

一步法实现 Rb^+/Cl^- 双位点共掺杂高性能锂离子电池 正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ^①

杨桂芬^{1,2}, 杨广场², 方明², 杨怡诗², 赖飞燕²

(1.深圳市计量质量检测研究院,广东 深圳 518055; 2.贺州学院 广西碳酸钙资源综合利用重点实验室,广西 贺州 542899)

摘要: 针对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM) 正极材料在循环过程中结构不稳定的问题,提出了 Rb^+/Cl^- 双位点共掺杂 NCM 材料的策略。NCM 晶格中 Rb^+/Cl^- 双位点共掺杂的协同效应提高了 Li^+ 扩散速率,缓解了内部应变,抑制了高截止电压循环时 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 的混排。电化学测试结果表明, $\text{Li}_{0.99}\text{Rb}_{0.01}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_{1.99}\text{Cl}_{0.01}$ (RbCl-NCM) 材料在电流密度 10C 下放电容量高达 176.9 mAh/g; RbCl-NCM 材料在电流密度 1C 下首次放电容量 203.5 mAh/g,且具有优异的循环性能,经 200 个循环后,容量保持率高达 87.8%,而 NCM 材料在相同测试条件下的容量保持率仅 57.3%。

关键词: 锂离子电池; 三元正极材料; 富镍层状氧化物; 双位点掺杂; 放电容量; 电流密度; 循环性能; 容量保持率

中图分类号: TM911

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.02.032

文章编号: 0253-6099(2024)02-0141-04

Rb⁺ and Cl⁻ Co-doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Material for High-Performance Lithium Ion Batteries by One-Step Method

YANG Guifen^{1,2}, YANG Guangchang², FANG Ming², YANG Yishi², LAI Feiyan²

(1. Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518055, Guangdong, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Calcium Carbonate Resources Comprehensive Utilization, Hezhou University, Hezhou 542899, Guangxi, China)

Abstract: To solve the problem of structural instability of cathode material ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) (NCM) during cycling, a strategy of co-doping of Rb^+ and Cl^- was proposed for NCM materials. The synergistic effect of co-doping of Rb^+ and Cl^- in the NCM lattice can increase the diffusion rate of Li^+ and relieve the internal strain, thus hindering the mixing of $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ during high cut-off voltage cycling. Electrochemical test results show that $\text{Li}_{0.99}\text{Rb}_{0.01}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_{1.99}\text{Cl}_{0.01}$ (RbCl-NCM) has a discharge capacity up to 176.9 mAh/g at a current density of 10C. The initial discharge capacity at 1C is 203.5 mAh/g. After 200 cycles, its capacity retention ratio is as high as 87.8%, showing an excellent cycling performance, while the capacity retention ratio of NCM material is only 57.3%.

Key words: lithium-ion battery; ternary cathode materials; nickel-rich laminated oxide; double-site doping; discharge capacity; current density; cycling performance; capacity retention

市场迫切需要高比能锂离子电池(大于 500 Wh/kg),对正极材料的可逆容量和循环寿命提出了挑战性要求^[1-3]。目前, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM) 层状氧化物材料以其高容量、低成本和动力学性能的优势引领着正极材料的技术发展趋势^[4-7]。然而,NCM 材料在循环过程中存在结构不稳定和容量衰减严重的问题,这是因为 NCM 材料在循环中发生了严重的各向异性体积

变化,晶格快速坍塌,影响了结构完整性,导致晶间裂纹的出现^[8-12]。

针对上述问题,研究人员提出了许多改进方法,包括体相掺杂、表面涂覆、形貌/结构设计、表面处理等^[13]。掺杂离子可取代部分过渡金属(TM)离子或占据某些特定位点,抑制 TM 离子迁移^[14-16]。为了同时改善 NCM 材料的结构稳定性和倍率性能,本文提出了一步法制备

① 收稿日期: 2023-10-30

基金项目: 汽车标准化公益性开放课题 (CATARC-Z-2022-01353); 国家自然科学基金 (51964013); 广西自然科学基金 (2024GXNSFAA010515, 2022GXNSFAA035610, 桂科 AD23026038, 2020GXNSFBA297152)

作者简介: 杨桂芬 (1984—), 女, 广西柳州人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为新能源汽车产品检测。E-mail: yangguifen_2023@qq.com

通信作者: 赖飞燕 (1989—), 女, 广西玉林人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为新能源材料与技术。E-mail: fylai112@163.com

Rb⁺/Cl⁻共掺杂 Li_{0.99}Rb_{0.01}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_{1.99}Cl_{0.01}(RbCl-NCM)材料的策略。Rb⁺的半径(0.133 nm)远大于Li⁺的半径(0.076 nm),NCM结构中Li⁺部分被Rb⁺取代可以减少Li⁺/Ni²⁺的混排和提高Li⁺的扩散能力。同时,Cl的共价半径和电负性远高于O,晶体结构中O²⁻部分被Cl⁻取代,可强化TM—O键,使结构更稳定,提高了循环性能。通过双位点共掺杂,NCM的循环性能和倍率性能得到了显著提高。

1 实验

1.1 实验原料及方法

采用一步法制备 Li_{0.99}Rb_{0.01}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_{1.99}-Cl_{0.01}材料,具体步骤如下:将(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})(OH)₂(粒度12 μm,贵州振华新材料有限公司)、RbCl(分析纯,99%)、LiOH·H₂O(分析纯,99%)按照物质的量比0.99:0.01:1.05称量,使用斜式混料机(DSHS-6P,合肥科晶材料技术有限公司)混合后将其转移至马弗炉中,以升温速率5℃/min升温至480℃预烧5h,于780℃保温15h,最后,将样品自然冷却至150℃得到Li_{0.99}Rb_{0.01}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_{1.99}Cl_{0.01}材料,将其标记为RbCl-NCM。在不添加RbCl条件下,按相同工艺制备Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂材料,将其标记为NCM。

1.2 电化学表征

正极片中正极材料、导电碳(SP)、伦琴黑(KS-6)、聚偏氟乙烯(PVDF)质量比为85:5:5:5,正极片直径为12mm,负载量为3.2 mg/cm²。在手套箱中组装成扣式电池,对电极为锂片,电解液由1 mol/L LiPF₆溶解在碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸乙烯酯(EC)按体积比1:1:1混合的溶剂中构成。采用LAND-CT2001A型电池测试系统(武汉市蓝电电子股份有限公司)于室温下对材料进行测试,充放电电压区间为2.8~4.5V,充放电电流以1.0C=200 mA/g计算;电化学阻抗谱(EIS)通过电化学工作站(CHI 660E)测试。

1.3 材料表征

采用X射线衍射仪(XRD,Rigaku,日本理学公司)分析物相结构,采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800,日本日立公司)和透射电子显微镜(TEM,JSM-2010F,日本电子株式会社)观察材料的微观形貌,采用X射线光电子能谱分析仪(XPS,PHI QUANTERA-II SXM,日本真空公司)研究材料元素价态。

2 结果与讨论

图1为NCM和RbCl-NCM样品的XRD图谱。所有样品均具有α-NaFeO₂层状结构,R-3m空间群,且没有检测到杂质相。清晰的(006)/(102)和(108)/(110)

峰分裂表明所有样品都具有有序的层状结构。NCM和RbCl-NCM材料的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 强度比分别为1.62和1.80。通常认为 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值大于1.2是材料具有良好层状结构的标准, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值越高,对应于晶格中Li⁺/Ni²⁺的无序化程度越低。所有样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值均大于1.2,表明其具有良好有序的层状结构。RbCl-NCM材料较NCM具有更高的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值,表明Rb⁺/Cl⁻共掺杂改性降低了Li⁺/Ni²⁺的混排程度。从图1中(003)晶面的扩展图谱可以看出,经Rb⁺/Cl⁻共掺杂改性后,RbCl-NCM材料的峰值向较低的角度偏移,表明NCM材料晶格参数 c 有所增加。上述分析表明,Rb⁺/Cl⁻成功进入NCM晶格中,使得晶胞参数 c 明显增加,有利于提高Li⁺的扩散速率,进而改善其电化学性能。

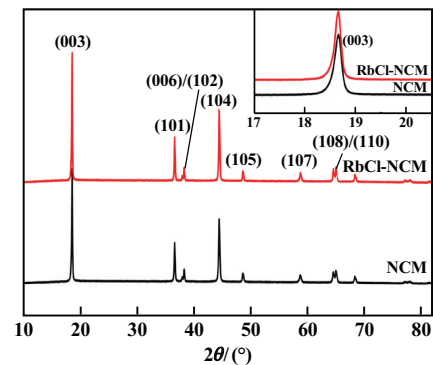
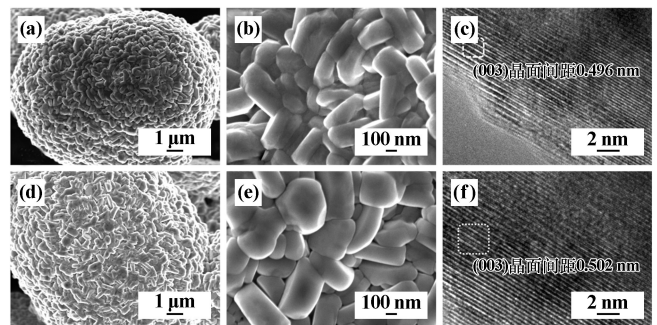


图1 NCM和RbCl-NCM样品的XRD图谱

图2为NCM和RbCl-NCM样品的微观形貌。由图2可知,NCM和RbCl-NCM样品均表现出微米级椭球形形貌,表明Rb⁺/Cl⁻的掺杂不会破坏其微观形貌。NCM球表面有许多絮状沉积物,而RbCl-NCM球表面更光滑。采用高分辨率透射电镜(HRTEM)进一步研究样品的局部结构变化,发现NCM和RbCl-NCM样品均呈现良好的层状结构,且在表面和次表面区域并未发现异质相,说明Rb⁺/Cl⁻共掺杂并没有破坏NCM的



(a) NCM,SEM; (b) NCM,TEM; (c) NCM,HRTEM;
(d) RbCl-NCM,SEM; (e) RbCl-NCM,TEM; (f) RbCl-NCM,HRTEM

图2 NCM和RbCl-NCM样品的微观形貌

层状结构。NCM 晶面间距为 0.496 nm,属于层状结构的(003)晶面,RbCl-NCM 的(003)晶面间距为 0.502 nm,比 NCM 略大,说明 Rb⁺/Cl⁻ 共掺杂扩展了 Li⁺ 层间距,有助于改善倍率性能。

为了研究 Rb⁺/Cl⁻ 的掺杂对 NCM 材料表面元素化学态的影响,使用 X 射线光电子能谱技术对 NCM 和 RbCl-NCM 样品进行表面分析,结果如图 3 所示。RbCl-NCM 的 Rb3d 和 Cl2p 高分辨谱中出现了 Rb⁺ 和 Cl⁻ 的特征峰,表明 Rb⁺/Cl⁻ 成功进入 NCM 晶格中。此外,在对 NCM 和 RbCl-NCM 中 Ni2p 的高分辨图谱进行分峰处理后可知,两种样品表面的 Ni 均由 Ni²⁺ (854.5 eV) 及 Ni³⁺ (855.6 eV) 组成,经 Rb⁺/Cl⁻ 共掺杂的 NCM 样品中, Ni²⁺ 相对含量较少,表明 Rb⁺/Cl⁻ 共掺杂可以在一定程度上抑制 Li⁺/Ni²⁺ 的无序化。

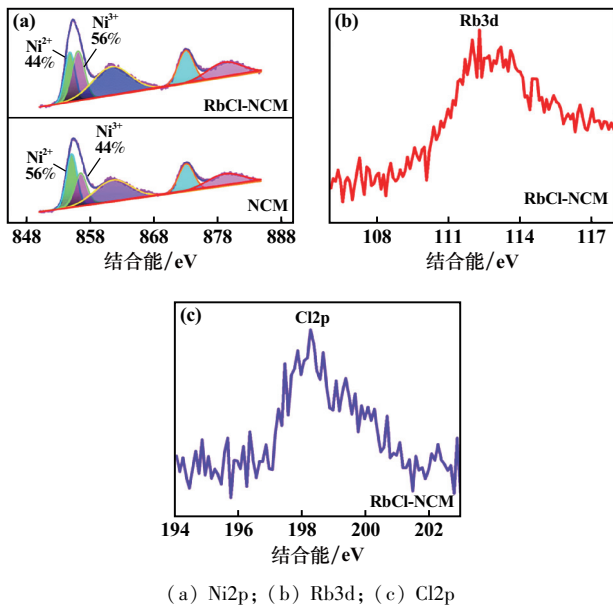
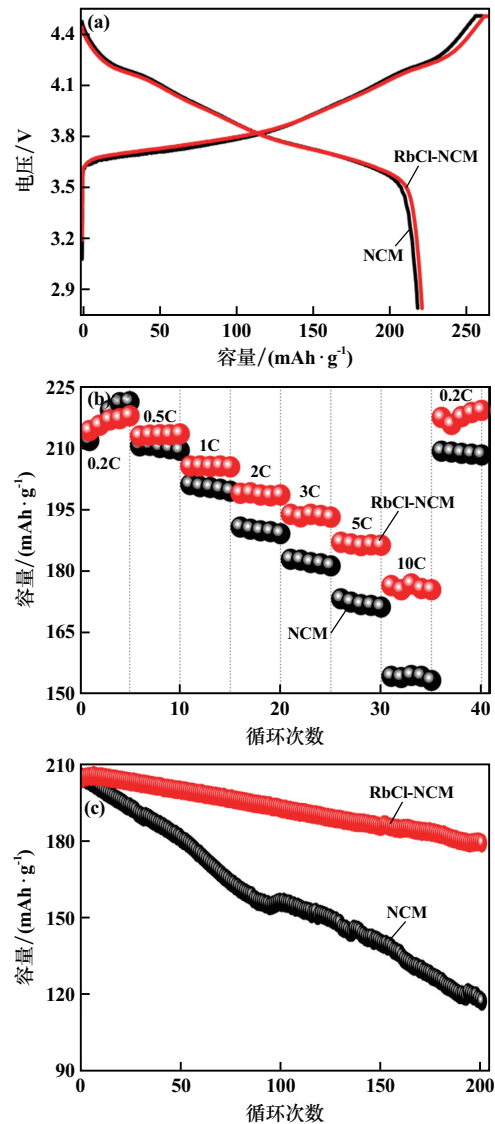


图3 样品 NCM 和 RbCl-NCM 的 XPS 图谱

为了研究 Rb⁺/Cl⁻ 掺杂前后材料的电化学性能,对上述两种正极材料进行了电化学性能测试,结果如图 4 所示。NCM 和 RbCl-NCM 均呈现出典型的三元材料充放电特性。NCM 和 RbCl-NCM 首次放电容量分别为 217.4 mAh/g 和 220.2 mAh/g,初始库仑效率分别为 83.9% 和 84.8%。掺杂 Rb⁺/Cl⁻ 后的 NCM 材料在第一次嵌/脱锂离子过程中较未掺杂的 NCM 材料表现出更好的容量可逆性,表明 Rb⁺/Cl⁻ 共掺杂可以维持结构稳定。

在 2.8~4.5 V 电位区间内,采用 0.2C~10C 电流密度检测样品倍率性能。随着电流密度增加,样品放电容量逐渐减小,电流密度 0.2、0.5、1、2、3、5、10C 下 NCM 的放电容量分别为 217.6、210.0、200.2、189.9、182.2、

172.1、154.3 mAh/g;相同条件下,RbCl-NCM 的放电容量分别为 216.2、213.1、205.4、198.6、193.5、186.5、176.9 mAh/g,在较大电流密度下,RbCl-NCM 放电容量明显高于 NCM。此外,电流密度从 10C 降回 0.2C 时,NCM 容量降低了 9 mAh/g,RbCl-NCM 容量小幅增加。在典型的层状结构中, Li⁺ 在由 a 轴和 b 轴组成的平面内传输,而 c 轴的扩展可以提高 Li⁺ 扩散速率。



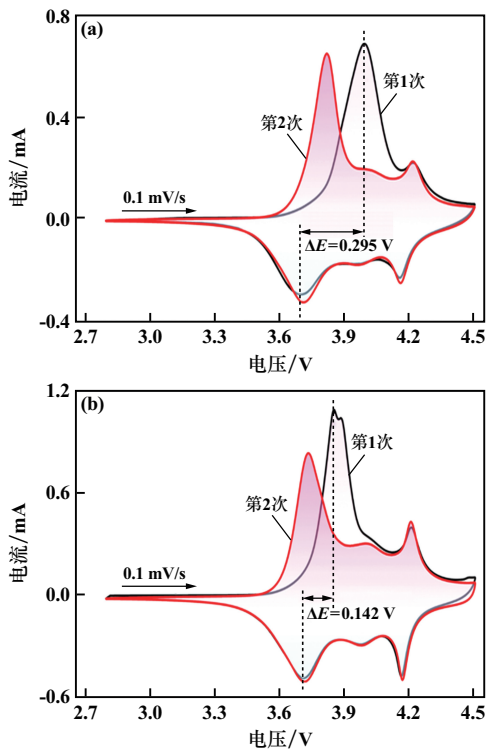
(a) 电流密度 0.1C 下的首次充放电曲线; (b) 不同倍率下的放电曲线; (c) 1C 电流密度下的循环曲线

图4 NCM 和 RbCl-NCM 样品的电化学性能

为了评估 NCM 和 RbCl-NCM 的循环性能,将半电池在电流密度 0.2C 下活化 3 个循环,然后在电流密度 1C 条件下进行 200 个室温循环。循环初期,NCM 放电容量为 204.3 mAh/g,略高于 RbCl-NCM (203.5 mAh/g)。经过 200 个循环后,NCM 放电容量衰减至 117.1 mAh/g,容量保持率仅 57.3%;而 RbCl-NCM 最终放电容量为

178.6 mAh/g,容量保持率为 87.8%。表明 Rb^+/Cl^- 双位点掺杂后, RbCl-NCM 容量衰减得到抑制。

NCM 和 RbCl-NCM 样品的 CV 曲线如图 5 所示。由图 5 可知, NCM 和 RbCl-NCM 样品的氧化还原峰形状相似, 这归因于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原反应。 ΔE 表示氧化电位和还原电位的差值, RbCl-NCM 的 ΔE 值为 0.142 V, 远小于 NCM 的 ΔE 值 (0.295 V), 表明 RbCl-NCM 中 Li^+ 嵌/脱过程的可逆性较好, 这与 NCM 和 RbCl-NCM 首次充放电曲线的结果一致。此外, Rb^+/Cl^- 双位点掺杂抑制了循环过程中的容量衰减。综上, Rb^+/Cl^- 双位点掺杂可以减弱电极极化, 提高电化学性能。



(a) NCM; (b) RbCl-NCM

图 5 样品 CV 曲线

3 结 论

1) Rb^+ 占据了部分 Li^+ 位点, 稳定了 NCM 的晶体结构, 增强了 Li^+ 的扩散动力学。

2) $\text{Li}_{0.99}\text{Rb}_{0.01}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_{1.99}\text{Cl}_{0.01}$ 在 10C 电流密度下具有 176.9 mAh/g 的高容量; 室温 1C 电流密度下首次放电容量为 203.5 mAh/g, 200 个循环后, 容量保持率高达 87.8%。

参考文献:

[1] ZHANG Q, DENG Q, ZHONG W, et al. Tungsten boride stabilized single-crystal $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode for high energy density

lithium-ion batteries: performance and mechanisms [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33:2301336.

- [2] 匡鲤萍, 李贺, 曹景超, 等. 石墨烯的制备及其复合导电浆料对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 锂离子电池性能的影响 [J]. *矿冶工程*, 2022, 42(5): 148-152.
- [3] XIAO J, SHI F, Glossmann T, et al. From laboratory innovations to materials manufacturing for lithium-based batteries [J]. *Nature Energy*, 2023(8): 329-339.
- [4] LIN L, ZHANG L, WANG S, et al. Micro- and nano-structural design strategies towards polycrystalline nickel-rich layered cathode materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023(11): 7867-7897.
- [5] LIANG J, ZHU Y, LI X, et al. A gradient oxy-thiophosphate-coated Ni-rich layered oxide cathode for stable all-solid-state Li-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2023(14): 146.
- [6] Lee K J, Byeon Y W, Lee H J, et al. Revealing crack-healing mechanism of NCM composite cathode for sustainable cyclability of sulfide-based solid-state batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 57: 326-333.
- [7] Jo S, HAN J, Seo S, et al. Solid-state reaction heterogeneity during calcination of lithium-ion battery cathode [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35:2207076.
- [8] WANG L, ZHU B, XIAO D, et al. Grain morphology and microstructure control in high-stable ni-rich layered oxide cathodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33:2212849.
- [9] WANG K, ZHANG Z, DING Y, et al. Surface facet dependent cycling stability of layered cathodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33:2302023.
- [10] HUA W, ZHANG J, WANG S, et al. Long-range cationic disordering induces two distinct degradation pathways in co-free ni-rich layered cathodes [J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2023, 62: e202214880.
- [11] TANG X, XU X, BAI M, et al. Ultrafast laser-induced cathode/electrolyte interphase for high-voltage poly(ethylene oxide)-based solid batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33:2210465.
- [12] TAN Z, CHEN X, LI Y, et al. Enabling superior cycling stability of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ with controllable internal strain [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33:2215123.
- [13] SUN Y, WANG C, HUANG W, et al. One-step calcination synthesis of bulk-doped surface-modified ni-rich cathodes with superlattice for long-cycling Li-Ion batteries [J]. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2023, 135: e202300962.
- [14] 王楚, 李灵均, 曾爱香, 等. 铝掺杂对高镍无钴 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料结构与性能的影响 [J]. *矿冶工程*, 2022, 42(4): 150-154.
- [15] Sun H H, Pollard T P, Borodin O, et al. Degradation of high nickel li-ion cathode materials induced by exposure to fully-charged state and its mitigation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13:2204360.
- [16] LU S Q, ZHANG Q, MENG F, et al. Surface lattice modulation through chemical delithiation toward a stable nickel-rich layered oxide cathode [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145:7397-7407.

引用本文: 杨桂芬, 杨广场, 方明, 等. 一步法实现 Rb^+/Cl^- 双位点共掺杂高性能锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. *矿冶工程*, 2024, 44(2): 141-144.