尤其是对高容量密度正极材料的研究与开发应用^[5-7]。因此, 高

镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 相对于磷酸铁锂和锰酸锂具有比容量更高, 相对于钴酸锂具有资源更丰富和成本更低的优势, 被研究者们广泛关注^[8]。但其在充放电过程中仍存在结构坍塌、电压降和极化现象等诸多问题亟需解决^[9-10]。因此, 开发结构

收稿日期: 2021-06-27。 修订日期: 2021-08-02。

基金项目: 国家自然科学基金(51771076); 广东省重点领域研发计划(2020B0101030005); 广东省基础与应用基础研究基金(2020B1515120049)。

第一作者: 李方坤(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 刘 军(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-06-27. Revised date: 2021-08-02.

First author: LI Fangkun (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 1827518710@qq.com

Correspondent author: LIU Jun (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: msjliu@scut.edu.cn

稳定和循环稳定好的高容量高镍三元正极材料势在必行。

针对上述问题, 研究者们通过元素掺杂^[6, 11–17]、表面包覆^[1, 18–19]、单晶化^[5]和结构设计^[20]有效改善材料的电化学稳定性, 其中元素掺杂作为一种有效的改性手段, 可以稳定材料的晶体结构, 从而提升材料的电化学性能。虽然各掺杂元素对高镍三元材料的稳定机制尚不确定, 但掺杂效应可分为 3 种形式^[21]: 1) 减少不稳定元素的含量, 如 Li 和 Ni, 通过电化学和结构稳定的元素替代; 2) 通过稳定镍离子的价态或者形成静电排斥, 防止 Ni^{2+} 从过渡金属层迁移到 Li 层; 3) 增加氧与金属离子之间的结合能力, 抑制结构坍塌和晶格氧的释放。Gao 等^[11]采用 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 为原材料对商用单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 修饰改性, 形成硼(B)掺杂和 LiBO_2 包覆的功能层, 在 1 C 循环 100 圈容量保持率从原始材料的 79.7% 提升到 94.8%。Li 等^[22]采用机械混合技术将 100 nm B_2O_3 与 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 复合, 在 1 C 循环 200 圈后容量保持率由原始材料的 69.4% 提升至 87.7%。因此, 无论是通过硼元素掺杂还是包覆都有效改善材料的电化学性能, 但是如何选择合适的硼源进行改性鲜有相关系统研究。

本工作采用不同硼源对高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM) 进行掺杂改性。首先, 采用草酸共沉淀法合成棒状结构的前驱体, 随后进行高温热处理制备了硼元素掺杂修饰的高镍三元正极材料, 研究了不同硼源(B_2O_3 , H_3BO_3 和 LiBO_2) 掺杂对 NCM 材料的晶体结构、形貌和电化学稳定性的影响。

1 实验

1.1 原料

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, B_2O_3 , H_3BO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiBO_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1-甲基-2-吡咯烷酮从阿拉丁试剂购买; 乙醇购自天津大茂化学试剂厂; 锂片购自天津中能锂业有限公司; 导电碳, 聚偏二氟乙烯 (PVDF), 隔膜和电池壳购自深圳科晶智达科技有限公司; 电解液购自多多试剂。

1.2 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的制备及 B 掺杂

采用草酸盐共沉淀法结合高温固相法制备样品。首先, 称取 2.986 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.996 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.980 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

及 2.347 g $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 的无水乙醇和去离子水二元溶剂中(无水乙醇与去离子水体积比为 4:1), 搅拌 2 h, 记溶液 A。同时, 5.000 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 的无水乙醇和去离子水混合溶剂中(体积比仍为 4:1)搅拌 2 h, 记溶液 B。将溶液 B 倒入溶液 A 中, 在室温条件下再搅拌 6 h, 随后 80 °C 烘干, 获得前驱体。其次, 称取 1.6 g 的前驱体配置成 50 mL 的乙醇溶液, 按照正极材料产物的 5%(摩尔分数)分别称取 B_2O_3 (BT), H_3BO_3 (BA) 和 LiBO_2 (LM) 加入硼源, 继续搅拌 6 h, 随后 80 °C 烘干, 研磨获得修饰前驱体。最后, 将上述前驱体移至马弗炉进行热处理: 450 °C 预烧 8 h, 继续升温至 800 °C 焙烧 15 h, 煅烧结束后获得未掺杂和 B 元素掺杂的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料, 分别命名为样品 NCM, 样品 BT-NCM, 样品 BA-NCM 和样品 LM-NCM。

1.3 电极的制备与纽扣电池的组装

称取制备的粉体材料、导电碳和 PVDF(质量比为 8:1:1)与 1-甲基-2-吡咯烷酮调成浆料, 接着将浆料涂覆在铝箔上, 随后移到真空干燥箱中 100 °C 干燥 12 h, 用裁片机切成直径为 12 mm 的正极电极, 电极正极材料活性物质的负载量为 (2.3 ± 0.3) mg/cm², 装袋备用。在高纯氩气手套箱中, 以金属锂为负极, 聚丙烯微孔为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯+碳酸甲基乙基酯+碳酸二甲酯(体积比为 1:1:1)的溶液为电解液和制备的正极组装 CR2032 纽扣电池。

1.4 材料结构表征与电化学性能测试

采用荷兰 PANalytical 公司 Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料的物相结构, Cu 靶的 K_α 射线辐射, 工作电流为 40 mA, 工作电压为 45 kV。对收集的 XRD 数据用 program-General Structure Analysis System (GSAS) 软件进行精修分析。用德国 Zeiss 公司 Super 4.0 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析样品的形貌。用美国 Thermo Scientific 公司 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行元素价态分析, 并用 284.8 eV 的 C 1s 峰校正。用耐驰(上海)机械仪器有限公司 TG 209 F3 Tarus 型热重分析仪表征样品的质量损失现象。采用武汉蓝电电子股份有限公司的 CT2001A 型电池测试系统进行恒流充放电性能表征。采用恒流间隙滴定技术(GITT)分析锂离子扩散动力学。用美国 Gamery Interface1000 电化学工作站进行交流阻抗测试。正弦振幅为 5 mV, 频率为 $0.01\sim 10^5$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 前驱体形貌与物相分析

图 1a 和图 1b 为 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 前驱体 SEM 照片和 XRD 谱。从图 1a 可见, $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为一维棒状结构, 宽度约为 300 nm, 长度为约为 3 μm 。XRD 谱的衍射峰与 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 25-0582), $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 25-0250), $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 01-0283) 和 LiC_2O_4 (JCPDS 01-1074) 吻合, 可以确定前驱体为 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 的复合相组成。一维棒状 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 通过 Ostwald 熟化机制形成^[23]。 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 首先形核长大为一维棒状结构, 之后 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 颗粒附着在 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 棒上, 随着反应时间的增加, 棒状尺寸不断增加, 最后形成宽度约 300 nm, 长度约 3 μm 的一维棒状 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体。

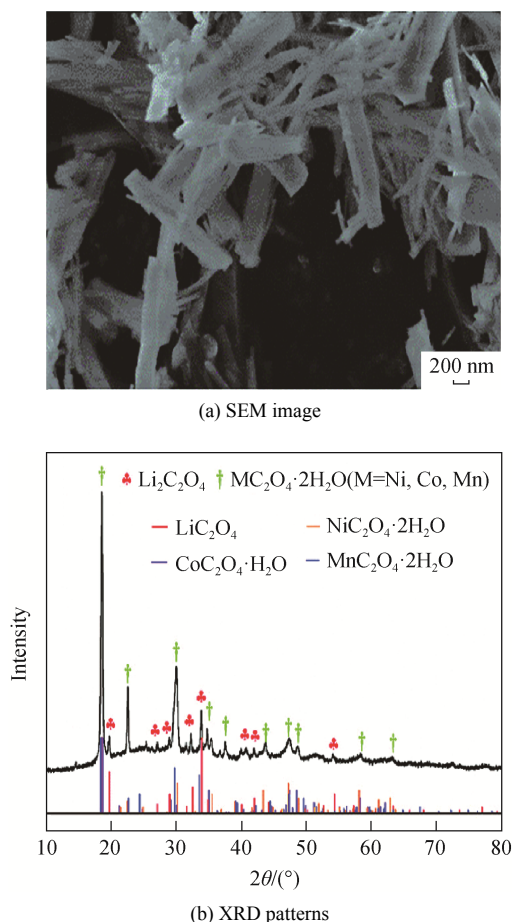


图 1 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM) 前驱体的 SEM 照片和 XRD 谱
Fig. 1 SEM image and XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM) precursor

一维棒状 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体的热重-差热分析如图 2 所示, 主要分为 4 个阶段。第 1 个阶段(100~

209 $^{\circ}\text{C}$) 为结晶水的挥发, 质量损失率为 13.9%; 第 2 阶段(209~317 $^{\circ}\text{C}$) 和第 3 阶段(317~550 $^{\circ}\text{C}$) 为 MC_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 和 LiC_2O_4 的热分解, 质量损失率分别为 35.0% 和 6.8%。第 4 阶段(550~800 $^{\circ}\text{C}$) 为晶格氧和 Li_2O 的损失, 质量损失率为 2.8%。因此, 为了避免高温烧结导致锂的挥发, 先在 450 $^{\circ}\text{C}$ 预烧 8 h。图 3a 和图 3b 分别为 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体 450 $^{\circ}\text{C}$ 预

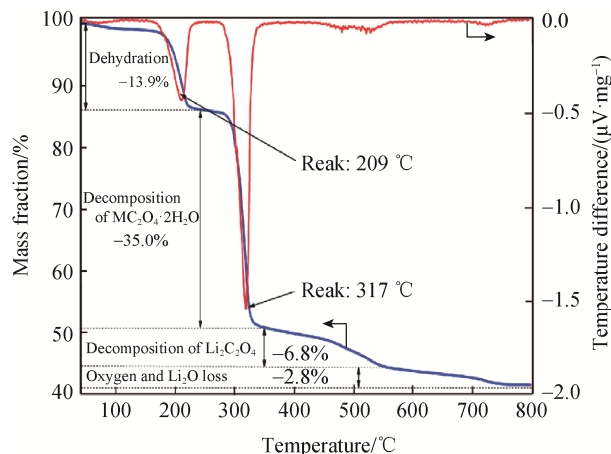


图 2 NCM 前驱体的热重-差热曲线
Fig. 2 Thermogravimetric and differential thermal analysis curves of NCM precursor

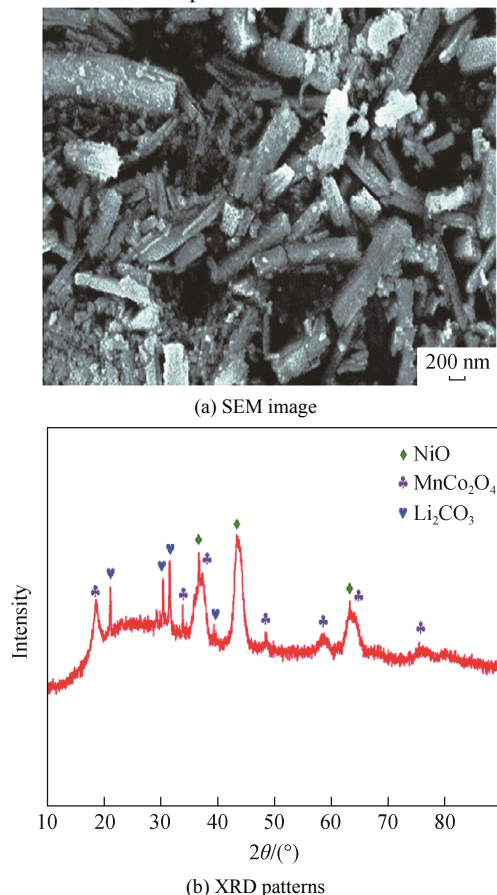


图 3 NCM 前驱体 450 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后的 SEM 照片和 XRD 谱
Fig. 3 SEM image and XRD patterns of NCM precursor after sintering at 450 $^{\circ}\text{C}$

烧后的 SEM 照片和 XRD 谱。从图 3 可见, 预烧未改变前驱体的一维棒状形貌, 产物包括 NiO (JCPDS 47-1049), MnCo_2O_4 (JCPDS 23-1237) 和 Li_2CO_3 (JCPDS 22-1141)。

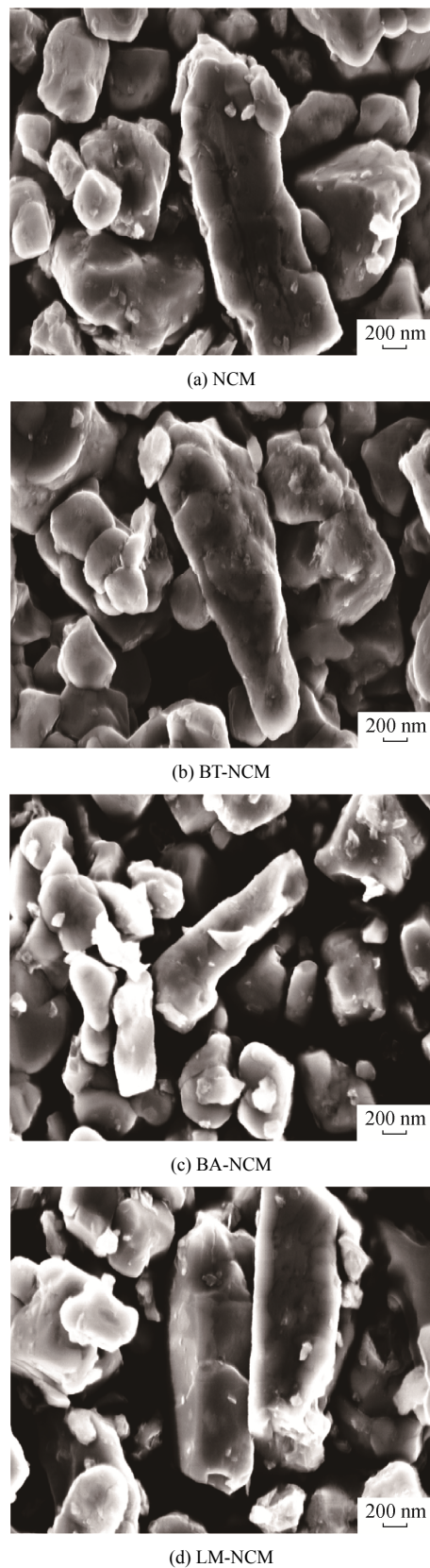
2.2 形貌与物相分析

图 4 为所制备的原始样品和 B 元素掺杂样品的 SEM 照片。由图 4 可见, B 掺杂前后形貌变化不大, 都有一部分维持前驱体的棒状结构, 绝大多数由于高温烧结而破碎成小颗粒。此外, 表面光滑, 无杂质颗粒残留。进一步, 采用 XRD 测试并通过 GSAS 软件进行 Rietveld 精修分析(如图 5 所示), 其详细的晶胞参数列入表 1。从图 5 可见, 原始材料 NCM 和 3 种不同硼源掺杂改性材料的结晶度高, 衍射峰归宿为典型的层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构, 属于六方晶系, $R\bar{3}m$ 空间群, 对应 LiNiO_2 (JCPDS 09-0063) 相, 无任何杂相。表 1 为样品的 Rietveld 精修晶格参数, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 强度比值均超过 1.2, 表明制备的材料 $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^{+}$ 阳离子混排程度小, 同时 c/a 大于 4.95 (c 为 c 轴的晶格常数, a 为 a 轴的晶格常数), 揭示了 B 掺杂前后样品仍具有良好的层状结构。掺杂 B 后, 掺杂样品的晶格常数 c 和晶胞体积相对于原始样品都有轻微增加, 揭示了不同硼源中的 B 都掺杂到晶格中, 从而成功制备了 B 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料: 样品 BT-NCM, 样品 BA-NCM 和样品 LM-NCM。同时, 前期研究表明, 晶格常数 c 增加是由于硼离子进入锂和过渡金属层间的氧堆积四面体间隙中导致的, 有效提升结构稳定性, 有望改善电化学循环稳定性性能^[12]。

2.3 价态及表面残余锂化合物分析

采用 XPS 测试了材料的元素价态及其表面残余锂化合物情况。表面残留锂化合物通过浆料涂覆过程时使 PVDF 黏合剂脱氟引起胶凝和絮凝, 导致电极形成不均匀的表面^[24]。图 6a 为样品 BT-NCM, 样品 BA-NCM, 样品 LM-NCM 和样品 NCM 的 Ni $2p$ 高分辨 XPS 谱。Ni $2p_{3/2}$ 轨道上 855.03/856.58 eV, 855.13/856.60 eV, 855.12/856.78 eV 和 855.42/857.01 eV 处的峰分别代表样品 BT-NCM, 样品 BA-NCM, 样品 LM-NCM 和样品 NCM 的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, Ni $2p_{1/2}$ 也出现 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, 同时 Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$ 都各自伴随 1 个卫星峰, 这与镍的氧化物 Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$ 吻合^[11]。此外, 图 7 为样品 NCM, 样品 BT-NCM, 样品 BA-NCM 和样品 LM-NCM 的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 百分比, 揭示了硼掺杂提高 Ni^{3+} 含量, 有利于增强结构稳定性^[11, 25]。通过对 C 1s 高分辨 XPS 谱(图 6b)分析表

明材料表面存在残余锂化合物 Li_2CO_3 (约 289.98 eV)。对应的表面残余锂化合物计算结果如图 7 所示。



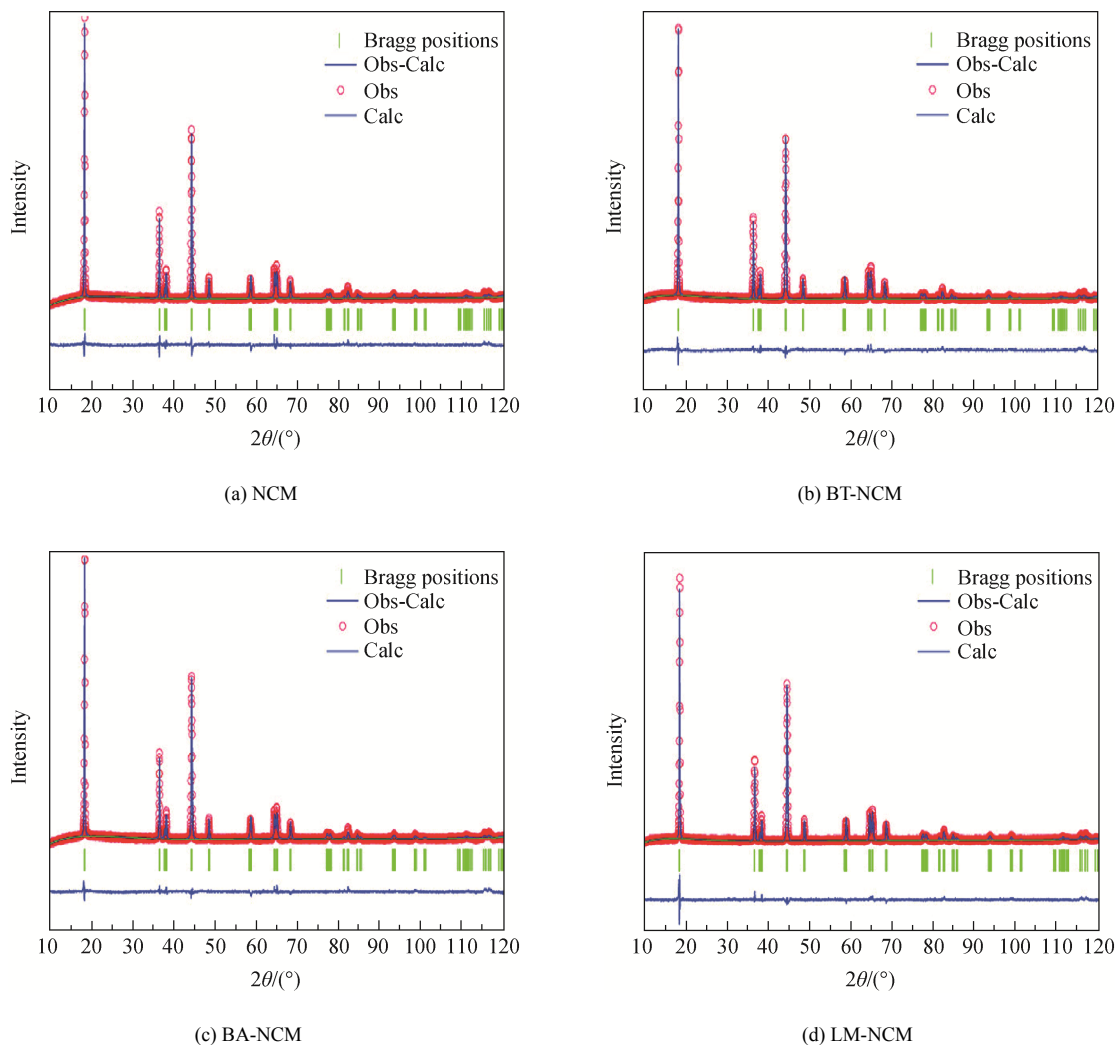
BT is B_2O_3 ; BA is H_3BO_3 ; LM is LiBO_2 .

图 4 NCM 样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of NCM samples

由图 7 可见, 无论哪种硼源掺杂都有效减少表面残余锂化合物, 其中样品 BT-NCM 通过 B_2O_3 掺杂去除残余锂化合物效果最明显, 而 LiBO_2 掺杂的样品 LM-NCM 由于本身含有锂导致残余锂化合物去除效果不佳。硼元素掺杂的样品 BT-NCM, 样品 BA-

NCM 和样品 LM-NCM 材料具有 B 1s 峰(如图 6c 所示, 位于~191.26 eV)对应 LiBO_2 中较强的 B—O 键(B—O 键焓: 809 kJ/mol), 验证了 B^{3+} 的存在^[25]。氧化硼溶液形成中间产物硼酸, 之后的热处理形成最终偏硼酸锂^[11]。



Obs is observation; Calc is calculation.

图 5 NCM 样品的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of NCM samples

表 1 未掺杂和掺杂正极的 Rietveld 精修晶胞参数
Table 1 Rietveld refined lattice parameters of undoped and doped cathodes

Sample	a/nm	c/nm	c/a	χ^2	$E_{\text{wp}}/\%$	$E_{\text{p}}/\%$	$I_{(003)}/I_{(104)}$	Occupancy of Ni^{2+} on Li-site
NCM	0.286 19	1.416 85	4.950 7	3.3	2.1	1.4	1.53	2.39%
BT-NCM	0.286 63	1.420 67	4.956 5	2.5	1.8	1.4	1.55	2.08%
BA-NCM	0.286 76	1.421 42	4.956 8	2.2	1.7	1.2	1.58	1.70%
LM-NCM	0.286 68	1.420 47	4.954 9	2.9	2.0	1.3	1.54	2.53%

χ^2 is square error; E_{wp} is weighted error; E_{p} is relative error; $I_{(003)}/I_{(104)}$ are diffraction intensity ratio of (003) to (104) plane.

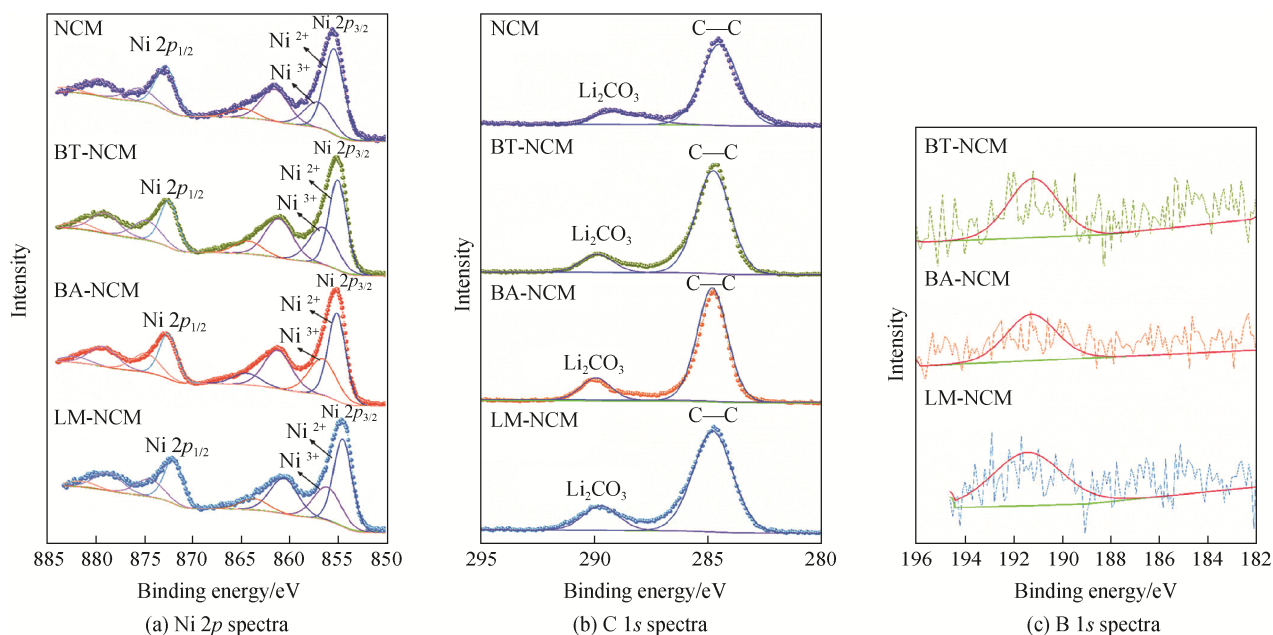


图 6 NCM 样品的 XPS 谱
Fig. 6 XPS spectra of NCM samples

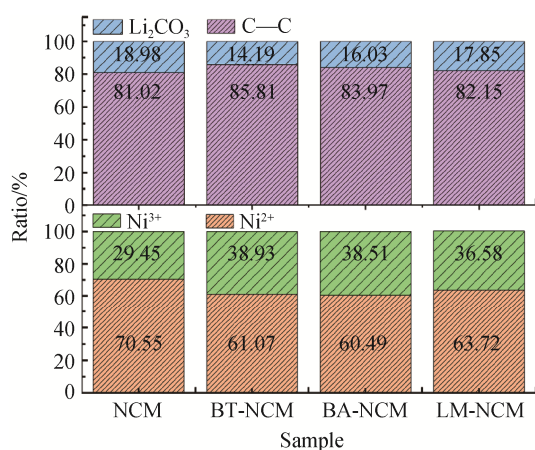


图 7 表面残余化合物 Li₂CO₃ 含量比例和 Ni²⁺/Ni³⁺ 比例
Fig. 7 Li₂CO₃ content ratio of surface residual lithium compounds and Ni²⁺/Ni³⁺ ratio

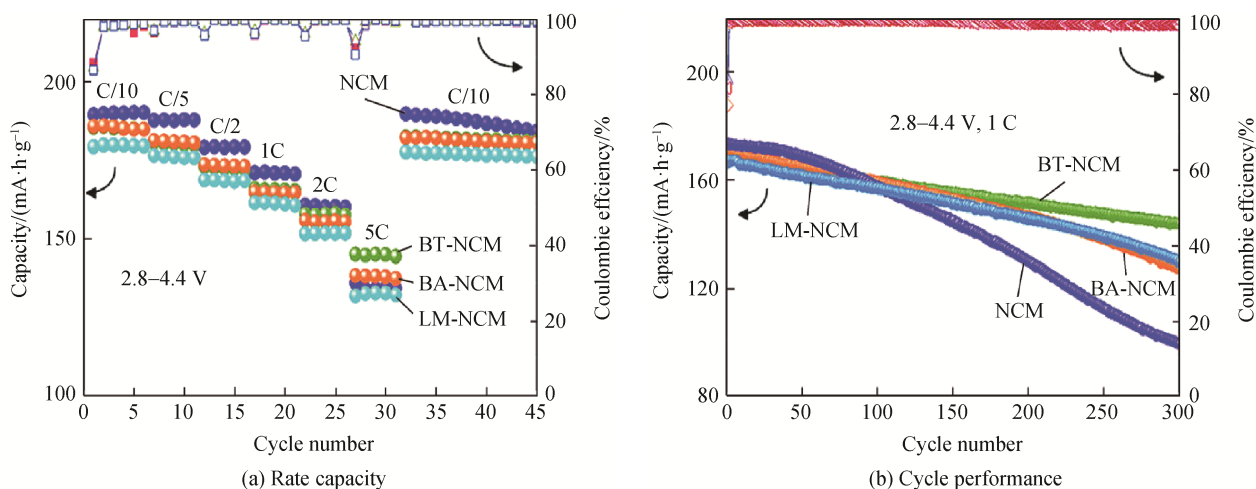


图 8 样品的电化学性能
Fig. 8 Electrochemical performances of samples

2.4 电化学性能及动力学分析

为了检测掺杂前后对材料电化学性能的影响,对样品进行了倍率和长循环性能测试,如图 8 所示,相应的电化学数据见表 2。由图 8a 和表 2 可见,样品 NCM, 样品 BT-NCM, 样品 BA-NCM 和样品 LM-NCM 样品的首次放电比容量分别为 189.5, 185.5, 185.5 mA·h/g 和 179.3 mA·h/g, 首次 Coulombic 效率均超过 86%。在低电流密度掺杂硼样品的放电容量略低于原始样品,但随着电流密度的增加,掺杂样品容量保持率显著提升。在 5 C 大电流密度,样品 BT-NCM 和样品 BA-NCM 放电比容量分别为 145.1 mA·h/g 和 138.3 mA·h/g, 优于原始样品 NCM (136.0 mA·h/g); 样品 LM-NCM 在 5 C 放电比容量

表 2 样品 NCM、样品 BT-NCM、样品 BA-NCM 和样品 LM-NCM 的电化学数据汇总
Table 2 Summary of electrochemical data of NCM, BT-NCM, BA-NCM and LM-NCM samples

Sample	First cycle		Capacity retention (1 C, 300 cycles)/%	Discharge capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	Discharge capacity at 0.1 C/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Coulombic efficiency/%		0.2 C	0.5 C	1 C	2 C	5 C
NCM	189.5	87.7	57.1	187.7	179.1	171.0	160.8	136.0
BT-NCM	185.5	87.1	84.5	180.7	173.0	165.9	157.9	145.1
BA-NCM	185.5	88.2	74.6	181.3	173.6	164.9	155.9	138.3
LM-NCM	179.3	86.5	77.4	176.5	168.7	161.5	151.6	131.9

相对于 0.1 C 放电比容量的保持率为 73.6%，超过了原始样品 NCM 的 71.8%。图 9 为原始样品 NCM 和 B_2O_3 掺杂样品 BT-NCM 的经典充放电曲线，可以发现硼掺杂有效抑制了电压降和极化现象的产生。进一步对样品的进行了长循环(1 C, 300 圈)稳定性测试，如图 8b 所示。由图 8b 可见，在 1 C 大电流密度，起初掺杂样品放电容量低于原始样品，当循环 100 圈时，原始样品放电比容量开始逐渐低于掺杂样品。随着循环圈数的增加，原始样品的容量保持率越来越低，而掺杂样品的仍然具有更高的放电比容量和容量保持率。在 300 圈的长循环后，样品 NCM，样品 BT-NCM，样品 BA-NCM 和样品 LM-NCM 的容量保持率分别为 57.1%，84.5%，74.6% 和 77.4%，B 掺杂有效抑制了容量的衰减，获得优异的长循环稳定性。为了分析 B 掺杂改善电化学性能的原因，对原始样品 NCM 和掺杂样品 BT-NCM 的充电/放电中值电压分析，如图 10a 所示。由图 10a 可见，样品 BT-NCM 在 1 C 循环 300 圈后，充电/放电中值电压差值为 176.5 mV，小于原始样品 NCM(402.6 mV)。相应的充放电曲线(图

10b)可见，原始样品 NCM 极化现象比较严重，而样品 BT-NCM 极化现象得到抑制，这与倍率测试结果相吻合。由此得出，硼掺杂有效抑制了电压降和改善了极化现象，从而具有优异的倍率和长循环稳定性。

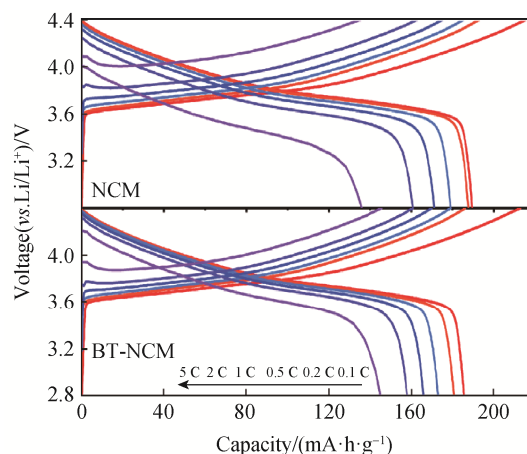
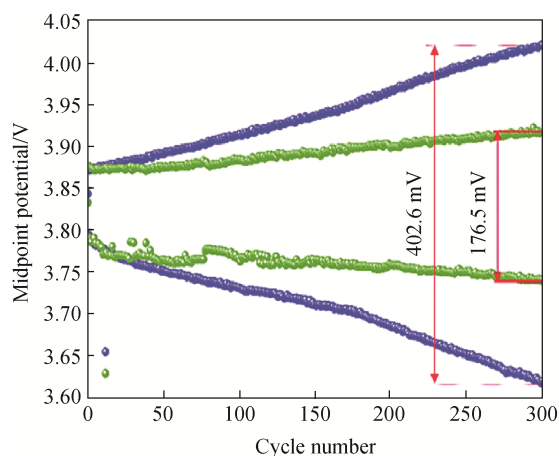
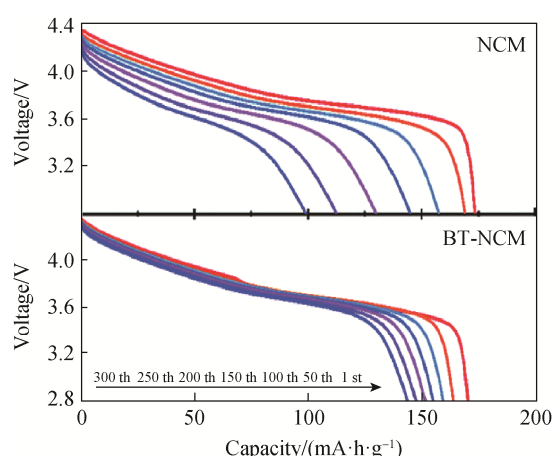


图 9 样品 NCM 和样品 BT-NCM 在不同电流密度的充放电曲线

Fig. 9 Charge-discharge curves of NCM and BT-NCM samples at various rates



(a) Midpoint potential curves



(b) Discharge curves

图 10 样品 NCM 和样品 BT-NCM 在 1 C 电流密度的中值电压曲线和放电曲线
Fig. 10 Midpoint potential curves and discharge curves of NCM and BT-NCM samples at 1 C

进一步采用 GITT 技术对样品 NCM 和样品 BT-NCM 进行锂离子扩散动力学分析, 如图 11 所示。组装好的电池, 先在 0.1 C 电流密度循环 1 圈, 随后以相同电流充电 10 min 后静止 1 h, 如此循环直到充电至 4.4 V。完成充电后静止 1 h, 在以相同的电流和方式放电到 2.8 V, 结束测试。记录脉冲、恒电流和弛豫过程, 读出相应的值, 根据式(1)计算出锂离子扩散系数^[5, 8, 20, 26], 图 11 为计算的锂离子扩散系数值, 使用 GITT 软件自动计算^[26]。通过 B₂O₃ 掺杂的样品 BT-NCM 锂离子系数略高于原始样品 NCM(充电至 4.0 V 时样品 NCM 和样品 BT-NCM 电极的锂离子扩散系数分别为 5.64×10^{-9} 和 $1.14 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)。此外当充电超过 4.0 V 后原始样品 NCM 扩散系数出现了剧减, 而 B₂O₃ 掺杂的样品 BT-NCM 有效抑制了这种现象, 锂离子在充放电过程中脱嵌比较稳定。这归功于较强 B—O 键提升了材料层状结构稳定性。

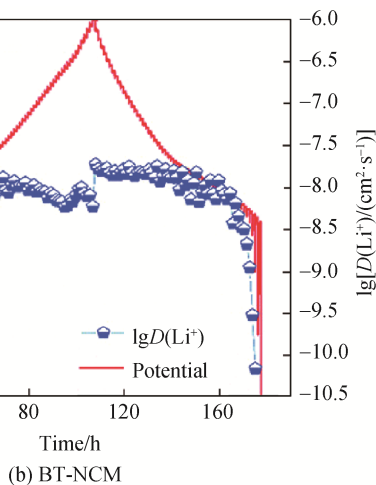
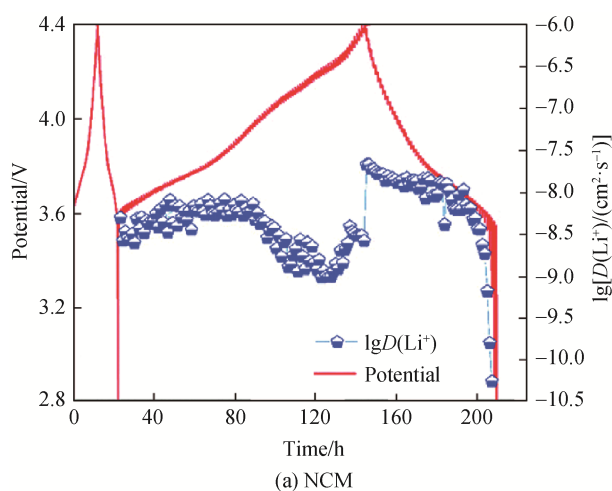


图 11 样品 NCM 和样品 BT-NCM 正极的恒流间隙滴定技术测试曲线

Fig. 11 Curves of NCM and BT-NCM samples cathodes tested by galvanostatic intermittent titration technique

$$D(\text{Li}^+) = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{n V_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau} \right)^2 (\tau < L^2 / D(\text{Li}^+)) \quad (1)$$

式中: τ 为弛豫时间; n 为物质的量; V_m 为电极材料的摩尔体积; S 为电极/电解质接触面积; ΔE_s 为脉冲引起的电压变化; ΔE_τ 为恒流充(放)电的电压变化; L 为锂离子扩散的距离。

2.5 容量微分曲线和交流阻抗谱分析

原始样品 NCM 和硼掺杂样品 BT-NCM 的容量微分曲线如图 12 所示。图 12a 为原始样品 NCM 的容量微分曲线。图 12a 中氧化还原峰在循环过程中剧烈减小, 表明样品 NCM 的衰减机制涉及到过渡金属离子的失活或各种类型阻抗的增加^[27]。硼掺杂的样品 NCM 改善了电极的氧化还原峰的减小程度(图 12b), 有效抑制了上述衰减机制, 改善了极化和电压降现象, 因此材料的循环稳定性得以增强。为

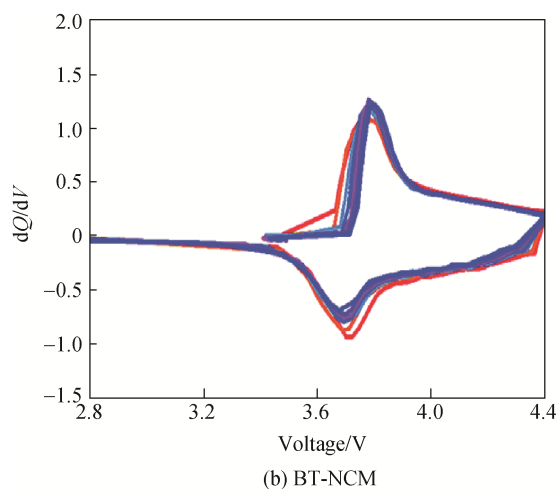
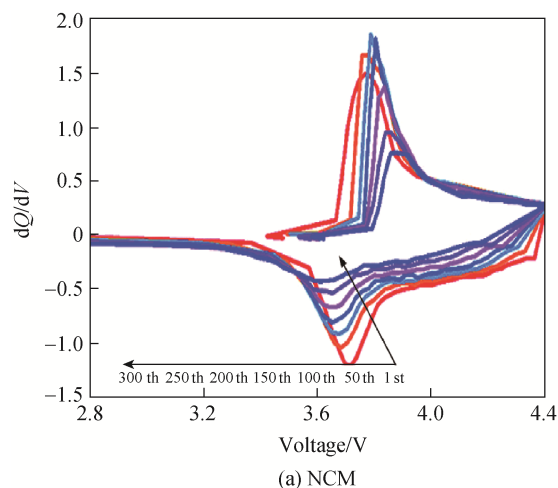
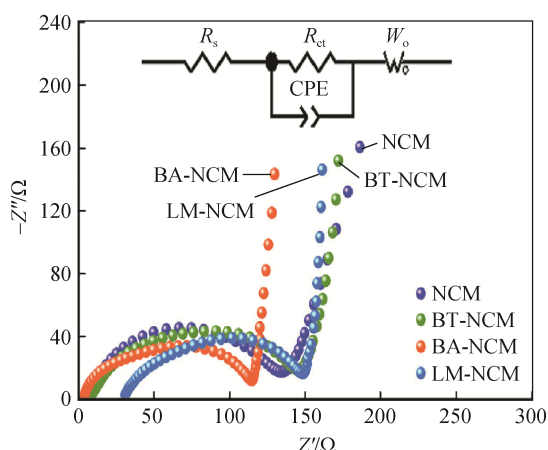


图 12 样品 NCM 和样品 BT-NCM 的容量微分(dQ/dV)曲线

Fig. 12 Differential capacity (dQ/dV) of NCM and BT-NCM samples

了进一步分析硼掺杂改善电化学性能的原因, 对所有样品进行了循环前的电化学交流阻抗谱(EIS)表征, 如图 13 所示。图 13 为经典的 Nyquist 谱, 其中高中频的半圆表示电荷转移电阻(R_{ct}), 与电极材料的电化学性能密切相关^[28]。根据插图中的等效电路模型, 拟合出相应的 R_{ct} 值。样品 NCM, 样品 BT-NCM, 样品 BA-NCM 和样品 LM-NCM 样品的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 135.6, 77.8, 104.9 Ω 和 125.8 Ω 。很明显掺杂后有效减小材料的电荷转移电阻, 因此硼掺杂具有优异的电化学性能。氧化硼改性的样品电化学性能和电荷转移电阻都是最佳, 这是由于氧化硼在水溶液中会形成硼酸, 更好的包覆在材料表面, 掺杂均匀性优异硼酸和偏硼酸锂, 去除表面残余锂化合物效果更佳, 因此表现出更优异的化学性能。另外偏硼酸锂中含有锂, 可能导致去除表面残余锂化合物效果不佳, 影响电化学性能。



R_{ct} is charge transfer resistance; R_s is solution resistance; W_o is Warburg resistance; CPE is capacitance.

图 13 样品的 Nyquist 图和等效电路模型

Fig. 13 Nyquist plots of samples and equivalent circuit model

2.6 循环后的物相及硼掺杂机理分析

图 14 为样品 NCM 和样品 BT-NCM 于 1 C 循环 300 圈后的 XRD 谱。除了集流体 Al 和测试保护膜的衍射峰之外, 未发现任何非 LiNiO_2 (JCPDS 09-0063) 相, 表明样品经过长循环之后的晶体结构仍为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构。掺杂硼样品的衍射峰强度明显高于原始样品, 归功于硼掺杂稳定了材料晶体结构性, 因此具有优异的电化学性能, 尤其是长循环稳定性。B 掺杂改善储能/循环稳定性的机理示意图如图 15 所示。

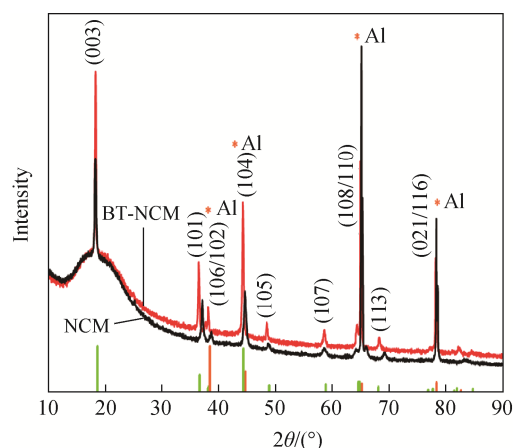


图 14 NCM 和 BT-NCM 电极在 1 C 循环 300 圈后的 XRD 谱

Fig. 14 XRD patterns of NCM and BT-NCM electrodes after 300 cycles at 1 C

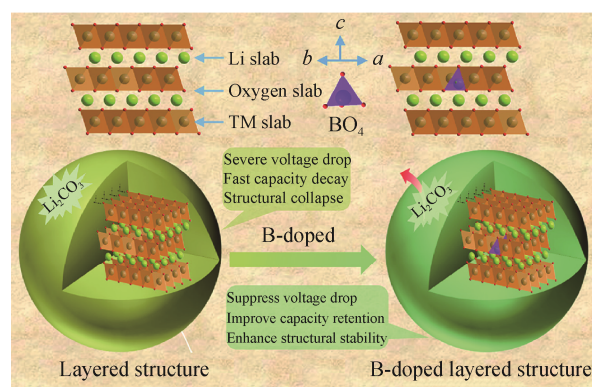


图 15 B 掺杂 NCM 增强储能/循环稳定性的机理

Fig. 15 Mechanism of B doping to improve the storage/cycling stability of NCM cathode

3 结论

采用草酸盐沉淀法结合热处理技术制备了硼掺杂 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料。研究了不同硼源 (B_2O_3 , H_3BO_3 和 LiBO_2) 掺杂对材料形貌、结构和电化学性能的影响。研究表明: 不同硼源掺杂都有效改善材料的电化学性能, 其中 B_2O_3 掺杂效果最佳, 5 C 的放电比容量由未掺杂的 136.0 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 提升到 145.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 1 C 长循环容量保持率从 57.1% 提高到 84.5%, 表明具有更优异的倍率性能和长循环稳定性。电化学性能的改善主要归功于硼掺杂有效减少了表面残碱含量, 稳定了材料的晶体稳定性, 有效抑制了电压降和改善了极化现象, 降低了电荷转移电阻, 从而抑制了容量的衰减, 实现了优异的电化学性能。

参考文献:

- [1] MAITI S, SCLAR H, SHARMA R, et al. Understanding the role of alumina (Al_2O_3), pentalithium aluminate (Li_5AlO_4), and pentasodium

- aluminate (Na_5AlO_4) coatings on the Li and Mn-rich NCM cathode material $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.67\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ for enhanced electrochemical performance [J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 31(8): 2008083.
- [2] 许希军. 基于转换反应的铁基电极材料的结构设计及其锂离子存储性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- XU Xijun. Structural design and Li-ion storage performance of iron based electrode materials with conversion-type mechanism(in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [3] 张强, 郭玉国. 蓬勃发展的金属锂负极[J]. 物理化学学报, 2021, 37(1): 2011061.
- ZHANG Qiang, GUO Yuguang. *Acta Phys-Chim Sin* (in Chinese), 2021, 37(1): 2011061.
- [4] 刘凡凡, 张志文, 叶淑芬, 等. 锂金属负极的挑战与改善策略研究进展[J]. 物理化学学报, 2020, 37(1): 2006021.
- LIU Fanfan, ZHANG Zhiwen, YE Shufen, et al. *Acta Phys-Chim Sin* (in Chinese), 2021, 37(1): 2006021.
- [5] HE L-P, LI K, ZHANG Y, et al. Structural and electrochemical properties of low-cobalt-content $\text{LiNi}_{0.6+x}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$) cathodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(25): 28253.
- [6] REN Z, SHEN C, LIU M, et al. Improving $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$'s cyclic stability *via* abating mechanical damages[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 28: 1–9.
- [7] 梁其梅, 刘清, 郭俊明, 等. 尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ 正极材料的合成及电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1–8.
- LIANG Qimei, LIU Qing, GUO Junming, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(6): 1–8.
- [8] LI F, LIU Z, SHEN J, et al. Ni-rich layered oxide with preferred orientation (110) plane as a stable cathode material for high-energy lithium-ion batteries [J]. *Nanomaterials-Basel*, 2020, 10(12): 2495.
- [9] 朱晓沛, 张家文, 张媛娇, 等. 高镍层状正极材料失效机理及改进的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 742–751.
- ZHU Xiaopei, ZHANG Jiawen, ZHANG Yuanjiao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(6): 742–751.
- [10] 王博, 张飞龙, 艾灵, 等. 高镍三元正极材料容量衰减机理及改进方法[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 195–203.
- WANG Bo, ZHANG Feilong, AI Ling, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(2): 195–203.
- [11] GAO S, SHI B, LIU J, et al. Boron doping and LiBO_2 coating synergistically enhance the high-rate performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(15): 5322–5333.
- [12] PAN L, XIA Y, QIU B, et al. Structure and electrochemistry of B doped $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2016, 327: 273–280.
- [13] THIEN NGUYEN T, KIM U-H, YOON C S, et al. Enhanced cycling stability of Sn-doped $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$ *via* optimization of particle shape and orientation[J]. *Chem Eng J*, 2021, 405: 126887.
- [14] ZHANG C, WAN J, LI Y, et al. Restraining the polarization increase of Ni-rich and low-Co cathodes upon cycling by Al-doping[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(14): 6893–6901.
- [15] 李方坤. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 制备改性及其电化学性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- LI Fangkun. Preparation, modification and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ as cathode material for lithium ion batteries(in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [16] RYU H-H, PARK G-T, YOON C S, et al. Suppressing detrimental phase transitions *via* tungsten doping of LiNiO_2 cathode for next-generation lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(31): 18580–18588.
- [17] HE L-P, LI K, ZHANG Y, et al. Substantial doping engineering in layered $\text{LiNi}_{0.5+x}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ materials for lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2021, 168: 060534.
- [18] 王同振, 曹骏, 杨则恒, 等. AlPO_4 包覆改性 $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料及循环性能调控[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1512–1520.
- WANG Tongzhen, CAO Jun, YANG Zeheng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(10): 1512–1520.
- [19] 王东晨, 宋美霖, 罗玲珑, 等. PVP 辅助 LiMn_2O_4 包覆 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的制备及其电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 634–648.
- WANG Dongchen, SONG Meilin, LUO Linlong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(5): 634–648.
- [20] LI F, LIU Z, SHEN J, et al. A nanorod-like Ni-rich layered cathode with enhanced Li^+ diffusion pathways for high-performance lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(5): 2830–2839.
- [21] LIU W, OH P, LIU X, et al. Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(15): 4440–4457.
- [22] LI Q, ZHUANG W, LI Z, et al. Realizing superior cycle stability of a Ni-rich layered $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode with a B_2O_3 surface modification[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(4): 998–1006.
- [23] MA G, LI S, ZHANG W, et al. A general and mild approach to controllable preparation of manganese-based micro- and nanostructured bars for high performance lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2016, 55(11): 3667–3671.
- [24] KIM Y, PARK H, WARNER J H, et al. Unraveling the intricacies of residual lithium in high-Ni cathodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(3): 941–948.
- [25] ZENG X, JIAN T, LU Y, et al. Enhancing high-temperature and high-voltage performances of single-crystal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathodes through a $\text{LiBO}_2/\text{LiAlO}_2$ dual-modification strategy[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(16): 6293–6304.
- [26] CHEN J, ZOU G, DENG W, et al. Pseudo-bonding and electric-field harmony for Li-rich Mn-based oxide cathode[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(46): 2004302.
- [27] WEIGEL T, SCHIPPER F, ERICKSON E M, et al. Structural and electrochemical aspects of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials doped by various cations [J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(2): 508–516.
- [28] 丁飞翔, 高飞, 容晓晖, 等. 高性能混合相钠离子层状负极材料 $\text{Na}_{0.13}\text{Ti}_{0.74}\text{O}_2$ [J]. 物理化学学报, 2020, 36(5): 1904022.
- DING Feixiang, GAO Fei, RONG Xiaohui, et al. *Acta Phys-Chim Sin* (in Chinese), 2020, 36(5): 1904022.