

钡离子掺杂对锂离子电池富镍三元正极材料的改性研究

唐瑞韩

成都大学机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2024年10月25日; 录用日期: 2024年11月27日; 发布日期: 2024年12月4日

摘要

锂离子电池以其高能量密度、合理的材料成本和较绿色的环保特性, 已经成为电动汽车和电子产品等便携式动力装置的重要能源, 但目前常用的镍钴锰三元正极材料(NCM)在电化学性能方面存在一定的缺陷。本文主要研究了Ba²⁺的掺杂对LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂材料性能的影响。采用X射线衍射(XRD)分析了样品的相结构和结晶性, 通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)以及X射线能量色散光谱仪(EDS), 对样品的形貌和元素组成进行了表征分析。通过电化学性能测试, 我们发现Ba²⁺掺杂能够有效提升三元正极材料的比容量和循环稳定性, 为改善三元正极材料提供了新的思路与依据。

关键词

锂离子电池, 三元正极材料, 掺杂

Research on the Modification of Nickel-Rich Ternary Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries through Ba²⁺ Doping

Ruihan Tang

School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

Received: Oct. 25th, 2024; accepted: Nov. 27th, 2024; published: Dec. 4th, 2024

Abstract

Lithium-ion batteries are characterized by their high energy density, reasonable material cost, and environmentally friendly features, and have become important energy sources for portable power devices like electric vehicles and electronics. However, the commonly used nickel-cobalt-manganese

(NCM) ternary cathode materials have certain deficiencies in electrochemical performance. This study mainly investigates the effect of Ba²⁺ doping on the performance of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ materials. The phase structure and crystallinity of the samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD). Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) were employed to characterize the morphology and elemental composition of the samples. Through electrochemical performance testing, we found that Ba²⁺ doping effectively enhances the specific capacity and cycling stability of the ternary cathode materials, providing new insights and evidence for improving their performance.

Keywords

Lithium-Ion Batteries, Ternary Cathode Materials, Doping

Copyright © 2024 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

锂离子电池因其高能量密度、合理的成本和低环境污染等优势，近年来已成为电动汽车和电子产品等移动电源的主要能源来源[1][2]。其中，正极材料是决定其综合成本与能量密度的重要因素。其中，高镍三元正极材料 LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}，(NCM, x ≥ 0.6)因其相对较高的工作电压和能量密度[3]，是目前最有应用前景的三元正极材料之一。

但是，随着对正极高镍 NCM 材料的不断应用和研究，也发现了不少问题：(1) 锂镍混排：在放电的时候，Li⁺脱出会形成 Li 空位，由于 Ni²⁺和 Li⁺的离子半径相近，该空位会被 Ni²⁺占据，就形成了混排。同时，Ni 含量增高会引起 Ni³⁺向 Ni²⁺的还原，进而加剧了这一混排，不仅会使材料比容量下降，而且还会使阻抗增大，影响循环稳定性[4]。(2) 由于晶体结构中的粒子具有各向异性，在电化学反应过程中，会导致微裂纹的产生，该裂纹增加了电解质与正极材料的接触面积，使更多的反应发生，从而使活性物质进一步降低，造成不可逆的容量损失[5][6]。(3) Ni³⁺/Ni⁴⁺与氧原子之间存在能带重叠，因此在深度脱锂状态下，晶格中的氧原子可能被氧化为氧气并逸出，导致其循环性能下降，极易引起热失控，造成安全隐患[7]。

通过元素掺杂、表面包覆、结构调控等手段，可以有效地解决上述问题。在这三种方法中，元素掺杂是一种有效的手段。元素掺杂是一种在没有引入其它相的情况下，微量的杂质离子以某种形式进入三元材料的晶体结构[8]。该方法在工艺流程以及成本控制上都具备优势，并且较低的掺杂量(原子比 < 1%)即可显著调控材料的结构和形貌，例如调节颗粒尺寸[9]、抑制阳离子混排[10]、控制晶格氧释放[11]，以及增强材料的结构稳定性[12]。因此，在这一领域中，元素掺杂是一种非常重要的方法。

本文中选用 Ba²⁺对 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1} (NCM)材料进行掺杂改性，通过高温固相烧结合成不同 Ba²⁺掺杂量的 NCM 改性正极材料，分别记为 0.2 mol% Ba-NCM 和 0.4 mol% Ba-NCM，通过多种表征方法，研究 Ba²⁺的掺杂量对材料表面形貌、晶体结构和电化学性质的影响，揭示 Ba²⁺的掺杂对其电化学性能的影响规律。最终确定 Ba²⁺掺杂可以有效提升 NCM 正极材料的电化学性能。

2. 实验方法

2.1. 样品制备方法

通过两段式高温固相烧结法制备得到 Pristine-NCM 正极材料。先按照 1:1.05 的摩尔比将商业化

$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 锂盐混合均匀, 然后在氧气气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C 保温 5 h, 然后继续升温至 800°C 保温 12 h, 在氧气气氛下逐渐冷却至室温, 得到 NCM811 正极材料。对于 Ba^{2+} 掺杂改性正极材料的合成, 先将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体分别与摩尔分数为 0.2% 和 0.4% 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 均匀混合, 再与过量 5% 的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 充分研磨, 置于管式炉内在氧气下高温烧结, 烧结过程与上述操作一致, 得到实验材料 0.2 mol% Ba-NCM 和 0.4 mol% Ba-NCM。

2.2. 材料表征方法

X 射线衍射技术是目前最常用、最简单的材料表征技术。X 射线衍射(XRD)是利用 X 射线在晶体材料中的衍射效应, 对材料结构进行分析的一项技术。每种材料都有一个独特的晶体结构。本文用到的 X 射线衍射仪是英国 PANalytical 公司生产的 Empyrean 型号, X 射线衍射仪采用 $\text{Cu K}\alpha 1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) 作为射线源, 工作电压为 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描步长为每分钟 2.429° , 扫描范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$, 通过比对标准卡片库中的物质, 确认材料的晶体对称性、结晶度等属性。

扫描电子显微镜(SEM)是材料科学领域观察微观形貌特征的一种非常重要的表征技术。我们可以收集二次电子和背散射电子来获得物质的微观形貌图像; 可以收集特征 X 射线来获得物质的化学成分图像。本文运用扫描电子显微镜(SEM, JEOL-7900F)、透射电子显微镜(TEM, JEOL-F200)对样品形貌结构进行详细表征, 并借助 X 射线能量色散光谱仪(EDS)对样品元素组成进行分析。

2.3. 电池组装和性能测试

将正极活性材料、导电剂炭黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8:1:1 的比例进行混合。在这一步中, 粘结剂 PVDF 需要以 5% 的质量比溶解于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中, 以便于混合均匀。混合后的材料需要在玛瑙研钵中研磨成浆状, 这一步骤是为了确保所有材料能够充分混合并形成均匀的浆料。

将制备好的浆料均匀涂覆在裁切好的铝箔集流体上, 确保浆料涂层厚度均匀, 无气泡和杂质。涂覆完成后, 将涂覆好的电极片在烘箱中以 80°C 的温度放置 12 小时, 以便于浆料中的溶剂充分挥发并使电极片完全干燥。

将烘干好的电极片裁切成合适大小的圆形极片, 将电极片放入充满氩气的手套箱中, 按照负极壳、弹片、垫片、锂片、隔膜、正极极片、正极壳的顺序, 组装 CR2032 型扣式电池, 隔膜两侧适量添加电解液, 电解液为 1 M LiPF_6 溶解于碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶液(体积比为 1:1:1)。

使用蓝电测试系统(LAND-2001A)对电池进行性能测试, 测试条件为室温下恒倍率充放电, 电压区间为 2.7~4.3 V, 记录电池的放电时间、放电容量、电压变化等数据, 从而评估电池的放电性能。

电化学阻抗谱(EIS)是一种无损的参数测定和有效的电池动力学行为测定方法。本次研究中采用了瑞士万通(Autolab)电化学工作站, 用于对扣式电池的阻抗信息进行采集, 设置测试频率范围为 0.01 Hz 至 1 MHz, 测试信号振幅为 5 mV。

3. 结果和讨论

3.1. 材料的结构表征

为了研究掺杂对 NCM811 晶体结构的影响, 我们首先采用 X 射线衍射仪对原始材料以及所制备的样品进行 X 射线衍射分析, 结果如图 1(a)所示。不同样品的 XRD 图谱无明显差别, 各个特征峰均锐利且平滑, 并与标准 PDF 卡片(PDF#70-4314)相比无明显差异, 这说明所制备材料的结晶度较高, 为典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 空间群为 R-3m。掺入的样品中, 没有发现别的衍射峰, 这是因为 Ba 掺杂量较少, 掺杂并

未引入第二相。根据(006)/(102)以及(108)/(110)特征峰的分裂程度可表征材料层状结构是否良好，图谱中出现了峰分裂现象，这说明制备的样品具有良好的层状结构。随着 Ba 元素掺杂量的增加，特征峰的分裂程度也随之增大。其中 0.4 mol% Ba-NCM 样品的特征峰分裂程度最明显，表明其层状结构保持最佳。这可以说明适当比例的 Ba 掺杂不会破坏 NCM 的晶体结构。

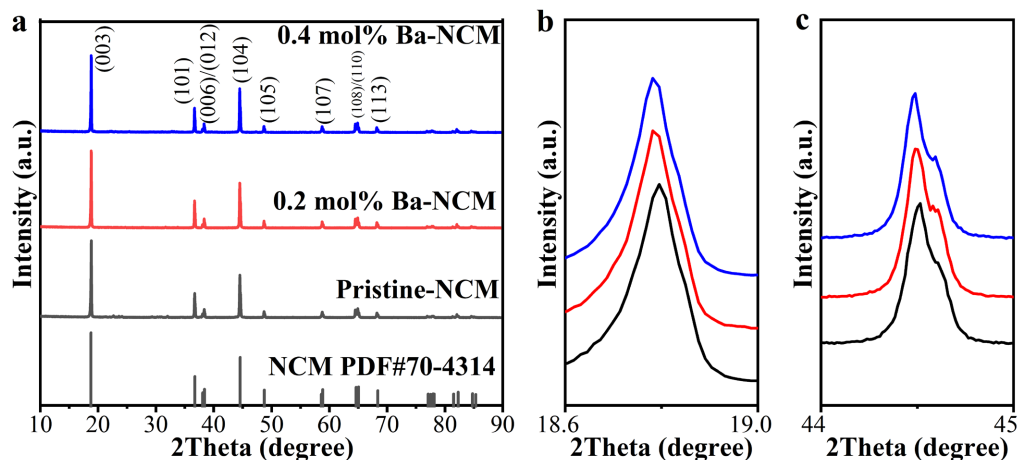


Figure 1. (a) XRD diffraction patterns of NCM and doped samples; (b) and (c) local magnified XRD images of the materials at (003) and (104) positions

图 1. (a) NCM 及掺杂样品的 XRD 衍射图谱; (b)、(c) 材料在(003)、(104)峰处的 XRD 局部放大图

布拉格方程是描述 X 射线在晶体中产生衍射的条件，其公式如下：

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

其中 n 为反射级数， λ 为 X 射线波长， d 为晶面间距， θ 为衍射角度，由图 1(b)、图 1(c)可知，随着 Ba 掺杂量的提高，改性材料(003)和(104)峰所对应的衍射角逐渐向小角度偏移，根据布拉格方程说明其对应的层间距逐渐增大，表明具有较大半径的 Ba^{2+} 成功掺杂进了材料晶格内部， Ba^{2+} 起到了支撑晶格的作用。增大材料的层间距有利于锂离子的传输。

3.2. 材料的形貌表征

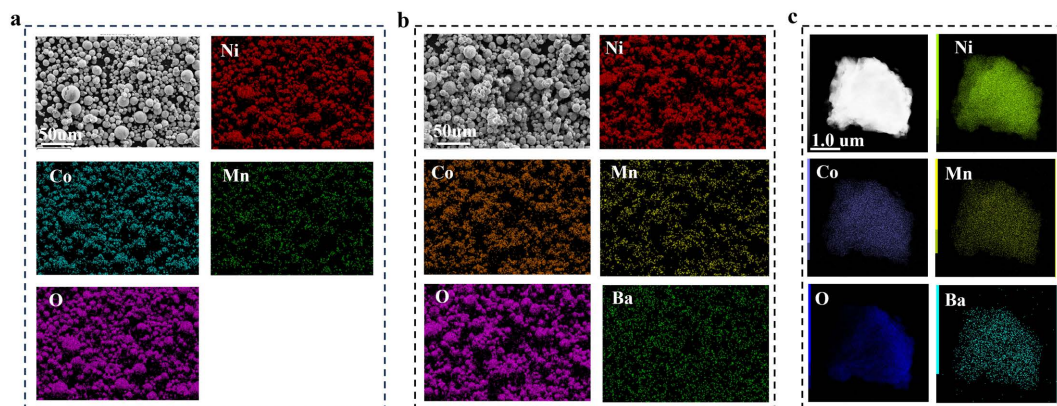


Figure 2. SEM and EDS characterization of (a) Pristine-NCM and (b) 0.4 mol% Ba-NCM, and (c) HAADF image and EDS characterization of 0.4 mol% Ba-NCM

图 2. (a) Pristine-NCM、(b) 0.4 mol% Ba-NCM 的 SEM 和 EDS 表征，(c) 0.4 mol% Ba-NCM 的 HAADF 图和 EDS 表征

使用扫描电子显微镜(SEM)对材料的表面形貌进行观测,结果如图2(a),图2(b)所示。由图可知,掺杂前后样品颗粒的大小并无明显差别,均为粒径5~20 μm 的单颗粒小球,颗粒表面无明显变化,说明该浓度下的Ba掺杂并没有改变样品的表面形貌。对比EDS图谱可以发现,Ba元素分布比较均匀,且没有局部富集,证明Ba已经成功掺入NCM正极材料当中,说明改性材料具有良好的掺杂效果。

为了进一步表征掺杂后NCM材料的微观形貌,通过使用扫描透射电子显微镜(STEM)对掺杂后的样品进行表征。在STEM中,HAADF指的是环形暗场成像(High Angle Annular Dark Field)。HAADF成像技术通过利用散射电子的强度来生成图像,主要用于观察材料的微观结构。HAADF能够提供更高的对比度,特别是在观察重元素或晶体缺陷时。由于HAADF成像对重元素敏感,它可以有效地显示出材料中的结构细节和成分分布,常用于纳米材料和复杂材料的研究。从图2(c)可以看出,该颗粒的粒径在5 μm 左右,无明显裂纹缺陷,并且由于Ba元素原子序数要远大于NCM,若产生局部富集,在HAADF中会表现出明亮的团聚,但在HAADF图像中并未观察到局部亮点,表明Ba元素掺杂比较均匀,且没有第二相产生。进一步通过EDS图谱可以从更加微观精细的尺度,证明了Ba能够均匀地掺杂进入NCM材料当中。

3.3. 材料的电化学性能

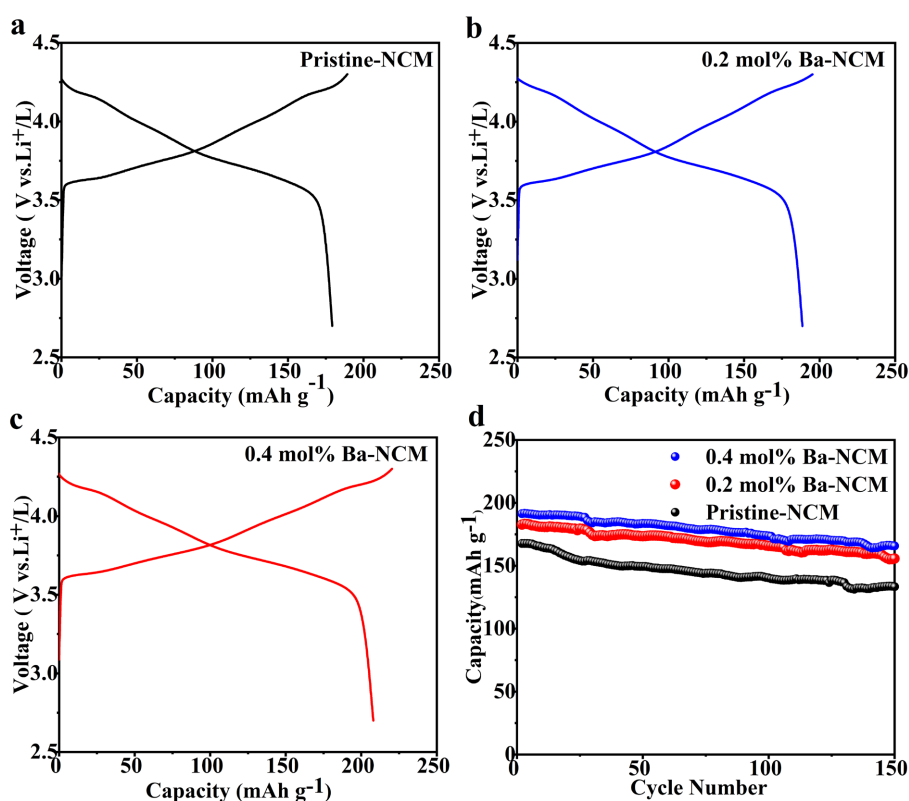


Figure 3. First charge-discharge curves of different samples: (a) original material, (b) 0.2 mol% Ba-NCM, (c) 0.4 mol% Ba-NCM, and (d) cycling performance

图 3. 不同样品的首圈充放电曲线。(a) 原始材料、(b) 0.2 mol% Ba-NCM、(c) 0.4 mol% Ba-NCM, 以及(d) 循环性能

电池的充放电比容量及循环稳定性是评估电池性能的重要指标。图3(a)~(c)展示了Pristine-NCM、0.2 mol% Ba-NCM、0.4 mol% Ba-NCM分别在0.2 C下的首圈充放电曲线,原始材料的首圈放电比容量为177

mAh/g, 0.2 mol% Ba-NCM 的放电比容量提升至 189 mAh/g, 而 0.4 mol% Ba-NCM 的放电比容量提升至 208 mAh/g, 通过图 3(d)可知, Pristine-NCM 在 1 C 的放电倍率下, 循环 150 圈后容量保持率为 80%。而 0.2 mol% Ba-NCM、0.4 mol% Ba-NCM 在循环 150 圈后容量保持率分别为 85% 和 87%。以上数据表明随着 Ba 掺杂量的增多, Ba-NCM 正极材料的比容量以及循环稳定性均得到了一定的提升。这是因为适量的 Ba^{2+} 掺杂到 NCM 正极材质中, 在一定程度上能够增加晶面间距, 也增强了掺杂金属与氧之间的键能, 促进 Li^+ 的传输, 稳定晶体结构, 同时一定程度上抑制了锂镍混排, 从而有效提升了 NCM 正极材料的电化学性能。

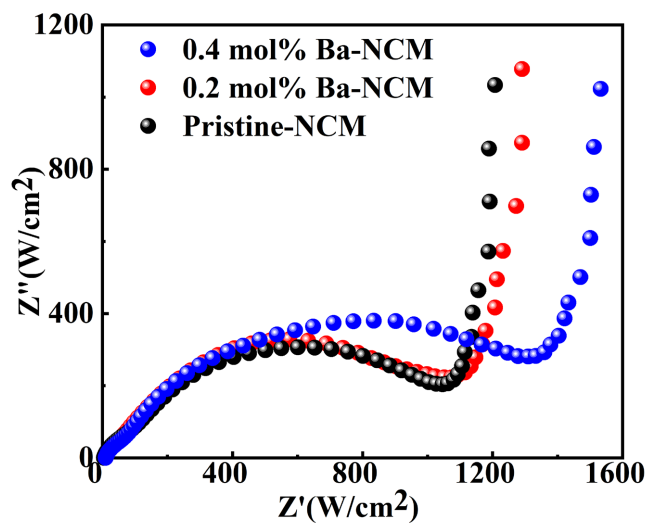


Figure 4. Electrochemical impedance spectra of Pristine-NCM, 0.2 mol% Ba-NCM, and 0.4 mol% Ba-NCM

图 4. Pristine-NCM、0.2 mol% Ba-NCM、0.4 mol% Ba-NCM 的电化学阻抗谱

交流阻抗测试可通过控制电流或电势随时间的变化并测得相关参数从而探究材料充放电的动力学。将改性前后的样品组装成扣式电池, 测试交流阻抗所得结果如图 4 所示。所有样品的交流阻抗图由两部分构成, 分别是高频区的半圆及低频区的直线, 其中曲线与 X 轴的截距表示由锂离子在电解液内部传输导致的欧姆阻抗, 高频区的半圆代表由锂离子通过固体电解质产生的界面阻抗, 低频区的直线斜率表示锂离子在材料内部扩散产生的韦伯阻抗。从图中可以看出, Ba 掺杂后, 电池的电化学阻抗值增大了, 这是因为 Ba^{2+} 的导电性能相较于 NCM 正极材料明显较差。因此 Ba 掺杂浓度的升高会降低 NCM 材料的导电性, 进而使得扣式电池的电化学阻抗增大。

4. 结论

本文选用 Ba^{2+} 对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ (NCM) 材料进行掺杂改性, 通过高温固相烧结合成不同掺杂量的 NCM 改性正极材料, 经过对材料进行相关表征和电化学性能测试, 结果表明, Ba^{2+} 掺杂对 NCM811 正极材料的电化学性能有明显提升, 并且在一定程度内随着掺杂比例的增加, 电池的比容量以及循环稳定性均有明显上升的趋势。但是 Ba^{2+} 掺杂会增大电池的电化学阻抗, 且随着掺杂比例增大同步增大。尽管如此, Ba^{2+} 的掺入仍然对 NCM 正极材料的电化学性能起到了积极的作用, 适量的 Ba^{2+} 掺杂能在一定程度上增加晶面间距, 增强掺杂金属与氧之间的键能, 可以提高 Li^+ 的迁移速率, 稳定晶体结构, 同时抑制锂镍混排, 从而有效提升了 NCM 正极材料的电化学性能。

参考文献

- [1] Sen, S., Jayappa, R.B., Zhu, H., Forsyth, M. and Bhattacharyya, A.J. (2016) A Single Cation or Anion Dendrimer-Based Liquid Electrolyte. *Chemical Science*, **7**, 3390-3398. <https://doi.org/10.1039/c5sc04584c>
- [2] Wu, J., Liu, X., Bi, H., Song, Y., Wang, C., Cao, Q., *et al.* (2016) Microwave Sintering and *In-Situ* Transmission Electron Microscopy Heating Study of $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.53}\text{Co}_{0.27})\text{O}_2$ with Improved Electrochemical Performance. *Journal of Power Sources*, **326**, 104-111. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.102>
- [3] Yang, L., Ren, F., Feng, Q., Xu, G., Li, X., Li, Y., *et al.* (2018) Effect of Cu Doping on the Structural and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Materials. *Journal of Electronic Materials*, **47**, 3996-4002. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6284-8>
- [4] Hou, Q., Cao, G., Wang, P., Zhao, D., Cui, X., Li, S., *et al.* (2018) Carbon Coating Nanostructured- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Material Synthesized by Chemical Vapor Deposition Method for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **747**, 796-802. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.115>
- [5] Noh, H., Chen, Z., Yoon, C.S., Lu, J., Amine, K. and Sun, Y. (2013) Cathode Material with Nanorod Structure—An Application for Advanced High-Energy and Safe Lithium Batteries. *Chemistry of Materials*, **25**, 2109-2115. <https://doi.org/10.1021/cm4006772>
- [6] Csernica, P.M., Kalirai, S.S., Gent, W.E., Lim, K., Yu, Y., Liu, Y., *et al.* (2021) Persistent and Partially Mobile Oxygen Vacancies in Li-Rich Layered Oxides. *Nature Energy*, **6**, 642-652. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00832-7>
- [7] Xie, H., Du, K., Hu, G., Peng, Z. and Cao, Y. (2016) The Role of Sodium in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode Material and Its Electrochemical Behaviors. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 3235-3241. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12407>
- [8] Han, Y., Lei, Y., Ni, J., Zhang, Y., Geng, Z., Ming, P., *et al.* (2022) Single-Crystalline Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries: Progress and Challenges. *Small*, **18**, Article 2107048. <https://doi.org/10.1002/sml.202107048>
- [9] Luo, Y., Wei, H., Tang, L., Huang, Y., Wang, Z., He, Z., *et al.* (2022) Nickel-Rich and Cobalt-Free Layered Oxide Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **50**, 274-307. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.05.019>
- [10] Feng, Z., Zhang, S., Rajagopalan, R., Huang, X., Ren, Y., Sun, D., *et al.* (2021) Dual-Element-Modified Single-Crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ as a Highly Stable Cathode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 43039-43050. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c10799>
- [11] Yin, S., Deng, W., Chen, J., Gao, X., Zou, G., Hou, H., *et al.* (2021) Fundamental and Solutions of Microcrack in Ni-Rich Layered Oxide Cathode Materials of Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy*, **83**, Article 105854. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105854>
- [12] Qing, R., Shi, J., Xiao, D., Zhang, X., Yin, Y., Zhai, Y., *et al.* (2015) Enhancing the Kinetics of Li-Rich Cathode Materials through the Pinning Effects of Gradient Surface Na^+ Doping. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article 1501914. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501914>