

一步合成 K、Cl 共掺富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 及其性能研究

李冰晶¹, 朱华丽², 林 锋¹, 陈召勇^{1*}

(1. 长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410114;

2. 长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南 长沙 410114)

摘要:以氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用煅烧技术制备了单晶二次球形富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$; 以 KCl 为烧结助剂和掺杂物, 制备了不同 KCl 摩尔分数的富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2-x}\text{K}_x\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_{2-x}\text{Cl}_x$ (x 分别为 0.01, 0.02, 0.03, 0.04)。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱技术 (XPS)、选择区域电子衍射 (SEAD)、充放电测试、CV 测试和 EIS 测试对材料结构和电化学性能进行表征, 探究了不同氯化钾掺杂量对材料电化学性能的影响。结果表明, 熔融的 KCl 不但促进了一次颗粒之间的分散, 而且将钾离子与氯离子同时引入晶格, 其中 $\text{Li}_{1.17}\text{K}_{0.03}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_{1.97}\text{Cl}_{0.03}$ 材料的电化学性能较好。适量的 KCl 掺杂可以提高 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 材料的倍率性能、循环性能等电化学性能。

关键词: 锂离子电池; $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$; 共掺杂; 单晶; 二次球

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)01-0134-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.024

One-step synthesis of K and Cl co-doped lithium-rich manganese-based anode material $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ and study on its property

LI Bing-jing¹, ZHU Hua-li², LIN Feng¹, CHEN Zhao-yong^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology,

Changsha 410114, China; 2. School of Physics & Electronic Science, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$, a single crystal secondary spherical material, is synthesized through calcination technology with $\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}(\text{OH})_2$ and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. A series of Li-rich Mn-based anode materials $\text{Li}_{1.2-x}\text{K}_x\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_{2-x}\text{Cl}_x$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$, respectively) are prepared by using potassium chloride as sintering additives and dopant. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), selective regional electron diffraction (SEAD), charge and discharge test, CV test and EIS test are employed to characterize the structure and electrochemical properties of the materials. The influences of different doping amount of potassium chloride on the electrochemical properties of the materials are explored. The results show that the molten potassium chloride not only promotes the dispersion between the primary particles, but also leads K^+ and Cl^- simultaneously into the lattice. The electrochemical performance of $\text{Li}_{1.17}\text{K}_{0.03}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_{1.97}\text{Cl}_{0.03}$ is better than other prepared materials. The right doping amount of potassium chloride can help $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ material to improve electrochemical performance, such as rate performance and cycling performance.

Key words: lithium ion battery; $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$; co-doping; single crystal; second sphere

随着锂离子电池的正极材料被不断开发, 富锂层状氧化物由于低成本、高特殊容量的优势而引起科研工作者的关注, 相对于低镍富锂锰材料, 高镍富锂锰基正极材料具有钴含量更少、价格更低、更环保的特点, 受到了更广泛地关注^[1-3]。因此, 笔者选取高镍富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 作为研究对象。制备的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 材料由于单晶颗粒没有被分散开, 具有单晶二次球的特

殊形貌, 该形貌的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 材料具有富锂锰基材料共有的一些缺点, 包括不可逆的氧化锂释放导致的初始库仑效率低、低电导率导致的低倍率能力和严重的容量和电压衰落现象, 应用受到限制^[4]。

为了提高电池材料的倍率性能和循环性能, 人们正在努力合成具有不同形态的单晶材料^[5-7]。Yongseon Kim^[8]将三元 811 前驱体与锂源混合后,

收稿日期: 2022-02-08; 修回日期: 2022-11-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51874048); 湖南省教育厅重点科学基金项目 (19A003); 长沙市科技重大专项 (kh2003021)

作者简介: 李冰晶 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为新能源材料与器件, kystalbingjingli@163.com; 陈召勇 (1974-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进电池与材料, 通讯联系人, chenzhaocongcioc@126.com。

加入一定量的助剂 KCl, 经过煅烧合成了单晶形态的 NCM811, 有利于电池材料倍率性能和循环性能的改善。此外, 离子掺杂通过稳定晶格和扩大 Li^+ 传输通道, 也可以有效地提高材料的倍率能力和循环稳定性。其中, 钾离子的大的离子半径可加重尖晶石生长的空间位阻, 扩大 Li^+ 迁移路径, 氯的掺杂可以调节富锂层状氧化物的氧化还原行为, 稳定晶格^[1,9-10]。

基于此, 笔者提出以 KCl 为烧结助剂和掺杂物, 采用一步煅烧法制备了钾氯共掺杂的高镍富锂锰基正极材料。半径较大的钾离子取代锂离子后, 能使锂离子传输通道扩宽; 其次, 氯与氧之间的键较强, 能使材料的晶体结构变得更加稳定^[11-13]。该改性策略不仅改善了该正极材料的倍率能力和循环稳定性, 也为高镍富锂锰基材料的离子改性实验中掺杂物的选择提供了思路。

1 实验方法

将氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}(\text{OH})_2$ 、氯化钾 ($\geq 99.8\%$, 国药集团生产) 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (过量 5%) 按照化学计量比称量并混合 1 h。其中 KCl 分别为 $\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}(\text{OH})_2$ 物质的量的 0%、1%、2%、3%、4%。然后, 将不同配比的混合物分别于 480℃ 预烧结 5 h, 再于 800℃ 煅烧 12 h。将未掺杂样品记为 LLO811, 掺杂样品按掺杂摩尔分数的大小顺序记为 1% KCl-LLO811、2% KCl-LLO811、3% KCl-LLO811 和 4% KCl-LLO811。

利用 TESCAN MIRA3 LMU 型场发射扫描电镜对掺杂前后的样品进行形貌表征。利用 Oxford X Max 20 型能谱仪探究材料所含元素的分布性和均匀性。利用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪分析材料的物相组成, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$) 射线, 设置步长为 0.02° , 扫速为 $5^\circ/\text{min}$, 扫描角度区间为 $10\sim 90^\circ$, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA。

将正极材料、乙炔黑和 PVDF 分别按照 8:1:1 的质量比进行称量。然后, 在研钵中将这 3 种物质与一定体积的 *N*-甲基-2-吡咯烷酮混合成浆料。将均匀涂覆浆料的铝箔放入 120℃ 的真空干燥箱烘 12 h, 并将其裁为直径 12 mm 的圆片。最后, 以圆片为正极, Celgard-2500 型聚丙烯膜为隔膜, 锂片为负极, 注入电解液 (1 mol/L LiPF_6 溶解于体积比为 1:1 的 EC 与 DMC 混合溶液), 在手套箱内 (箱内气氛为高纯氩气) 完成 CR-2025 型号电池的装配。

2 结果与分析

2.1 结构和形貌分析

2.1.1 前驱体及正极材料的 SEM 分析

$\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}(\text{OH})_2$ 前驱体、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 正极材料的 SEM 图及 $\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}(\text{OH})_2$ 前驱体的 EDS 分析结果如图 1 所示。由图 1(a)、图 1(b)、图 1(e) 可知, $\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}(\text{OH})_2$ 前驱体是由厚度 30~100 nm 的片状一次颗粒构成的直径为 2~3 μm 的类球形二次颗粒。由图 1(c) 和图 1(d) 可知, 经过配锂煅烧后的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 正极材料与前驱体有着相似的形貌, 二次颗粒粒径

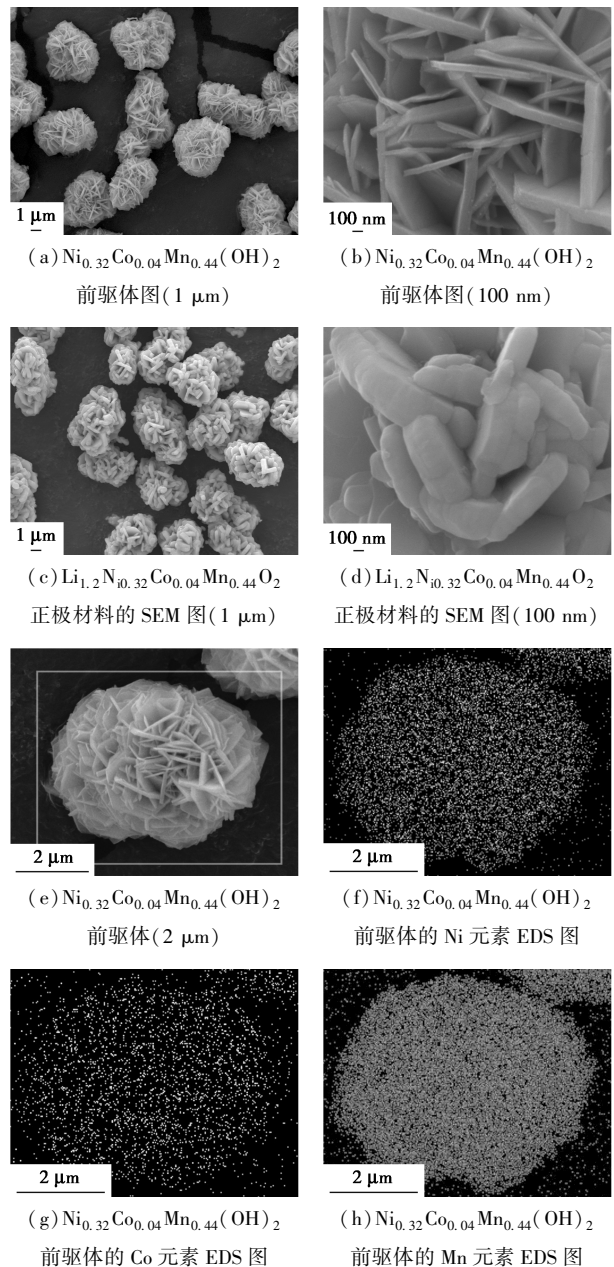
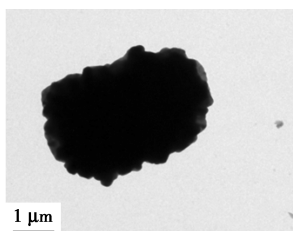


图 1 样品的 SEM 图及 EDS 分析

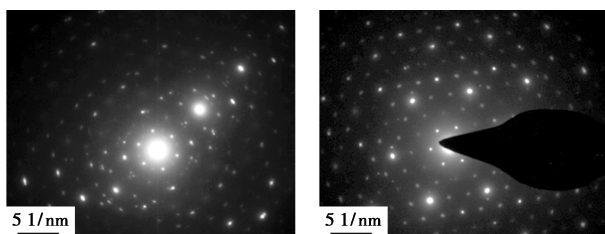
变化不大,但片状一次颗粒明显变厚,厚度为 100~200 nm。由图 1(e)~图 1(h)可知,前驱体的 Ni、Co、Mn 元素分布均匀,且元素的物质的量比接近理论值。

2.1.2 正极材料的 HRTEM 及 SAED 分析

$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 材料的低倍率 HRTEM 及选择区域电子衍射 (SAED) 图如图 2 所示。由图 2(a)可知, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 材料是粒径约为 2 μm 的类球形颗粒。从图 2(b)、图 2(c)中可以看出,材料由多个晶粒组成,并且选区内多个颗粒的衍射为相对规则的多个衍射点,其中材料的单个颗粒呈规则的点阵分布。说明 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 材料是由多个单独小颗粒单晶组成的二次球粉末^[14-15]。



(a) $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 材料的低倍率 HRTEM 图



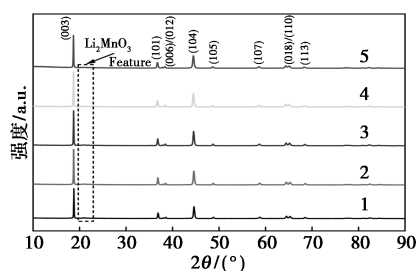
(b) 选区内多个颗粒的衍射图 (c) 材料的单个颗粒的衍射图

图 2 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 材料的低倍率 HRTEM 及选择区域电子衍射 (SAED) 图

2.1.3 LLO811 和 KCl 共掺杂样品的 XRD 分析

LLO811 和 KCl 共掺杂样品的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 中可以看出, (006)/(102) 和 (018)/(110) 峰劈裂明显,这是材料层状结构完整良好的特征。各样品的晶体结构均属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构 (R-3m 空间群),在 20~25° 的位置存在 Li_2MnO_3 相 (C/2m 空间群),这是富锂锰基材料典型的特征峰,表明该材料具有两相结构^[16]。综上可知,掺杂 KCl 后的样品仍保持着两相特征和层状结构。

各样品的晶胞参数如表 1 所示。其中,晶格参数“a”表示金属离子之间的空间,“c”表示层间间距,V 表示晶胞体积^[17-18]。随着 KCl 摩尔分数的增加,材料的 a、c 和 V 逐渐增大。这是由于 K^+ 的半径 (0.138 nm) 大于 Li^+ 的半径 (0.076 nm), Cl^- 的半径



1—LLO811;2—1% KCl-LLO811;3—2% KCl-LLO811;
4—3% KCl-LLO811;5—4% KCl-LLO811

图 3 LLO811 和 KCl 共掺杂 LLO811 样品的 XRD 图谱

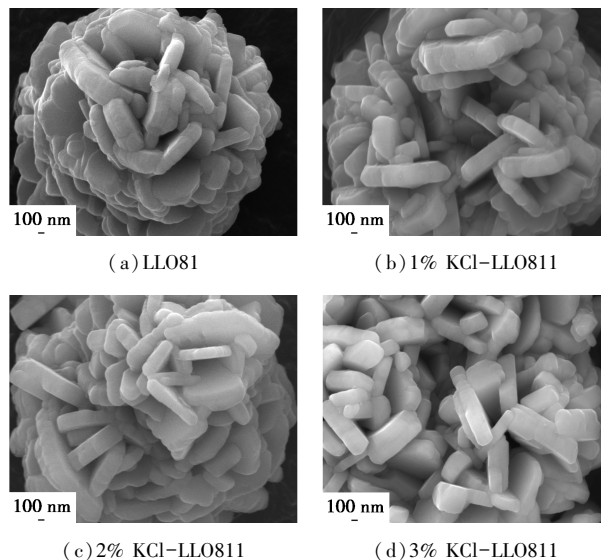
(0.181 nm) 大于 O^{2-} 的半径 (0.14 nm)。钾离子和氯离子分别对锂离子和氧离子的部分取代,引起了晶胞体积的增大,进而引起晶体内部金属离子间的空间和锂层间距的增大。这种变化会拓宽 Li^+ 的传输通道,有利于 Li^+ 的穿插。此外,属于六方晶系的晶体的 c/a 值大于 4.9 时,被认为其层状结构良好。各样品的 c/a 值大于 4.9,且掺杂样品 c/a 值大于未掺杂样品,表示掺杂后的样品拥有更好的层状结构^[18]。

表 1 LLO811 和 KCl 共掺杂 LLO811 样品的晶胞参数

样品	a/Å	c/Å	V/Å ³	c/a
LLO811	2.8581	14.2234	100.66	4.977
1% KCl-LLO811	2.8593	14.2322	100.75	4.978
2% KCl-LLO811	2.8601	14.2391	100.83	4.979
3% KCl-LLO811	2.8622	14.2495	101.09	4.979
4% KCl-LLO811	2.8634	14.2533	101.21	4.978

2.1.4 LLO811 和 KCl 共掺杂样品的 SEM 分析

LLO811 和 KCl 掺杂前后样品的形貌特征如图 4 所示。

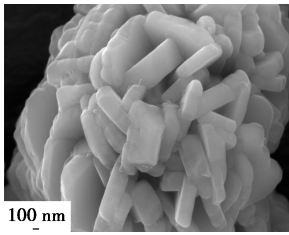


(a) LLO811

(b) 1% KCl-LLO811

(c) 2% KCl-LLO811

(d) 3% KCl-LLO811



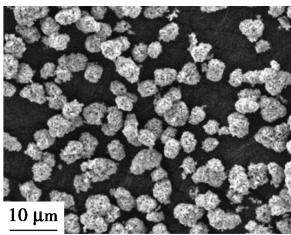
(e) 4% KCl-LL0811

图 4 LLO811 和 KCl 共掺杂 LLO811 样品的 SEM 图(100 nm)

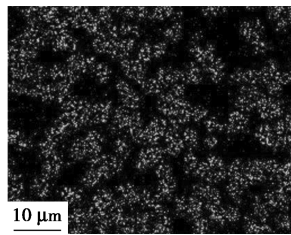
由图 4 可知,掺杂前后的样品虽形貌相似,但也存在差别。首先,掺杂后的样品一次颗粒更光滑、边缘清晰,说明掺杂后材料导电性有所增强。其次,掺杂后的样品一次颗粒之间有一定程度的分散,形成的类球形二次颗粒更疏松,有利于电解液与电极的润湿。

2.1.5 3% KCl-LL0811 样品的 EDS 分析

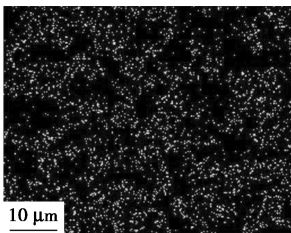
利用 EDS 映射法对 3% KCl-LL0811 样品进行元素分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知,Ni、Mn、Co、K 和 Cl 元素均匀地分布在粒子中没有明显的偏析,说明 K 和 Cl 被掺杂到 LLO811 中。



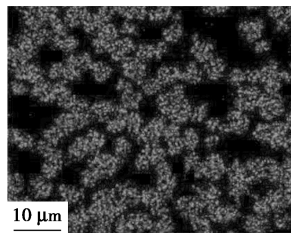
(a) 3% KCl-LL0811 样品图



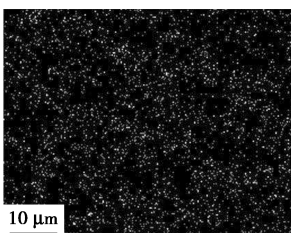
(b) 3% KCl-LL0811 样品的 Ni 元素 EDS 图



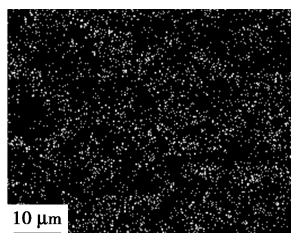
(c) 3% KCl-LL0811 样品的 Co 元素 EDS 图



(d) 3% KCl-LL0811 样品的 Mn 元素 EDS 图



(e) 3% KCl-LL0811 样品的 K 元素 EDS 图

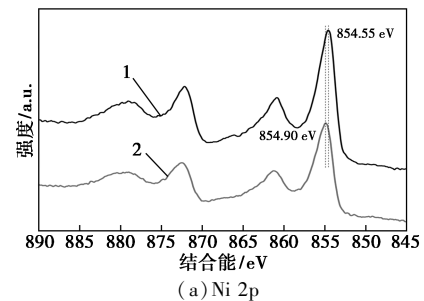


(f) 3% KCl-LL0811 样品的 Cl 元素 EDS 图

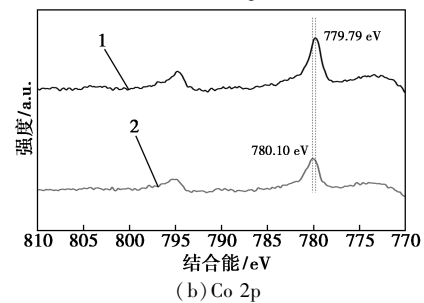
图 5 3% KCl-LL0811 样品的 EDS 元素映射图

2.1.6 LLO811、3% KCl-LL0811 样品的 XPS 分析

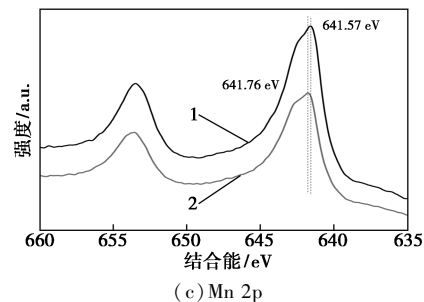
LLO811、3% KCl-LL0811 样品的 XPS 分析结果如图 6 所示。从图 6 中可以看到掺杂 KCl 后 Ni、Co、Mn、O 元素的化学环境和晶格结构的变化。Ni 2p、Co 2p、Mn 2p 和 O 1s 的光谱中,掺杂后 Ni、Co、Mn 和 O 的峰位置均向更高的能量位置移动。Ni 2p_{3/2} 峰值位置从 854.55 eV 移到 854.90 eV, Co 2p_{3/2} 的峰值位置从 779.79 eV 移到 780.10 eV, Mn 2p_{3/2} 的峰值位置从 641.57 eV 移到 641.76 eV, O 1s 的峰值位置从 529.12 eV 移到 529.26 eV。结果表明,掺杂增加了 Ni—O、Co—O 和 Mn—O 的键能,这是因为 Cl 的电负性高于 O 所引起的^[1-2,19]。



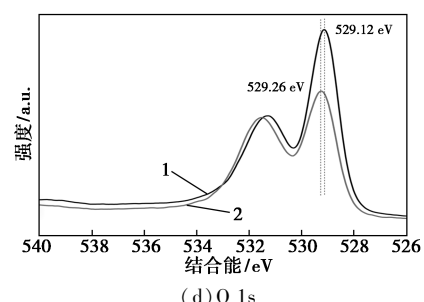
(a) Ni 2p



(b) Co 2p



(c) Mn 2p



(d) O 1s

1—LLO811; 2—3% KCl-LL0811

图 6 Mn 2p、Ni 2p、Co 2p 和 O 1s 的 XPS 光谱

2.2 电化学性能分析

LLO811 和 KCl 共掺杂 LLO811 样品在 0.5 C 倍率首次充放电曲线及不同倍率下的倍率性能如图 7 所示。

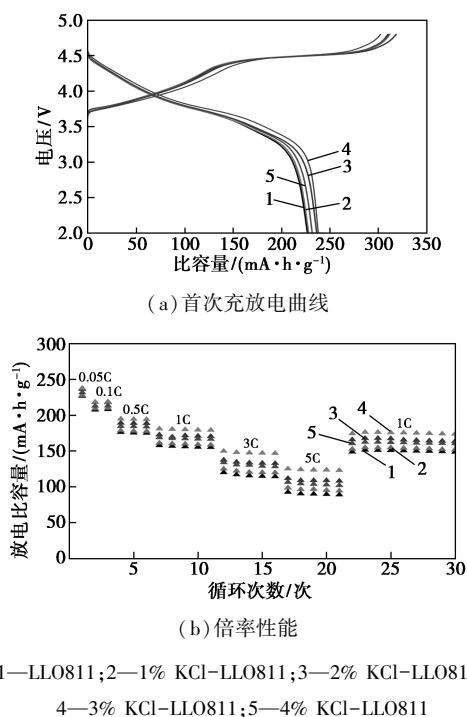


图 7 LLO811 和 KCl 共掺杂 LLO811 样品的首次充放电曲线及倍率性能

从图 7(a) 中可以看出,各样品均表现出典型的富锂锰材料在 2.0~4.8 V 电压范围首次充放电的特征。LLO811、1% KCl-LLO811、2% KCl-LLO811、3% KCl-LLO811 和 4% KCl-LLO811 样品首次放电比容量分别为 226.7、227.9、236.3、237.9、231.7 mA·h/g; 库伦效率分别为 72.2%、72.2%、73.3%、77.8%、73.6%。其中 3% KCl-LLO811 样品表现出了最高的初始放电容量和库伦效率,分别为 237.9 mA·h/g 和 77.8%。这是因为在 KCl 摩尔分数逐渐增大的情况下,晶胞参数 c 持续增大,扩大了锂层间距,这有利于 Li^+ 嵌入/脱嵌,这与 XRD 分析结果相一致。但是,虽然钾离子掺杂可扩大锂离子层的间距,可钾离子本身不具有电化学活性,不参与电化学反应,因此过量掺杂钾可导致其容量和库伦效率的降低^[4]。

从图 7(b) 中可以看出,3% KCl-LLO811 样品比其他样品的倍率性能更好,在 0.05 C、0.1 C、0.5 C、1 C、3 C、5 C 倍率下的放电比容量分别为 237.9、218.5、194.9、181.1、150、125.3 mA·h/g。这是因为适量的 KCl 掺杂可以扩大材料的层间空间,

促进锂离子的扩散,提升材料的容量,此外,掺杂 KCl 后样品的疏松的二次球形态也有利于电解液的浸润,缩短锂离子的扩散路径,这与 XRD 和 SEM 的分析结果相一致。

LLO811 和 KCl 共掺杂 LLO811 样品在 1 C 倍率下的循环性能和电压衰减图如图 8 所示。

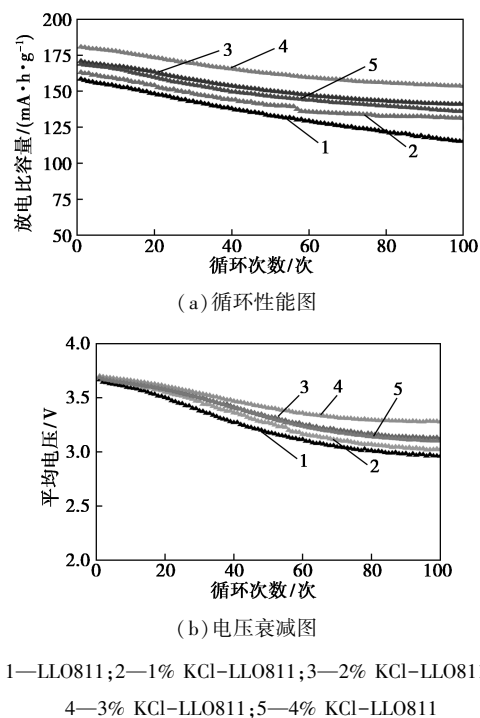


图 8 LLO811 和 KCl 共掺杂 LLO811 样品的循环性能图及电压衰减图

由图 8(a) 中可以看出,掺杂 KCl 后的样品相比未掺杂样品的容量衰减现象有所改善。其中 LLO811、1% KCl-LLO811、2% KCl-LLO811、3% KCl-LLO811 和 4% KCl-LLO811 样品在 1 C 倍率下循环 100 次后的容量保持率分别为 72.7%、80.5%、82.5%、84.9% 和 80.6%,样品 3% KCl-LLO811 表现出了更好的容量保持率。

由图 8(b) 中可以看出,由于 2.8 V 放电平台的不可逆相变,材料的平均电压均有所下降。其中样品 LLO811、1% KCl-LLO811、2% KCl-LLO811、3% KCl-LLO811 和 4% KCl-LLO811 在 1 C 倍率下循环 100 次后的电压保持率为 80.7%、81.8%、84.6%、88.6% 和 84.1%,各样品的电压保持率变化趋势与容量保持率一致。样品 3% KCl-LLO811 表现出了更好的电压保持率,与自身更好的容量保持率相对应。说明适量的 KCl 掺杂在一定程度上抑制了电压衰减现象,从而提升材料的循环稳定性。此外,循环性能的提高也可源于以下几点:(1) 掺杂的 K^+ 部分

取代了晶格中的 Li^+ 的位点。在充电过程中,正极释放出大量的 Li^+ , 容易导致结构坍塌, 掺杂的 K^+ 具有支撑作用。(2) 掺杂具有较高电负性的 Cl^- 能增强过渡金属离子之间的键合, 抑制过渡金属的溶解, 从而稳定结构。(3) KCl 掺杂在一定程度上有利于单晶小颗粒的分散, 减少二次球在循环过程的开裂, 从而提高材料的循环稳定性。

利用 CV 法监测 LLO811 和 3% KCl -LLO811 正极在充放电过程中的电化学反应, 结果如图 9 所示。

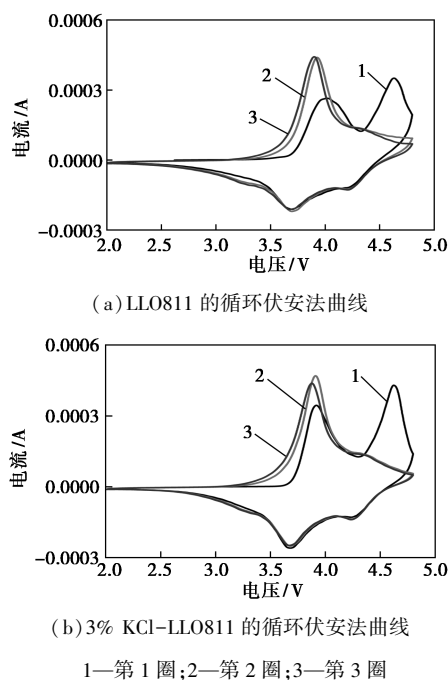
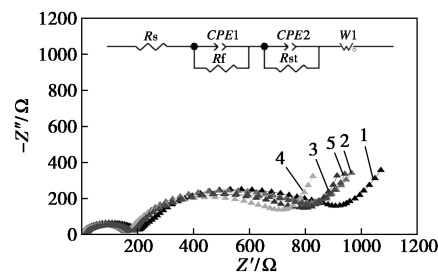


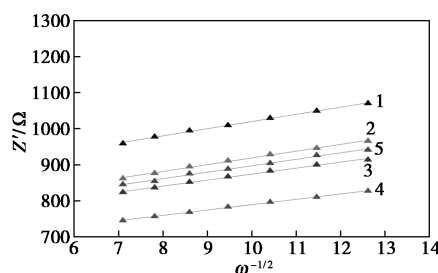
图 9 LLO811 和 3% KCl -LLO811 的循环伏安法曲线

由图 9 可知, LLO811 和 3% KCl -LLO811 样品在第 1 个循环中, 在 4.0 V 和 4.6 V 左右均出现 2 个氧化峰, 这是发生了 Ni^{2+} 与 Co^{3+} 的氧化反应以及 Li_2MnO_3 组分的活化反应。特别地, 3% KCl -LLO811 的氧化电位低于 LLO811, 说明 3% KCl -LLO811 具有减小的电化学极化现象^[2,20]。当扫描到低电位时, LLO811 和 3% KCl -LLO811 样品在 4.3、3.7 V 和 3.3 V 左右均有 3 个还原峰。4.3 V 与 3.7 V 这 2 个峰对应于 Ni^{3+} 和 Co^{4+} 的还原反应, 在 3.3 V 时的峰对应于 Mn^{4+} 的还原反应, 以补偿初始充电过程中不可逆的氧损失所造成的电荷损失。由于 Li_2MnO_3 组分的激活是不可逆的, 所以 4.6 V 左右的峰在第 2 个周期中消失。此外, 与 LLO811 电极相比, 3% KCl -LLO811 电极的第 2 圈与第 3 圈的 CV 曲线重合度更好, 表明 3% KCl -LLO811 电极具有更好的电化学可逆性^[4]。

采用电化学阻抗谱 (EIS) 技术考察氯化钾掺杂对 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 电化学性能的影响, 将所有样品循环 1 圈后进行 EIS 测试, 结果如图 10 所示。



(a) 电化学阻抗谱



(b) Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 的关系图

1—LLO811; 2—1% KCl -LLO811; 3—2% KCl -LLO811;
4—3% KCl -LLO811; 5—4% KCl -LLO811

图 10 LLO811 和 KCl 共掺杂 LLO811 的电化学阻抗谱及 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 的关系图

将电化学阻抗谱分别与图 10(a) 内嵌的等效电路模型拟合后得到相应的电阻参数, 结果如表 2 所示。其中, R_s 表示电池系统中正极和负极之间的未补偿欧姆电阻, R_t 表示电极与电解液界面膜的电阻, R_{ct} 表示电荷转移电阻, $W1$ 与锂离子在材料中的固态扩散有关。使用 EIS 数据绘制 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 的关系图, 并结合文献所报道的方法^[2,4,21], 得到了各样品的锂离子扩散系数 (D_{Li^+})。从表 2 中可以看出, LLO811 的界面阻抗和电荷转移阻抗较大, 锂离子扩散系数较低, 这是因为材料的微观形貌为团聚的单晶颗粒, 整体的晶粒较大, 使得锂离子扩散困难。显

表 2 LLO811 和 KCl 共掺杂 LLO811 样品的 R_s 、 R_t 、 R_{ct} 和 D_{Li^+}

样品	R_s/Ω	R_t/Ω	R_{ct}/Ω	$D_{\text{Li}^+}/$ ($\times 10^{-14} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
LLO811	12.28	184.3	621.0	1.81
1% KCl -LLO811	6.38	143.7	582.8	2.05
2% KCl -LLO811	1.36	173.5	525.6	2.56
3% KCl -LLO811	1.50	153.7	477.8	3.40
4% KCl -LLO811	12.21	158.3	546.2	2.23

然,适量的 KCl 掺杂在一定程度上降低了材料的 R_f 和 R_{ct} 的值,增大了锂离子扩散系数,改善了 Li^+ 脱嵌的动力学行为。这是因为 KCl 掺杂后的一次颗粒有所分散,晶体内部锂离子扩散的层间空间有所增大。

3 结论

通过一步煅烧法制备了钾氯共掺杂富锂锰基正极材料。与未掺杂的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ 材料相比,KCl 掺杂后的材料的一次颗粒表面更光滑、边缘清晰,导电性有所增强,所形成的颗粒更疏松,有助于电解液的润湿,具有改善的电化学性能。其中 $\text{Li}_{1.17}\text{K}_{0.03}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_{1.97}\text{Cl}_{0.03}$ 具有更好的倍率性能和循环稳定性。在 2.0~4.6 V 电压窗口下,1 C 倍率首次放电比容量为 181.1 mA·h/g,1 C 倍率下循环 100 圈的容量保持率为 84.9%。其性能提高的原因得益于适量的钾离子和氯离子同时引入材料的晶格后所发挥的离子协同作用以及氯化钾对材料形貌的调控作用。该方法可扩展到其他类型的高镍富锂锰基单晶材料的制备与改性,以获得理想的电化学性能。

参考文献

- [1] Zhou H, Guan H, Yin C, *et al.* A potassium/chloride ion co-doped cathode material $\text{Li}_{1.18}\text{K}_{0.02}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.98}\text{Cl}_{0.02}$ with enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(1): 572-580.
- [2] Liu Z, Zhang Z, Liu Y, *et al.* Facile and scalable fabrication of K^+ -doped $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ cathode with ultra high capacity and enhanced cycling stability for lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 332: 47-54.
- [3] Hao W, Zhan H, Chen H, *et al.* Solid-state synthesis of Li [$\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}$] O_2 cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Particuology*, 2014, 15: 18-26.
- [4] Sun Y, Zhang L, Zhou Y, *et al.* Study on potassium doped modification of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ materials synthesized by novel method for lithium ion battery[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(2): A333.
- [5] Duan J, Wu C, Cao Y, *et al.* Enhanced compacting density and cycling performance of Ni-riched electrode via building mono dispersed micron scaled morphology[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 91-99.
- [6] Guo J, Li W. Synthesis of single-crystal $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ materials for Li-ion batteries by a sol-gel method[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 5(1): 397-406.
- [7] Li J, Cameron A R, Li H, *et al.* Comparison of single crystal and polycrystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ positive electrode materials for high voltage Li-ion cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(7): A1534.
- [8] Kim Y. Lithium nickel cobalt manganese oxide synthesized using alkali chloride flux: Morphology and performance as a cathode material for lithium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(5): 2329-2333.
- [9] Chen Z, Xie T, Li L, *et al.* 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[J]. *Ionics*, 2014, 20(5): 629-634.
- [10] Li Q, Li G, Fu C, *et al.* K^+ -doped $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$: A novel cathode material with an enhanced cycling stability for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(13): 10330-10341.
- [11] Chen Z, Gong X, Zhu H, *et al.* High performance and structural stability of K and Cl co-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials in 4.6 V voltage[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 6: 643.
- [12] Liu D, Fan X, Li Z, *et al.* A cation/anion co-doped $\text{Li}_{1.12}\text{Na}_{0.08}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ cathode for lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 786-796.
- [13] Zheng Z, Guo X D, Zhong Y J, *et al.* Host structural stabilization of $\text{Li}_{1.232}\text{Mn}_{0.615}\text{Ni}_{0.154}\text{O}_2$ through K-doping attempt: Toward superior electrochemical performances[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 188: 336-343.
- [14] Li F, Kong L, Sun Y, *et al.* Micron-sized monocrystalline $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as high-volumetric-energy-density cathode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(26): 12344-12352.
- [15] Fu F, Xu G L, Wang Q, *et al.* Synthesis of single crystalline hexagonal nanobricks of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with high percentage of exposed {010} active facets as high rate performance cathode material for lithium-ion battery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(12): 3860-3864.
- [16] Saroha R, Cho J S, Ahn J H. Synergetic effects of cation (K^+) and anion (S^{2-})-doping on the structural integrity of Li/Mn-rich layered cathode material with considerable cyclability and high-rate capability for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 366: 137471.
- [17] Wang D, Huang Y, Huo Z, *et al.* Synthesize and electrochemical characterization of Mg-doped Li-rich layered Li [$\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}$] O_2 cathode material[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 107: 461-466.
- [18] Meng F, Guo H, Wang Z, *et al.* Magnesium-doped Li [$\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}$] O_2 cathode with high rate capability and improved cyclic stability[J]. *Ionics*, 2019, 25(5): 1967-1977.
- [19] Zhu H, Li Q, Gong X, *et al.* Enhanced high voltage performance of chlorine/bromine Co-doped lithium nickel manganese cobalt oxide[J]. *Crystals*, 2018, 8(11): 425.
- [20] Dong S, Zhou Y, Hai C, *et al.* Understanding electrochemical performance improvement with Nb doping in lithium-rich manganese-based cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 462: 228185.
- [21] Wang J, Dan C, Wei W U, *et al.* Effects of Na+doping on crystalline structure and electrochemical performances of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(10): 2239-2248. ■