

· 材料与化工 ·

文章编号: 1003-1251(2024)01-0075-08

Zr 浓度梯度掺杂改性 NCM811 高镍三元 正极材料的研究

张圆雪, 牟 粤, 文越华, 李 萌, 王 跃, 朱振威, 孟闻捷

(军事科学院防化研究院 总体研究所, 北京 100191)

摘要: 高镍三元电极材料是高比能量锂离子电池最具应用前景的正极材料, 但随着镍含量增大, 其结构稳定性变差。为此, 本文制备了 Zr 浓度梯度掺杂改性的 NCM811 (Zr-PCG) 高镍三元正极材料, 探究了 Zr 掺杂量对材料结构、形貌、元素分布、电化学性能的影响及其机制, 以改善其结构稳定性和循环性能。结果表明, Zr 掺杂由内向外呈渐进式梯度设计, 高结合能的 Zr—O 键可有效抑制游离氧的析出, 掺杂量为 1% 的 1.0 Zr-PCG 电极材料晶体结构稳定性最优, 同时 Zr 掺杂也显著提高了电极的热稳定性。1.0 Zr-PCG 电极在 1C 下的初始放电比容量达到 193.1 mAh/g, 循环 200 次后, 容量保持率为近 90%, 明显高于未掺杂 NCM811 电极的容量保持率 (82.4%); 充放电倍率增至 10C, 1.0 Zr-PCG 电极仍可放出 152.7 mAh/g 的容量, 表现出优异的倍率性能。

关键词: 高比能量; 锂离子电池; 高镍三元正极; Zr 掺杂; 梯度掺杂

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1251.2024.01.012

Study on Zr Concentration Gradient Doping Modified NCM811 High-nickel Ternary Cathode Materials

ZHANG Yuanxue, MU Yue, WEN Yuehua, LI Meng, WANG Yue,
ZHU Zhenwei, MENG Wenjie

(General Research Institute of Chemical Defense Research Institute, Academy of Military Sciences, Beijing 100191, China)

Abstract: Ni-rich layered lithium transition-metal oxides, $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = transition metal) electrode materials are the most promising high-energy cathode materials for lithium-ion batteries, but their structural stability declines with nickel content increasing. Therefore, in this paper, the NCM811 high-nickel ternary anode material (Zr-PCG) was prepared by concentration gradient Zr doping modification, and the influence of Zr doping amount on the material structure, morphology, element distribution, and electrochemical performance was deeply investigated with the view of improving its structural stability and cycling performance. The results show that the Zr doping is designed in a gradual gradient from the centre to the outer layer of each particle. The high binding energy of Zr—O bonds can effectively suppress the escape of free oxygen. The 1.0 Zr PCG cathode with a doping amount of 1% has a crystal structure with the best stability, and the Zr doping also significantly elevates the thermal stability of NCM811 electrodes. The 1.0 Zr PCG cathode delivers an initial discharge capacity of 193.1 mAh/g at 1C, and exhibits the capacity retention of nearly

收稿日期: 2023-09-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21975284)

作者简介: 张圆雪 (1997—), 女, 硕士研究生; 文越华 (1967—), 通信作者, 女, 研究员, 研究方向为化学电源及其关键材料。

90% after 200 cycles, which is substantially higher than that of the undoped NCM811 cathode (82.4%). When the current rate is increased to 10C, the 1.0 Zr PCG electrode can still release a capacity of 152.7 mAh/g, demonstrating its excellent rate performance.

Key words: high energy density; lithium-ion batteries; high-nickel ternary anode; Zr doping; gradient doping

随着新能源汽车、可再生能源的迅猛发展,对锂离子电池比能量和安全性都提出了更高的要求^[1-2],正极材料也愈加成为制约锂离子电池能量密度的核心因素^[3]。在众多的正极材料中,三元正极以其出色的高能量密度和良好的安全性而备受瞩目。为了满足上述需求,三元材料逐渐向高镍材料或耐高压三元材料的方向发展,但随着高镍三元(NCM)正极材料中镍含量的增加,也会引发一系列问题,如 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排、导电性变差、界面副反应重、不可逆相变、晶格氧逸出等^[4-7]。随着研究的深入,高镍含量的 NCM811 三元正极材料制备工艺趋近成熟,但其循环稳定性仍有待进一步改善^[8]。

为了提高三元材料的电子和离子电导率、循环过程中的结构稳定性等,对三元材料进行离子掺杂,这类离子的特征是其离子半径与被替代离子的半径相近,且掺杂元素的结合能较强^[8-9]。通常选用的掺杂元素有 $\text{Al}^{[9-11]}$ 、 $\text{Mg}^{[12-15]}$ 、 $\text{Mo}^{[16]}$ 、 $\text{Cr}^{[17-18]}$ 、 $\text{Zr}^{[7]}$ 、 $\text{F}^{[19-20]}$ 等,其中等价态阳离子掺杂不会改变过渡金属元素的化合价,但可以稳定材料的结构,而异价态阳离子掺杂改变了材料中金属元素的价态,会产生空穴或电子,可以提高材料的电导率。掺杂工艺包括:在前驱体合成时人工添加阳离子;在高温煅烧阶段通过氧化物涂层颗粒掺杂阳离子。这两种方案都能使掺杂元素在材料基体中自上而下均匀分布,掺杂会减少阳离子混排和 Ni^{2+} 向锂层的迁移,还可以增加过渡金属与氧原子之间的结合强度,从而改善结构稳定性,减少晶格氧的释放^[21]。有研究表明^[7,21],正极材料中掺杂 Zr 元素能抑制非化学计量比氧的生成,从而降低 Ni^{2+} 的含量;体相中具有高结合键能的 Zr—O 键不仅能提高材料的结构稳定性,颗粒表面的 Zr 元素还可以在高温下同残余的锂盐一同煅烧生成锆酸锂(Li_2ZrO_3),这不仅有助于消除材料表面的碱性杂质,并且 Li_2ZrO_3 作为一种快锂离子导体还可提升材料的倍率性能。

本文从调控高镍三元正极材料的结构及元素分布出发,将二次球形颗粒中的 Ni 元素进行分布式设计^[22],同时掺杂 Zr 元素,使二者浓度呈梯度

变化,即由内部到表面呈现 Ni、Zr 元素含量下降的趋势,优化材料的性能。该设计着眼于使材料兼具高容量高镍的内核以及低镍稳定的外壳优势,充分发挥 Zr 元素掺杂稳定结构、改善动力学的作用,以期进一步提升 NCM811 高镍三元正极材料的循环稳定性、热稳定性和倍率性能。

1 实验部分

1.1 高镍三元 NCM811 及其梯度掺杂 Zr 的样品制备

1.1.1 共沉淀法制备前驱体

配制浓度为 0.4 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (碱性底液)溶液,将其置于共沉淀反应釜 R 内,如图 1 所示,图中 MeSO_4 泛指金属硫酸盐。

首先将 1 mol/L 的高镍金属溶液($\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 0.95:0.05:0.00$)置于釜 1 中,1 mol/L 的低镍金属溶液($\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 0.65:0.15:0.20$)置于釜 2 中,2 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (络合剂)溶液置于釜 3,8 mol/L 的 NaOH 溶液(沉淀剂)置于釜 4。然后将釜 2 中的低镍溶液逐步泵入到釜 1 的高镍溶液中,同时将釜 1 中混合均匀的溶液逐渐泵入受 N_2 气氛保护且持续搅拌的共沉淀反应釜 R 内,控制釜内反应液温度为 60 °C,pH 为 10.8 左右,搅拌桨转速为 600 r/min。沉淀反应 20 h 后,陈化 15 h^[7]。反应结束后,将沉淀物用去离子水洗涤、过滤、真空干燥后得到具有镍渐进式浓度梯度特征的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粉末,将其命名为 Pre-PCG。将 Pre-PCG 粉末与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末按照 1:1.05 的物质的量比混合均匀,于氧气中升温至 470 °C,恒温 6 h,再升温至 780 °C,恒温 10 h,冷却至室温,得到黑色的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)粉末样品,命名为 Bare-PCG。

1.1.2 制备 Zr 浓度梯度掺杂的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极

将物质的量分数为 Ni 的 $x\%$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5$) 的 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与高镍金属盐溶液同时加入釜 1 中,配成掺 Zr 的高镍混合溶液。反应过程中,将釜 2 中的溶液逐步泵入釜 1 中,同时将釜

1 中混合均匀的掺 Zr 金属溶液逐步泵入受 N_2 气氛保护的共沉淀反应釜(釜 R)内,之后实验步骤与制备前驱体一致,得到 Zr 掺杂的渐进式浓度梯度前驱体粉末 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$, 产品按照

Zr 掺入量分别命名为 0.5 Zr-pre-PCG、1.0 Zr-pre-PCG、1.5 Zr-pre-PCG。其他实验步骤同上,得到 Zr 浓度梯度掺杂的 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 黑色粉末,命名为 0.5 Zr-PCG、1.0 Zr-PCG、1.5 Zr-PCG。

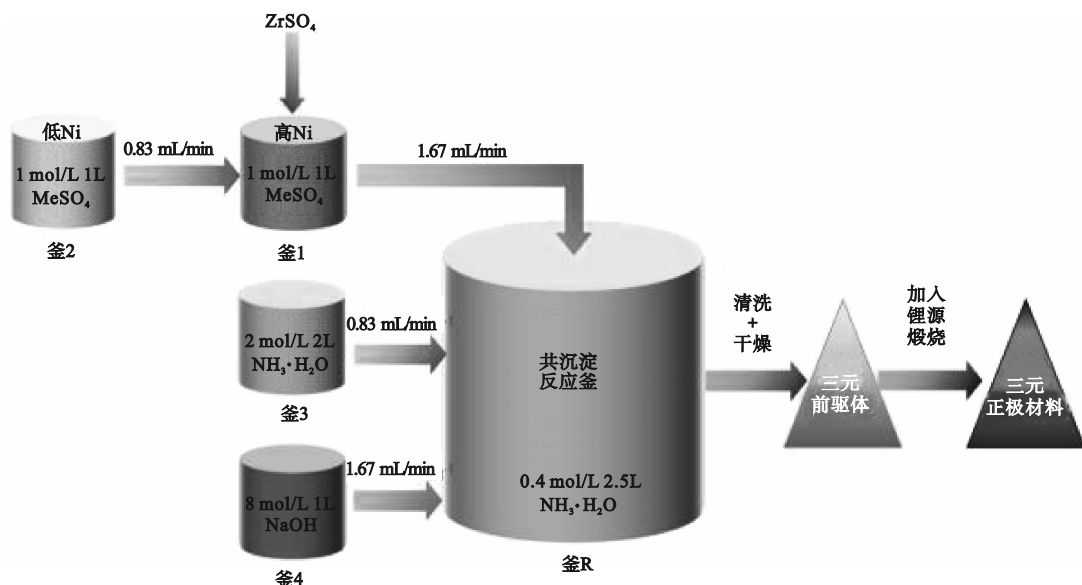


图 1 共沉淀法制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the co-precipitation process

1.2 电极的制备与电池组装测试

1.2.1 NCM811 高镍三元电极的极片制备

按照活性物质:粘结剂:导电碳为 90:5:5 的质量比称取 NCM811 高镍三元材料、聚偏氟乙烯(PVDF)、碳导电剂;混合后溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),以 2 000 r/min 的转速高速调浆制备浆料;用刮刀将浆料涂布于铝箔上,真空烘干后的极片冲成直径为 12 mm 的圆片,极片的活性物质负载量约为 3.5 mg/cm^2 。

1.2.2 电池组装测试

本文中使用的半电池为 CR2025 型扣式电池,正极为直径 12 mm 的 NCM811 圆片,负极为金属锂片,电解液为商用 5 V 蓝特高电压电解液,隔膜为 Celgard 隔膜。半电池的装配在水氧含量均小于 0.1 mg/L 的手套箱中进行,装配好的电池静置 6 h 后在测试电池系统(CT2001A,武汉 LAND 公司)上测试电化学性能。0.1C 下充放电 3 次后,1C 下充放电循环,1C 理论容量为 200 mAh/g 。半电池在放电态($\sim 3 \text{ V}$)进行阻抗测试,扫描频率为 $100 \sim 106 \text{ Hz}$,振幅 5 mV ,测试温度为室温($25 \text{ }^\circ\text{C}$)。

1.3 材料表征

用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSP-IT800 型,武汉国量仪器)观察 NCM811 材料掺杂前后

的表面和横截面形貌特征,与 X 射线能谱仪(EDS, JSP-IT800 型,武汉国量仪器)联用,用于测定元素的含量及分布情况。采用 X 射线衍射仪(XRD, 7000S/L, 上海巨纳科技有限公司)来表征正极晶体结构,扫描角度为 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $10(^\circ)/\text{min}$ 。采用高分辨透射电子显微镜(TEM, VHX-7000N 型,基恩士(中国)有限公司)观测样品体相原子尺度的形貌。通过电感耦合等离子体发射光谱分析仪(ICP-OES, Perkin Elmer 8300 型,珀金埃尔默有限公司)分析材料的元素含量。采用 X 射线光电子能谱(XPS, K-Alpha 型,赛默飞世尔科技元素分析有限公司)确定样品表层中化学元素组成和状态。采用激光粒度分析仪(Mastersizer2000 型,马尔文公司)测试粉末样品的粒度分布。

2 结果与讨论

2.1 物性表征

共沉淀法辅以高温固相法制备的具有渐进式浓度梯度的 NCM811 样品 SEM 形貌图及其相应的粒径分布如图 2 所示。

由图 2 可见,NCM811 样品颗粒具有球形形貌,颗粒粒径随着掺杂 Zr 含量的提高而逐渐减小。

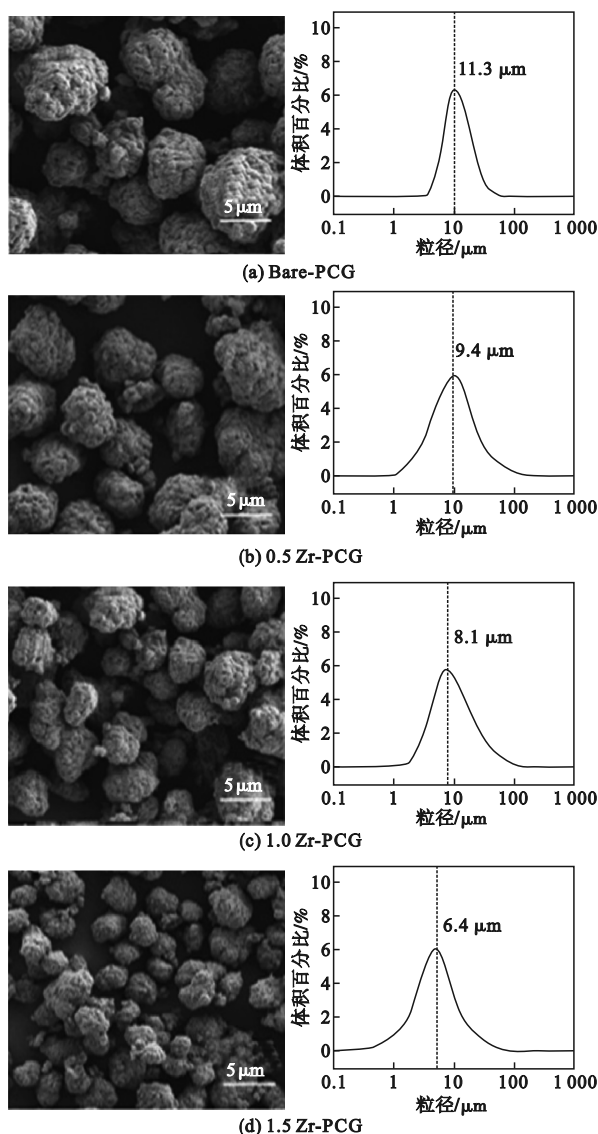


图2 各样品 SEM 图像及相应的粒径分布

Fig. 2 SEM images of samples and corresponding particle sizes distribution

未掺杂样品 Bare-PCG 颗粒的粒径分布集中于 $11.3 \mu\text{m}$, 随着掺入 Zr 元素含量的提高, 颗粒的平均粒径逐步降低, 样品 0.5 Zr-PCG、1.0 Zr-PCG、1.5 Zr-PCG 的颗粒粒径分别集中分布于 9.4 、 8.1 、 $6.4 \mu\text{m}$ 附近。这主要与金属离子氢氧化物的溶度积 (K_{sp}) 有关, 在室温下, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的 K_{sp} 分别为 5.47×10^{-16} 、 1.6×10^{-15} 、 4×10^{-14} 和 2×10^{-48} , 由于 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的溶度积远小于其他氢氧化物, 在共沉淀合成前驱体的过程中, Zr^{4+} 比其他金属离子更早生成沉淀, 从动力学上加快了金属离子整体沉淀成核的过程, 致使溶液中 Zr 离子含量高、成核速度快、数量多、颗粒粒径小。通过 EDS 能谱分析上述 NCM811 正极材料的元素分布, 如图 3 所示。

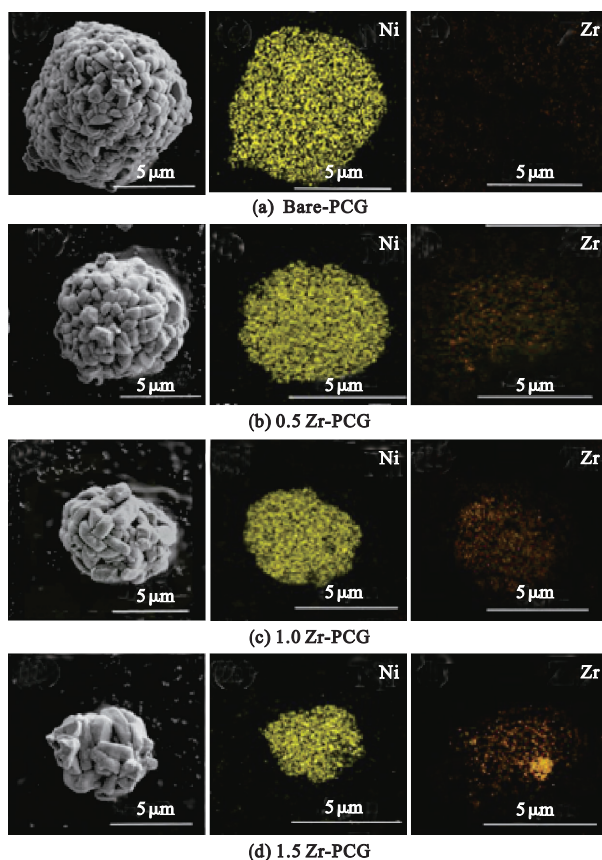


图3 各样品颗粒表面 SEM 形貌及 EDS 元素分析
Fig. 3 SEM morphology and EDS elemental analysis of sample surfaces

由图 3 可见, 样品 Bare-PCG 颗粒表面 Ni 元素分布均匀, 而掺入 Zr 的 0.5 Zr-PCG、1.0 Zr-PCG 和 1.5 Zr-PCG 也表现出较均匀的 Ni 元素信号, 且随着掺 Zr 含量的增加, 颗粒表面 Zr 元素信号增强, 但当掺 Zr 含量上升至 Ni 的 1.5% 时, 可清晰地看出 Zr 元素分布发生偏析, 出现了明显的 Zr 元素局部累积现象。使用 ICP-OES 测试分析各样品前驱体的元素含量, 结果见表 1。由表 1 可知, 各前驱体的 Ni、Co、Mn 元素含量比例均接近 8:1:1, 掺杂样品中的 Zr 含量与设计比例基本一致, 说明在共沉淀法制备前驱体的过程中, 各金属离子没有出现偏析或沉淀不充分的现象, 产品中的元素比例接近预期值。

为了进一步表征颗粒内部的结构和元素分布, 使用聚焦离子束 (FIB) 切割样品 Bare-PCG 和 1.0 Zr-PCG 颗粒, 通过 SEM 和 EDS 分析颗粒的内部形貌及元素的梯度分布, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, NCM811 二次球形颗粒由一次晶粒紧密堆积而成, 从颗粒纵向切面上不能直观地看出元素浓度变化趋势。由元素的梯度分布可知: 样品 Bare-PCG 和 1.0 Zr-PCG 的晶粒由核心

到表层, Ni 含量呈现逐步渐进式下降的趋势, 而 Co 和 Mn 元素浓度分布基本不变; 在掺杂 Zr 的样品 1.0 Zr-PCG 颗粒中, Zr 元素呈现由内到外信号

递减的趋势, 这符合对 Zr 元素的渐进式梯度掺杂设计。

表 1 前驱体的 ICP-MS 元素含量

Table 1 ICP-MS elemental ratio analysis of sample precursors

样品	Ni	Co	Mn	Zr
Pre-PCG	0.787 6	0.097 3	0.115 1	—
0.5 Zr-Pre-PCG	0.795 3	0.096 5	0.104 2	0.004 0
1.0 Zr-Pre-PCG	0.786 5	0.097 4	0.108 6	0.007 5
1.5 Zr-Pre-PCG	0.782 1	0.098 3	0.108 2	0.011 4

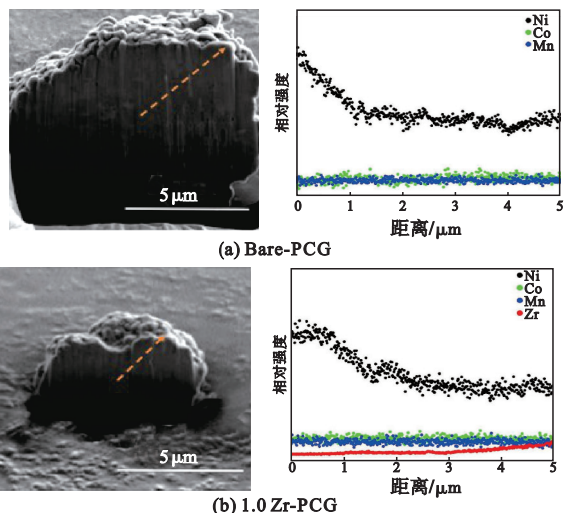


图 4 样品颗粒 FIB-SEM 横截面形貌及 EDS 径向元素分析

Fig. 4 FIB-SEM cross-sectional morphology and EDS radial element analysis of particles

对比 Bare-PCG 及各 Zr-PCG 样品的 XRD 谱图, 如图 5 所示。

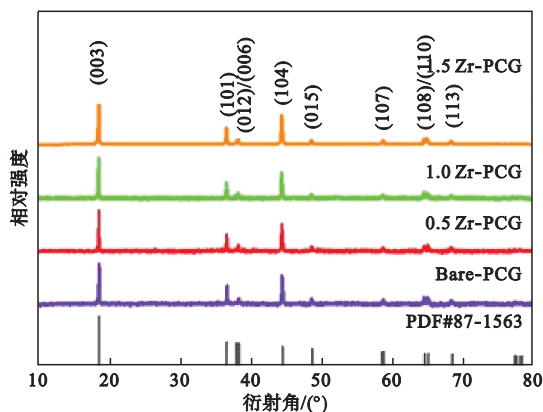


图 5 Bare-PCG、0.5 Zr-PCG、1.0 Zr-PCG 和 1.5 Zr-PCG 样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of bare-PCG, 0.5 Zr-PCG, 1.0 Zr-PCG and 1.5 Zr-PCG samples

由图 5 可见, 各样品的衍射峰与标准卡片 PDF#87-1563 都有良好的对应, 说明所制备的渐

进式浓度梯度的 NCM811 样品具有标准的 α -NaFeO₂ 型层状结构, 属于六方 $R\bar{3}m$ 空间群。谱图中衍射峰尖锐, 没有明显的杂质相衍射峰, 而且 (006)/(102) 和 (018)/(110) 晶面峰劈裂明显, 说明材料的纯度较高, 结晶性良好。由于 Ni²⁺ 的离子半径 (0.69 Å) 和 Li⁺ 的离子半径 (0.76 Å) 相近, 在高镍三元正极层状材料的高温烧结或充放电过程中, Ni²⁺ 离子容易发生迁移占据 Li⁺ 的晶胞点位, 造成 Li⁺/Ni²⁺ 阳离子混排, 混排程度可通过 (003) 和 (104) 衍射峰强的比值 ($I_{(003)}/I_{(104)}$) 表征, 具体各样品的 XRD 晶胞参数如表 2 所示。表中 a 和 c 分别代表过渡金属层和锂层的厚度。由表 2 中拟合得到的晶胞参数可知, 未掺杂样品 Bare-PCG 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值为 1.370 1, 超过 1.2, 说明 Li⁺/Ni²⁺ 阳离子混排程度较低, 可基本满足正常充放电的要求。而掺杂 Zr 后, 各样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 都有不同程度的提高。说明 Zr—O 的键能大于 Me—O (Me = Ni, Co, Mn) 的键能, 掺入 Zr 原子可明显提升 NCM811 三元正极材料的结构稳定性, 而且 Zr 的最佳掺入量为 Ni 的 1.0%, 此时材料的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值最高, 达到 1.473 3, 说明其 Li⁺/Ni²⁺ 混排程度最低。另外, 随着掺 Zr 含量的升高, c/a 值略有下降, 但整体都高于 4.9, 说明掺杂大半径的 Zr 原子会对层状晶体的层间距带来一定影响, 但材料依然具有标准的 α -NaFeO₂ 型层状结构特征。

用 XPS 分析渐进式浓度梯度三元正极材料 Bare-PCG 和各 Zr-PCG 样品表层中 Ni、Zr 元素不同价态的分布状态, 如图 6 所示。

由图 6(a) 可知, Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 的结合能分别为 856.06 eV 和 855.04 eV。Ni 元素在 NCM811 正极材料中的价态变化为 Ni²⁺ → Ni³⁺ → Ni⁴⁺, Ni²⁺ 的含量越多, 电极材料的结构稳定性越差。因此, 尽可能提高 Ni³⁺ 和 Ni²⁺ 的物质的量比 (用 $n(\text{Ni}^{3+})/n(\text{Ni}^{2+})$ 表示), 使电极材料具备更稳定

表2 各样品的 XRD 晶胞参数数据

Table 2 XRD lattice parameters of all samples

样品	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
Bare-PCG	2.850 0	14.178 2	4.974 7	1.370 1
0.5 Zr-PCG	2.860 7	14.200 1	4.963 8	1.3753
1.0 Zr-PCG	2.873 6	14.210 5	4.945 2	1.473 3
1.5 Zr-PCG	2.889 8	14.225 6	4.922 6	1.402 1

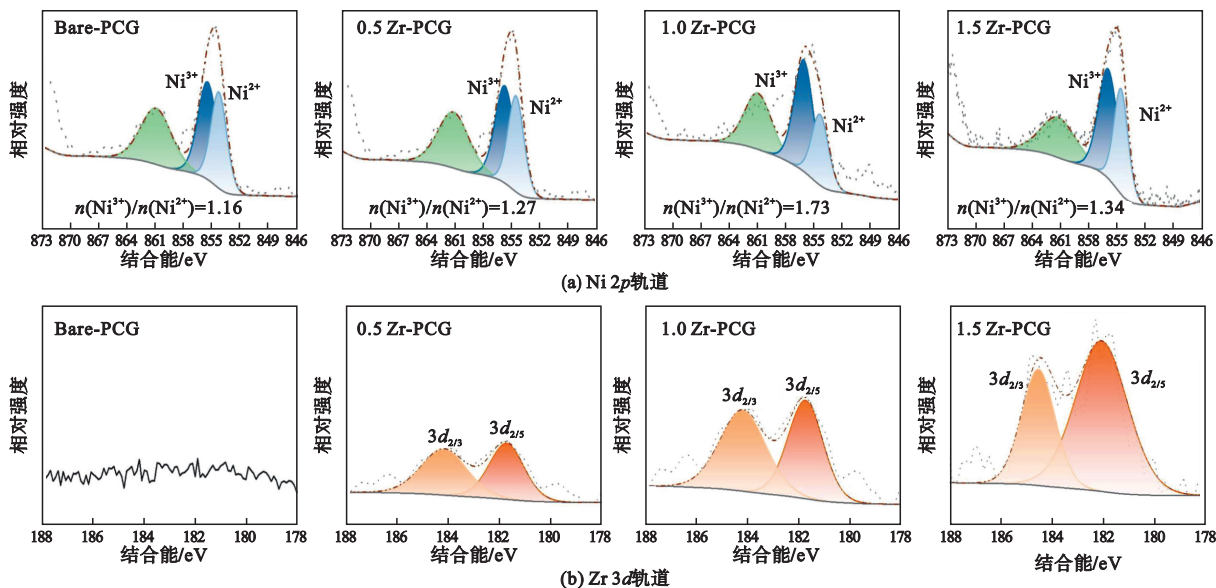


图6 各样品的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of all sample

的表层结构。通过 Avantage 软件拟合的峰强数据可计算得出 $n(\text{Ni}^{3+})/n(\text{Ni}^{2+})$, 掺杂 Zr 的各 Zr-PCG 样品都具有比未掺杂 Bare-PCG 样品更高的 $n(\text{Ni}^{3+})/n(\text{Ni}^{2+})$, 说明采用渐进式浓度梯度掺杂 Zr 的结构设计可以显著改善 NCM811 正极材料的结构稳定性。图 6(b) 给出了掺杂 Zr 的元素状态, Zr 3d 图谱中的吸收峰说明 Zr 原子已掺杂进 NCM811 电极材料的晶格中。一方面, 由于 Zr—O 键超高的结合强度, 在前驱体煅烧的过程中, 强键能的 Zr—O 会抑制非化学计量比氧的产生, 使 $n(\text{Ni}^{3+})/n(\text{Ni}^{2+})$ 得到提升; 另一方面, 当 Zr 含量提高到一定程度时, 带正电荷的 Zr^{4+} 可能会引发负电荷的平衡补偿, 即 Ni 的价态转化偏向于由 Ni^{3+} 生成电荷数更低的 Ni^{2+} 。由此, 掺杂 Zr 的量进一步增大至 1.5% 时, 1.5 Zr-PCG 样品的 $n(\text{Ni}^{3+})/n(\text{Ni}^{2+})$ 反而降低, 而 1.0 Zr-PCG 样品结构稳定性最佳, 在后续测试中亦表现出更好的电化学性能。

2.2 电化学性能测试

图 7 为未掺杂 Bare-PCG 和各掺杂的 Zr-PCG

电极在 0.1C 下首圈的充放电曲线对比。

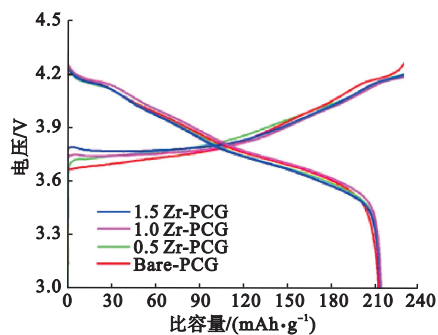


图7 各 NCM811 电极 0.1C 下的首次充放电曲线

Fig. 7 The first charge/discharge curves of all NCM811 electrodes at 0.1C

由图 7 可知, 各掺杂的 Zr-PCG 电极具有与未掺杂 Bare-PCG 电极相当的放电比容量, 掺入少量的 Zr 元素对 NCM811 正极放电比容量不会造成影响, 而且掺杂 Zr 的各电极首次库仑效率有明显提高, 其中样品 1.0 Zr-PCG 具有最高的初始放电比容量 (213.0 mAh/g) 和库仑效率 (89.34%)。由此可知, 电极材料在首次充放电过程中的库仑

效率越高,其电化学稳定性和可逆性也越好。下面通过电极循环性能和倍率性能测试进行进一步验证。

图 8 为 Bare-PCG 和各掺杂 Zr-PCG 电极在 1C 下的性能对比。由图 8(a)可知, Bare-PCG、0.5 Zr-PCG、1.0 Zr-PCG 和 1.5 Zr-PCG 在 1C 下的首次放电比容量分别为 191.2、189.5、193.1、185.9 mAh/g,循环 200 次后,相应的容量保持率分别为 82.43%、87.7%、89.9%、86.1%,表明 Zr 的掺杂使 NCM811 正极循环稳定性得到明显改善,其中 1.0 Zr-PCG 电极表现出最佳的容量保持率。由图 8(b)可见:各电极在电流倍率为 0.1 ~ 0.5C 的范围时,放电比容量没有太大差异;随着充放电倍率增加至 1C 以上,各电极之间的放电比容量差距逐渐增大;当倍率达到 10C 时,掺杂 Zr 元素各电极放电比容量明显高于 Bare-PCG 电极,且 1.0 Zr-PCG 电极放电比容量最高,倍率性能最佳。当倍率由 10C 回到 0.1C,各电极皆表现出良好的可逆性,特别是 1.0 Zr-PCG 电极,这与上述电极材料的物性表征相一致。

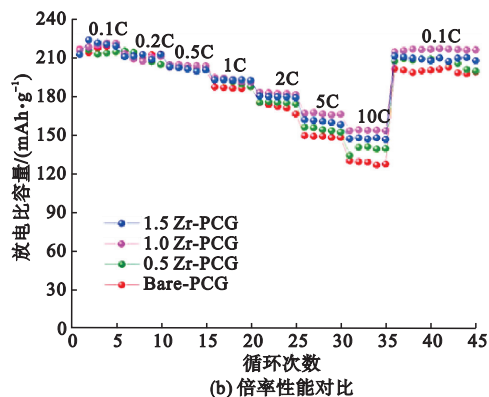
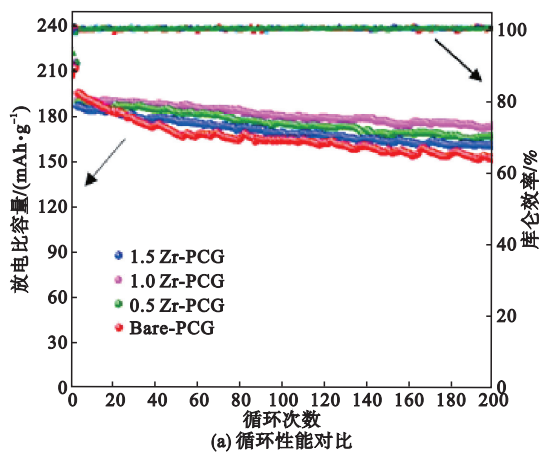


图 8 Bare-PCG 和各 Zr-PCG 电极在 1C 下的循环性能和倍率性能对比

Fig. 8 Comparisons of the cycling performance and rate properties for Bare-PCG and various Zr-PCG electrodes at 1C

电化学阻抗图谱(EIS)测试可进一步说明 Zr 元素掺杂对电极反应动力学及电化学性能的改善作用,图 9 为 Bare-PCG 和各掺杂 Zr-PCG 电极在 1C 下循环 200 次前后的阻抗谱图对比。

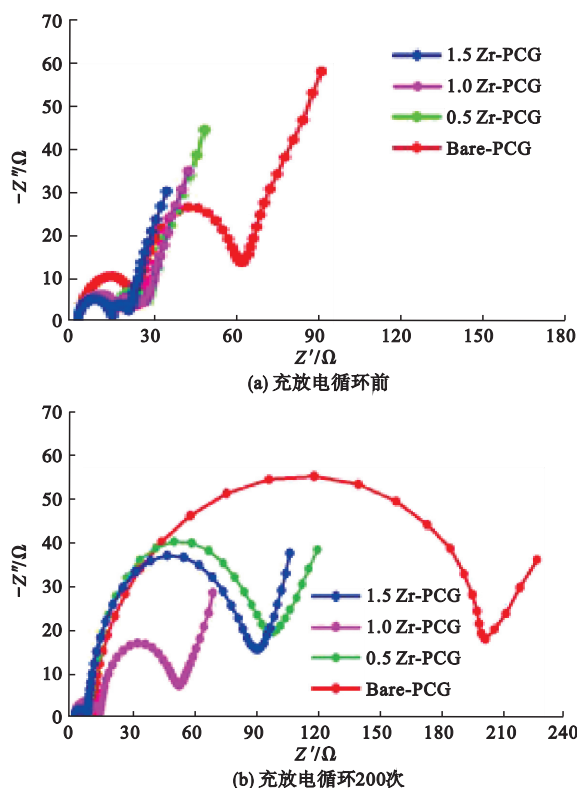


图 9 Bare-PCG 和各掺杂 Zr-PCG 电极的阻抗谱图

Fig. 9 Impedance spectra of Bare-PCG and various doped Zr-PCG electrodes

由图 9 可知,各掺杂 Zr-PCG 电极的阻抗都远低于未掺杂的 Bare-PCG。在高中频区,Zr 掺杂对电极表面的电荷转移阻抗有显著的降低作用,这与材料表面形成的快锂离子导体 Li_2ZrO_3 的作用密切相关;在充放电循环前,1.0 Zr-PCG 电极的阻抗并非最低,但 200 次充放电循环后,1.0 Zr-PCG 电极在高中频区的半圆弧远小于其他电极;观察低频区代表 Warburg 扩散阻抗的 45° 角斜线,各电极整体差异性不大,说明 Zr 掺杂对 NCM811 电极的影响主要体现在界面和电荷转移阻抗,且 1.0 Zr-PCG 电极在充放电过程中电极动力学最佳,极化最小。这也与上述电化学性能测试结果相吻合。

3 结论

针对高镍三元正极材料随镍含量增大而结构稳定性随之降低的问题,制备了 Zr 浓度梯度掺杂

改性的 NCM811 (Zr-PCG) 高镍三元正极材料, 探究了 Zr 掺杂量对该电极材料结构、形貌、元素分布、电化学性能的影响及其机制, 得出如下结论。

1) Zr 掺杂由内向外呈渐进式梯度设计, 掺杂量为 1% 的 1.0 Zr-PCG 电极材料中 Zr 元素分布均匀, 没有沉积现象, 具有最高的 $n(\text{Ni}^{3+})/n(\text{Ni}^{2+})$, 且 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度最低, 加之高结合能的 Zr—O 键可有效抑制游离氧的析出, 1.0 Zr-PCG 电极的晶体结构稳定性和热稳定性都得到显著改善。

2) 循环伏安和阻抗测试表明, 1.0 Zr-PCG 电极具有最佳的动力学和电化学可逆性。在 1C 下初始放电比容量达到 193.1 mAh/g, 循环 200 次后容量保持率为 89.88%, 明显高于未掺杂 Bare-PCG 的容量保持率 (82.43%); 充放电电流倍率增至 10C, 1.0 Zr-PCG 电极仍可放出 152.7 mAh/g 的容量, 表现出较优异的倍率性能。

参考文献 (References):

- [1] LIU J X, WANG J Q, NI Y X, et al. Recent breakthroughs and perspectives of high-energy layered oxide cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Materials Today*, 2021, 43: 132 – 165.
- [2] MORGAN L M, ISLAM M M, YANG H, et al. From atoms to cells; multiscale modeling of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathodes for Li-ion batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7 (1): 108 – 122.
- [3] FAN Y M, ZHANG W C, ZHAO Y L, et al. Fundamental understanding and practical challenges of lithium-rich oxide cathode materials: Layered and disordered-rocksalt structure [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 40: 51 – 71.
- [4] YAN J Q, HUANG H, TONG J F, et al. Recent progress on the modification of high nickel content NCM: coating, doping, and single crystallization [J]. *Interdisciplinary Materials*, 2022, 1 (3): 330 – 353.
- [5] YOON C S, CHOI M J, JUN D W, et al. Cation ordering of Zr-doped LiNiO_2 cathode for lithium-ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30 (5): 1808 – 1814.
- [6] ZHAI Y W, YANG W Y, NING D, et al. Improving the cycling and air-storage stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ through integrated surface/interface/doping engineering [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8 (10): 5234 – 5245.
- [7] SCHIPPER F, BOUZAGLO H, DIXIT M, et al. From surface ZrO_2 coating to bulk Zr doping by high temperature annealing of nickel-rich lithiated oxides and their enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8 (4): 10 – 18.
- [8] HU D Z, SU Y F, CHEN L, et al. The mechanism of side reaction induced capacity fading of Ni-rich cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 58: 1 – 8.
- [9] DING Y H, ZHANG P, LONG Z L, et al. Morphology and electrochemical properties of Al doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanofibers prepared by electrospinning [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487 (1/2): 507 – 510.
- [10] REISSIG F, LANGE M A, HANEKE L, et al. Synergistic effects of surface coating and bulk doping in Ni-rich lithium nickel cobalt manganese oxide cathode materials for high-energy lithium ion batteries [J]. *ChemSusChem*, 2022, 15 (4): e202102220.
- [11] ZHANG M Y, WANG C Y, ZHANG J K, et al. Preparation and electrochemical characterization of La and Al co-doped NCM811 cathode materials [J]. *ACS Omega*, 2021, 6 (25): 16465 – 16471.
- [12] ZHU C Q, CAO M Y, ZHANG H Y, et al. Synergistic effect of microstructure engineering and local crystal structure tuning to improve the cycling stability of Ni-rich cathodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (41): 48720 – 48729.
- [13] HUANG Y H, CHOU H L, WANG F M, et al. Synergy between experiment and simulation in describing the electrochemical performance of Mg-doped $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode material of lithium ion battery [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8 (6): 8005 – 8018.
- [14] ZHANG H B, ZHANG Y, DU T T, et al. Enhanced cycle stability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ with Mg and La co-modification [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2022, 26 (4): 1085 – 1095.
- [15] XIAO Z L, ZHOU C F, SONG L B, et al. Dual-modification of WO_3 -coating and Mg-doping on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathodes for enhanced electrochemical performance at high voltage [J]. *Ionics*, 2021, 27 (5): 1909 – 1917.
- [16] SUSAI F A, KOVACHEVA D, CHAKRABORTY A, et al. Improving performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries by doping with molybdenum-ions: theoretical and experimental studies [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2 (6): 4521 – 4534.
- [17] LI L J, WANG Z X, LIU Q C, et al. Effects of chromium on the structural, surface chemistry and electrochemical of layered $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_x\text{O}_2$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 77: 89 – 96.
- [18] SUN Y C, XIA Y G, NOGUCHI H. The improved physical and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3-x}\text{Cr}_x\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ cathode materials by the Cr doping for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159 (2): 1377 – 1382.
- [19] HWANG D Y, SIM S J, JIN B S, et al. Suppressed microcracking and F penetration of Ni-rich layered cathode via the combined effects of titanium dioxide doping and coating [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4 (2): 1743 – 1751.
- [20] KIM G H, KIM M H, MYUNG S T, et al. Effect of fluorine on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 \cdot z\text{F}_2$ as lithium intercalation material [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146 (1/2): 602 – 605.
- [21] 毕玉敬. 高镍层状结构锂离子电池正极材料制备与改性研究 [D]. 宁波: 中国科学院大学, 2017.
- [22] SUN Y K, CHEN Z H, NOH H J, et al. Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries [J]. *Nature Materials*, 2012, 11 (11): 942 – 947.

(责任编辑: 徐淑姣)