

W⁶⁺掺杂调控微结构增强 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 高镍正极材料的循环稳定性

李阿飞¹, 胡成志¹, 王 璨¹, 曹世丞¹, 唐伟建¹, 刘治保², 陈 凯², 王长平², 陈章贤¹

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009; 2. 中盐安徽红四方新能源科技有限公司, 合肥 230009)

摘 要: 电动汽车等应用领域对锂离子电池能量密度的需求日益增长, LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 因其高比容量和价格适中优势受到了广泛的关注, 有潜力成为下一代锂离子电池正极材料。然而, 锂镍混排、H₂-H₃ 相变引起的微裂纹和表面副反应等问题导致 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 的充放电循环稳定性较差。通过掺杂 W⁶⁺对 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 的微结构进行了有效调控, 并调节一次晶粒的表面能使其由无序堆积的不规则形状转变为径向有序排列的细长条状。该微结构特征可以抑制 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 的应力累积和微裂纹的形成, 同时为 Li⁺提供了丰富的扩散通道, 有效提高了 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 正极材料的循环稳定性和倍率性能。当 W⁶⁺掺杂量为 1% (摩尔分数)时, LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 改性样品在 0.1 C 倍率下的放电比容量高达 231.2 mA·h/g, 在 0.5 C 倍率下放电比容量为 213.3 mA·h/g, 循环 150 次后容量保持率达 93%。该微结构调控策略为提高 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 高镍正极材料的循环稳定性提供了一种思路。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 微结构; 掺杂; 高镍

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1746-10

网络出版时间: 2023-06-09



Microstructure Regulation Through W⁶⁺ Doping to Boost Cycling Stability of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ Ni-Rich Cathode Materials

LI Afei¹, HU Chengzhi¹, WANG Can¹, CAO Shicheng¹, TANG Weijian¹, LIU Zhibao², CHEN Kai², WANG Changping²,
CHEN Zhangxian¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. CNSG Anhui Hongsifang Co., Ltd, Hefei 231602, China)

Abstract: The applications such as electric vehicles require a high energy density in lithium-ion batteries. LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ has attracted much attention, which has a potential to be next-generation cathode material due to its high specific capacity and reasonable cost. However, some related issues such as Li/Ni mixing, microcracks and surface side reactions caused by H₂-H₃ phase transformation result in a poor cycling stability for LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂. In this paper, the microstructures of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ by W⁶⁺ doping were regulated by an effective method to adjust the surface energy of the primary particles and transform the disordered and irregular-shape primary particles into the well-ordered radially-aligned elongated shape particles. This microstructure feature can suppress the stress accumulation and the formation of micro-cracks in LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂, and provide abundant diffusion channels for Li⁺, thus improving the cycling stability and rate performance of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ cathode materials. The discharge capacities of 1% (in mole fraction) W-doped LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ are 231.2 mA·h/g at 0.1 C and 213.3 mA·h/g at 0.5 C, respectively, with a high capacity retention of 93% after 150 cycles. This microstructure regulation strategy provides an effective approach for improving the cycling stability of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ Ni-rich cathode materials.

Keywords: lithium ions battery; cathode materials; microstructure; doping; nickel rich

收稿日期: 2023-02-12。 修订日期: 2023-03-02。

基金项目: 安徽省科技重大专项(202003a05020046); 安徽省自然科学基金(2208085MB34)。

第一作者: 李阿飞(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈章贤(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-02-12. Revised date: 2023-03-02.

First author: LI Afei (1995—), male, Master candidate.

E-mail: liaf1129@163.com

Correspondent author: CHEN Zhangxian (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zxchen@hfut.edu.cn

锂离子电池因具有高能量密度、高功率密度、价格适中等特点,在 3C 电子产品、电动汽车和储能等领域具有广泛的应用^[1-4]。以 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 为代表的高镍正极材料具有高于 $200\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆比容量、高达 3.8 V 的平均放电平台、低成本以及易于规模化生产等优势,是极具前景的新一代高比能正极材料之一^[5]。在这种材料体系中,镍以 +3 或 +2 价存在,主要功能是提高材料的能量密度;而钴则提高材料的导电性并改善其倍率性能。然而,高镍含量也会导致材料中锂镍混排问题更加严重,结构稳定性逐渐退化,从而循环寿命难以达到实际应用要求^[6-7]。

与其他高镍正极材料类似, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 的结构衰退主要是由于在充电过程中发生了有害的 H2-H3 相变,导致高脱锂态的晶格逐渐膨胀后突然收缩。急剧的内应力变化导致了材料颗粒内形成微裂纹,从而使得一次颗粒裂开,二次颗粒破碎^[8-9]。这些微裂纹不仅破坏了正极颗粒的机械完整性,还加剧了颗粒内部与电解液接触界面处副反应的发生^[10]。因此,通过调控高镍正极材料的初级晶粒尺寸、形状、取向以及浓度梯度等微观结构,能有效地抵消内应力的积累,解决颗粒破碎的问题^[11-13]。与包覆^[14]、单晶合成^[15]等方法相比,掺杂可从晶体结构角度解决 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 高镍正极材料的结构稳定性差和循环寿命不足问题。本工作合成了不同 W 掺杂比例的 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 高镍正极材料,并考察了掺杂比例对材料性能的影响。研究表明,高价态 W^{6+} 可调节 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 高镍正极材料的一次颗粒表面能,使得颗粒细化并形成有序的径向排列。样品 W1-NC 正极材料在 0.5 C 倍率下,首圈放电容量达 $213.3\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,循环 150 圈之后容量保持率高达 93%,明显高于原始材料的循环性能。

1 实验

1.1 材料制备

$NiSO_4\cdot 6H_2O$ 、 $CoSO_4\cdot 7H_2O$ 、 $NaOH$ 、 $NH_3\cdot H_2O$ 、 WO_3 和 $LiOH\cdot H_2O$ 均为分析纯,采购自国药集团化学试剂有限公司。采用共沉淀法制备了 $Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)_2$ 前驱体。首先,按照 9:1 的摩尔比分别称取 $NiSO_4\cdot 6H_2O$ 和 $CoSO_4\cdot 7H_2O$,并溶解于去离子水形成混合盐溶液(2 mol/L)。然后,配制浓度为 9.6 mol/L 的 $NaOH$ 溶液和 5 mol/L 的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液。在 N_2 气氛下将上述 3 种溶液分别泵入连续搅拌釜反应器

(5 L)中,反应持续进行 12 h。反应过程中控制釜内温度为 $55\text{ }^\circ\text{C}$, pH 值为 11.2,搅拌速率为 700 r/min 。最后,将反应产生的沉淀物进行过滤、洗涤,烘干后得到 $Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)_2$ 前驱体。

通过固相法制备了不同 W 掺杂量的 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 样品,将 $Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)_2$ 前驱体、 $LiOH\cdot H_2O$ (过量 5%,摩尔分数,下同)和不同含量的 WO_3 (0%、0.5%、1.0%和 2.0%)混合均匀,并在 $710\text{ }^\circ\text{C}$ 的氧气气氛炉中煅烧 15 h。分别命名为样品 NC、样品 W0.5-NC、样品 W1-NC 和样品 W2-NC。

1.2 正极片制备及扣式电池的组装

将高镍正极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯粘结剂按 8:1:1 质量比混合研磨,加入 N-甲基-2-吡咯烷酮中制成浆料,再用 $75\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的刮刀在铝箔上涂布,经烘干、辊压和裁切获得正极片,其活性材料的负载量控制在 2 mg/cm^2 左右。在充满氩气的手套箱 (LABstar, 德国, MBRAUN) 中,将正极片、金属锂负极片、Celgard2400 隔膜组装为 CR2032 型扣式半电池,以 1:1 体积比的碳酸二甲酯(DMC)和碳酸乙烯酯(EC)溶于 1 mol/L LiPF_6 的溶液为电解液。

1.3 材料表征及电化学性能测试

采用荷兰帕纳科公司的 X'PERT PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,工作电压为 40 kV ,工作电流为 80 mA 。通过 Fullprof Suite 软件精修 XRD 结果。采用美国 Thermo Scientific Apreo 2C 型氩离子抛光仪切开材料颗粒,并采用日立公司的 SU8020 场发射扫描显微镜(FESEM)观察样品微观形貌。采用日本电子公司的 JEM-2100F 型高分辨场发射透射电子显微镜(HRTEM)获得样品的微观结构和元素分布信息。采用美国赛默飞公司的 Escalab250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)获得样品的元素价态信息。通过深圳新威尔电子有限公司的 CT-4008 型充放电仪测试电池的充放电性能,电压窗口为 $2.7\sim 4.3\text{ V}$, 1 C 定义为 200 mA/g 。采用上海辰华 CHI760e 型电化学工作站测试交流阻抗谱(EIS),频率为 $0.01\sim 100.00\text{ kHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相与微结构

对所制备的高镍正极材料 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 进行 XRD 测试,结果表明所有样品的衍射峰均与 $R\bar{3}m$ 空间群的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构相同(图 1a)。其中, (006)与(012)衍射峰分裂明显,说明样品的层状结

构均较为有序^[16–17]。随着 W 掺杂量的逐渐增加, (003)衍射峰逐渐向低 2θ 角度偏移(图 1a)。这是因为 W^{6+} 半径(0.62 Å)大于 Ni^{3+} (0.56 Å), 在进入过渡金属层后使晶体层间距变大, 这与晶格常数 c 的变化规律相一致(表 1)。此外, 如表 1 所示, 样品 NC

的 Li/Ni 混排程度为 4.4%, 而样品 W0.5-NC、样品 W1-NC 和样品 W2-NC 的 Li/Ni 混排分别降为 2.8%、2.2%和 2.6%。因此, W^{6+} 起到与三元材料中 Mn^{4+} 相似的作用, 即减弱锂/镍混排, 提升其结构稳定性。

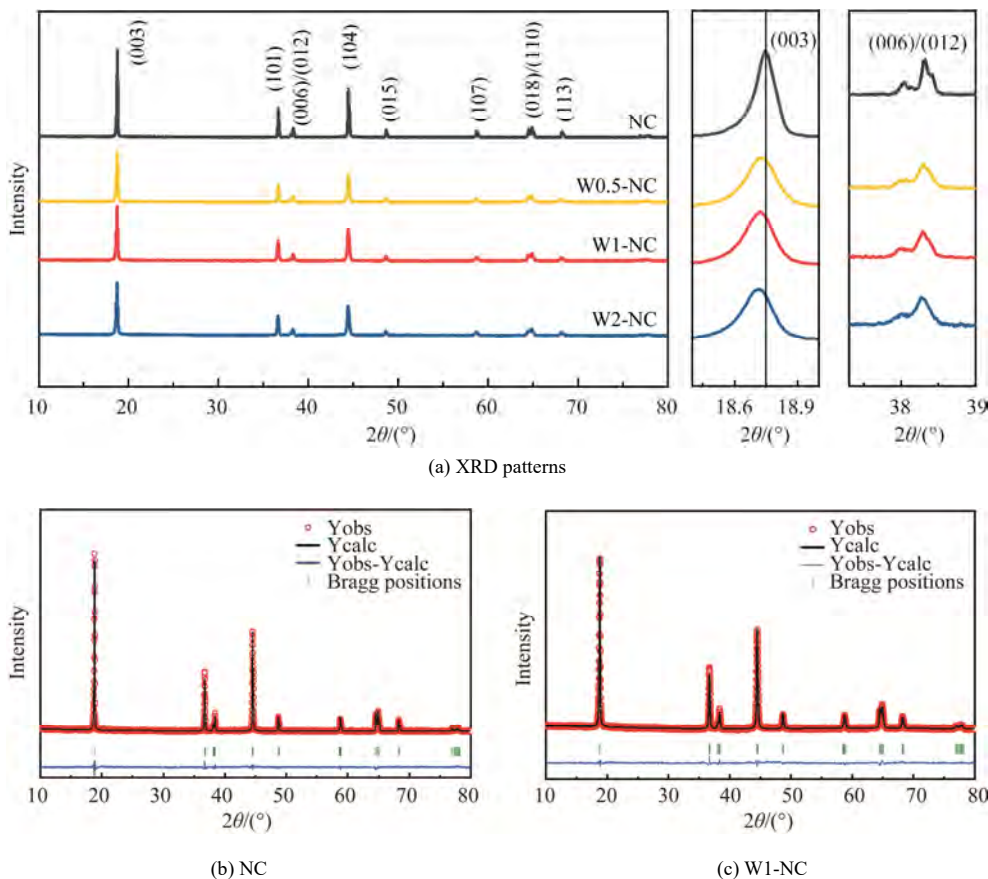


图 1 样品的 XRD 谱及样品 NC 和样品 W1-NC 的精修 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of all samples and Rietveld refined patterns of NC and W1-NC samples

表 1 样品的精修 XRD 结构信息

Table 1 Structure information obtained by Rietveld refinement of XRD

Sample No.	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	χ^2	Li/Ni disorder/%	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$
NC	2.870 33	14.175 87	2.00	4.4	3.04	3.92
W0.5-NC	2.871 30	14.185 09	1.58	2.8	2.91	3.70
W1-NC	2.871 44	14.183 10	1.99	2.2	3.16	4.05
W2-NC	2.871 48	14.184 49	1.88	2.6	3.03	3.87

a and c are the lattice constants; χ^2 , R_p and R_{wp} are the reliability evaluation of the X-ray Rietveld refinement.

采用氩离子抛光研磨技术将所制备的 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 材料颗粒切开, 并采用 SEM 观察样品颗粒截面的微观结构。如图 2a 和图 2b 所示, W 掺杂前后的 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 样品均是由一次颗粒组装成的具有类球形形貌的二次颗粒。其中, 未掺杂样品

的一次颗粒形状不规则, 尺寸相对较大, 其宽为 1.0~1.5 μm , 长径比接近 1, 并在二次颗粒内呈无序堆积(图 2a 和图 2b); 而在 W 掺杂后, 一次颗粒的尺寸显著减小, 变成宽为 200~300 nm, 长径比大于 5 的细长颗粒, 且呈现出辐射状的有序排列(图 2c 和图 2d)。这种微结构变化可能是在引入掺杂离子 W^{6+} 后, 热处理过程中晶粒边界产生的阻滞力减少了一次颗粒的表面能, 从而抑制了晶粒的生长, 促使形成径向有序排列^[18–19]。如图 2e 所示, 不规则的一次颗粒堆积在 NC 颗粒内形成了较多的孔洞, 使电解液容易渗透进入二次颗粒内部, 且充放电过程中无序的内应力容易使一次颗粒间形成微裂纹并破碎。而在样品 W1-NC 颗粒内, 一次颗粒形成有序且紧密的堆积, 该独特的微结构有利于释放结构应力, 阻止电解液渗透进入二次颗粒的内部。

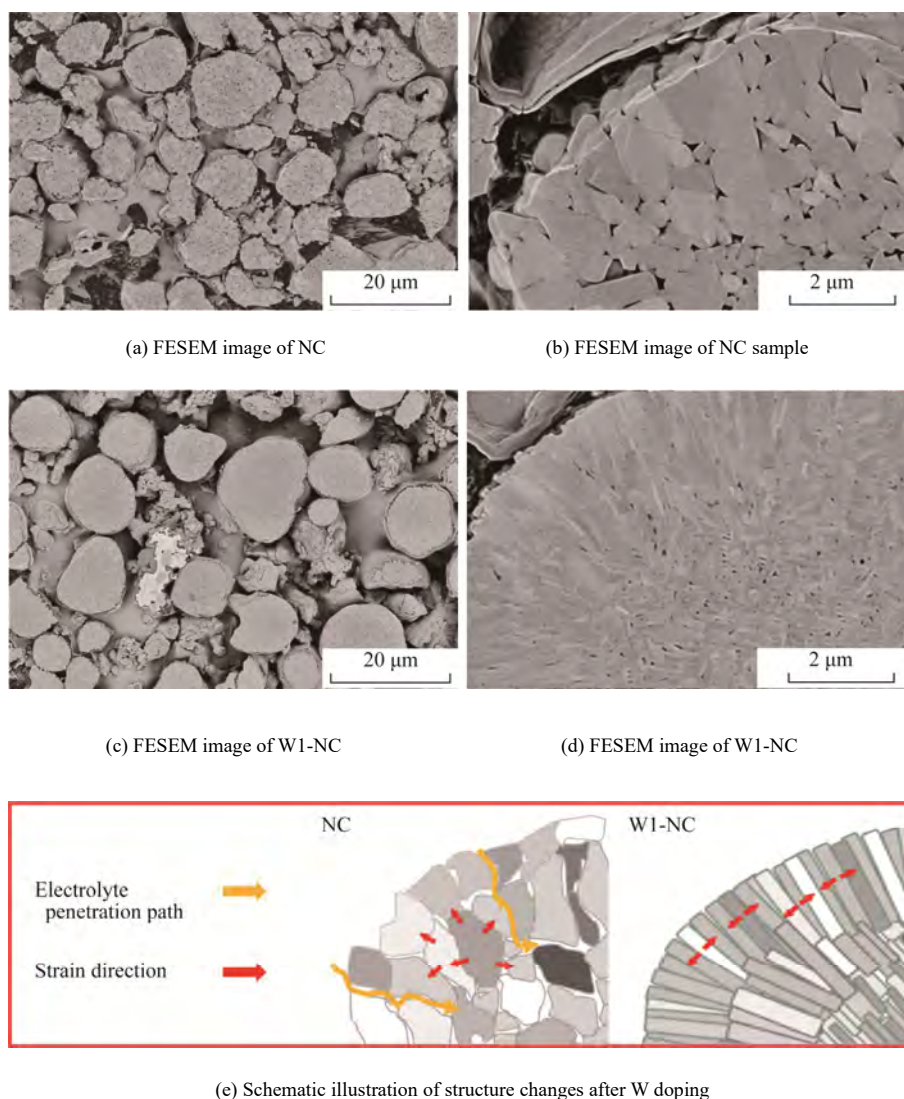


图 2 NC 和 W1-NC 样品颗粒截面 FESEM 照片及微结构变化示意图

Fig. 2 FESEM images of NC and W1-NC samples particle cross sections and structure change illustration

样品 W1-NC 颗粒横截面的元素线扫描分析表明, 颗粒表面的 W 元素浓度高于颗粒内部(图 3a)。XPS 刻蚀实验表明, 随着蚀刻时间的增加, $W 4f$ 峰的强度逐渐降低(图 3b 和图 3c), 进一步证实了 W 元素浓度的梯度分布特征。此外, 在对 $Ni 2p$ 峰进行拟合后可知, 几个样品的 $Ni 2p_{3/2}$ 峰均由 2 个主峰构成, 结合能为 854.5 eV 和 855.5 eV(图 3d), 分别对应于 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} [20]。随着 W 掺杂量的升高, Ni^{2+}/Ni^{3+} 的相对比值也逐渐增大, 表明高价阳离子 W^{6+} 的掺入引起电荷重新分布, 使部分 Ni^{3+} 转变为 Ni^{2+} 。而 O 1s 谱也均可拟合为 2 个峰(图 3e), 处于 529.3 eV 处的峰是来自氧与金属形成的晶格氧键, 而 531.9 eV 处的峰是由 $LiOH$ 、 Li_2CO_3 等表面杂质引起的[21]。其中样品 W1-NC 表面的晶格氧占比最大, 明显高于原始样品 NC。由样品的 $W 4f$ 对比图

可见(图 3f), 改性样品在 37.2 eV 和 35.0 eV 处分别出现属于 W^{6+} 的 $W 4f_{5/2}$ 和 $W 4f_{7/2}$ 峰, 表明钨元素以 W^{6+} 的形式存在于 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 的晶格中[22]。

进一步采用 HRTEM 对 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 样品的微结构进行了分析。由图 4 可见, 样品 NC 的晶格间距为 0.245 nm, 对应于 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 的(101)晶面。样品 W1-NC 同样具有清晰的晶格条纹, 间距为 0.236 nm, 可指标化为 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 的(012)晶面(图 5)。然而, (012)晶面的标准间距为 0.234 nm, 可见 W^{6+} 的掺入使晶胞体积有所增加[23], 与 XRD 分析结果相一致。结合快速 Fourier 变换(FFT)结果可知, 样品均为与 $\alpha-NaFeO_2$ 类似的 $R\bar{3}m$ 层状结构。由元素分布图可见(图 6), Ni、Co、W 和 O 元素在样品 W1-NC 二次颗粒内分布均匀, 元素的摩尔比与目标值基本一致。

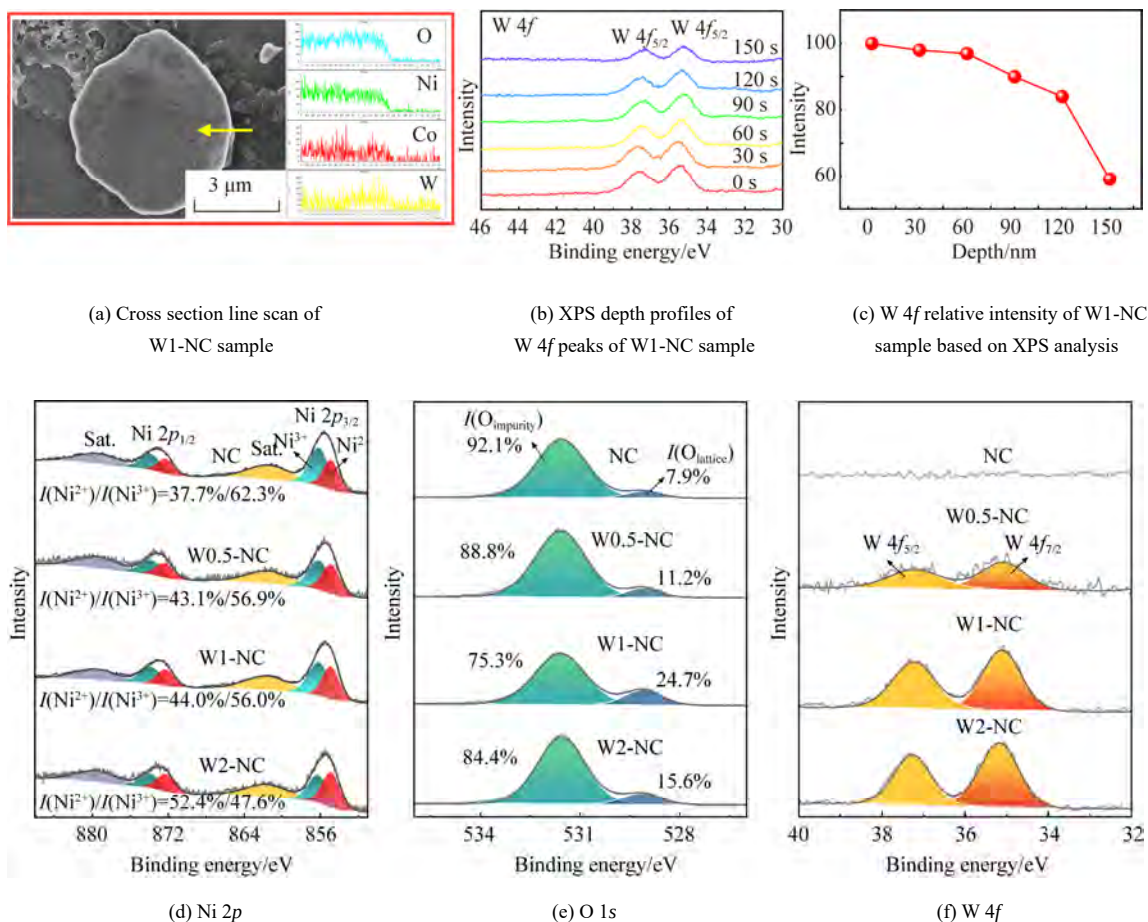


图3 样品 W1-NC 的梯度结构表征及所有样品的 XPS 谱

Fig. 3 Gradient structure characterization of W1-NC sample and XPS spectra of all samples

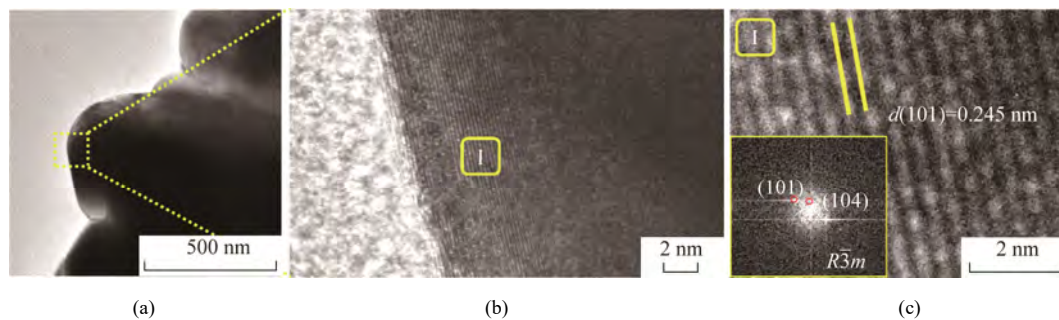


图4 样品 NC 的 HRTEM 和快速 Fourier 变换照片

Fig. 4 HRTEM and fast fourier transformation(FFT) images of NC sample

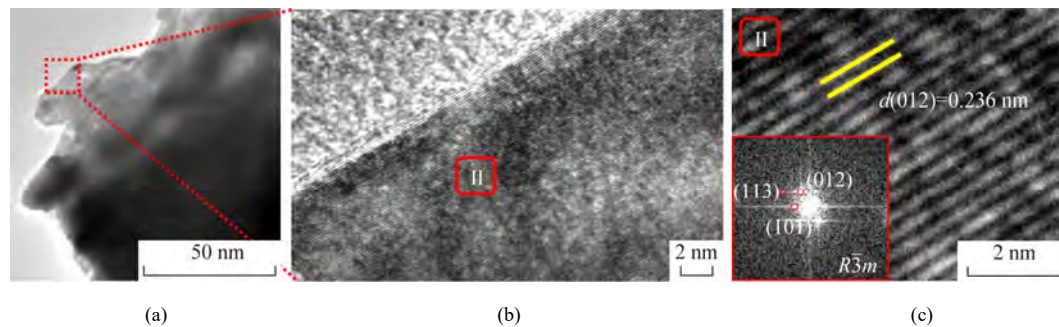


图5 样品 W1-NC 的 HRTEM 和快速 Fourier 变换照片

Fig. 5 HRTEM and FFT images of W1-NC sample

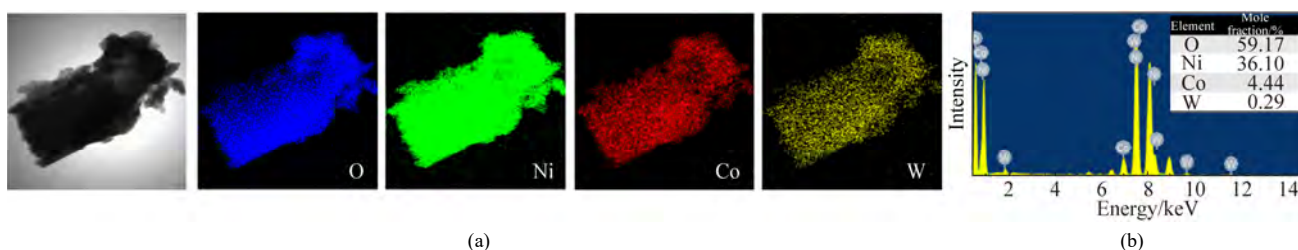


图 6 样品 W1-NC 的元素组成和分布

Fig. 6 Elemental composition and mapping of W1-NC sample

2.2 电化学性能

采用 2032 扣式半电池对 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 正极材料的电化学性质进行了分析。如图 7a 所示, 在 2.7~4.3 V 电压窗口、0.2 C/0.2 C (0.2 C 充电, 0.2 C 放电, 下同) 电流密度下, W 掺杂前后 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 正极材料的充放电曲线未出现明显变化, 意味着在该电压窗口下掺杂元素 W^{6+} 的结构保持稳定。样品 W1-NC 的放电容量最高, 可超过 220 $mA \cdot h/g$ 。样品 NC、样品 W0.5-NC、样品 W1-NC 和样品 W2-NC 在 0.5 C/0.5 C 倍率下的首次放电容量分别为 206.08、204.14、213.37 $mA \cdot h/g$ 和 199.11 $mA \cdot h/g$, 在循环 150 圈后, 样品 W1-NC 的容量保持率为 93.0%, 显著高于其他样品(图 7c)。而在 1 C/5 C 电流密度下样品 W1-NC 展现出更加优越的循环稳定性(图 7d), 300 次循环后的容量保持率为 99.5%, 而未掺杂样品 NC 的容量保持率只有

59.2%。此外, 与未掺杂样品相比, 样品 W1-NC 具有最佳的倍率性能, 在 0.1 C~10.0 C 倍率下均具有较高的平均放电容量, 在 0.1 C 倍率下最高放电容量可达 231.2 $mA \cdot h/g$, 在回到 0.1 C 倍率下时样品 W1-NC 也显示出 222.4 $mA \cdot h/g$ 的高比容量(图 7b)。如表 2 所示, 将本工作中电极材料的首次放电比容量、容量保持率与文献中的电化学性能进行了对比。相比之下本工作制备的电极材料在放电比容量和容量保持率上具有一定的优势。

采用恒流间歇滴定技术(GITT)进一步研究了样品 NC 和样品 W1-NC 倍率性能的差异^[24-25]。测试弛豫时间为 1800 s, 恒电流充放电倍率为 0.1 C。当恒定电流的脉冲时间 $\tau^{1/2}$ 与电压之间呈线性关系时, Fick 第二定律公式可简化为^[26]:

$$D_{Li} = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{mV_m}{MS} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_r} \right)$$

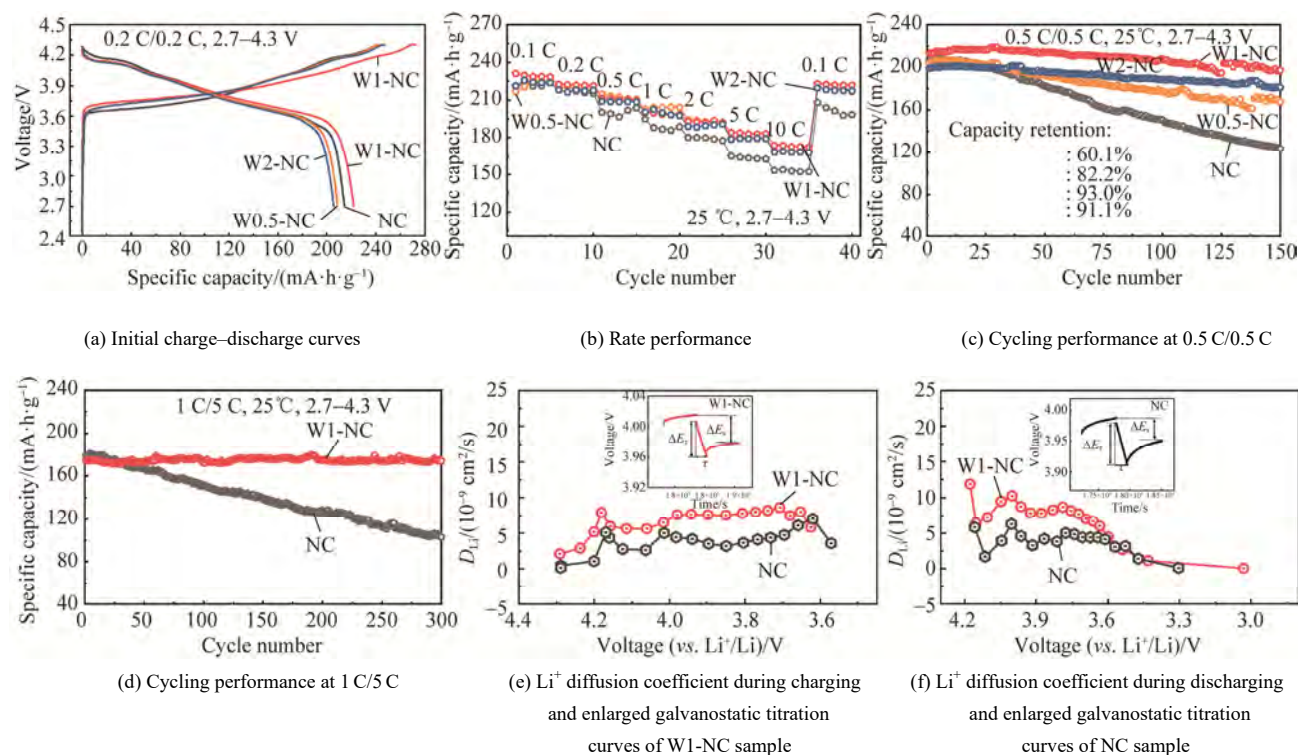
图 7 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 样品的电化学性能Fig. 7 Electrochemical performances of $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ samples

表 2 W1-NC 样品与文献报道改性高镍层状材料的电化学性能对比

Table 2 Comparison of the electrochemical performance of W1-NC sample and modified Ni-rich layered cathodes in references

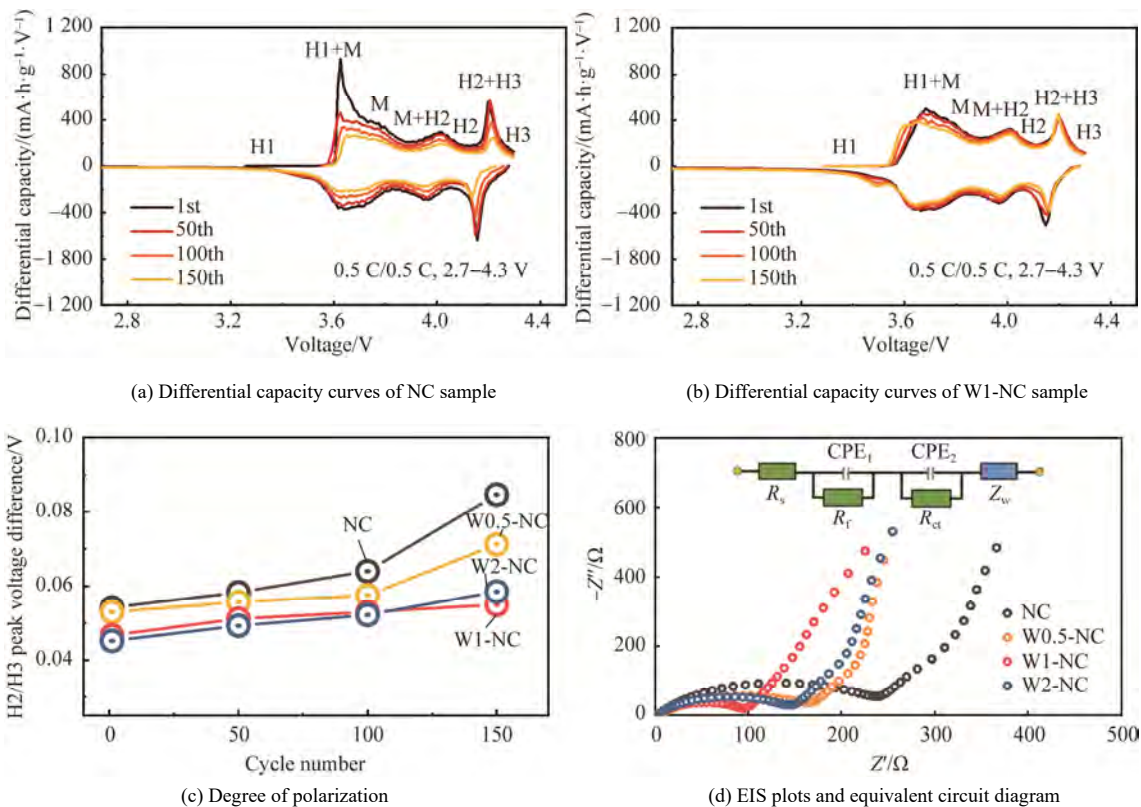
Modified strategy	Current density (1 C)/(mA·g ⁻¹)	Cutoff voltage/V	1st discharge capacity for cycling/(mA·h/g)	Capacity retention/%	Reference
W1-NC	200	2.7–4.3	213.4(0.5 C)	93.0 (0.5 C, 150 cycles)	This work
Ti/Al-doped LiNi _{0.928} Co _{0.072} O ₂	180	2.8–4.3	182.3(1.0 C)	90.3 (1 C, 100 cycles)	[30]
Ga-doped LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	200	2.8–4.5	206.0(0.5 C)	72.5 (0.5 C, 100 cycles)	[6]
LiTa ₂ PO ₈ -coated LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	180	2.7–4.6	207.3(1.0 C)	84.8 (1 C, 100 cycles)	[31]
Te-doped LiNi _{0.88} Co _{0.09} Al _{0.03} O ₂	200	2.7–4.3	216.2(0.1 C)	89.3 (1 C, 100 cycles)	[32]
Mg-doped LiNi _{0.94} Co _{0.06} O ₂	180	2.8–4.4	220.0 (0.3 C)	90.0 (0.3 C, 150 cycles)	[33]

其中： m 、 M 和 V_m 分别为活性物质的质量，摩尔质量和摩尔体积； τ 为恒定电流脉冲时间； ΔE_s 为稳态电势变化， ΔE_t 为总电势变化； S 为电极的表面积。根据拟合结果可计算出锂离子扩散系数 D_{Li} 。由图7e和图7f可见，未掺杂样品NC在充电过程中的 D_{Li} 平均值为 $3.71 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，放电过程中的 D_{Li} 为 $3.81 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，而样品W1-NC在充电、放电过程中的 D_{Li} 分别为 6.64×10^{-9} 、 $6.87 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。与未掺杂样品相比，W掺杂LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂正极材料的锂离子扩散动力学获得显著改善，这可能是因为W掺杂

使LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂层状结构的层间距变大以及W的柱撑效应降低了锂离子的迁移能垒，从而促进了锂离子的传输^[27–29]。

2.3 机理分析

为进一步阐明W掺杂提升LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂正极材料循环性能的机理，比较分析了不同循环次数后样品NC和样品W1-NC的微分容量(dQ/dV)曲线。如图8a和图8b所示，二者的 dQ/dV 曲线均出现一系列类似的氧化还原峰，对应于锂嵌入/脱出过程中正极中发生的各种相变。例如，LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂



R_s is a series resistance; R_{ct} is charge transfer resistance; Z_w is Warburg impedance; CPE is constant phase elements; R_f is interface resistance.

图 8 循环过程中微分电容曲线和 EIS 图

Fig. 8 Differential capacity curves during the cycle of samples and EIS plots

材料在充电阶段发生六方 H1 相→单斜 M 相→六方 H2 相→六方 H3 相的一系列相变过程, 与其他高镍正极材料的相转变特点一致^[34]。而在 4.2 V 左右的 H2→H3 相变是发生晶胞体积急剧变化而导致微裂纹的主要过程^[35-36]。经对比可见, 样品 W1-NC 正极材料在循环 150 次后 H2→H3 相变电压略有变化, 而样品 NC 正极材料的相变电压与首圈相比发生较大偏移。经计算可知, 样品 NC 在循环 150 次后的 H2→H3 相变电压差由 0.054 V 增至 0.085 V, 而掺杂样品的电压差显著降低, 样品 W1-NC 的电压差由 0.046 V 仅增至 0.055 V (图 8c)。此外, 所有样品的交流阻抗谱均由半圆与倾斜直线组成 (图 8d), 其中, 高频区域的半圆对应于电荷转移电阻 (R_{ct}), 低频区的线性段代表 Warburg 阻抗 (Z_w)。由 EIS 拟合得到样品 NC、样品 W0.5-NC、样品 W1-NC、样品 W2-NC 的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 245.4、170.3、97.7、147.3 Ω 。

随着 W 掺杂比例的增加, 各样品的电荷转移电阻 R_{ct} 逐渐减小而后增加, 但均小于样品 NC 的值, 表明 W 的引入显著提高了电荷转移动力学。

进一步对循环后的 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 正极材料的微观结构进行了分析。未掺杂样品 NC 在循环 150 次后二次颗粒的破碎情况严重, 而样品 W1-NC 在同样循环次数下仍较好地保持了二次颗粒的完整性 (图 9a~图 9d)。

综上, 如图 10 所示, W^{6+} 掺杂有效地实现了对 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 正极材料微结构的调节, 使一次颗粒的尺寸、形貌和排列方式均发生了显著的变化。细长且排列有序的一次颗粒及 W^{6+} 的梯度掺杂有利于缓解 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 材料在充放电过程中局部内应力的积累和微裂纹的形成, 并可有效地阻止电解液对材料颗粒内部的腐蚀, 对改善 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 高镍正极材料的电化学循环稳定性和倍率性能具有重要的作用。

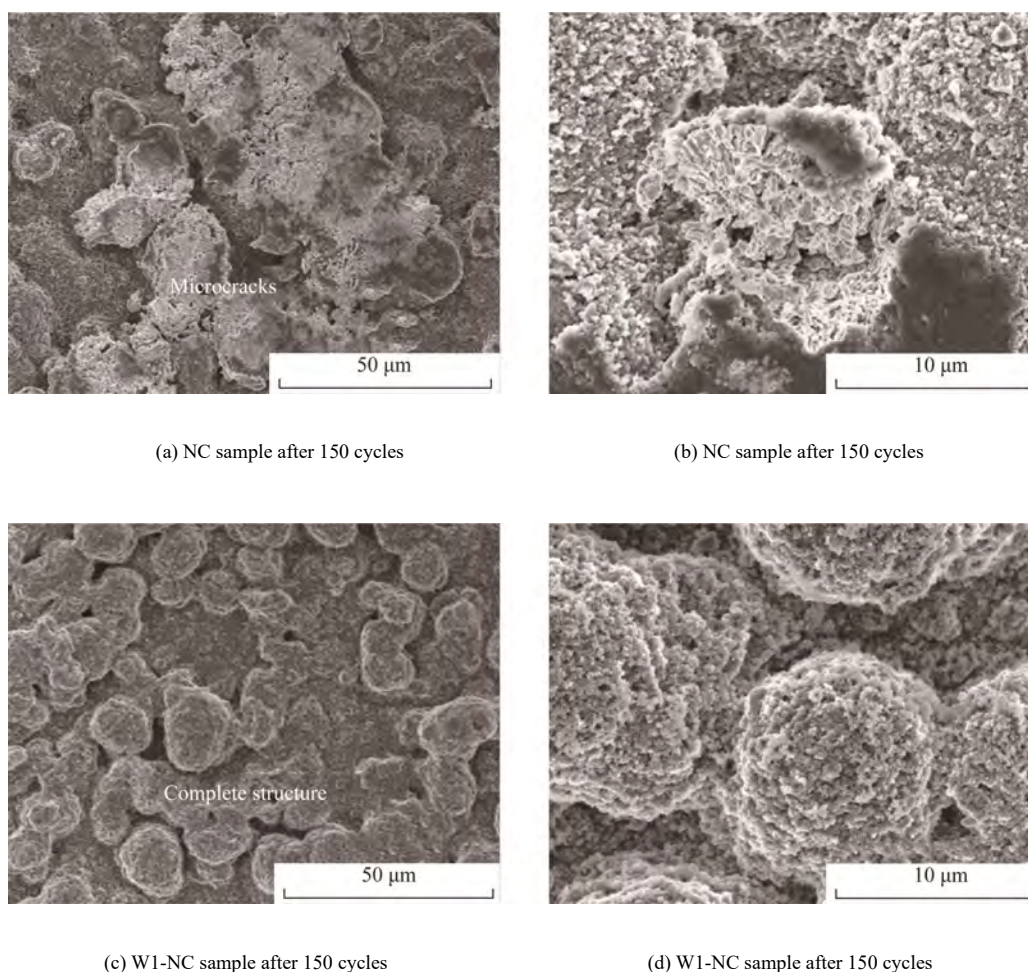


图 9 循环后电极片的 FESEM 照片

Fig. 9 FESEM images of samples after cycle

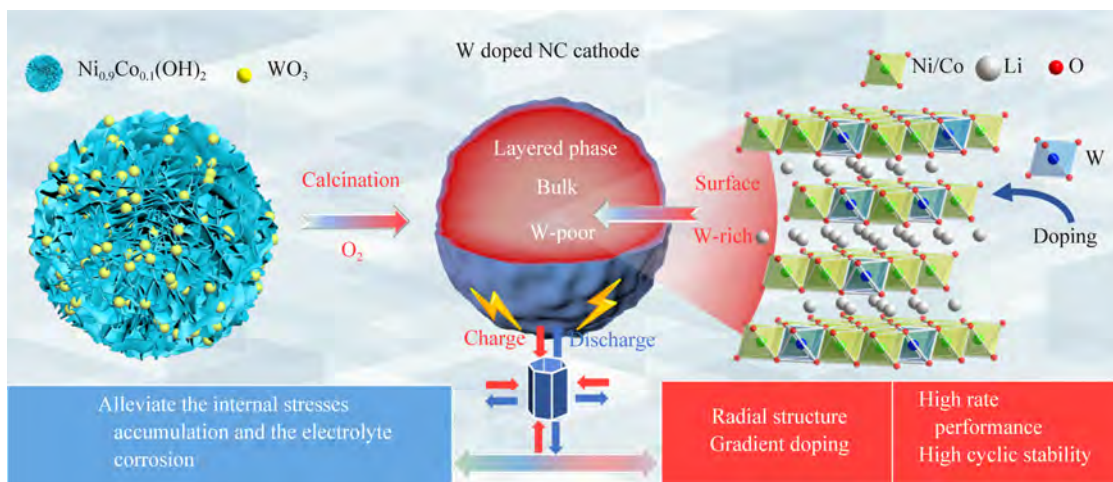


图 10 W 掺杂改性机理示意图
Fig. 10 Schematic diagram of W doping

3 结论

采用 W^{6+} 掺杂对 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 高镍正极材料的微观结构进行了调控,研究了 W^{6+} 掺杂对 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 电化学性能的影响并对机理进行了讨论。结果表明: W^{6+} 在材料颗粒内形成了一定的梯度分布特征,一次颗粒由无序堆积的不规则形状转变为有序排列的细长条状,这种独特的微结构变化有效地改善了 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 高镍正极材料在 $H2 \rightarrow H3$ 相变中晶体结构的稳定性,减缓了微裂纹的形成并保护了颗粒内部免受电解液的腐蚀。因此, W^{6+} 梯度掺杂 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 高镍正极材料的循环稳定性能获得了有效的改善。 W^{6+} 掺杂样品 W1-NC 的放电比容量高达 $231.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,在 150 次循环后的容量保持率高达 93%。此外, W^{6+} 掺杂也扩大了 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 高镍正极材结构的层间距,提高了锂离子的扩散系数,一定程度上改善了材料的倍率性能。

参考文献:

- [1] CHOI J U, VORONINA N, SUN Y K, et al. Recent progress and perspective of advanced high-energy Co-less Ni-rich cathodes for Li-ion batteries: Yesterday, today, and tomorrow[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(42): 2002027.
- [2] 刘日鑫, 张振杰, 李浩宇, 等. 高比能锂离子电池富锂正极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 70–83.
LIU Rixin, ZHANG Zhenjie, LI Haoyu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(1): 70–83.
- [3] KIM U H, PARK G T, CONLIN P, et al. Cation ordered Ni-rich layered cathode for ultra-long battery life[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(3): 1573–1583.
- [4] 王莉, 何向明, 高剑, 等. 锂离子电池正极材料生产技术的发展[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(5): 888–896.
WANG Li, HE Xiangming, GAO Jian, et al. *Energy Storage Sci*

Technol (in Chinese), 2018, 7(5): 888–896.

- [5] LEE G H, LAU V W H, YANG W L, et al. Utilizing oxygen redox in layered cathode materials from multiscale perspective[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(27): 2003227.
- [6] GE X R, YU J, ZHU L H, et al. Irreversible transition from GaO_6 octahedra to GaO_4 tetrahedra for improved electrochemical stability in Ga-doped $Li(Ni_{0.9}Co_{0.1})O_2$ [J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(5): 3015–3024.
- [7] 阮泽文, 顾海涛, 史海浩, 等. 动力锂离子电池三元正极材料 $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ 研究进展[J]. *功能材料*, 2015, 46(1): 1007–1015.
RUAN Zewen, GU Haitao, SHI Haihao, et al. *J Funct Mater (in Chinese)*, 2015, 46(1): 1007–1015.
- [8] JIANG M, DANILOV D L, EICHEL R A, et al. A review of degradation mechanisms and recent achievements for Ni-rich cathode-based Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(48): 2103005.
- [9] 李雨, 赵慧春, 白莹, 等. 高能量密度层状富锂锰基正极材料的改性研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(3): 394–403.
LI Yu, ZHAO Huichun, BAI Ying, et al. *Energy Storage Sci Technol (in Chinese)*, 2018, 7(3): 394–403
- [10] XU C, REEVES P J, JACQUET Q, et al. Phase behavior during electrochemical cycling of Ni-rich cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(7): 2003404.
- [11] XU G L, LIU X, DAALI A, et al. Challenges and strategies to advance high-energy nickel-rich layered lithium transition metal oxide cathodes for harsh operation[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(46): 2004748.
- [12] CUI Z, XIE Q, MANTHIRAM A. A cobalt- and manganese-free high-nickel layered oxide cathode for long-life, safer lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(41): 22102421.
- [13] 刘嘉铭, 张英杰, 董鹏, 等. 锂离子电池正极材料高镍 $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(7): 931–941.
LIU Jiaming, ZHANG Yingjie, DONG Peng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(7): 931–941.
- [14] GUO Y J, ZHANG C H, XIN S, et al. Competitive doping chemistry for nickel-rich layered oxide cathode materials[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(21): e202116865.
- [15] ZHANG Z, HONG B, YI M Y, et al. *In situ* co-doping strategy for achieving long-term cycle stability of single-crystal Ni-rich cathodes at high voltage[J]. *Chem Eng J*, 2022, 445: 136825.

- [16] PARK G T, PARK N Y, NOH T C, et al. High-performance Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9-x}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_x]\text{O}_2$ cathodes *via* multi-stage microstructural tailoring from hydroxide precursor to the lithiated oxide[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(9): 5084–5095.
- [17] XIE Q, CUI Z H, MANTHIRAM A. Unveiling the stabilities of nickel-based layered oxide cathodes at an identical degree of delithiation in lithium-based batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(32): e2100804.
- [18] JAMIL S, FASEHULLAH M, JABAR B, et al. Significantly fastened redox kinetics in single crystal layered oxide cathode by gradient doping[J]. *Nano Energy*, 2022, 94: 106961.
- [19] RYU H H, PARK N Y, YOON D R, et al. New class of Ni-rich cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{B}_{1-x-y}]\text{O}_2$ for next lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(25): 2000495.
- [20] MA Q X, WANG Y Q, LAI F L, et al. Induction and maintenance of local structural durability for high-energy nickel-rich layered oxides[J]. *Small Methods*, 2022, 6(6): e2200255.
- [21] ZHANG S S. Problems and their origins of Ni-rich layered oxide cathode materials[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 247–254.
- [22] RATHORE D, GARAYT M, LIU Y L, et al. Preventing interdiffusion during synthesis of Ni-rich core-shell cathode materials[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(7): 2189–2195.
- [23] LIANG C P, KONG F T, LONGO R C, et al. Site-dependent multicomponent doping strategy for Ni-rich $\text{LiNi}_{1-2y}\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 1/12$) cathode materials for Li-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(48): 25303–25313.
- [24] LIU X S, HAO J L, ZHANG M J, et al. Mitigating the surface reconstruction of Ni-rich cathode *via* P2-type Mn-rich oxide coating for durable lithium ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(26): 30398–30409.
- [25] 周国俊, 瞿翊帆, 李阿飞, 等. 氯掺杂富锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 调控晶格氧反应活性及电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(10): 2579–2590.
- ZHOU Guojun, QU Yifan, LI Afei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(10): 2579–2590.
- [26] TANG W J, LI A F, ZHOU G J, et al. Structural stabilization of cation-disordered rock-salt cathode materials: coupling between a high-ratio inactive Ti^{4+} cation and a $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ two-electron redox pair[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(34): 38865–38874.
- [27] CHU B, YOU L, LI G, et al. Revealing the role of W-doping in enhancing the electrochemical performance of the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode at 4.5 V[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(6): 7308–7316.
- [28] PARK G T, YOON D R, KIM U H, et al. Ultrafine-grained Ni-rich layered cathode for advanced Li-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(12): 6616–6626.
- [29] SHEN Y B, YAO X J, ZHANG J H, et al. Sodium doping derived electromagnetic center of lithium layered oxide cathode materials with enhanced lithium storage[J]. *Nano Energy*, 2022, 94: 106900.
- [30] MAO G H, LUO J, ZHOU Q, et al. Improved cycling stability of high nickel cathode material for lithium ion battery through Al- and Ti-based dual modification[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(44): 18741–18753.
- [31] XIAO Z L, CHI Z Z, SONG L B, et al. LiTa_2PO_8 coated nickel-rich cathode material for improved electrochemical performance at high voltage[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(6): 8328–8333.
- [32] HUANG Y, LIU X, YU R Z, et al. Tellurium surface doping to enhance the structural stability and electrochemical performance of layered Ni-rich cathodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(43): 40022–40033.
- [33] XIE Q, LI W D, MANTHIRAM A. A Mg-doped high-nickel layered oxide cathode enabling safer, high-energy-density Li-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(3): 938–946.
- [34] WU F, LIU N, CHEN L, et al. Improving the reversibility of the H2-H3 phase transitions for layered Ni-rich oxide cathode towards retarded structural transition and enhanced cycle stability[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 50–57.
- [35] XU Z R, JIANG Z S, KUAI C G, et al. Charge distribution guided by grain crystallographic orientations in polycrystalline battery materials[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 83.
- [36] YANG W, LI H D, WANG D, et al. Ta induced fine tuning of microstructure and interface enabling Ni-rich cathode with unexpected cyclability in pouch-type full cell[J]. *Nano Energy*, 2022, 104: 107880.