

Na₂PO₃F 对 LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ 材料的复合改性及机理分析

黄擎^{a,b} 丁瑞^{a,b} 陈来^{*,a,b} 卢赟^{a,b} 石奇^{a,b} 张其雨^{a,b}

聂启军^{a,b} 苏岳锋^{*,a,b} 吴锋^{a,b}

(^a 北京理工大学材料学院环境科学与工程北京市重点实验室 北京 100081)

(^b 北京理工大学重庆创新中心 重庆 401120)

摘要 采用湿化学法使用 Na₂PO₃F 对 LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ 进行表面改性, 得到 F⁻ 掺杂和 LiF 包覆的正极材料. X 射线衍射谱(XRD)结果显示(003)衍射峰向高角度偏移, 结合 X 射线光电子能谱(XPS)及透射电子显微镜(TEM)证明 F⁻ 进入到材料晶格内部; 扫描电镜(SEM)、TEM 及 XPS 结果显示, 改性后材料表面存在均匀 LiF 包覆层, 可提高电极/电解液界面稳定性, 改善循环稳定性; 通过计算锂离子扩散系数, 证明 Li⁺ 传输速率得到提升, 倍率性能改善. 电化学性能测试结果显示, 材料的循环稳定性和倍率性能均得到显著提高: 在 2.75~4.3 V 电压窗口下, 材料 1 C 循环 200 周后容量保持率由 32.2% 提高到 65.2%, 10 C 条件下放电比容量由 145.7 mAh/g 提高到 161.5 mAh/g. 对循环后极片进行 XPS 分析, 正极-电解质界面(CEI 层)层中的 LiF, Li_xPO_yF_z, NiF₂ 减少, 有利于提高材料稳定性及循环性能.

关键词 锂离子电池; 高镍正极材料; LiF 包覆; F⁻ 掺杂; 循环性能; 倍率性能

Dual-Decoration and Mechanism Analysis of Ni-rich LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ Cathodes by Na₂PO₃F

Huang, Qing^{a,b} Ding, Rui^{a,b} Chen, Lai^{*,a,b} Lu, Yun^{a,b} Shi, Qi^{a,b} Zhang, Qiyu^{a,b}
Nie, Qijun^{a,b} Su, Yuefeng^{*,a,b} Wu, Feng^{a,b}

(^a School of Materials Science and Engineering, Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(^b Beijing Institute of Technology Chongqing Innovation Center, Chongqing 401120)

Abstract Since the commercialization of lithium-ion battery in 1991, it has promoted human society development for nearly three decades. Due to its higher energy density, Ni-rich layered oxides currently stand out as the most promising cathode materials to build power batteries for portable electronic devices and new energy electric vehicles. However, the severe side effects on the electrode/electrolyte interface and the structural instability of the material hinder its development, and a lot of research focus on improving the cycling stability and rate capability of nickel-rich cathode material. Here, a facile treatment with Na₂PO₃F was carried out to modify the Ni-rich LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ material at surface and bulk regions by using wet methods. By virtue of the fact that Na₂PO₃F dissolves in water and releases fluorine ions, a F⁻ doped and LiF coated Ni-rich LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ material was obtained. The X-ray diffraction (XRD) results showed that (003) peak shifted to a higher angle due to the replacement of O²⁻ by smaller F⁻. Besides, the XRD Rietveld refinement and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) sputtering data determined that part of F⁻ ions had been successfully doped into the lattice, and the basic layer structure of the material was still well preserved in the process of modification. Scanning electron microscope (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS), and transmission electron microscope (TEM) combined with XPS proved the existence of surface LiF coating layer. The 2~10 nm LiF layer was uniformly covered onto the surface of the cathode material, acting as a physical barrier against direct corrosion from the electrolyte, thus enhancing the cycling stability. In addition, the lithium ion diffusion coefficients (*D*_{Li⁺}) for bare and modified samples were calculated from cyclic voltammetry test results, which reveals a better rate capability from the synergistic effect of surface LiF coating and lattice F⁻ doping. The electrochemical tests also showed a better cycling stability and enhanced rate capability of the modified samples: within 2.75~4.3 V, the capacity retention after 200 cycles at 1 C-rate had been elevated from 32.2% to 65.2%; the discharge capacity under 10 C-rate was also improved from 145.7 to 161.5 mAh/g. To elaborate the improved effect, post-cycling characterizations were conducted. The morphology of modified particles after 200 cycles at 1 C still maintained intact grains, in contrast with the bare samples, exhibiting many micro-cracks. XPS spectra on decorated cathodes after cycling showed weaker signals of by-products including LiF, Li_xPO_yF_z,

* E-mail: chenlai144@sina.com; suyuefeng@bit.edu.cn

Received October 26, 2021; published January 18, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 2217090605, 21875022, 51802020), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Nos. cstc2020jcyj-msxmX0654, cstc2020jcyj-msxmX0589), and the Young Elite Scientists Sponsorship Program by China Association for Science and Technology, China (No. 2018QNRC001). L. Chen acknowledges the support from Beijing Institute of Technology Research Fund Program for Young Scholars. 国家自然科学基金(Nos. 2217090605, 21875022, 51802020)、重庆市自然科学基金(Nos. cstc2020jcyj-msxmX0654, cstc2020jcyj-msxmX0589)、中国科学技术协会青年人才托举计划(No. 2018QNRC001)和北京理工大学“青年教师学术启动计划”项目资助.

NiF₂ in the CEI layer, indicating side reaction on the interface was effectively suppressed, thus contributing to enhancing the cycling stability. The applicable method herein demonstrates a promising solution for improvement of Ni-rich cathode materials and their coming commercial application.

Keywords lithium-ion batteries; nickel-rich cathode; LiF coating; F⁻ doping; cycling stability; rate performance

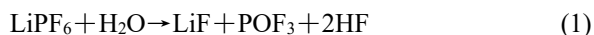
1 引言

随着新能源技术的不断创新,锂离子电池领域发展日新月异,不断更新着人们的生活方式.日常所必须的移动设备,如手机、数码相机、笔记本电脑等,其中都有锂离子电池的身影^[1].近年来,在全球生态文明建设的推动下,锂离子电池的应用更是延伸到电动汽车等领域,拥有大好的发展前景.其中,高镍三元层状正极材料 Li[Ni_xMn_yCo_{1-x-y}]O₂ ($x > 0.5$),由于具有高比容量和高功率密度,被认为是最有前途的锂离子电池正极材料之一^[2-3].

然而,由于阳离子混排、界面副反应和结构转变等问题,导致高镍三元正极材料存在循环稳定性差、倍率性能不佳等问题^[4-6].针对以上问题,通常采取离子掺杂和表面包覆提高镍三元正极材料的结构稳定性,改善材料的电化学性能^[2,4,7-8].

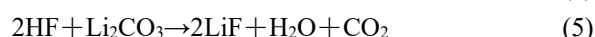
离子掺杂一般通过将少量的阴、阳离子引入到材料晶格内部,如 La³⁺, Al³⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, F⁻, S²⁻, Cl⁻等^[9-20],通过改变晶格参数或者元素价态,提高材料的导电性,抑制阳离子混排,改善材料的结构及热稳定性^[21].其中 F⁻掺杂可以抑制高镍正极材料的电压衰减,提高材料的结构稳定性,有助于保护正极材料表面免受 HF 侵蚀^[22-24].

表面包覆层可以抑制电极/电解液界面的副反应^[25-27],常见的包覆物主要有氧化物、磷酸盐化合物等,如 ZnO, ZrO₂, Al₂O₃, FePO₄ 和 AlPO₄ 等^[28-33].近年来关于高镍三元正极材料的研究逐渐增加,出现很多新型包覆物,如:聚吡咯、聚偏氯乙烯、氨纶纤维等有机聚合物^[34-38],可以提高正极材料的导电性和结构稳定性;LiF, Li₂MnO₃ 和 Li_{2.09}W_{0.9}Nb_{0.1}O₄ 等快离子导体包覆层^[36,39-40],可以加快锂离子传输动力学过程.其中, LiF 能够抑制 LiPF₆ 发生如反应式 1 所示的分解反应,减少 HF 的生成量,提高正极材料/电解液界面稳定性^[41-42].



综上所述, F 元素对于高镍三元材料的性能改善具有显著作用,基于此,本研究使用 Na₂PO₃F 对 LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ 材料进行改性. Na₂PO₃F 具有良好的水溶性,溶于水之后会发生水解反应,产生少量 F⁻,成本低,作用温和^[43-44],与高镍三元材料表面的残碱(如 LiOH、Li₂CO₃ 等)发生反应,在清除残碱的同时生成 LiF 包覆层.

本工作利用 Na₂PO₃F 能够释放游离 F⁻的性质,通过湿法工艺和高温煅烧使 F⁻扩散至高镍三元正极材料表面一步制备出 F⁻掺杂和 LiF 包覆双重改性的 LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ 材料.本实验中样品命名为 F-0, F-0.5, F-1 和 F-2,其中 F-0 为未经改性的对比样, F-0.5, F-1 和 F-2 分别为使用 0.5% (w), 1.0% (w) 和 2.0% (w) 的 Na₂PO₃F 改性后得到的材料.在改性过程中发生的化学反应的方程式为:



经过 Na₂PO₃F 改性之后的 LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ 材料循环稳定性和倍率性能得到很大改善,本工作就改性对材料电化学性能的影响进行探究,并分析其作用机理.

2 结果与讨论

2.1 电感耦合等离子体光谱(ICP)分析

如表 1 所示,为 F-0 和 F-1 样品的主要元素组成,可以看到经过改性处理后,材料元素含量基本无改变,由于含有 Na 和 P 元素的化合物易溶于水,仅有少量残留,经计算后得到残余 Na 元素的质量百分比为 LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ 材料 0.0286%,残余 P 元素质量百分比仅为 0.0067%,因此基本不会对材料的性能产生影响.

表 1 F-0 和 F-1 样品的元素含量^a

Table 1 Elemental composition of F-0 and F-1

Element	F-0	F-1
Li/%	1.0539	1.0192
Ni/%	0.8285	0.8286
Co/%	0.1137	0.1142
Mn/%	0.0577	0.0572
Na/%	—	0.0002
P/%	—	0.12

^a Normalized by the total molar amount of transition metal.

2.2 X 射线衍射分析

如图 1a 所示,为 F-0, F-0.5, F-1, F-2 的 XRD 图谱.所有样品的 XRD 衍射图均属于六方 α-NaFeO₂ 结构,且

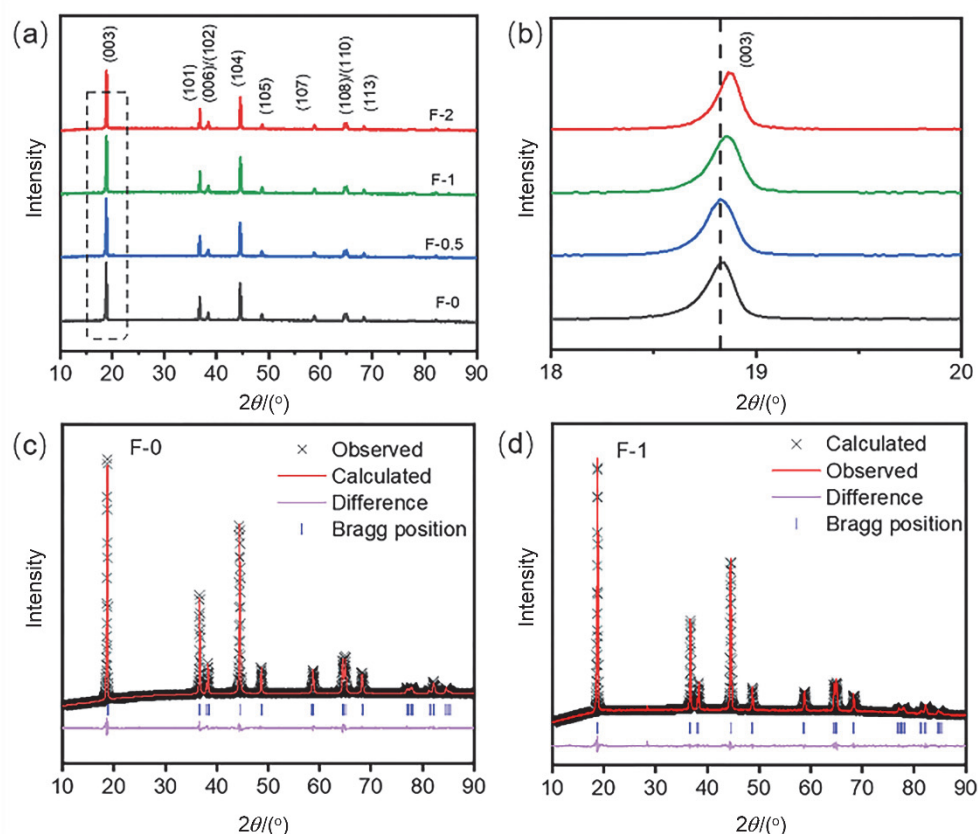


图 1 (a) F-0, F-0.5, F-1 和 F-2 样品的 XRD 图谱; (b) (003) 峰的放大图谱图; (c) F-0 和 (d) F-1 的 XRD 精修结果

Figure 1 (a) XRD patterns and (b) magnification of the (003) peaks of F-0, F-0.5, F-1 and F-2; XRD Rietveld refinement results of (c) F-0 and (d) F-1

图谱中不存在与杂质相关的其他衍射峰, 表明改性过程并没有引入杂质. 与 F-0 相比, 改性后材料的(003)衍射峰向高角度偏移(图 1b), 表明晶胞沿 c 方向收缩, 这是由于 O^{2-} (0.140 nm) 被离子半径更小的 F^- (0.133 nm) 取代, 形成了键长更短的 TM—F (TM=Ni, Co, Mn) 键造成的. 由于 F^- 和过渡金属阳离子的键合作用更强, TM—F 键能更高, 因此可以提高材料的结构稳定性.

如图 1c 和 1d 所示, 为 F-0 和 F-1 样品的 XRD 精修结果, 具体精修数据如表 2 所示. 可以看到, F-1 样品的晶胞参数 c 有所减小, 这是由于 F^- 掺杂导致的, 经过计算 F 占 O 位的值, 得到 F 掺杂量约为 0.33%.

表 2 F-0 和 F-1 样品的精修数据

Table 2 The results of rietveld refinement for F-0 and F-1

Parameter	F-0	F-1
a/nm	0.28699	0.28718
c/nm	1.41955	1.41949
Unit volume/ nm^3	0.10125	0.10138
$c : a$	4.946	4.943
$R_{\text{wp}}/\%$	1.61	1.62
$R_p/\%$	1.01	1.14

2.3 正极材料形貌及成分分析

为分析改性对材料微观形貌产生的影响, 使用扫描电子显微镜(SEM)对样品进行观测, 结果如图 2 所示. 所有样品形貌一致, 均为一次颗粒紧密堆积而成的球形二次颗粒, 直径在 2~3 μm 左右, F-0 表面较为光滑, 而改性后的样品表面变得粗糙, 并且随着 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ 用量的

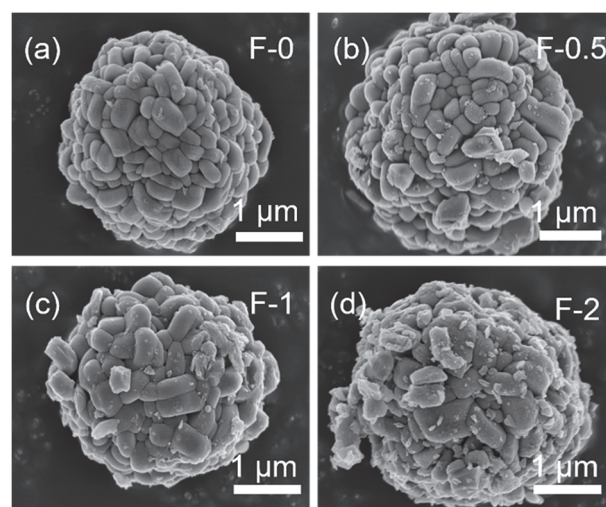


图 2 (a) F-0, (b) F-0.5, (c) F-1 和 (d) F-2 的场发射扫描电子显微镜图

Figure 2 SEM images of (a) F-0, (b) F-0.5, (c) F-1 and (d) F-2

增加,粗糙程度加重,这可能是由于改性后的材料表面形成包覆物导致的.

为分析材料表面的元素分布及包覆层的物质组成,采用 X 射线能谱(EDS)进行定性分析. 图 3 为 F-1 样品的 EDS 图,改性之后的材料表面出现 F 元素信号,这表明,改性后材料表面或表层存在 F 元素,结合 XRD 分析中晶胞参数的变化可知,部分 F^- 已掺杂到材料晶格中. 为进一步探明 F 元素的存在形式,采用透射电子显微镜对材料表面进行观测,结果如图 4 所示. F-1 样品表面出现厚度约为 2~10 nm 的包覆层,由图 4c~4g 可知, F 元素均匀分布在材料近表面处(约 200 nm 范围内)及包覆层中,表明材料内部仍然具有 F 元素存在,结合 XRD 数据可进一步确定部分 F^- 掺杂到材料内部,并且材料表面存在氟化物包覆层.

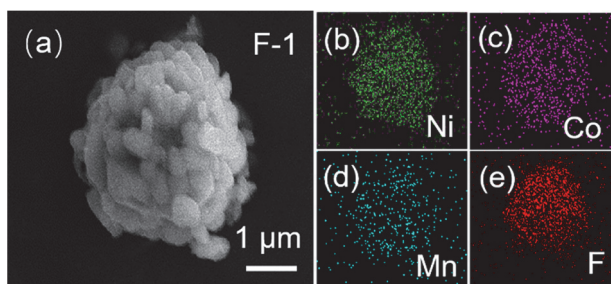


图 3 F-1 样品的元素分布图
Figure 3 EDS mapping of F-1

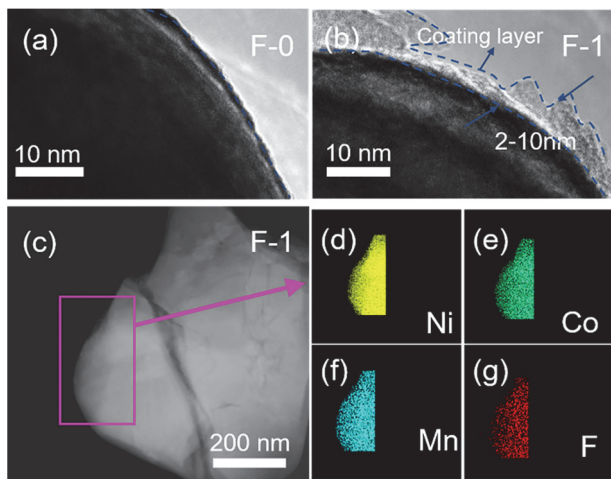


图 4 (a) F-0 和 (b) F-1 样品的透射电子显微镜图像; (c~g) F-1 样品的元素分布图
Figure 4 TEM images of (a) F-0 and (b) F-1; (c~g) element mapping of F-1

采用 X 射线光电子能谱(XPS)进一步确定 F 元素在材料表面的存在形式及改性对材料表面元素化学状态产生的影响,用 XPSPEAK 软件进行分峰拟合,结果如图 5 所示. 改性之后材料表面 Ni^{2+} 相对含量有所提高,这是由于为了平衡电荷,材料表层部分 Ni^{3+} 被还原为 Ni^{2+} 造成的. 此外, F-1 样品在 858~859 eV 处出现额外

特征峰,这来自于 F^- 掺杂形成的 TM—F 键^[26,43-46]. 在 O 的 1s 谱图中, 528~530 eV 和 531~533 eV 分别对应晶格氧(TM—O)和来自杂质(Li_2CO_3 和 $LiOH$)的表面氧^[24,47-48], F-1 中晶格氧的相对含量降低,这是因为改性后晶格内部分 O^{2-} 被 F^- 替代^[24]. 图 5c 显示了 Li 的 1s 光谱图,可以看到 Li 的结合能向低偏移,这说明经过改性后材料表面 Li 所处的化学环境发生了改变,可能是由于形成 LiF 导致的^[49].

如图 5d 所示, F-1 在 685 eV 处出现明显 F 1s 峰,表明改性后的材料表面存在 LiF 包覆层^[43-46]. 为进一步确定存在 F^- 掺杂现象,对样品进行 XPS 刻蚀测试,经过 60 s 的溅射,到达距材料表层 15 nm 处, F-1 样品仍存在 F 1s 特征峰,由此前的 TEM 图像可知,包覆层厚度约为 2~10 nm,进一步证明部分 F^- 进入材料晶格内部. 经过以上分析可知,经 Na_2PO_3F 处理后,可得到 F^- 掺杂和 LiF 包覆的 $LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}F_xO_{2-x}$ 材料.

2.4 电化学性能测试

为研究改性对高镍正极材料电化学行为的影响,在 25 °C 条件下,采用 $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率对样品进行循环伏安(CV)测试,结果如图 6 所示. F-0.5 和 F-1 的氧化还原电势差(ΔE)减小,表明极化现象减弱,材料的充放电可逆性增加^[9]. 但 F-2 的 ΔE 增大,可能是由于表面存在较厚 LiF 包覆层,阻碍了 Li^+ 传输及电极/电解液界面之间的物质传输,导致极化现象加重.

高镍正极材料在电化学反应过程中伴随着复杂的相转变,其中 3.7 V 左右的峰对应层状 H1 相向单斜 M 相转变, 4.0 和 4.2 V 左右的氧化还原峰分别对应 M 相向 H2 相、H2 相向不稳定的 H3 相的转变^[17,50-53]. 由于 H2、H3 相晶格参数不同,所以相转变会带来各向异性的体积形变,导致二次颗粒出现裂纹,材料电化学性能快速衰减. 如图 6a 和 6c 所示, F-1 样品在 4.2 V 左右的氧化还原峰强度明显减弱,说明 H2 到 H3 的相转变得到抑制,有助于提高材料在电化学反应过程中的结构稳定性^[25].

为研究改性对 $LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O_2$ 电化学性能的影响,对材料进行电化学性能测试. 图 7a 为各样品首周充放电曲线,材料的首周放电比容量没有明显变化,这是因为 F^- 取代的是非电化学活性的 O^{2-} 位点. 由于 LiF 包覆层能够抑制材料与电解液的副反应,改性之后材料的首周库伦效率由 76.45% (F-0) 提高到 88.49% (F-1).

在 2.75~4.3 V 条件下对 F-0, F-0.5, F-1 和 F-2 样品进行 0.2 C 和 1 C 倍率充放电循环测试,测试结果如图 7b, 7c 所示. 在 0.2 C 条件下循环 100 周之后, F-0 的放电比容量为 157.9 mAh/g, 容量保持率约为 78.4%, 而 F-1 的放电比容量为 178.5 mAh/g, 容量保持率可达 90.0%. 而在相同条件下进行 1 C 循环 100 周后的容量保持率由 72% (F-0) 分别提高到 77.15% (F-0.5)、79.46% (F-1)

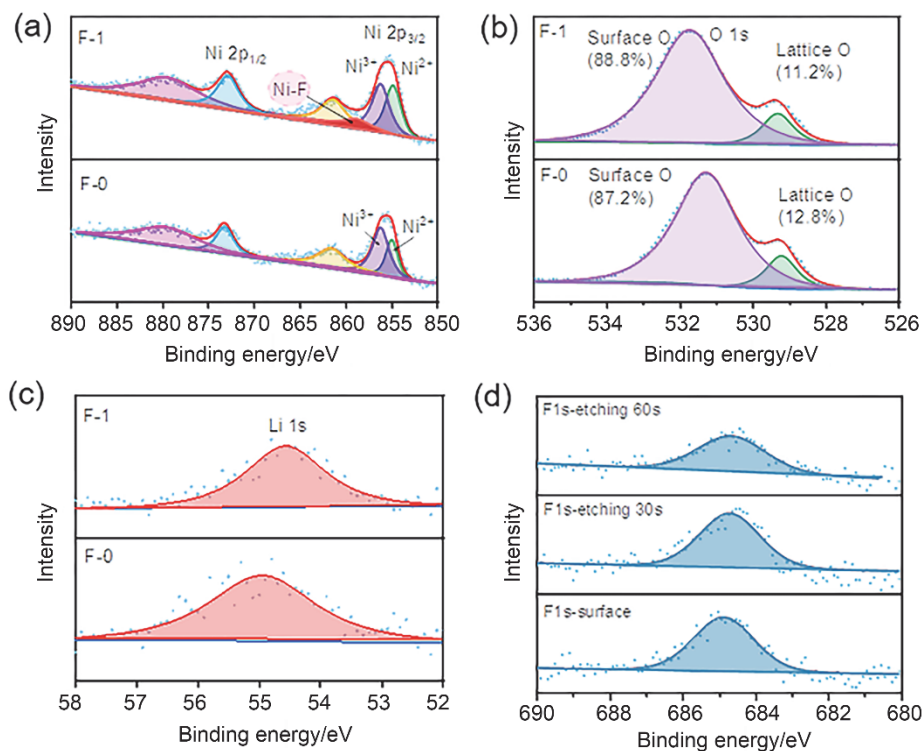


图 5 F-0 和 F-1 样品的 XPS 谱图(a) Ni 2p, (b) O 1s, (c) Li 1s; (d) F 1s 谱图

Figure 5 XPS patterns of F-0 and F-1 samples (a) Ni 2p, (b) O 1s, (c) Li 1s; (d) F 1s of F-1

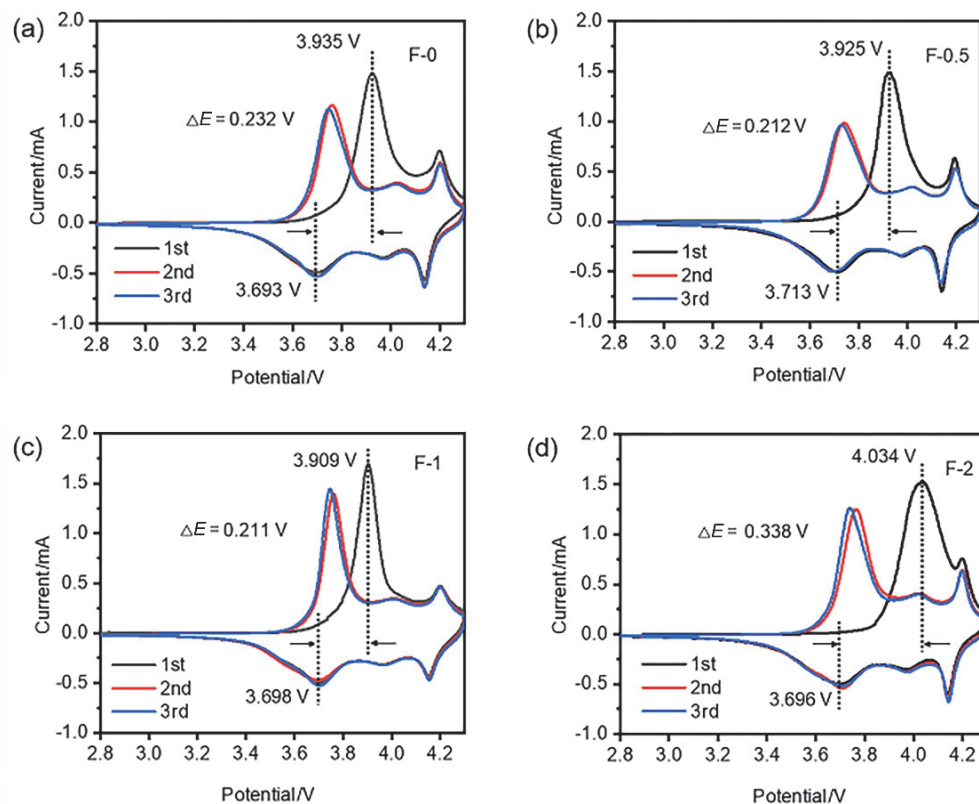


图 6 (a) F-0, (b) F-0.5, (c) F-1 和 (d) F-2 在 $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安曲线

Figure 6 CV curves of (a) F-0, (b) F-0.5, (c) F-1 and (d) F-2 with a scan rate of $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

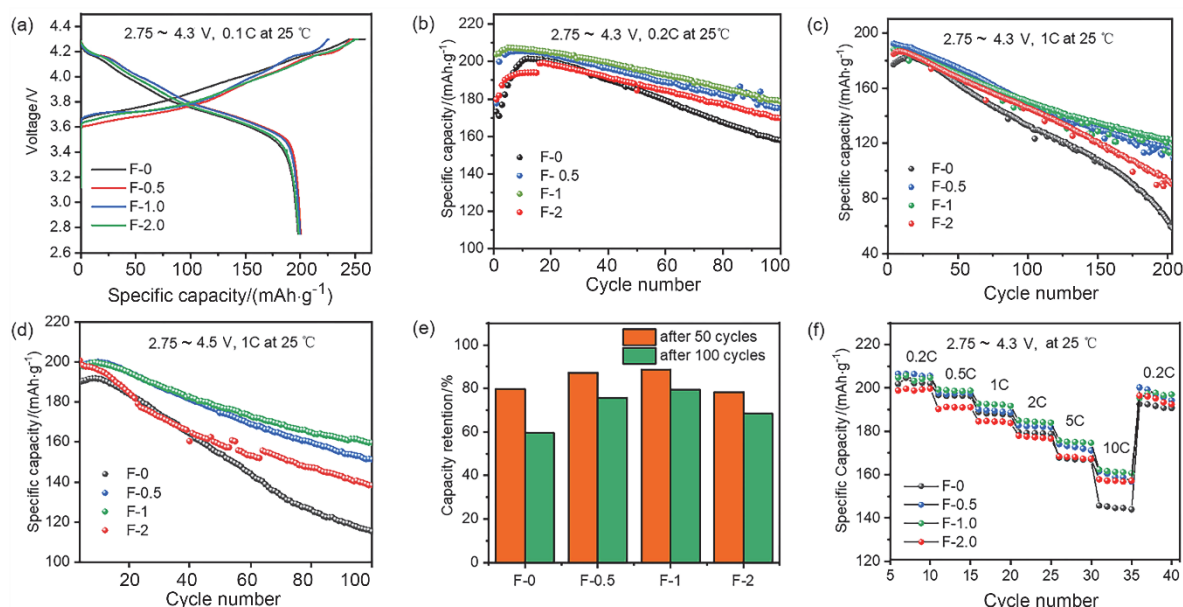


图7 (a) 首周充放电曲线; (b) 0.2 C 倍率下循环性能; (c) 1 C 倍率下循环性能; (d) 2.75~4.5 V, 1 C 倍率下循环性能; (e) 2.75~4.5 V, 1 C 倍率下循环的容量保持率; (f) 倍率性能对比

Figure 7 (a) Initial charge-discharge curves; (b) cycling performance at 0.2 C rate; (c) cycling performance at 1 C; (d) cycling performance at 1 C, 2.75~4.5 V; (e) capacity retention of 1 C at 2.75~4.5 V; (f) rate performance comparison

和 78.35% (F-2), 200 周循环之后, F-1 样品仍然具有 65.2% 的容量保持率, 而 F-0 样品的容量保持率仅为 32.2%。经分析, 材料循环性能的改善得益于 F^- 掺杂和 LiF 包覆的协同作用:

(1) F^- 掺杂能形成键能更强的 TM—F 键, 可改善材料的结构稳定性;

(2) LiF 包覆层可以抑制电极材料与电解液之间的副反应, 提高界面稳定性。

进一步研究改性对材料电化学性能的影响, 在 2.75~4.5 V 的电压窗口下进行 1 C 充放电循环测试, 结果如图 7d 所示。在高压条件下, 本体材料容量衰减速率明显加快, 而改性后的材料循环性能得到改善, 循环 100 周之后, F-1 样品仍具有 80.0% 以上的容量保持率。

如图 7d 所示, 改性后的样品具有良好的倍率性能, 这表明 Li^+ 传输动力学过程得到了改善, 一方面是由于 F^- 半径比 O^{2-} 小, 可以增大锂层间距, 有利于 Li^+ 在材料内部的迁移^[22]; 另一方面是因为 LiF 作为快离子导体^[43-44], 可以加速 Li^+ 在表层的传输, 二者的协同作用可提高 Li^+ 传输速率。

为证实改性前后 Li^+ 传输动力学的改变, 在 0.2~0.5 $mV \cdot s^{-1}$ 的扫描速率下对材料进行循环伏安测试, 结果如图 8a 和 8b 所示。利用公式(6)计算 Li^+ 扩散系数 (D_{Li^+})^[23]。

$$I_p = (2.69 \times 10^5) v^{1/2} n^{3/2} A D_{Li^+}^{1/2} C_0 \quad (6)$$

其中, I_p 指峰值电流 (Peak current/mA), v 指扫描速度 ($V \cdot s^{-1}$), n 为参与氧化还原反应的电子数, A 为电极面积 (cm^2), C_0 为电解液中 Li^+ 的浓度, 计算拟合结果如图 8c

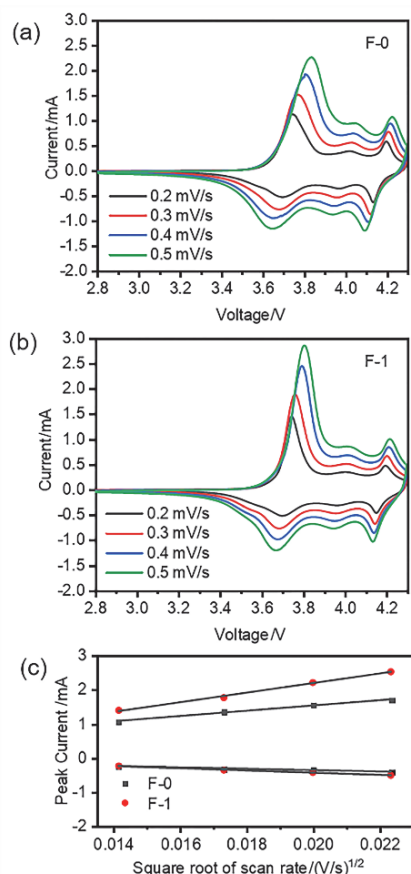


图8 (a) F-0 和 (b) F-1 样品在不同扫描速率下的 CV 曲线; (c) 锂离子扩散系数拟合图

Figure 8 CV curves of (a) F-0 and (b) F-1 at various scan rates; (c) fitting diagram of diffusion coefficient of Li^+

所示, 因为 Li^+ 扩散系数可以由直线斜率确定, 可以发现 F-1 样品的 D_{Li^+} 大于 F-0 样品, 表明 F^- 掺杂和 LiF 包覆对 Li^+ 扩散动力学有积极影响, 从而提高正极材料的倍率性能和可逆容量。

2.5 循环后表征

此外, 电极电化学性能的恶化与材料微观结构的破坏有关, 如图 9 所示, 为循环之后材料二次颗粒的扫描电镜图像. 可以明显看到改性前后材料的形貌有很大不同, F-0 样品的颗粒表面有很多微裂纹, 甚至出现破碎现象, 这不仅破坏了材料的整体结构, 而且增大了材料与电解液的接触面积, 为电解液渗透进材料内部提供了通道, 进一步加剧电解液对材料的腐蚀. 而 F-1 样品的二次颗粒仍保持着完整的颗粒结构, 表明 LiF 包覆层和 F^- 掺杂能抑制微裂纹的产生, 减少电解液对正极材料的侵蚀。

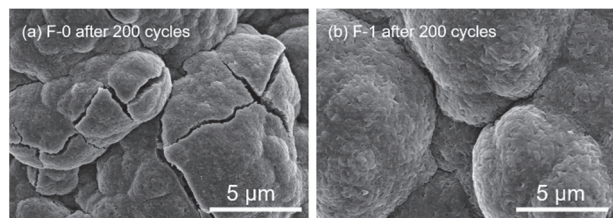


图 9 循环 200 周后 F-0 和 F-1 极片的场发射扫描电子显微镜图: (a) F-0, (b) F-1

Figure 9 SEM images of F-0 and F-1 samples after 200 cycles: (a) F-0, (b) F-1

为进一步分析材料循环稳定性改善的机理, 对循环 200 周之后的电极极片进行 XPS 测试, 分析 CEI 层的组分, 结果如图 10 所示. 在传统的含有 LiPF_6 的碳酸乙烯酯电解液中, CEI 层主要包括内层的 LiF 、含氟有机化合物, 溶出的过渡金属化合物, 和外层的 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 、脂肪族化合物. 在图 F 1s 的谱图中, 改性之后的样品 CEI 层中的 LiF 和 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 峰值明显降低, C 的 1s 谱图显示, 电解液分解产生的 $\text{C}=\text{O}$ 及代表 Li_2CO_3 的 $\text{C}-\text{O}$ 峰值也相对较低, 此外, 在 Ni 的 2p 谱图中, NiF_2 的强度相对较低, 这表明过渡金属溶出现象得到抑制. 综上, 可以证明 LiF 包覆层起到了较好的物理屏障作用, 减少活性物质与电解液的接触面积, 抑制电极/电解液界面的副反应, 材料表面倾向于形成稳定的 CEI 层, 有助于改善循环稳定性。

3 结论

采用 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ 对 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 进行一步处理, 得到表面 F^- 掺杂和 LiF 包覆的高镍材料. XRD、XPS 等结果证明 F^- 成功掺杂进材料晶格中, SEM、EDS、TEM 和 XPS 数据证明在材料表面形成 LiF 包覆层. F^- 掺杂能够扩大锂层间距, 降低 Li^+ 迁移势垒, 形成的 $\text{TM}-\text{F}$ 键

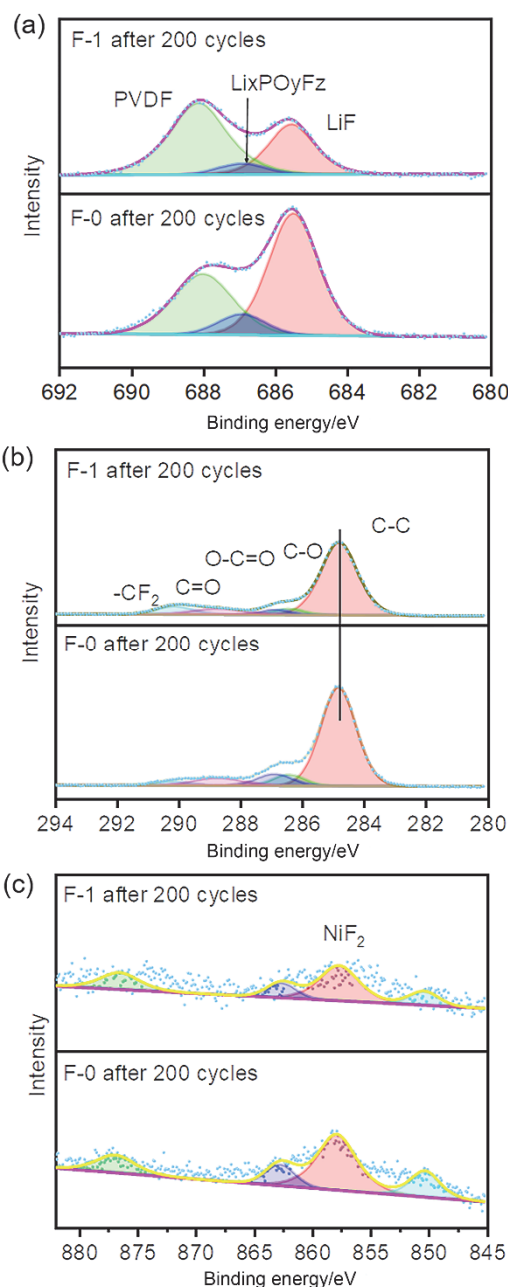


图 10 循环 200 周后 F-0 和 F-1 样品的 XPS 谱图: (a) F 1s, (b) C 1s, (c) Ni 2p

Figure 10 XPS patterns of F-0 and F-1 samples after 200 cycles: (a) F 1s, (b) C 1s, (c) Ni 2p

可以提高材料结构稳定性; LiF 包覆层能够提高电极/电解液界面稳定性, 加速 Li^+ 传输动力学过程. 经电化学测试后可知, 适量 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ 改性引起的 F^- 掺杂结合 LiF 包覆的协同作用能够有效加快锂离子扩散速率, 从而提高材料的电化学循环稳定性及倍率性能. 本文提出了一种通过一步法简单处理实现表面 F^- 掺杂和 LiF 包覆双改性的方法, 并深入研究了这种改性的作用机理, 对于高镍正极材料表面改性的研究具有一定的指导意义。

4 实验部分

4.1 材料制备

将共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$ 前驱体和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 按照 1 : 1.05 的物质的量比在玛瑙研钵中研磨, 加入无水乙醇作为分散剂, 进行混锂. 将得到的混合粉末置于管式炉中, 在氧气氛围下煅烧, 首先在 500 °C 预煅烧 5 h (升温速率为 5 °C·min⁻¹), 后在 740 °C 煅烧 15 h (升温速率为 3 °C·min⁻¹), 得到 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 材料, 命名为 F-0. 分别将 0.01, 0.02, 0.04 g $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ 加入到去离子水中, 搅拌 5 h 至分散均匀, 随后向溶液中各加入 2.0 g $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$, 搅拌 4 h 后进行过滤, 将得到的材料在 120 °C 条件下烘干, 后在 400 °C 下煅烧 5 h, 得到 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ 改性的三种 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 材料, 分别命名 F-0.5, F-1 和 F-2.

4.2 材料表征

本实验采用美国 Agilent 的 ICPOES730 进行电感耦合等离子体光谱分析, 德国布鲁克公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行 X 射线衍射(XRD)分析, 选用 Cu 靶, $\text{K}\alpha_1$ 射线源, 扫描范围为 10° 到 90°, 扫速为 8, 1 (°)·min⁻¹. 采用 FEI 公司生产的型号为 QUANTA250 的扫描电镜, 观察改性前后材料形貌的变化, 并结合 EDS 能谱分析表面元素分布. 采用型号为 Talos F200XG 的透射电子显微镜进行微观结构分析. 采用赛默飞公司的 Thermo escalab250Xi X 射线光电子能谱(XPS)分析仪、日本 ULVAC-PHI 公司生产的 PHI QUANTERA-II SXM, 采用的 X 射线源为 Al $\text{K}\alpha$, 对材料表面组成及元素价态进行分析.

4.3 电化学性能测试

将 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比 8 : 1 : 1 在研钵中研磨均匀, 滴入适量 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 随后将浆料涂覆在集流体铝箔上, 将得到的极片在 60 °C 烘箱中干燥 24 h 至完全干燥. 将极片切为直径 11 mm 的圆形极片, 使用金属锂片为负极, 隔膜采用多孔聚丙烯膜(Celgard 2500), 电解液为由 1 mol/L LiPF_6 溶于碳酸二甲酯、碳酸二甲酯和碳酸乙烯酯(体积比 1 : 1 : 1)配制的锂离子电池专用电解液, 在充满氩气的手套箱组装纽扣电池. 电池静置 24 h 后, 使用蓝电(设备型号 CT2001A)完成恒流充放电测试, 测试条件为: 室温下进行 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C (1 C = 190 mA/g), 2 C, 5 C, 10 C 的电化学测试, 电压范围为 2.75 ~ 4.3 V 及 2.75 ~ 4.5 V(vs. Li^+/Li). 使用电化学工作站(设备型号 CHI604D)进行循环伏安(CV)测试, 电化学窗口为 2.75 ~ 4.3 V, 扫描速率为 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mV·s⁻¹.

References

[1] Liu, J.-D.; Zhang, Y.-D.; Liu, J.-X.; Li, J.-H.; Qiu, X.-G.; Cheng, F.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 1426 (in Chinese). (刘九鼎, 张宇栋, 刘俊祥, 李金翰, 邱晓光, 程方益, 化学学报, **2020**, 78, 1426.)

[2] Liu, J.; Zou, Z.-G.; Zhang, S.-C.; Zhang, H.-H. *J. Solid State Electrochem.* **2020**, 25, 387.

[3] Su, Y.-F.; Zhang, Q.-Y.; Chen, L.; Bao, L.; Lu, Y.; Chen, S.; Wu, F. *J. Energy Chem.* **2022**, 65, 236.

[4] Manthiram, A.; Song, B.; Li, W.-D. *Energy Storage Mater.* **2017**, 6, 125.

[5] Li, T.-X.; Li, D.-L.; Zhang, Q.-B.; Gao, J.-H.; Kong, X.-Z.; Fan, X.-Y.; Gou, L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 678 (in Chinese). (李童心, 李东林, 张清波, 高建行, 孔祥泽, 樊小勇, 苟蕾, 化学学报, **2021**, 79, 678.)

[6] Su, Y.-F.; Li, L.-W.; Chen, G.; Chen, L.; Li, N.; Lu, Y.; Bao, L.-Y.; Chen, S.; Wu, F. *Chin. J. Chem.* **2020**, 39, 189.

[7] Kim, J.; Lee, H.-Y.; Cha, H.-Y.; Yoon, M.-S.; Park, M.; Cho, J. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1702028.

[8] Nam, G.-W.; Park, N.-Y.; Park, K.-J.; Yang, J.; Liu, J.; Yoon, C.-S.; Sun, Y.-K. *ACS Energy Letters* **2019**, 4, 2995.

[9] Li, J.; Zhang, M.-L.; Zhang, D.-Y.; Yan, Y.-X.; Li, Z.-M. *Chem. Eng. J.* **2020**, 402, 14.

[10] Qiu, K.; Yan, M.-X.; Zhao, S.-W.; An, S.-L.; Wang, W.; Jia, G.-X., *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 1146 (in Chinese). (邱凯, 严铭霞, 赵守旺, 安胜利, 王玮, 贾桂霞, 化学学报, **2021**, 79, 1146.)

[11] Xu, H.; Ai, L.; Yan, J.-Y.; Yan, G.-L.; Zhang, W.-T. *Ceram. Int.* **2019**, 45, 23089.

[12] Seo, J.-H.; Kim, U.-H.; Sun, Y.-K.; Yoon, C.-S. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 100557.

[13] Jia, G.-F.; Shangguan, X.-G.; Liu, S.-Q.; He, Z. *Ionics* **2020**, 26, 4969.

[14] Yang, R.-K.; Wu, Z.-G.; Li, Y.-C.; Li, R.; Qiu, L.; Wang, D.; Yang, L.; Guo, X.-D. *Ionics* **2020**, 26, 3223.

[15] Li, L.-J.; Xia, L.-F.; Yang, H.-P.; Zhan, X.-H.; Chen, J.; Chen, Z.-Y.; Duan, J.-F. *J. Alloys Compd.* **2020**, 832, 154959.

[16] Li, L.; Liu, Q.; Huang, J.-J.; Luo, S.-Y.; Sun, H.; Zheng, H.; Feng, C.-Q. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2020**, 31, 12409.

[17] Jamil, S.; Yu, R.-Z.; Wang, Q.; Fasihullah, M.; Huang, Y.; Yang, Z.-H.; Yang, X.-K.; Wang, X.-Y. *J. Power Sources* **2020**, 473, 228597.

[18] He, Y.-L.; Li, Y.; Liu, Y.; Li, W.-X.; Liu, W.-B. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, 251, 123085.

[19] Zhang, D.-K.; Liu, Y.; Wu, L.; Feng, L.-W.; Jin, S.-L.; Zhang, R.; Jin, M.-L. *Electrochim. Acta* **2019**, 328, 135086.

[20] Liu, Z.-B.; Li, J.-G.; Zhu, M.-J.; Wang, L.; Kang, Y.-Q.; Dang, Z.-H.; Yan, J.-S.; He, X.-M. *Materials* **2021**, 14, 1816.

[21] Wang, R.; Zhang, T.-S.; Zhang, Q.-R.; Zheng, M.-W.; Xu, K.; Yan, W.-T. *Ionics* **2019**, 26, 1165.

[22] Kong, F.; Liang, C.; Longo, R.-C.; Yeon, D.-H.; Zheng, Y.; Park, J.-H.; Doo, S.-G.; Cho, K. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 6942.

[23] Vanaphuti, P.; Bai, J.-M.; Ma, L.; Ehrlich, S.; Kisslinger, K.; Wang, F.; Wang, Y. *Energy Storage Mater.* **2020**, 31, 459.

[24] Kim, H.; Kim, S.-B.; Park, D.-H.; Park, K.-W. *Energies* **2020**, 13.

[25] Qiu, Q.-Q.; Yuan, S.-S.; Bao, J.; Wang, Q.-C.; Yue, X.-Y.; Li, X.-L.; Wu, X.-J.; Zhou, Y.-N. *J. Energy Chem.* **2021**, 61, 574.

[26] Wu, F.; Dong, J.-Y.; Chen, L.; Bao, L.-Y.; Li, N.; Cao, D.-Y.; Lu, Y.; Xue, R.-X.; Liu, N.; Wei, L.; Wang, Z.-R.; Chen, S.; Su, Y.-F. *Energy Storage Mater.* **2021**, 41, 495.

[27] Chen, S.; Wang, Z.-R.; Chen, L.; Liu, N.; Li, N.; Lu, Y.; Cao, D.-Y.; Fu, N.-T.; Li, Q.; Su, Y.-F.; Wu, F. *ChemElectroChem* **2021**, 8, 4207.

[28] Hofmann, M.; Nagler, F.; Kapuschninski, M.; Guntow, U.; Giffin, G.-A. *ChemSusChem* **2020**, 13, 5962.

[29] Negi, R.-S.; Culver, S.-P.; Mazilkin, A.; Brezesinski, T.; Elm, M.-T. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, 12, 31392.

[30] Zha, G.-J.; Luo, Y.-P.; Hu, N.-G.; Ouyang, C.-Y.; Hou, H.-Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 36046.

[31] Li, W.; Li, Y.-J.; Yang, L.-S.; Chen, Y.-X.; Guo, J.; Zhu, J.; Cao, G.-L. *Ionics* **2020**, 26, 5393.

[32] Li, W.; Yang, L.-S.; Li, Y.-J.; Chen, Y.-X.; Guo, J.; Zhu, J.; Pan, H.; Xi, X.-M. *Front. Chem.* **2020**, 8, 597.

[33] Su, Y.-F.; Zhang, Q.-Y.; Chen, L.; Bao, L.-Y.; Lu, Y.; Chen, S.; Wu, F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, 37, 110 (in Chinese). (苏岳峰, 张其雨, 陈来, 包颖颖, 卢赞, 陈实, 吴锋, 物理化学学报, **2021**, 37, 110.)

[34] Chang, B.; Kim, J.; Cho, Y.; Hwang, I.; Jung, M.-S.; Char, K.; Lee, K.-T.; Kim, K.-J.; Choi, J.-W. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 2001069.

[35] Kang, K.-S.; Seong, M.-J.; Oh, S.-H.; Yu, J.-S.; Yim, T. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2020**, 41, 1107.

[36] Ma, Y.; Xu, M.; Zhang, J.-B.; Liu, R.; Wang, Y.-M.; Xiao, H.-H.; Huang, Y.-Y.; Yuan, G.-H. *J. Alloys Compd* **2020**, 848, 156387.

[37] Chen, S.; He, T.; Su, Y.-F.; Lu, Y.; Bao, L.-Y.; Chen, L.; Zhang, Q.-Y.; Wang, J.; Chen, R.-J.; Wu, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 29732.

- [38] Pedaballi, S.; Li, C.-C. *J. Power Sources* **2020**, *472*, 228552.
- [39] Huang, X.; Zhu, W.-C.; Yao, J.-Y.; Bu, L.-M.; Li, X.-Y.; Tian, K.; Lu, H.; Quan, C.-Q.; Xu, S.-G.; Xu, K.-H.; Jiang, Z.-K.; Zhang, X.; Gao, L.-J.; Zhao, J.-Q. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 174291.
- [40] Zhang, X.-H.; Ma, F.; Wei, G.-Y.; Lei, Z.; Qu, J.-K. *J. Solid State Electrochem.* **2020**, *24*, 2301.
- [41] Breddemann, U.; Sicklinger, J.; Schipper, F.; Davis, V.; Fischer, A.; Huber, K.; Erickson, E. M.; Daub, M.; Hoffmann, A.; Erk, C.; Markovsky, B.; Aurbach, D.; Gasteiger, H.-A.; Krossing, I. *Batteries Supercaps* **2020**, *4*, 632.
- [42] Liu, K.; Zhang, Q.-Q.; Dai, S.; Li, W.; Liu, X.-J.; Ding, F.; Zhang, J.-L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 34153.
- [43] Dong, H.-D.; Tang, C.-Q.; Xu, G.; Liang, H.-Y.; Gao, W.-J. *Toothpaste Industry* **2015**, *25*, 30 (in Chinese). (董海德, 唐传勤, 徐钢, 梁红艳, 高万杰, 口腔护理用品工业, **2015**, *25*, 30.)
- [44] Zuo, J.-D.; Zhao, Y.; Dong, B.-Q.; Chen, Y.-L. *Proceedings of 2014 National Symposium on Polymer Materials Science and Engineering*, **2014**, pp. 374~377 (in Chinese). (左建东, 赵源, 董必钦, 陈义亮, 2014 年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集, **2014**, pp. 374~377.)
- [45] Li, X.; Xie, Z.-W.; Liu, W.-J.; Ge, W.-J.; Wang, H.; Qu, M.-Z. *Electrochim. Acta* **2015**, *174*, 1122.
- [46] Xue, W.; Huang, M.; Li, Y.; Zhu, Y. G.; Gao, R.; Xiao, X.; Zhang, W.; Li, S.; Xu, G.; Yu, Y.; Li, P.; Lopez, J.; Yu, D.; Dong, Y.; Fan, W.; Shi, Z.; Xiong, R.; Sun, C.-J.; Hwang, I.; Lee, W.-K.; Shao-Horn, Y.; Johnson, J. A.; Li, J. *Nature Energy* **2021**, *6*, 495.
- [47] Yang, W.; Xiang, W.; Chen, Y.-X.; Wu, Z.-G.; Hua, W.-B.; Qiu, L.; He, F.-R.; Zhang, J.; Zhong, B.-H.; Guo, X.-D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 10240.
- [48] Hu, D.-Z.; Su, Y.-F.; Chen, L.; Li, N.; Bao, L.-Y.; Lu, Y.; Zhang, Q.-Y.; Wang, J.; Chen, S.; Wu, F. *J. Energy Chem.* **2021**, *58*, 1.
- [49] Xiong, X.-H.; Ding, D.; Bu, Y.-F.; Wang, Z.-X.; Huang, B.; Guo, H.-J.; Li, X.-H. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11691.
- [50] Wu, F.; Liu, N.; Chen, L.; Su, Y.-F.; Tan, G.-Q.; Bao, L.-Y.; Zhang, Q.-Y.; Lu, Y.; Wang, J.; Chen, S.; Tan, J. *Nano Energy* **2019**, *59*, 50.
- [51] Wu, F.; Liu, N.; Chen, L.; Li, N.; Dong, J.-Y.; Lu, Y.; Tan, G.-Q.; Xu, M.-Z.; Cao, D.-Y.; Liu, Y.-F.; Chen, Y.-B.; Su, Y.-F. *J. Energy Chem.* **2021**, *62*, 351.
- [52] Wu, F.; Liu, N.; Chen, L.; Li, N.; Lu, Y.; Cao, D.-Y.; Xu, M.-Z.; Wang, Z.-R.; Su, Y.-F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 24925.
- [53] Wu, F.; Dong, J.-Y.; Chen, L.; Bao, L.-Y.; Li, N.; Cao, D.-Y.; Lu, Y.; Xue, R.-X.; Liu, N.; Wei, L.; Wang, Z.-R.; Chen, S.; Su, Y.-F. *Energy Storage Mater.* **2021**, *62*, 351.

(Lu, Y.)