

引用格式: 李清安, 张伟, 金标, 等. Se 掺杂构建无钴高镍正极高电压稳定结构[J]. 航空材料学报, 2026, 46(2): 81-88.

LI Qing'an, ZHANG Wei, JIN Biao, et al. Constructing high-voltage stable structures for cobalt-free high nickel cathode via Se doping[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(2): 81-88.

## Se 掺杂构建无钴高镍正极高电压稳定结构

李清安<sup>1\*</sup>, 张伟<sup>2</sup>, 金标<sup>1</sup>, 王英舜<sup>1</sup>, 贺成<sup>3</sup>

(1. 广东科技学院, 广东 东莞 523083; 2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 3. 湖南长远锂科股份有限公司, 长沙 410221)

**摘要:** 围绕无钴高镍材料存在的容量衰减快、稳定性能差和结构相变等问题, 采用高温固相法合成异质 Se 原子掺杂的无钴高镍层状正极材料  $\text{LiNi}_{0.847}\text{Mn}_{0.092}\text{Al}_{0.061}\text{O}_2$ 。借助多种谱学和电化学性能测试手段, 表明 Se 掺杂有效地抑制了结构相变和微裂纹的形成和扩散, 其中掺杂量为 1% (原子分数) 的  $\text{LiNi}_{0.837}\text{Mn}_{0.092}\text{Al}_{0.061}\text{Se}_{0.01}\text{O}_2$  正极材料的锂镍混排程度低, 具有更好的结晶度和层状结构。在 4.5 V 的高电压下,  $\text{LiNi}_{0.837}\text{Mn}_{0.092}\text{Al}_{0.061}\text{Se}_{0.01}\text{O}_2$  的首圈放电比容量高达  $207.61 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在 1C 倍率下 100 圈循环后的容量保持率由未掺杂的 69.37% 增强至 85.45%。

**关键词:** 锂离子电池; 无钴高镍正极; 掺杂; 高电压

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000125

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2024.000125

中图分类号: TM911; V242.4

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)02-0081-08

## Constructing high-voltage stable structures for cobalt-free high nickel cathode via Se doping

LI Qing'an<sup>1\*</sup>, ZHANG Wei<sup>2</sup>, JIN Biao<sup>1</sup>, WANG Yingshun<sup>1</sup>, HE Cheng<sup>3</sup>

(1. Guangdong University of Science and Technology, Dongguan 523083, Guangdong, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Hunan Changyuan Lico Co., Ltd., Changsha 410221, China)

**Abstract:** A series of heterogeneous Se-doped cobalt-free high nickel layered cathodes  $\text{LiNi}_{0.847}\text{Mn}_{0.092}\text{Al}_{0.061}\text{O}_2$  are synthesized using the high-temperature solid-phase method to address the issues of rapid capacity decay, poor stability, and structural phase transition in cobalt-free high nickel materials. The results show that Se doping can effectively inhibit the formation and diffusion of structural phase transition and micro-cracks. Among them, the doping amount of 1%  $\text{LiNi}_{0.837}\text{Mn}_{0.092}\text{Al}_{0.061}\text{Se}_{0.01}\text{O}_2$  low degree of positive electrode material of lithium nickel are mixed, with better crystallinity and lamellar structure. At a high-voltage of 4.5 V, the specific discharge capacity of  $\text{LiNi}_{0.837}\text{Mn}_{0.092}\text{Al}_{0.061}\text{Se}_{0.01}\text{O}_2$  is as high as  $207.61 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the capacity retention rate increased from 69.37% without doping to 85.45% after 100 cycles at 1C.

**Key words:** lithium-ion batteries; cobalt-free high-nickel cathode; doping; high-voltage

在全球能源结构转型与交通运输领域减排的迫切需求下, 锂离子电池 (LIBs) 作为高效储能载体, 其技术进步正持续推动多个产业的革新。其中, 航空工业对清洁能源的探索, 为 LIBs 技术的发展注入了强劲而独特的动力。传统航空业长期依赖化石燃料, 不仅面临碳排放压力, 其运营成本也

深受油价波动影响。随着电动垂直起降飞行器、城市空中交通、中小型固定翼电动飞机等概念的兴起与发展, 航空领域对高能量密度、高功率密度、超安全及长循环寿命的电池系统提出了比汽车领域更为严苛的“极限要求”。在此背景下, LIBs 的每一次能量密度提升、安全性能优化与快充技术的突

破,都直接关乎着电动航空器的航程、载荷与商业化可行性。

高镍层状氧化物因卓越的储锂能力和倍率性能,被认为是下一代 LIB 正极材料的优先选择<sup>[1-3]</sup>。Co 作为传统高镍正极材料中不可或缺的稳定剂,主要参与构成并发挥关键作用<sup>[4]</sup>。但是 Co 的应用却受限于地球储量稀缺、地缘政治因素导致的开采障碍,以及市场价格高且波动剧烈等多重难题。因此,将 Co 元素从高镍正极配方中移除,以期开发既经济又环保的锂离子电池关键电极材料,已经成为科学研究和产业界共同关注的重要课题。目前无 Co 高镍正极材料的研发仍面临着一系列技术瓶颈与挑战,亟待深入探索与突破<sup>[5-7]</sup>:首先,是锂镍混排。锂层中  $\text{Ni}^{2+}$  的存在阻碍了  $\text{Li}^+$  的嵌入与脱出,进而导致电化学性能恶化,如提升不可逆容量和降低循环寿命<sup>[8-9]</sup>。其次,考虑到表面副反应问题,当 Ni 含量升高时,高价镍离子( $\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{4+}$ )的数量也会相应增加,有利于提升电池容量。但是,这些离子易与电解液反应,特别是  $\text{Ni}^{4+}$ ,从而导致更厚的固体电解质界面(SEI)层的形成。同时,Ni 和 Mn 溶解、迁移并沉积在石墨负极上,限制了可循环性<sup>[10-11]</sup>。通常,高镍正极材料表现出严重的热稳定性退化和循环过程中的容量衰退<sup>[12-13]</sup>。最后,相变导致微裂纹与热失控。在氧气释放的影响下,层状结构经历至尖晶石或岩盐结构的零星转变时,会引发局部应力的积累,进一步引发晶界处微裂纹的生成,并最终导致单个颗粒的剥离。剥落后的新正极表面暴露于电解液环境中,促使了更多界面副反应的发生,加剧了热失控的风险。此外,在相变过程中, $\text{Ni}^{4+}$  倾向于被还原为  $\text{Ni}^{3+}$ ,并随着温度的升高使得生成  $\text{Ni}^{2+}$  的反应容易受到刺激。相变过程会促使二次颗粒结构中微裂纹的形成,这些裂纹成为液态电解液渗透的通道,从而引发与活性氧的反应或直接与已显著退化的正极材料发生相互作用。此过程不仅生成大量气体,还会显著提升电池阻抗,导致放电容量与电压的双重明显下降<sup>[14-15]</sup>。

为了解决上述问题,通常采用多种优化策略,如元素掺杂、表面包覆、开发电解质添加剂和单晶合成技术<sup>[16]</sup>。表面包覆作为改善正极材料热稳定性及结构稳定性最有效的方法,可以提高离子导电率,促进电子转移及  $\text{Li}^+$  扩散,稳定材料表面结构。然而,表面包覆只能从表面解决这一问题,不能从晶体结构的根源上解决问题。此外,正极材料表面的包覆层虽有助于限制  $\text{Li}^+$  的脱嵌,却可能引起放

电比容量下降,并有可能增强电池内部的阻抗,进一步影响电池的整体性能<sup>[17]</sup>。

元素掺杂也是改善正极材料性能的最常规的研究方法。尽管阴离子掺杂剂的应用能够针对特定性能进行提升,但往往伴随着其他性能的潜在冲突与恶化。Kong 等<sup>[18]</sup> 深入探讨 3 种典型阴离子掺杂剂 F、S、Cl 对  $\text{LiNiO}_2$  正极材料性能的多维度影响,包含氧化还原电位、锂镍混排、离子电导率、晶格畸变以及 Ni 迁移的作用,研究发现 F 掺杂显著优化了所考察的大部分参数,展现出作为优选掺杂剂的潜力<sup>[19]</sup>。然而 F 的引入诱发 Li/Ni 反位缺陷的加剧,进而对  $\text{Li}^+$  的快速迁移通道构成了阻碍。类似地,Cl 与 S 的掺杂亦对  $\text{LiNiO}_2$  的性能产生复杂而相似的影响,揭示掺杂改性策略中平衡性能提升与副作用抑制的机制。因此,优化材料性能的关键在于系统调控以下几个因素:掺杂元素的选择与取代位点、主体结构及取代离子的尺寸适配性,以及与之相关的电负性与电子局域化效应。理论上,具有一种以上氧化态或在电池工作电压窗内具有还原电位的阳离子在充电时可以进行还原并移动到 Li 层,典型的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  被认为是合适的候选者。掺杂阳离子的位置可以极大地强化 Ni—O 键的有效性以及结构稳定性,降低材料的锂镍混排程度,达到显著提高材料循环稳定性和倍率性能的目的<sup>[20]</sup>。

研究表明,采用高价元素部分取代 Ni 和 Mn,不仅可以减少阳离子的混合,而且提高结构的稳定性,从而显著提高容量和倍率能力。在 TM 层中,加入的元素(M: 取代基)可能以  $\text{MO}_6$  的形式与氧原子形成键, $\text{MO}_6$  的氧原子与  $\text{NiO}_6$  和  $\text{MnO}_6$  八面体共享,阻止了  $\text{Ni}^{2+}$  向 Li 层的迁移。因此,TM 层中的异质元素可以抑制结构的无序性。然而,当使用高价取代基时,应考虑总电荷平衡,因为这些取代基,如  $\text{Mo}^{6+}$ ,可能导致 Li 层中 Li 的缺乏。反过来,这可能会降低可移动的  $\text{Li}^+$  的浓度,使其在化合物中的浓度降低,从而导致低可逆容量<sup>[21]</sup>。Kim 等<sup>[22]</sup> 认为由于结构中存在非活性 Ti 而导致的结构紊乱(阳离子混合)减少,Ti 掺杂( $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ )也提供了长期稳定的循环性。

目前关于 Se 元素掺杂较少,Li 等<sup>[23]</sup> 对 Se 掺杂的富锂锰基电极的微观结构及电化学性质进行了研究。当 Se 的掺杂含量达到 0.14 时,可以获得粒径更细小、分布更均匀的正极材料粒子。增加 Se 的掺杂比例,将有助于进一步减小粒子的直径。富锂正极材料具有比一般层状氧化物更高的  $460 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$

理论容量。然而,实际只能提供约  $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量,这与结构恶化和第 1 次充电时正极和电解液之间副反应的发生有关,进而对循环寿命和倍率性能产生负面影响<sup>[24]</sup>。

通过高温固相法制备出 Se 原子掺杂量分别为 0.5%、1%、1.5%、2% (原子分数,下同) 的锂离子电池无钴高镍正极材料  $\text{LiNi}_{0.847-x}\text{Mn}_{0.092}\text{Al}_{0.061}\text{Se}_x\text{O}_2$ , 详细研究 Se 原子掺杂对微观结构和形貌的改性效果,并通过测试电池在高电压范围内的循环性能与倍率性能进一步解析引入 Se 原子对电化学性能的影响。



图 1 样品制备流程

Fig. 1 Sample preparation process

## 1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Mini Flex600), 以获得关于材料相结构或组织结构的详细信息。利用连续步进扫描方式, 扫描角度  $10^\circ \sim 90^\circ$ , 步长为  $0.02^\circ$ , 扫描速度设置为  $5^\circ/\text{min}$ 。利用 Cu 靶作为 X 射线源, 波长设定为  $0.154178 \text{ nm}$ , 工作电压为  $40 \text{ kV}$ , 电流为  $300 \text{ mA}$ 。使用 QUANTA FEG 250 型扫描电子显微镜 (SEM) 对无钴高镍层状材料进行形态表征。使用 Tecnai G2 TF30 S-Twin 型高分辨率透射电镜 (HRTEM) 测定明暗条纹的间距, 确定晶面取向。

## 1.3 电化学性能测试

按质量比 8:1:1 称取活性材料、聚偏氟乙烯 (PVDF) 和导电碳, 滴加 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 湿磨得到均匀的浆料。使用自动涂布机将浆料涂覆在铝箔表面, 并放入  $120^\circ \text{C}$  的真空干燥箱中持续干燥 12 h。取出烘干后的极片进行辊压裁片, 对极片和铝箔称重。在惰性氩气氛围下的手套箱中完成扣式电池的精密组装。使用蓝电电池测试系统对组装的扣式电池进行恒流充放电循环测试。所有测试在标准室温 ( $25^\circ \text{C}$ ) 进行, 电压范围为  $2.8 \sim 4.5 \text{ V}$ 。定义  $1\text{C} = 180 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。标称比容量为  $180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} (1\text{C})$ 。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

按照化学计量比 1:1.02 将  $\text{Ni}_{0.847}\text{Mn}_{0.092}\text{Al}_{0.061}(\text{OH})_2$  和  $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  均匀混合, 然后分别加入 0.5%、1%、1.5%、2% 的纳米级  $\text{SeO}_2$ , 在氧气氛围中以  $3^\circ \text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $400^\circ \text{C}$  并保持 6 h, 再继续加热至  $750^\circ \text{C}$  并保温 12 h。按照  $\text{SeO}_2$  的加入量将产物依次记为 NMA-0.5、NMA-1、NMA-1.5、NMA-2。作为对照, 不加入  $\text{SeO}_2$  的产物记为 NMA。样品制备流程如图 1 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的物相和结构表征

#### 2.1.1 材料的形貌表征与分析

对 NMA、NMA-0.5、NMA-1、NMA-1.5、NMA-2 进行形貌分析。图 2 为样品的 SEM 图。可以观察到正极材料颗粒均为良好的类球形形貌, 大小相近, 尺寸约  $10 \mu\text{m}$ 。颗粒整体清晰明亮, 未见坍塌破碎颗粒。在掺杂 1% Se 后, 样品相较于其他掺杂量的样品, 颗粒更加明亮完整。

对比 NMA 和 NMA-1 材料的颗粒: 一次颗粒的尺寸和形状相近, 说明表面掺杂改性处理和随后的高温固相煅烧过程并没有破坏原材料的整体微观形貌。为了确定掺杂后样品的元素分布, NMA-1 横截面的能量色散光谱 (EDS) 如图 3 所示。颗粒表面均匀分布 Ni、Mn、Al、Se 4 种元素, 证明 NMA-1 是一种单相氧化物。

#### 2.1.2 材料的物相表征与分析

利用 XRD 测试分析 NMA 和 NMA-0.5、NMA-1、NMA-1.5、NMA-2 的晶体结构信息, 对应的 XRD 图谱见图 4。材料的所有衍射峰均与标准卡片匹配, 呈现典型的 R-3m 空间点阵的  $[\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.01}]\text{NiO}_2$  六方层状晶体结构, 表明异质原

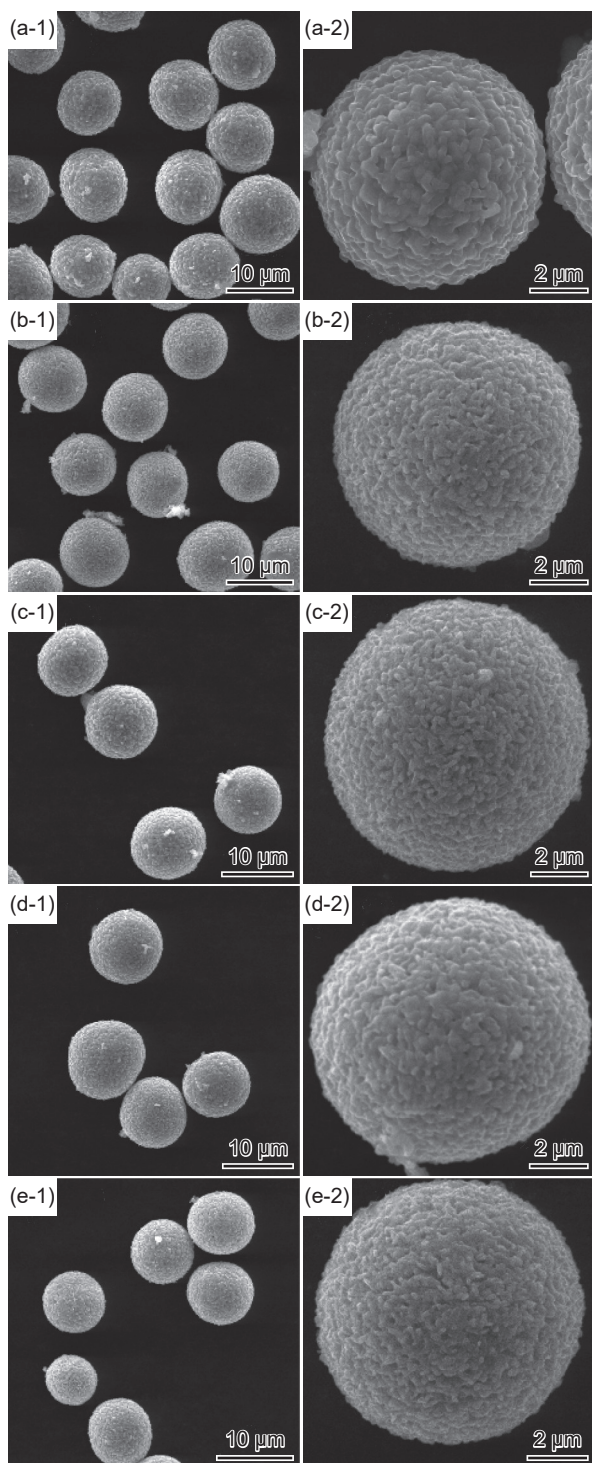


图2 样品 SEM 图 (a)NMA; (b)NMA-0.5; (c)NMA-1; (d)NMA-1.5; (e)NMA-2; (1)低倍; (2)高倍

Fig. 2 SEM images of samples (a) NMA; (b) NMA-0.5; (c) NMA-1; (d) NMA-1.5; (e) NMA-2; (1) low magnification; (2) high magnification

子 Se 掺杂未对基体材料的晶体结构造成改变。(006)/(012)和(108)/(110)峰尖锐和分裂明显,表明掺杂样品具有高结晶度和完整的层状结构。在4种材料的 XRD 图谱中均未发现其他相衍射峰,说明采用的方法未引入其他杂质相,与 EDS 测试

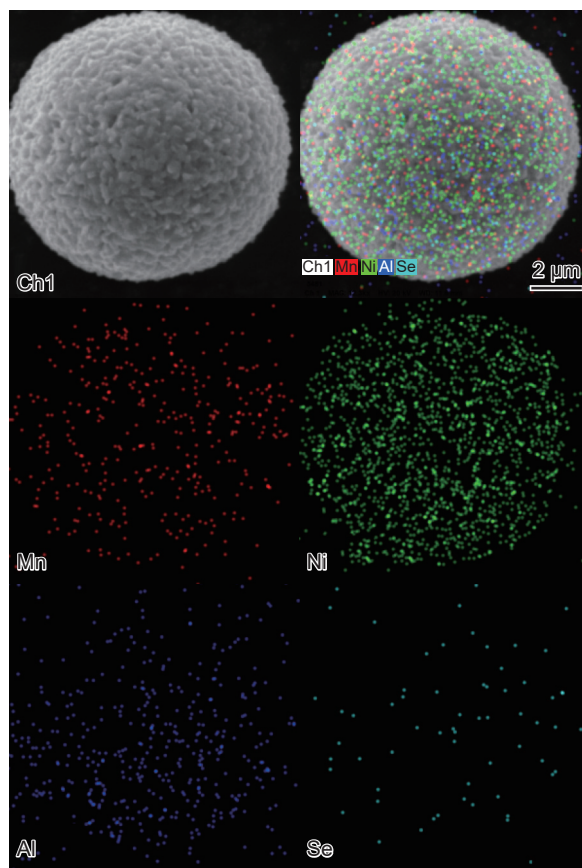


图3 NMA-1 的 EDS 元素扫描图

Fig. 3 EDS element scanning images of NMA-1

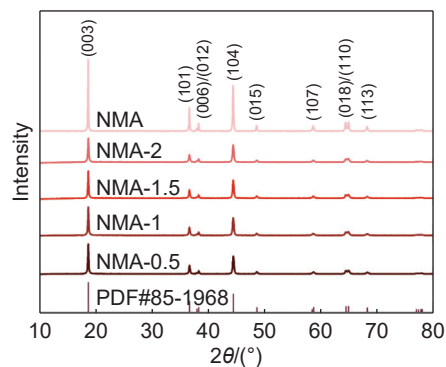


图4 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns

结果相一致。

为了探究掺杂异质原子对基体材料晶体结构的影响,计算了晶格参数  $c/a$  与  $I_{(003)}$  与  $I_{(104)}$  峰强比,结果见表1。通常,  $c/a$  值反映了层状结构的程度,该比值一般在4.9以上。比值越大,说明材料的层状结构越完善。根据表1数据, NMA-1 的  $c/a$  比值最高,表明其具有最理想的层状结构。 $I_{(003)}/I_{(104)}$  的比值用于衡量材料中锂和镍的混排程度。比值越大,锂镍混排程度越低,从而表现出更优的电化学性能。 $I_{(003)}$  表示在 R-3m 空间群中结

表1 不同 Se 掺杂量样品的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of samples with different Se doping amounts

Sample	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$c/a$	$I_{(003)}/I_{(104)}$
NMA-0.5	0.28705	1.41612	4.933	1.721
NMA-1	0.28788	1.42101	4.936	1.781
NMA-1.5	0.28761	1.41916	4.934	1.741
NMA-2	0.28732	1.41704	4.931	1.705

晶的原始层状结构的衍射, 而  $I_{(104)}$  则来自层状和立方岩盐 Ni—O 结构的衍射。NMA-1 的数值相对较低, 说明阳离子混排程度得到抑制, 避免了因大量过渡金属离子占据 Li 位而阻碍充放电过程中的离子扩散。

### 2.1.3 材料的结构表征与分析

使用 HRTEM 分析 Se 掺杂对颗粒形态和晶体结构的影响, 从而评估掺杂对材料性能的具体影响。如图 5(a)、(b) 所示, NMA 由无规则排列的块状初级颗粒组装而成。这种结构在充放电循环期间, 由于初级粒子间应力方向的不确定性, 易引发二次颗粒的裂纹形成。如图 5(c) 所示, NMA 的晶格条纹间距为 0.242 nm, 特征符合 R-3m 空间群 (101) 族平面的典型结构, 而颗粒边缘的晶格条纹较为模糊, 经快速傅里叶变换图像 (图 5(d)) 分析,

确认为 R-3m 岩盐相结构的存在。进一步观察内部区域, 清晰的晶格条纹结合 FFT 图像 (图 5(e)) 的解析, 表明其内部展现出优良的 R-3m 层状结构特性。如图 5(f)、(g) 所示, NMA-1 的初级粒子表现出方向相近的径向排列。值得注意的是, 图 5(g) 中相邻的 3 个初级粒子表现出有序的径向排列, 晶格条纹间距分别为 0.474、0.477 nm 和 0.471 nm, 不仅晶格条纹均对应于 R-3m 空间结构 (003) 特征晶面, 而且晶格条纹方向几乎相同。因此, NMA-1 初级粒子间的应力方向也接近一致, 进一步证明这种微观结构能够有效地抑制充放电过程中正极颗粒开裂。

## 2.2 材料的电化学性能

### 2.2.1 循环性能曲线

图 6 显示了 NMA 与 NMA-1 的循环性能。NMA 在 1C 下循环 100 圈后的放电比容量为  $106.27 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 69.37%; 而经过 Se 掺杂优化的 NMA-1, 其放电比容量为  $148.85 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率则提升至 85.45%。优异的电化学性能可归因于异质原子 Se 的掺杂能有效减少电解液对正极材料的侵蚀, 抑制了副反应导致的容量过快衰减。同时, NMA-1 的阳离子混排程度较低, 有助于提高层状结构稳定性, 从而在电化学性能上表现出色。

### 2.2.2 倍率性能曲线

图 7 为 NMA 和 NMA-1 的倍率性能。随着电

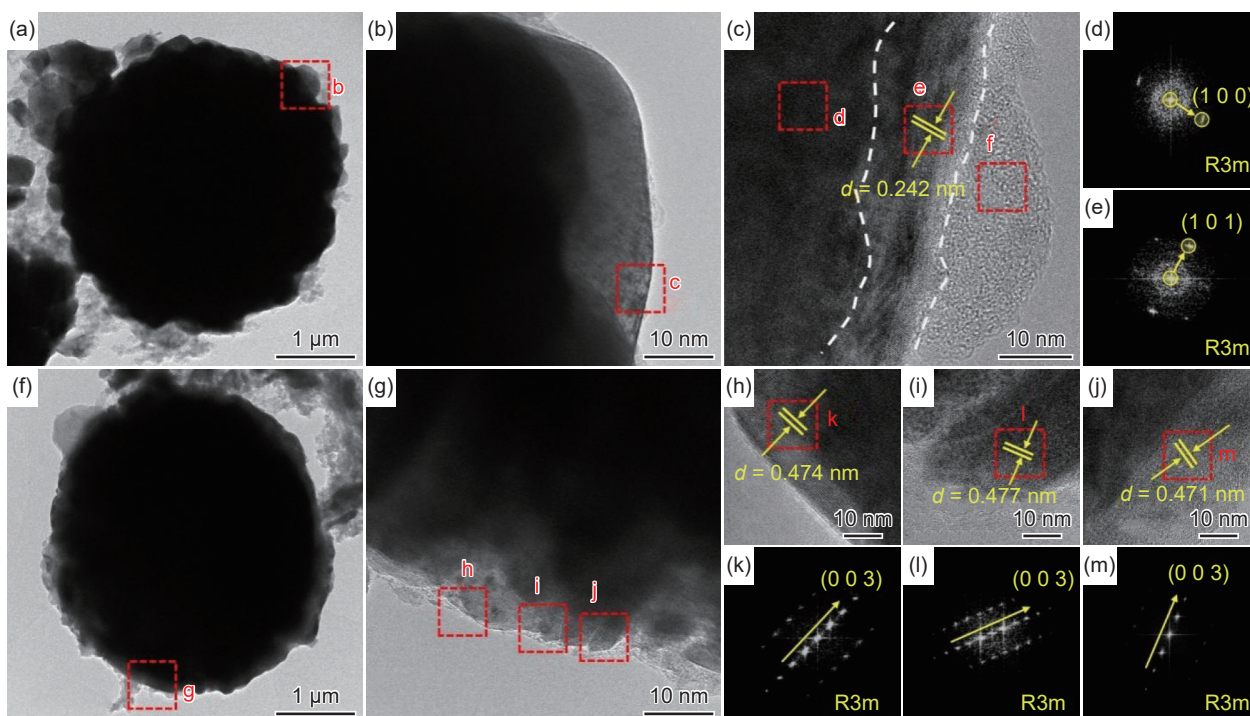


图5 HRTEM图 (a)~(e)NMA; (f)~(m)NMA-1

Fig. 5 HRTEM images (a)-(e) NMA; (f)-(m) NMA-1

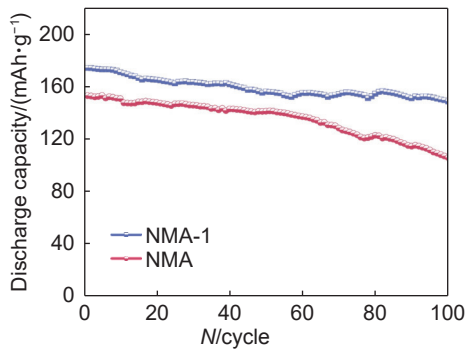


图6 NMA和NMA-1的循环曲线

Fig. 6 Cycle curves of NMA and NMA-1

流密度逐渐从 0.1C 增加到 10C, NMA-1 的放电比容量均优于基体材料 NMA, 表明 Se 掺杂有利于  $\text{Li}^+$  和电子扩散, 从而提高电化学性能。当电流密度再次降至 0.1C 时, NMA-1 的放电比容量能恢复至  $206.48 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 恢复率高达 98.18%。然而, NMA 仅恢复至  $178.90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 对比初始值  $194.76 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的恢复率只有 91.86%。由此说明, NMA-1 具有更好的容量保持率和结构稳定性。适量的 Se 掺杂有助于提高阳离子的有序度, 进而有效加快  $\text{Li}^+$  的扩散速率。

### 2.2.3 首圈充放电曲线

将未掺杂的 NMA 和形态结构表征结果最佳的 NMA-1 用于电化学性能测试。图 8 展示了在 0.1C 电流密度下的首次充放电曲线。NMA-1 的放电比容量达到  $207.61 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而 NMA 的放电比容量只有  $194.80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外, 两个样品的首圈充放电曲线都表现出典型的层状正极材料的曲线特征和电压平台, 表明 Se 原子掺杂不会改变材料的电化学行为。

### 2.2.4 循环充放电曲线

将测试电流密度增大到 1C, NMA 与 NMA-1 的充放电曲线仍然十分相似, 如图 9 所示。涉及  $\text{Li}^+$  脱嵌过程相关的两个潜在平台特征也非常明

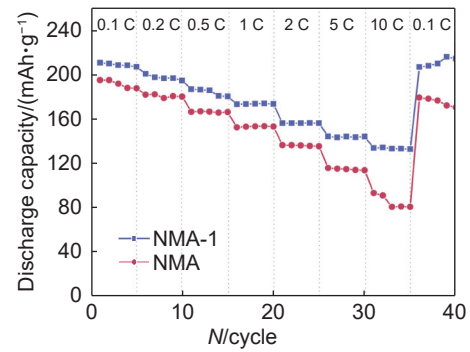


图7 NMA和NMA-1的倍率曲线

Fig. 7 Rate capability curves of NMA and NMA-1

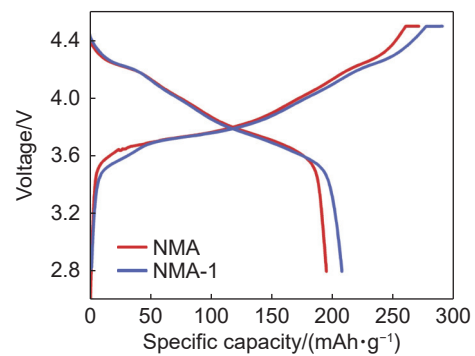


图8 NMA和NMA-1的首圈充放电曲线

Fig. 8 First circle charge and discharge curves of NMA and NMA-1

显。然而, 随着循环圈数的增加, NMA 的充放电平台变化幅度更为明显, 电极极化更大。循环至 80 圈时, 仍可从图 9(b) 观察到 NMA-1 的充放电平台, 而 NMA 的已不明显, 说明异质原子 Se 掺杂可以显著增强材料的结构稳定性。

### 2.2.5 电化学阻抗谱测试

利用电化学阻抗谱(EIS)研究 NMA 和 NMA-1 在反应动力学上的差异。如图 10 所示为循环前的 Nyquist 图, 对应的插图为等效电路模型。NMA 和 NMA-1 的曲线都是由一个半圆和一条斜线构

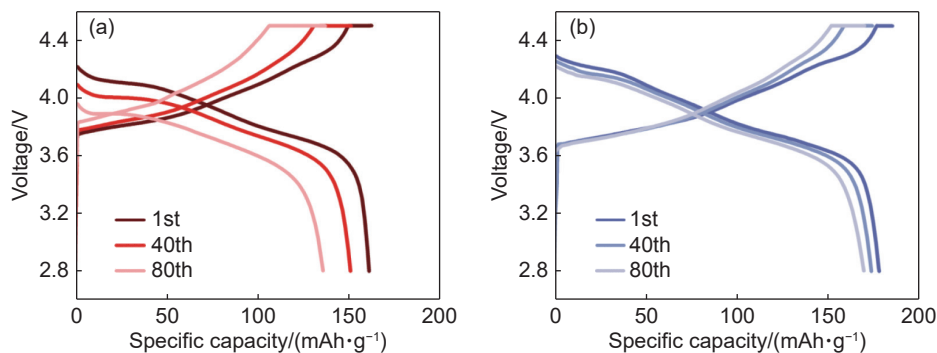


图9 不同循环下的充放电曲线 (a)NMA; (b)NMA-1

Fig. 9 Charge and discharge curves of different cycles (a) NMA; (b) NMA-1

成。其中,中频区域的半圆与电化学反应的阻抗有关,低频区域的斜线则与离子在电极中的固相扩散有关。拟合结果表明,循环前 NMA-1 的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )值为  $176.03 \Omega$ , 低于 NMA 的  $351.77 \Omega$ , 表明前者具有更高的电荷转移效率。与此同时,低频区域斜线的斜率也表明 NMA-1 展现出更高的离子导电率。更高的离子导电率有利于  $\text{Li}^+$  的扩散,表明 NMA-1 正极具有更好的电子导电性和  $\text{Li}^+$  动力学行为。

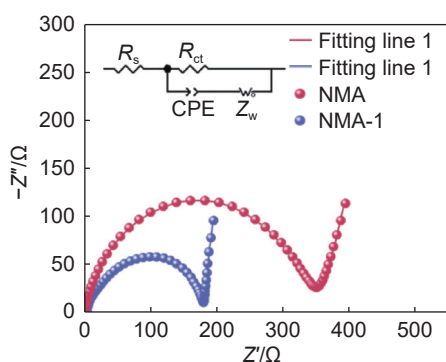


图 10 NMA 和 NMA-1 循环前的 EIS 图  
Fig. 10 EIS of NMA and NMA-1

### 3 结论

(1)通过 Se 掺杂的改性方法系统地研究了其对 NMA 正极材料性能的影响。未掺杂样品和掺杂样品的颗粒尺寸和形状相近,掺杂改性处理和随后的高温固相煅烧过程并没有破坏原材料的整体微观形貌,Se 成功掺杂进入材料的晶体结构中,不同掺杂量样品均保持了良好的结晶度。

(2)NMA-1 的锂镍混排程度低,且具有更好的结晶度和层状结构。进行高电压性能测试,NMA-1 在  $1 \text{ C}$  下循环 100 圈的容量保持率为  $85.45\%$ , 优于 NMA 的保持率  $69.37\%$ 。

(3)适量的 Se 掺杂可以增加阳离子有序度,加快  $\text{Li}^+$  的扩散速率,提高层状结构稳定性和容量保持率,并且其阳离子混排程度较低,提高层状结构稳定性,表现出十分优异的高电压电化学性能。

#### 参考文献:

[1] 韩富娟,常增花,赵金玲,等.高镍三元锂离子电池低温放电性能研究进展[J].材料工程,2022,50(9):1-17.  
HAN F J, CHANG Z H, ZHAO J L, et al. Research progress in low-temperature discharge performance of Ni-rich ternary lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(9): 1-17.

[2] 闫金定.锂离子电池发展现状及其前景分析[J].航空学报,2014,35(10):2767-2775.  
YAN J. Current status and development analysis of lithium-ion batteries[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(10): 2767-2775.

[3] 石哲,苏高琴,曹志杰.锂离子电池高镍三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  的改性研究进展[J].化工新型材料,2023,51(12):44-48.  
SHI Z, SU G Q, CAO Z J. Research progress on modification of high-Ni ternary cathode material  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(12): 44-48.

[4] 丰成友,张德全,党兴彦.中国钴资源及其开发利用概况[J].矿床地质,2004,23(1):93-100.  
FENG C Y, ZHANG D Q, DANG X Y. Cobalt resources of China and their exploitation and utilization[J]. Mineral Deposits, 2004, 23(1): 93-100.

[5] 庞国耀,庄卫东,柏祥涛,等.无钴高镍锂离子正极材料  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1$ ) 研究进展[J].稀有金属,2020,44(9):996-1002.  
PANG G Y, ZHUANG W D, BAI X T, et al. Research advances of Co-free and Ni-rich  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1$ ) cathode materials[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(9): 996-1002.

[6] 吴锋,李晴,陈来,等.高镍正极材料中钴元素的替代方案及其合成工艺优化[J].物理化学学报,2022,38(5):66-75.  
WU F, LI Q, CHEN L, et al. An optimized synthetic process for the substitution of cobalt in nickel-rich cathode materials[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2022, 38(5): 66-75.

[7] 张建茹,蓝兹炜,席儒恒,等.锂离子电池高镍三元材料不足与改性研究综述[J].稀有金属,2022,46(3):367-376.  
ZHANG J R, LAN Z W, XI R H, et al. Review on deficiency and modification of high nickel ternary materials for lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(3): 367-376.

[8] 朱晓沛.锂离子电池单晶三元正极材料制备及改性研究[D].北京:北京科技大学,2023.  
ZHU X P. Synthesis and modification of single-crystalline lithium nickel manganese cobalt oxides cathode materials for lithium-ion batteries[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023.

[9] LIN F, MARKUS I, NORDLUND D, et al. Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Nature communications, 2014, 5(1): 3529.

[10] 张言,王海,刘朝孟,等.锂离子电池富镍三元正极材料 NCM 的研究进展[J].储能科学与技术,2022,

- 11(6): 1693-1705.  
ZAHNG Y, WANG H, LIU Z M, et al. Research progress of nickel-rich ternary cathode material NCM for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(6): 1693-1705.
- [11] 唐仲丰. 锂离子电池高镍三元正极材料的合成、表征与改性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.  
TANG Z F. Synthesis, characterization, and modification of high nickel ternary cathode materials for lithium-ion batteries [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [12] YU G, LUO B, SU S, et al. Inverse spinel-structured  $Mg_2MnO_4$  coating to enable superior thermal stability of  $LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O_2$  cathodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(42): 15282-15293.
- [13] 夏一晁, 刘智, 常增花, 等. 高镍三元/硅氧碳软包电池在不同温度下的日历老化机制[J]. *材料工程*, 2023, 51(9): 148-157.  
XIA Y M, LIU Z, CHANG Z H, et al. Calendar aging mechanism of NCM811/graphite-SiO<sub>x</sub> pouch cells at different temperatures[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(9): 148-157.
- [14] 栗志展, 秦金磊, 梁嘉宁, 等. 高镍三元层状锂离子电池正极材料: 研究进展、挑战及改善策略[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(9): 2900-2920.  
LI Z Z, QIN J L, LIANG J N, et al. High-nickel ternary layered cathode materials for lithium-ion batteries: research progress, challenges and improvement strategies[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(9): 2900-2920.
- [15] 曾林勇, 梁锦记, 蒋世用, 等. 锂离子电池正极补锂材料  $Li_5FeO_4$  的制备及电化学性能[J]. *材料工程*, 2023, 51(5): 120-128.  
ZENG L Y, LIANG J J, JIANG S Y, et al. Preparation and electrochemical properties of  $Li_5FeO_4$  cathode prelithiation material in lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(5): 120-128.
- [16] 余函静, 邹昱凌, 董鹏, 等. 废旧  $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  材料球磨-喷雾法再生研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2024, 52(3): 98-107.  
YU H J, ZOU Y L, DONG P, et al. Study on regeneration of waste  $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  materials by ball milling-spray method[J]. *Rare Metals & Cemented Carbides*, 2024, 52(3): 98-107.
- [17] 孔德飞. 锂离子电池高镍  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$  正极材料的结构转变及改性研究[D]. 北京: 北京大学, 2019.  
KONG D F. Research on the structural transformation and modification of high nickel  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$  cathode materials for lithium ion batteries[D]. Beijing: Peking University, 2019.
- [18] KONG F T, LIANG C P, LONGO R C, et al. Conflicting roles of anion doping on the electrochemical performance of Li-ion battery cathode materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(19): 6942-6952.
- [19] MO Y, GUO L, DU B, et al. The promotion of phase transitions for Ni-based layered cathode towards enhanced high-voltage cycle stability[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 477: 228699.
- [20] 杨泽龙, 孟奇. 新型高镍无钴正极材料  $LiNi_{0.94}Mn_{0.04}Al_{0.02}O_2$  的合成研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2024, 52(1): 106-111.  
YANG Z L, MENG Q. Study on synthesis of a novel Ni-rich Co-free cathode material  $LiNi_{0.94}Mn_{0.04}Al_{0.02}O_2$ [J]. *Rare Metals & Cemented Carbides*, 2024, 52(1): 106-111.
- [21] LI L, YU J, DARBAR D, et al. Atomic-scale mechanisms of enhanced electrochemical properties of Mo-doped Co-free layered oxide cathodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(10): 2540-2546.
- [22] KIM J, AMINE K. A comparative study on the substitution of divalent, trivalent and tetravalent metal ions in  $LiNi_{1-x}M_xO_2$  ( $M = Cu^{2+}, Al^{3+}$  and  $Ti^{4+}$ ) [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 104(1): 33-39.
- [23] 李通, 史云斌, 刘庆彬, 等. 硒掺杂改性新能源汽车锂电池正极材料的结构与电化学性能[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(2): 17-22.  
LI T, SHI Y B, LIU Q B, et al. Structure and electrochemical properties of cathode materials for new energy automotive lithium batteries doped and modified by Se[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020, 52(2): 17-22.
- [24] OKA H, NONAKA T, KONDO Y, et al. Quantification of side reactions in lithium-ion batteries during overcharging at elevated temperatures[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 580: 233387.

收稿日期: 2024-08-05; 录用日期: 2024-09-13

基金项目: 教育部产学合作协同育人项目 (2310056952586489); 东莞市社会发展科技重点项目 (20231800935832); 2022年东莞市科技局东莞市电化学储能器件工程技术研究中心 (20221600402072)

通讯作者: 李清安(1985—), 男, 讲师, 研究方向为新能源动力电池, 联系地址: 广东省东莞市南城区西湖路99号 (523083), Email: liqingan2010@outlook.com

(本文责编: 张琴)