

LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂正极材料的Na和Br共掺杂改性

林 锋¹, 龚小龙¹, 周灿凯¹, 刘 俊¹, 唐 雨¹, 朱华丽², 陈召勇^{1*}

¹长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙

²长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南 长沙

Email: 1799478872@qq.com, 854787686@qq.com, ZCK0738@163.com, 1948810556@qq.com, 2277388324@qq.com, juliezhu2005@126.com, *chenzhaoyongcioc@126.com

收稿日期: 2021年3月17日; 录用日期: 2021年4月15日; 发布日期: 2021年4月23日

摘 要

LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂正极材料因其高比容量而受到科学工作者的广泛研究, 但是依然存在着倍率性能差、界面稳定性差和结构稳定性差等问题, 严重制约了其进一步的发展。针对这些问题, 本文探究了Na和Br的共掺杂量对材料性能的影响, 并通过X射线衍射(XRD)、XRD精修、交流阻抗(EIS)、循环伏安曲线(CV)以及充放电测试等方法进行了分析和表征。结果表明, 适当的Na⁺和Br⁻掺杂能够改善材料的电化学性能。当掺杂量为1%的样品具有比较优异的结构稳定性和电化学性能。其在5 C下的容量高达178.2 mAh/g; 1 C循环50次后容量保持率为86.0%, 并且有最小的电压衰减。

关键词

三元正极材料, 高容量, 共掺杂, 倍率性能

Na and Br Co-Doping of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ Cathode Material

Feng Lin¹, Xiaolong Gong¹, Cankai Zhou¹, Jun Liu¹, Yu Tang¹, Huali Zhu², Zhaoyong Chen^{1*}

¹College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha Hunan

²School of Physics & Electronic, Changsha University of Science and Technology, Changsha Hunan

Email: 1799478872@qq.com, 854787686@qq.com, ZCK0738@163.com, 1948810556@qq.com, 2277388324@qq.com, juliezhu2005@126.com, *chenzhaoyongcioc@126.com

Received: Mar. 17th, 2021; accepted: Apr. 15th, 2021; published: Apr. 23rd, 2021

*通讯作者。

文章引用: 林锋, 龚小龙, 周灿凯, 刘俊, 唐雨, 朱华丽, 陈召勇. LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 正极材料的 Na 和 Br 共掺杂改性[J]. 材料科学, 2021, 11(4): 385-396. DOI: 10.12677/ms.2021.114046

Abstract

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material has been extensively studied by scientific researchers owing to its high specific capacity, but there are still problems such as poor rate performance, poor interface stability, and poor structural stability, which severely restrict its further development. In response to these problems, this article explores the influence of the co-doping amount of Na^+ and Br^- on the material properties, and the structure and electrochemical properties were characterized and analyzed by using X-ray diffraction (XRD), XRD refinement, AC impedance (EIS), cyclic voltammetry (CV), and galvanostatic charge-discharge measurements. The results show that appropriate Na^+ and Br^- co-doping can improve the electrochemical properties of the materials. When the doping amount is 1%, the sample has more excellent structural stability and electrochemical performance. Its capacity at 5 C is as high as 178.2 mAh/g. The capacity retention is still 86.0% and the voltage attenuation is minimal after 50 cycles at 1 C.

Keywords

Ternary Cathode Materials, High Capacity, Co-Doping, Rate Performance

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 三元正极材料是由 LiCoO_2 在 3b 位置进行 Ni 元素和 Mn 的掺杂, 以 Ni 和 Mn 来部分代替 Co 而形成的三元正极材料, 这种材料在各项性能上能够超过 LiCoO_2 的性能, 因为其协同了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 的优点[1] [2] [3]。其中 Co 元素在三元正极材料中提供电子导电率, 在充放电过程中伴随着 Co^{3+} 和 Co^{4+} 的氧化还原的反应, 因此也能够提供部分的容量[4]。Ni 元素在三元正极材料中主要扮演的是容量的提供者, 而且由于 Ni 的离子半径较大, 可以增大其晶胞体积[5]。Mn 元素不具有电化学活性, 主要在材料中稳定其层状结构, Mn 元素资源丰富, 在一定程度上可以减少材料本身的成本[6]。

目前市场上主流的三元复合材料有 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 虽然容量高, 但其循环稳定性差, 烧结调节较为苛刻, 增加材料合成的困难性。 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 首放效率、放电平台较低, 容量也相对较低[7]。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 有较高的容量和较好的稳定性, 但还是满足不了人们在较好稳定性下更高容量的追求, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料由于其高容量而备受研究者的广泛研究[8]。然而倍率容量较低、界面稳定性差和结构稳定性差制约了其进一步的发展[9] [10]。针对这一现状, 许多研究者通过体相掺杂来改善材料的性能[11]。体相掺杂因为是改善材料内部晶格和电子的结构来改善材料的性能, 提高锂离子的扩散系数, 进而提高材料的倍率容量[12]。因此体相掺杂又被称为材料结构的内部修饰, 根据掺杂方式分为阳离子的掺杂和阴离子的掺杂, 根据掺杂位置不同又可以分为 Li 位掺杂和 TM 位(过渡金属位)的掺杂。阳离子的掺杂主要是通过降低材料的阳离子的混排进而达到改善材料的稳定性, 通过掺杂离子半径较大的阳离子来增大 Li 层的间距, 提高锂离子的传输速率[13]。Chen 等将少量的 Na 掺在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 锂位, 以此来扩大材料的晶面间距, 提高材料的电化学性能和结构稳定性[14]。阴离子的掺杂主要是强化 Mn-O、Ni-O、Co-O

各键的稳定性, 目前最常见的阴离子掺杂是 F 和 Cl 的掺杂。G-H. Kim 等将 F 掺在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的氧位, 提高了材料的稳定性, 但是没有在倍率性能上得以提升[15]。因此, 我们在本章采用了阳离子和阴离子共同掺杂的方式来改善材料的性能。

本章研究 Na 和 Br 的共掺杂对材料的结构性能的影响, 是将 Na 掺杂在 Li 位, Br 掺杂在 O 位, 研究不同掺杂量(0%, 1%, 2%, 3%, 分别用 NCM-a, NCM-b, LNCM-c, NCM-d 来表示)对材料结构和电化学性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验所需的主要仪器和药品

实验所需的主要仪器和药品如表 1、表 2 所示。

Table 1. The main instruments of the experiment

表 1. 实验的主要仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
真空干燥箱	DZF-6020 型	上海博讯实业有限公司医疗设备厂
箱式电阻炉	SX2-10-13 型	长沙市远东电炉厂
充放电测试仪	Land4.0	武汉金诺有限公司
X 射线衍射仪	D/Max-2000 型	日本 Rigaku 公司
电化学工作站	CHI660B	上海辰华仪器有限公司

Table 2. The main drugs of the experiment

表 2. 实验的主要药品

药品名称	药品纯度	相对分子量	生产厂家
NaBr	99.5%	262.85	-
一水合氢氧化锂	工业级	41.96	国药集团
炭黑	AR	-	上海和氏璧化工
N-甲基吡咯烷酮	AR	-	天津大茂
锂片	-	-	天津中能锂业
隔膜	Celgard 2400	-	北京兴亚神科贸
电解液	LB 315	-	国泰华荣化工新材料
PVDF	电池级	-	-

2.2. 正极材料的制备

取 5 g 通过共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{HO})_2$ 前驱体放入玛瑙研钵中, 在玛瑙研钵中按物质的量分数加入 1% 的 NaBr, 充分研磨 30 min, 再以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 按照 Li 过量 5% 加入到研钵中, 研磨 30 min, 放入箱式电阻炉中按 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 上升到 450°C 预烧 5 h, 然后升温到 850°C 煅烧 12 h, 得到 1% 的 Na 和 Br 共同掺杂的正极材料, 以同样的方式制备好掺杂 0%, 2% 和 3% 的正极材料。

2.3. 电极片的制备及扣式电池的组装

首先将活性物质、导电助剂(乙炔黑)和粘结剂(PVDF)按照 8:1:1 的比例均匀混合, 滴加适量 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)调节浆料粘稠度。将混合后的浆料均匀地涂布在铝箔上, 放入 120°C 的真空烘箱 12 小时

烘干。使用切片机将正极材料制成直径为 12 mm 的圆片,正极片上的活性物质的负载量约为 $2.7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在充满氩气气氛的手套箱中,以富锂层状氧化物的电极片为正极,金属锂片为负极,聚丙烯微孔膜(Celgard 2500)为隔膜组装 2025 型纽扣电池,电解液是张家港国泰华容有限公司生产的 LB-302 型电解液(1 M LiPF_6 , 碳酸乙烯酯(EC):碳酸二甲酯(DMC) = 1:1), 组装完成后用液压纽扣电池封装机(EMSK110, 深圳科晶)封装,静置 10 小时后,对纽扣电池进行电化学测试。

2.4. 实验所用表征方法和分析方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS D8 Advance)分析粉末样品物相。使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,步长为 0.02° ,每步时间间隔为 0.03 s,并且对样品进行 XRD 精修。

采用深圳新威公司生产的 CT-4008 电池测试系统进行恒流充放电测试,测试条件为 25°C ,正极材料的首次充放电电压区间为 2.7~4.4 V。本论文规定 1 C 的电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站进行循环伏安(CV)测试,测试条件为 25°C 室温,扫速为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压区间为 2.7~4.6 V。

采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站进行电化学阻抗(EIS)测试,测试在 1 mHz 至 100 kHz 的频率范围内进行,扰动电压为 5 mV。

3. 结果与讨论

图 1 是 Br^- 和 Na^+ 共同掺杂所制备的正极材料。NCM-a、NCM-b、NCM-c、NCM-d 分别表示掺杂的量为 0%、1%、2%、3%。通过 Jade 检索可知,四组样品都是 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, R-3m 空间群。没有检索到其他杂质峰的存在。图中可以看到对比强烈的(003)峰和(104)峰面特征峰,而且,在 38° 以及 66° 附近可以看到明显的(006)/(012)及(018)/(110)两组峰的劈裂特征,说明了合成的样品都是发育良好的层状结构[16][17]。表 3 是四组样品的晶胞参数结果,从表可以得知, c/a 比值均大于 4.899,表明合成的样品具有明显的层状特征。通过计算 XRD 衍射中(003)/(104)峰的比值, NCM-a, NCM-b, NCM-c, NCM-d 四组样品的 R 值分别为 1.18、1.25、1.24、1.20,其中掺杂的三组样品的比值 ≥ 1.2 ,而未掺杂的样品的 R 值为 1.18,一般来说, R 值 ≥ 1.2 表明阳离子有序性良好, R 值 < 1.2 的表明阳离子的混乱度较大[18]。这些结果表明 Na^+ 和 Br^- 共掺杂进入到 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料中,从而导致晶格重排使材料的层状结构的完整度更好。而当掺杂量大于 1%时, R 值也随着减小,表明 1%的掺杂量对于结构的完整度更好,更有利于减少材料的阳离子的混排[19]。

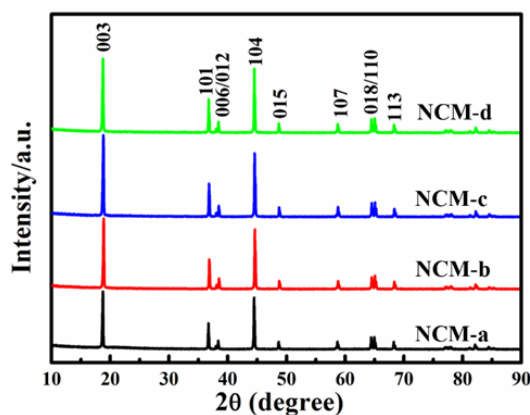


Figure 1. XRD patterns with different doped amounts

图 1. 不同掺杂量的 XRD 图

Table 3. Lattice constants of different doped samples
表 3. 不同掺杂量的晶胞参数结果

样品	a (Å)	c (Å)	c/a	R (I_{003}/I_{104})
NCM-a	2.86441	14.20362	4.9587	1.17
NCM-b	2.86449	14.20457	4.9588	1.25
NCM-c	2.86467	14.20412	4.9584	1.24
NCM-d	2.86481	14.20469	4.9583	1.20

为了进一步探究 Na^+ 和 Br^- 共掺杂对材料阳离子有序度的影响，我们对四种材料进行了精修，如图 2 所示。我们是假设 Li 占据 3a 位，过渡金属 Ni、Co 和 Mn 元素占据 3b 位置，O 占 6c 位，掺杂的 Na 占 3a 位，Br 占据 6c 位置。精修结果如表 4 所示，Rwp 均比较小，表明精修结果较为理想，结果表明，NCM-a，NCM-b，NCM-c，NCM-d 四组样品 Ni^{2+} 占 Li 位的比值分别为 4.37%，2.77%，2.9%，3.16%，这表明 Na^+ 和 Br^- 共掺杂明显的减小了阳离子的混排，和 XRD 衍射中掺杂样 R 值较大保持一致的结果，预示着掺杂的样品将有更好的电化学性能[20]。

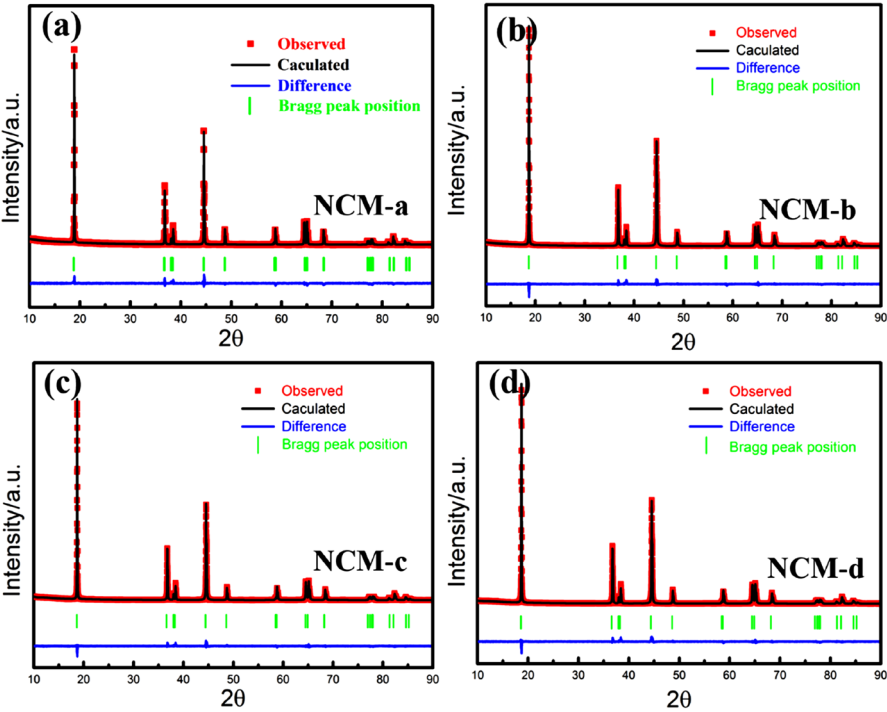


Figure 2. Refinement diagram of different doping amounts of Na^+ and Br^- : (a) NCM-a; (b) NCM-b; (c) NCM-c; (d) NCM-d
图 2. Na^+ 和 Br^- 不同掺杂量的精修图: (a) NCM-a; (b) NCM-b; (c) NCM-c; (d) NCM-d

Table 4. Refinement results for different doping amounts
表 4. 不同掺杂量的精修结果

Atom	site	x	y	z	NCM-a	NCM-b	NCM-c	NCM-d
Li1	3a	0	0	0	0.9563	0.9623	0.9510	0.9384
Ni2	3a	0	0	0	0.0437	0.0277	0.0290	0.0316
Ni1	3b	0	0	0.5	0.5563	0.5723	0.5710	0.5684

Continued

Co1	3b	0	0	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
Mn1	3b	0	0	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
Na1	3a	0	0	0	0	0.01	0.02	0.03
O2	6c	0	0	0.2411(1)	2	1.99	1.98	1.97
Br1	6c	0	0	0.2411(1)	0	0.01	0.02	0.03
Rwp					6.76%	5.61%	5.73%	6.02%

图 3(a)和图 3(c)展现了一个良好的层状结构, 原子的排列方式为 Li-O-TM-O-Li 的排列方式, 能够清晰的看到过渡金属占据 3b 位置, Li 占据 3a 位置。但是由于 Ni^{2+} 和 Li^+ 半径的相似, 在充电过程中, 使得过渡金属离子容易占据 Li 位[21], 如图 3(b)所示。图 3(d)是 Na^+ 和 Br^- 共掺杂在完全失锂的状态下呈现出 Na^+ 占据了脱出 Li 位的 Li 的空穴的状态, 这在一定程度上减少了 Ni^{2+} 迁移到 Li^+ 位点的数量[22]。因此, Na^+ 掺杂可以在一定程度上降低阳离子混排, 并且它也与精修拟合的结果一致。

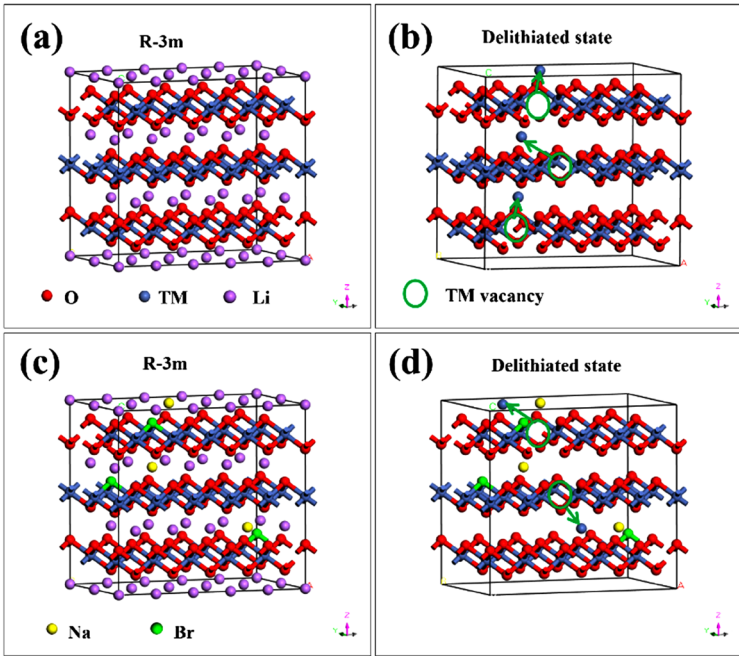


Figure 3. Schematic diagram with well R-3m layered structure; (a) NCM; (c) NaBr-NCM Schematic diagram of the transition metal in the lithium site at completely lost lithium; (b) NCM; (d) NaBr-NCM

图 3. 层状结构良好的 R-3m 结构图; (a) NCM; (c) NaBr-NCM 完全失锂状态下过渡金属占锂位的示意图; (b) NCM; (d) NaBr-NCM

图 4(a)为不同 Na^+ 和 Br^- 掺杂量的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的首次充放电图, 测试电压的范围位 2.7~4.4 V。从图可以看出, 四组样品(NCM-a, NCM-b, NCM-c, NCM-d)的首次充电容量分别为 244.3 mAh/g, 251.8 mAh/g, 245.7 mAh/g, 246.2 mAh/g, 其首次放电容量分别为 196.3 mAh/g, 213 mAh/g, 204.8 mAh/g, 196.8 mAh/g, 对应的首次库仑效率位 80.42%, 84.58%, 83.19%, 80.13%。显然, 掺杂样品的首次放电容量高于未掺杂的, 其可能的原因是 Na^+ 和 Br^- 共掺杂后减少了阳离子的混排, 使具有电化学活性的 Li 增多, 从而提高了材料的首次放电容量[23]。但是随着掺杂量的增多, 材料的首次放电容量和掺杂 1% 的相比有所降低, 表明 1% 的掺杂量是最优的掺杂量。

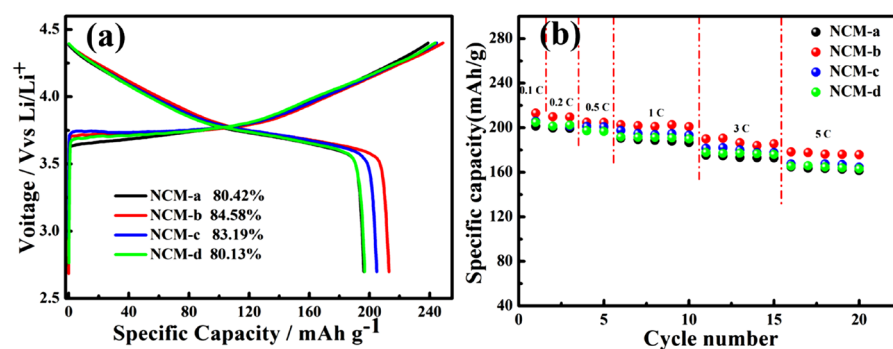


Figure 4. (a) First charge and discharge diagram of different doped samples; (b) Rate performance of different doped samples

图 4. (a) 不同掺杂样品的首次充放电图; (b) 不同掺杂样品的倍率性能图

Table 5. Rate performance results of different doped samples

表 5. 不同掺杂样品的倍率性能结果

样品	不同倍率的放电容量($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)					
	0.1 C	0.2 C	0.5 C	1 C	3 C	5 C
NCM-a	201.3	199.7	197.2	190.5	175.3	164.8
NCM-b	213	209.8	204.9	201.8	190	178.2
NCM-c	205.7	201.3	200.8	197.6	181.5	167.5
NCM-d	204.8	201.4	191.4	186.7	173.7	163

图 4(b) 是不同 Na^+ 和 Br^- 掺杂量的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的倍率性能图, 测试电压范围为 2.7~4.4 V。从图 4(b) 和表 5 可以看出, NCM-a 样品在 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 3 C 及 5 C 时的首次放电容量分别为 201.3 mAh/g, 199.7 mAh/g, 197.2 mAh/g, 190.5 mAh/g, 175.3 mAh/g 和 164.8 mAh/g, 各个倍率对应于 0.1 C 时的百分比分别为 99.2%, 97.9%, 94.6%, 87.1%, 81.9%。NCM-b 样品在 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 3 C 及 5 C 时的首次放电容量分别为 213 mAh/g, 209.8 mAh/g, 204.9 mAh/g, 201.8 mAh/g, 190 mAh/g, 178.2 mAh/g, 每个别率相比于 0.1 C 时的百分比为 98.5%, 96.2%, 94.7%, 89.2%, 83.7%。NCM-c 样品在 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 3 C 及 5 C 时的首次放电容量分别为 205.7 mAh/g, 201.3 mAh/g, 200.8 mAh/g, 197.6 mAh/g, 181.5 mAh/g, 167.5 mAh/g, 每个别率相比于 0.1 C 时的百分比为 97.9%, 97.6%, 96.1%, 88.2%, 81.4%。而 NCM-d 样品在 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 3 C 及 5 C 时的首次放电容量分别为 204.1 mAh/g, 201.4 mAh/g, 191.4 mAh/g, 186.7 mAh/g, 173.7 mAh/g, 163 mAh/g, 每个别率相比于 0.1 C 时的百分比为 98.7%, 93.8%, 91.5%, 85.1%, 79.9%。通过对各个倍率放电容量及倍率容量的对比, 不难看出, Na^+ 和 Br^- 共同掺杂 1% 的样品表现出最佳的大倍率性能, 掺杂 2%, 3% 的样品也在一定基础上对材料的性能有所提升, 这可能是共掺杂的样品拓宽了锂层的间距, 降低了 Li 离子脱嵌的能量势垒, 更有利于离子的传输[24]。

图 5(a) 是四组样品在 2.7~4.4 V 电压下 1 C 倍率下的循环性能图。从图可以看出, NCM-a、NCM-b、NCM-c 和 NCM-d 四组样品循环 50 次后容量保持率分别为 81.6%, 86.0%, 87.9%, 85.0%, 所有的样品在循环 50 次后均具有较高的容量保持率, 掺杂的样品容量保持率均大于未掺杂的样品。一方面这是 Na 掺杂在 Li 位, 改变了正极材料的晶格, 减少了阳离子的混排, 从而稳定了材料的结构。另一方面, 由于 Br 的半径和电负性大于 O, Br 的少量掺能够在一定程度上增强 MnO_6 八面体在骨架中 Mn-O, Ni-O 和 Co-O 键的稳定, 从而达到稳定材料的结构的作用[25]。图 5(b) 是不同掺杂量的样品循环 1 次、10 次、20

次、30次、40次和50次的放电中压衰减图。从图可以看出,四组样品的首次放电中压都集中在3.7 V~3.8 V之间,但是随着循环次数的增加,电压衰减最明显的是未经掺杂的样品,而 NCM-b、NCM-c、NCM-d 三组掺杂样品电压衰减较为缓慢,表明了 Na 和 Br 共掺杂 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料之后改变了材料的晶格,降低了材料的阳离子混排,从而使材料在循环过程中结构损坏较为缓慢[26],同时,NCM-b 的放电中压衰减最为缓慢,进一步验证了其具有最佳的电化学性能,也与其具有最小的阳离子混排为之吻合。

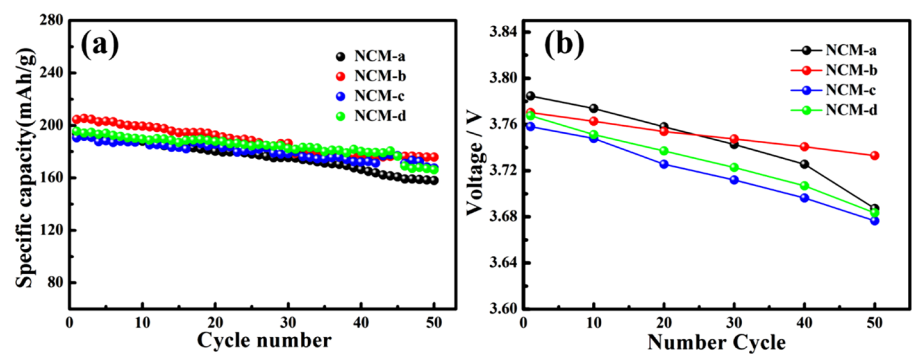


Figure 5. (a) Cyclic performance of different doped samples; (b) Voltage decay diagram of the number of cycles for different doped samples

图 5. (a) 不同掺杂样品的循环性能图; (b) 不同掺杂样品循环次数的电压衰减图

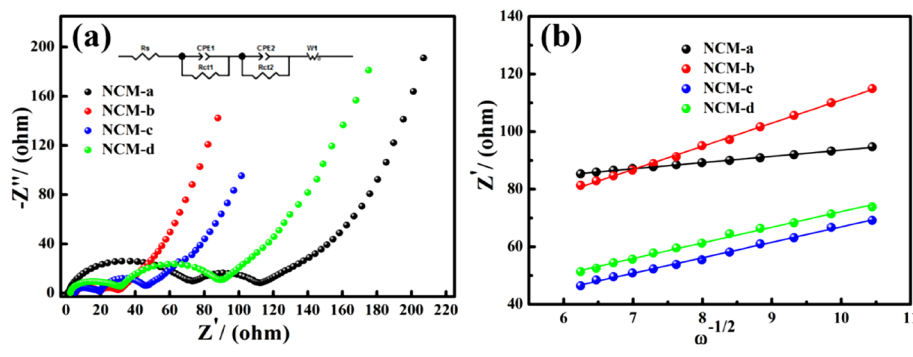


Figure 6. (a) EIS plots of different doped samples; (b) Relationship between Z' re and $\omega^{-1/2}$ corresponding to EIS plots

图 6. (a) 不同掺杂样品的交流阻抗图; (b) 交流阻抗对应的 Z' re 与 $\omega^{-1/2}$ 之间的关系

Table 6. Lithium ion diffusion coefficients of different doped samples

表 6. 不同掺杂样品的锂离子扩散系数

样品	$R_s + R_{ct}$ (ohm)	D_{Li^+} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
NCM-a	112.6	3.12×10^{-12}
NCM-b	32.9	1.29×10^{-11}
NCM-c	47.6	7.37×10^{-12}
NCM-d	89.4	6.56×10^{-12}

为了进一步了解不同掺杂量对 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的交流阻抗和锂离子传输的影响,电化学阻抗谱(EIS)和 Z' re 与 $\omega^{-1/2}$ 之间的对应关系如图 6 所示。图 6(a)是 NCM-a、NCM-b、NCM-c 和 NCM-d 样品的 EIS 图谱,图 6(b)是对应的 Z' re 和 $\omega^{-1/2}$ 之间的关系,表 6 是所有样品的阻抗参数和锂离子扩散系数。从图 6(a)和表 6 可以看出,NCM-a、NCM-b、NCM-c 和 NCM-d 的膜阻抗和电荷转移阻抗之和分别

为 112.6 Ω, 32.9 Ω, 47.6 Ω 及 89.4 Ω, 显然掺杂后的样品 NCM-b、NCM-c 及 NCM-d 降低了电极电阻, 所以适量的掺杂能够减少材料交流阻抗。图 6(b) 是不同样品的锂离子扩散图, 从图 6 及表 6 可知, NCM-a、NCM-b、NCM-c 和 NCM-d 样品的锂离子扩散系数分别为 $3.12 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $1.29 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $7.37 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $6.56 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 很明显, 掺杂后的样品具有更大的锂离子扩散系数, 这是因为 Na^+ 掺杂在 Li 位, 扩大了锂层的间距, 更有利其在离子插入和脱嵌反应中提供更多的锂离子传输[27], 几组样品中, NCM-b 具有最大的锂离子扩散系数, 表明 NCM-b 在大电流下可以在离子插入和脱嵌反应中提供更多的锂离子传输, 同时, 这也符合 NCM-b 有最好的倍率性能。

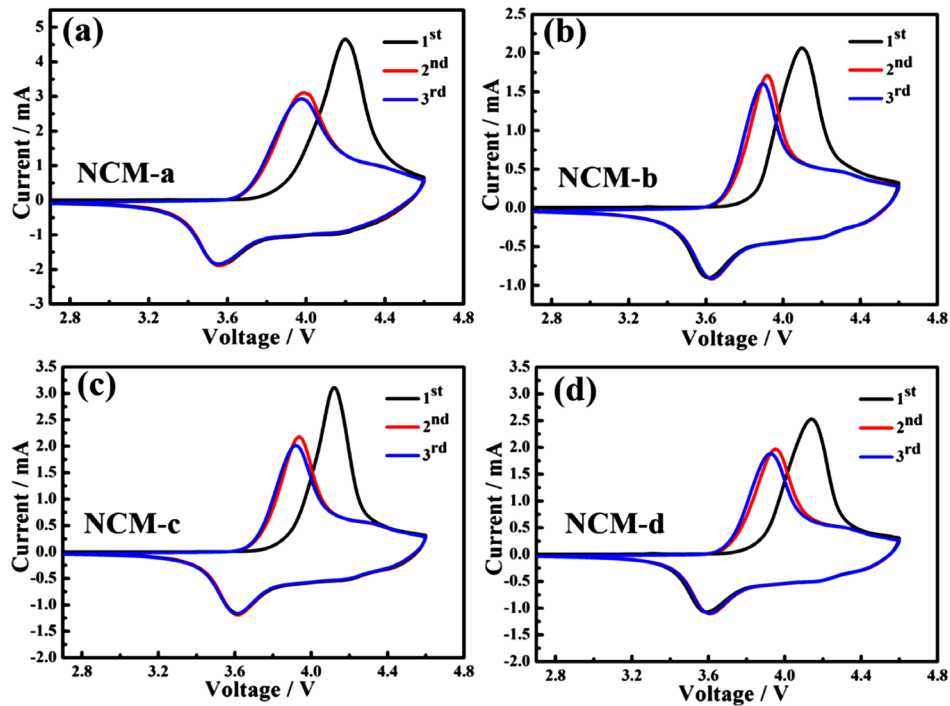


Figure 7. CV curves for different doped samples: (a) NCM-a; (b) NCM-b; (c) NCM-c; (d) NCM-d

图 7. 不同掺杂样品的 CV 曲线 (a) NCM-a; (b) NCM-b; (c) NCM-c; (d) NCM-d

Table 7. Cyclic voltammetry results for different doped samples
表 7. 不同掺杂样品的循环伏安结果

Samples	Oxidation peaks (V)	Reduction peaks (V)	Difference value (V)
NCM-a			
1st	4.2005	3.5504	0.6501
2nd	3.9868	3.5514	0.4354
3rd	3.9714	3.5549	0.4165
NCM-b			
1st	4.1013	3.6045	0.4968
2nd	3.9218	3.6199	0.3019
3rd	3.8951	3.6278	0.2673
NCM-c			
1st	4.1218	3.6024	0.5194

Continued			
2nd	3.9334	3.6156	0.3178
3rd	3.9171	3.6179	0.2992
NCM-d			
1st	4.1395	3.5931	0.5464
2nd	3.9525	3.6124	0.3401
3rd	3.9258	3.6199	0.3059

图 7(a)、图 7(b)、图 7(c)和图 7(d)表示所有样品的循环伏安图。测试电压为 2.7~4.6 V，扫描速率为 0.5 mV/s。从图可以看出，这些 C V 表现出非常可逆的电化学行为，具有较好分辨的氧化/还原峰，这些氧化还原峰是由于正极材料在锂离子脱嵌过程中 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 发生氧化还原而引起的[28]。从表 7 可以看出，NCM-a、NCM-b、NCM-c 和 NCM-d 的第一圈氧化峰中心分别为 4.2005 V、4.1013 V 和 4.1218 V 和 4.1395 V，第一圈对应的还原峰中心为 3.5504 V、3.6045 V、3.6024 V 及 3.5931 V。很明显，与 NCM-a (0.6501)相比，NCM-b (0.4968 V)、NCM-c (0.5194 V)和 NCM-d (0.5464 V)的氧化峰和还原峰之间的差值较小，并且在第二圈和第三圈呈现出相同的趋势。众所周知，锂离子嵌入和脱嵌之间的电位差越大，电极极化越强。 Na^+ 和 Br^- 共掺杂后氧化还原峰较小的差值表明掺杂能够有效的减少材料的极化，而且掺杂 1%的效果最佳。氧化和还原峰位置之间的较小差异能表明材料在锂离子嵌入/脱出期间的可逆性更好，这与 NCM-b、NCM-c 和 NCM-d 的初始充放电容量较高的结果一致。同时，它确保减少循环期间的容量衰减，保证了掺杂样品有最好的容量保持率。

4. 结论

通过固相法烧结制备 Na^+ 和 Br^- 共同掺杂 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品，掺杂量分别为 0%、1%、2%、3%。着重研究了 Na^+ 和 Br^- 共同掺杂对 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的结构、电化学性能、交流阻抗等的影响。XRD 结果表明， Na^+ 和 Br^- 掺杂没有改变材料的层状相，但使材料的晶胞体积逐渐增大，掺杂样品有更小的 R 值。XRD 精修表明 Na^+ 和 Br^- 共同掺杂有利于减小阳离子的混排，其中掺杂 1%的样品具有最小的 Li/Ni 混排。电化学性能表明，适当的掺杂 Na^+ 和 Br^- 能够改善材料的电化学性能，其中掺杂 1%的样品具有最佳的电化学性能，在倍率性能方面，5 C 的容量高达 178.2 mAh/g，远高于其他样品的容量。循环性能方面，1 C 循环 50 次后容量保持率还有 86.0%，而且 50 次循环后， Na^+ 和 Br^- 共同掺杂 1%的样品有着最小的电压衰减，说明其有最好的循环稳定性，结构完整性保持最好，这与其有着最小的 Li/Ni 混排结果保持一致。交流阻抗结果表明适当的 Na^+ 和 Br^- 共掺杂能有效地减少材料的电阻，提高锂离子的扩散系数，同样掺杂 1%的样品有最好的效果。CV 结果显示 1%共掺杂样品有着最小的极化，材料在循环过程中锂离子脱出和嵌入的可逆性更好。

基金项目

长沙市科技重大专项(No. kh2003021)、国家自然科学基金面上项目(No. 51874048)和湖南省教育厅重点科学研究项目(No. 19A003)。

参考文献

[1] Wang, Y.L., Huang, X., Li, F., *et al.* (2015) Enhanced High Rate Performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.58-x}\text{Al}_x]\text{O}_{2-0.5x}$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *RSC Advances*, 5, 49651-49656. <https://doi.org/10.1039/C5RA03971A>

[2] Malik, A.S., Boyko, O., Atkar, N. and Young, W.F. (2001) A Comparative Study of MR Imaging Profile of Titanium Pedicle Screws. *Acta Radiologica*, 42, 291-293. <https://doi.org/10.1080/028418501127346846>

- [3] 竺可桢. 物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1973: 1-3.
- [4] Johnson, C.S., Li, N.C., Lefief, C., *et al.* (2008) Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Lithium Battery Electrodes: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.7$). *Chemistry of Materials*, **20**, 6095-6106. <https://doi.org/10.1002/chin.200901017>
- [5] Liu, W., Oh, P., Liu, X., Lee, M.-J., Cho, W., Chae, S., Kim, Y. and Cho, J. (2015) Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High Energy Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 4440-4457. <https://doi.org/10.1002/anie.201409262>
- [6] Armstrong, A.R., Robertson, A.D., Robert, G., *et al.* (1999) The Layered Intercalation Compounds $\text{Li}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$: Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, **145**, 549-556. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8216>
- [7] Wang, Y., Zhang, H., Chen, W., *et al.* (2014) Gel-Combustion Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *RSC Advances*, **4**, 37148-37156. <https://doi.org/10.1039/C4RA06386D>
- [8] Jung, S.-K., Gwon, H., Hong, J., Park, K.-Y., Seo, D.-H., Kim, H., Hyun, J., Yang, W. and Kang, K. (2014) Understanding the Degradation Mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Material in Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **4**, Article ID: 1300787. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300787>
- [9] Chen, Y., Zhang, Y., Wang, F., *et al.* (2014) Improve the Structure and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material by Nano- Al_2O_3 Ultrasonic Coating. *Journal of Alloys & Compounds*, **611**, 135-141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.068>
- [10] Chen, Y., Zhang, Y., Chen, B., Wang, Z. and Lu, C. (2014) An Approach to Application for $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material at High Cut off Voltage by TiO_2 Coating. *Journal of Power Sources*, **256**, 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.061>
- [11] Kim, H., Kim, M.G., Jeong, H.Y., Nam, H. and Cho, J. (2015) A New Coating Method for Alleviating Surface Degradation of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Materials: Nanoscale Surface Treatment of Primary Particles. *Nano Letters*, **15**, 2111-2119. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00045>
- [12] Zhang, J., Li, Z., Rui, G., Hu, Z. and Liu, X. (2015) High Rate Capability and Excellent Thermal Stability of Li^+ -Conductive Li_2ZrO_3 -Coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ via a Synchronous Lithiation Strategy. *Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 20350-20356. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06858>
- [13] Huang, Z., Wang, Z., Zheng, X., *et al.* (2015) Effect of Mg Doping on the Structural and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Materials. *Electrochimica Acta*, **182**, 795-802. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.151>
- [14] Chen, Z., Xie, T., Li, L., Xu, M., Zhu, H. and Wang, W. (2013) Characterization of Na-Substituted $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Battery. *Ionics*, **20**, 629-634. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-1022-y>
- [15] Kim, G.H., Kim, J.H., Myung, S.T., Yoon, C.S. and Sun, Y.K. (2005) Improvement of High-Voltage Cycling Behavior of Surface-Modified $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ Cathodes by Fluorine Substitution for Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, A1707-A1713. <https://doi.org/10.1149/1.1952747>
- [16] Fu, F., Yao, Y., Wang, H., *et al.* (2017) Structure Dependent Electrochemical Performance of Li-Rich Layered Oxides in Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy*, **35**, 370-378. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.005>
- [17] Jo, M.K., Jeong, S. and Cho, J. (2010) High Power LiCoO_2 Cathode Materials with Ultra Energy Density for Li-Ion Cells. *Electrochemistry Communications*, **12**, 992-995. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.05.010>
- [18] Xie, D., Li, G., Qi, L., Fu, C., Fan, J. and Li, L. (2016) Improved Cycling Stability of Cobalt-Free Li-Rich Oxides with a Stable Interface by Dual Doping. *Electrochimica Acta*, **196**, 505-516. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.210>
- [19] Zhao, E., Hu, Z., Xie, L., *et al.* (2015) A Study of the Structure-Activity Relationship of the Electrochemical Performance and Li/Ni Mixing of Lithium-Rich Materials by Neutron Diffraction. *RSC Advances*, **5**, 31238-31244. <https://doi.org/10.1039/C5RA02380G>
- [20] Lin, F., Markus, I.M., Nordlund, D., *et al.* (2014) Surface Reconstruction and Chemical Evolution of Stoichiometric Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nature Communication*, **5**, Article No. 3529. <https://doi.org/10.1038/ncomms4529>
- [21] Liu, W., Oh, P., Liu, X., *et al.* (2015) Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 4440-4457. <https://doi.org/10.1002/anie.201409262>
- [22] He, W., Yuan, D., Qian, J., *et al.* (2013) Enhanced High-Rate Capability and Cycling Stability of Na-Stabilized Layered $\text{Li}_{1.2}[\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ Cathode Material. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 11397-11403. <https://doi.org/10.1039/c3ta12296d>

-
- [23] Kang, K., Meng, Y.S., Breger, J., *et al.* (2006) Electrodes with High Power and High Capacity for Rechargeable Lithium Batteries. *Science*, **311**, 977-980. <https://doi.org/10.1126/science.1122152>
- [24] Yang, F.F., Liu, Y.J., Martha, S.K., *et al.* (2015) Nanoscale Morphological and Chemical Changes of High Voltage Lithium-Manganese Rich NMC Composite Cathodes with Cycling. *Nano Letters*, **14**, 4334-4341. <https://doi.org/10.1021/nl502090z>
- [25] Zheng, J., Kan, W.H. and Manthiram, A. (2015) Role of Mn Content on the Electrochemical Properties of Nickel-Rich Layered $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1+x}\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.08$) Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 6926-6934. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00788>
- [26] Wang, Y.X., Shang, K.H., He, W., *et al.* (2015) Magnesium-Doped $\text{Li}_{1.2}[\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ for Lithium-Ion Battery Cathode with Enhanced Cycling Stability and Rate Capability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 13014-13021. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03125>
- [27] Xie, D., Li, G., Li, Q., *et al.* (2016) Improved Cycling Stability of Cobalt-Free Li-Rich Oxides with a Stable Interface by Dual Doping. *Electrochimica Acta*, **196**, 505-516. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.210>
- [28] Liu, Y., Ning, D., Zheng, L., Zhang, Q., Gu, L., Gao, R., Zhang, J., Franz, A., Schumacher, G. and Liu, X. (2018) Improving the Electrochemical Performances of Li-Rich $\text{Li}_{1.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ through a Cooperative Doping of Na^+ and PO_4^{3-} with Na_3PO_4 . *Journal of Power Sources*, **375**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.042>