# 掺F影响LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>结构和性能的微观机制

任明明<sup>1,2</sup> 刘泽萍<sup>3</sup> 袁振洛<sup>2</sup> 王 洋<sup>1</sup> 范广新<sup>\*,1,3</sup> 刘宝忠<sup>2</sup> 罗成果<sup>3</sup> (<sup>1</sup>河南理工大学材料科学与工程学院,焦作 454000) (<sup>2</sup>河南理工大学化学化工学院,焦作 454000) (<sup>3</sup>焦作伴侣纳米材料工程有限公司,焦作 454000)

摘要:以氟化锂为氟源,通过高温固相法合成了F掺杂的LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>。采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、X射线 光电子能谱(XPS)和电化学测试等手段研究F影响LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>结构和性能的微观机制。结果表明:适量F掺杂可以提高 正极材料的放电比容量,改善其倍率性、循环性和热稳定性。当F掺杂量(物质的量分数)为1.5%时,材料的综合电化学性能最 优,初始放电比容量(0.2C)和50周循环容量保持率(1C)分别由原始的174.0 mAh·g<sup>-1</sup>(78.7%)提高到178.6 mAh·g<sup>-1</sup>(85.7%)。 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>材料性能的改善可归因于F能够增强过渡金属层、锂层与氧层之间的结合力,提高材料的结构稳定性。此外, F掺杂还有利于降低电化学反应中的界面电阻和电荷转移阻抗。

关键词:锂离子电池;LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>;F掺杂;电化学性能;热稳定性
 中图分类号:TQ152
 文献标识码:A
 文章编号:1001-4861(2021)06-1046-09
 DOI:10.11862/CJIC.2021.120

## Microscopic Mechanism of Influence of Doping F on Structure and Performance of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>

REN Ming-Ming<sup>1,2</sup> LIU Ze-Ping<sup>3</sup> YUAN Zhen-Luo<sup>2</sup> WANG Yang<sup>1</sup> FAN Guang-Xin<sup>\*,1,3</sup> LIU Bao-Zhong<sup>2</sup> LUO Cheng-Guo<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000, China)
 (<sup>2</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000, China)
 (<sup>3</sup>Jiaozuo Companion Nano Materials Engineering Co., Ltd., Jiaozuo, Henan 454000, China)

**Abstract:** The cathode material LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> for lithium ion battery was doped by F using a high temperature solid state method with lithium fluoride. The microscopic mechanism of F affecting the structure and performance of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> was investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical measurements. The results show that appropriate dosage of F can increase the specific discharge capacity, rate capability, cycle performance and thermal stability of the cathode material. The optimum comprehensive performance of the material can be obtained at F molar fraction of 1.5%, the initial discharge specific capacity (0.2C) and capacity retention rate after 50 cycles (1C) were increased from the original 174.0 mAh  $\cdot$ g<sup>-1</sup> (78.7%) to 178.6 mAh  $\cdot$ g<sup>-1</sup> (85.7%), respectively. The improvement performance of the LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode material by F doping can be attributed to the ability of F to enhance the bonding between the transition metal, lithium and oxygen layers, which improves the structural stability of the material. In addition, F-doping is beneficial to decrease the interface impedance and charge transfer impedance during the electrochemical reaction.

Keywords: lithium ion battery; LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>; F doping; electrochemical performance; thermal stability

收稿日期:2021-01-12。收修改稿日期:2021-04-20。

国家自然科学基金重点项目(No.U1804135,51671080)和河南省科技创新人才计划(No.194200510019)资助。

<sup>\*</sup>通信联系人。E-mail:fangx@hpu.edu.cn

# 0 引 言

随着锂离子电池在交通和储能领域上的应用 规模越来越大,人们对其能量密度、循环性能和安 全性能要求越来越高<sup>[1-2]</sup>。正极材料作为锂离子电 池的重要组成部分,直接影响了电池的寿命、能量 密度、成本以及安全性等。目前,已经商业化的正 极材料有钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)、锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、磷酸铁 锂(LiFePO<sub>4</sub>)和三元材料(LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>M<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub>, M=Mn、Al, 0<x<1, 0<y<1)<sup>[2]</sup>。其中,富镍三元层状材料 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>由于能量密度高、工艺简单、成本 低、安全性高等优点,被认为是最具有发展前景的 正极材料之一<sup>[3-4]</sup>。然而,在应用过程中该材料仍存 在着倍率性差和热稳定性欠佳等问题。

离子掺杂,尤其阴离子掺杂是正极材料改性研究的常用手段之一。在常用的掺杂元素(F<sup>[4]</sup>、N<sup>[5]</sup>、S<sup>[6]</sup>、Cl<sup>[7]</sup>)中,F由于电负性最强,且与O化学性质相似,备受重视。到目前为止,F掺杂已经应用在LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[8]</sup>、LiFePO<sub>4</sub><sup>[9]</sup>、LiNiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub><sup>[10]</sup>、Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub><sup>[11]</sup>、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub><sup>[12]</sup>等正极材料改性上,效果显著。

关于F在正极材料中的作用,Zhang等<sup>[41</sup>认为F 可进入到LiNiO<sub>2</sub>晶格中,抑制材料在电化学过程中 的多相结构转变;Kim等<sup>[12]</sup>证实F能促进三元层状材 料LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>的初次颗粒生长、增强晶体结构 稳定性。然而,仍有下述问题不能达成共识:(1)F 对富镍层状材料Li<sup>+</sup>/Ni<sup>2+</sup>混排度的影响。Zhao等<sup>[13]</sup>认 为F会降低材料阳离子混排,增加材料结构的有序 程度,而Li等<sup>[14]</sup>则表示掺F会增大阳离子混排;(2)F 对材料放电容量的影响。研究表明<sup>[4,13]</sup>F掺杂能提高 材料的放电容量,而文献<sup>[10,14]</sup>的报道则相反。此外, 与影响富镍三元材料性能密切相关的因素尚不明 确,如:F在材料中的存在形式;F对Ni、Co、Mn等过 渡金属价态产生的影响;F对Li<sup>+</sup>扩散的影响等。

据此,以氟化锂为氟源,采用高温固相法对 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>进行F掺杂,系统研究了F对材料 晶体结构、电化学性能和热稳定影响的微观机制。

### 1 实验方法

### 1.1 材料的制备

将前驱体镍钴锰氢氧化物  $M(OH)_2(M=Ni,Co,Mn;n_{Ni}:n_{Co}:n_{Mn}=8:1:1;河南科隆新能源有限公司,理化信息如表1和图1所示),LiOH·H<sub>2</sub>O(阿拉丁)和LiF(阿拉丁)按照物质的量之比1:(1.05-<math>x$ ):x(x=0.01,

0.015、0.02)均匀混合,置于氧气气氛的管式炉中,先 300℃保温6h,再升温至780℃、保温15h;最后随 炉冷却,得到LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>F<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub>(简称NCM-x, x= 0.01、0.015、0.02),分别记为NCM-0.01、NCM-0.015 和NCM-0.02。采用同样方法得到的未掺杂F样品 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>标记为NCM。

表1 前驱体中各物质的质量分数

 
 Table 1
 Mass fractions of each substance contained in the precursor

	Ni	Co	Mn	Na	$SO_4^{2-}$
Mass fraction / %	50.08	4.26	5.79	0.006 4	0.4





#### 1.2 材料表征

通过X射线衍射仪(XRD,日本理学Smart-Lab) 分析材料的晶体结构,测试条件:Cu Kα辐射( $\lambda$ = 0.154 06 nm),电压 40 kV,电流 150 mA,测试范围 10°~90°,扫描速度 10 (°)·min<sup>-1</sup>,步长 0.02°。采用场 发射扫描电子显微镜(SEM,德国蔡司 Merlin Compact,电压 15 kV)观察材料微观结构,使用能谱仪 (EDS, OXFOFD型)和X射线光电子能谱仪(XPS,赛 默飞K-Alpha(plus))分析材料表面元素组成及价态。 利用差示扫描量热仪(DSC-Q100)对材料进行热分 析,测试条件:气氛为氮气,升温速率为5 (°)·min<sup>-1</sup>, 温度范围为 25~400 ℃。

### 1.3 电化学性能测试

将正极材料、乙炔黑和黏结剂(PVDF)按质量比 8:1:1均匀混合,滴加适量*N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 搅拌得到所需的浆料。把浆料均匀涂在铝箔上,并 在100℃真空中干燥12h,制成正极片。在氩气手 装箱中,将正极、负极(金属锂)、隔膜(Celgard2325)和 电解液(1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯溶 液)组装成CR2016型纽扣电池。恒流充放电测试使

报

用深圳新威电池测试设备(CT3008W),充放电截止 电压为2.75~4.3 V;循环伏安(CV,扫描范围及速率 分别为2.5~4.6 V、0.2 mV·s<sup>-1</sup>);交流阻抗测试(频率 0.05~100 000 Hz)在武汉科思特电化学工作站 (CS350H)上进行。

### 2 结果与讨论

### 2.1 F掺杂对NCM结构的影响

图 2 为 NCM 和 NCM-*x* 的 XRD 图。可以看出,所 有材料的衍射峰基本相同,都对应 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 的标准卡片 (PDF No. 00 - 56 - 0147),具有典型的  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型层状结构,空间群  $R\overline{3}m$ 。此外,在掺 F材 料的 XRD 中未发现新的衍射峰,证明掺 F后并未引 入新的物相。其中,(006)/(012)和(018)/(110)两对衍 射峰分裂明显,而且所有材料的 c/a 均大于4.9,表明 制备的正极材料层状结构较为理想<sup>[12-14]</sup>。从 XRD 中 提取的结构信息(表 2)可知,掺杂 F后,NCM 材料的 R 值(R=I<sub>005</sub>/I<sub>(104)</sub>)明显增大,且均高于未掺杂材料(R 值 越大,Li<sup>+</sup>/Ni<sup>2+</sup>混排程度越小<sup>[4]</sup>),说明掺 F可以降低材 料的 Li<sup>+</sup>/Ni<sup>2+</sup>混排程度,增大材料的有序性,这与 Zhao 等<sup>[13]</sup>的报道一致,与 Li 等<sup>[14]</sup>的不同。(003)和(104)两 个衍射峰局部放大图显示(图 2b),随着 F 掺杂量的 增加,它们逐渐向高角度偏移,表示晶格减小、晶胞 收缩,说明掺 F可使 NCM 晶体结构发生变化。



图 2 NCM 和 NCM-x 的 XRD 图 (a)及局部放大图 (b) Fig.2 XRD patterns (a) and partial enlarged details (b) of NCM and NCM-x

表 2 NCM 和 NCM-x 的详细结构参数 Table 2 Detailed structural parameters for NCM and NCM-x

Material	<i>a /</i> nm	c / nm	$V/ \text{nm}^3$	cla	Loog/Laon	d(Li=0) / nm	d(Me=0) / nm	R	R
NCM	0.287.6	1 / 20 0	0.101.8	/ 030	1 468	0.210.9	0 197 /	4.04	5.02
NGM	0.287 0	1.420 9	0.101 8	4.939	1.408	0.210 9	0.197 4	4.04	5.02
NCM-0.01	0.287 5	1.420 2	0.101 7	4.939	1.712	0.211 0	0.197 2	4.06	4.93
NCM-0.015	0.287 4	1.420 0	0.101 6	4.939	1.650	0.210 9	0.197 1	3.99	5.08
NCM-0.02	0.287 2	1.418 9	0.101 4	4.936	1.582	0.210 7	0.197 0	4.08	4.99

为深入分析F对NCM晶体结构影响,对材料的 XRD数据进行Rietveld精修,得到的结构参数见表 2,以NCM-0.01为例,精修结果如图3所示。由表2 可知,随着F掺杂量的增加,Li—O(F)键长先增加后 降低,而M—O(F)(M表示过渡金属)键长逐渐减小。 这是由于F的电负性远强于O,它与Li、M之间的结 合力远大于O与二者的结合力<sup>[13]</sup>,F的引入使得材料 晶胞收缩,结构稳定性增加,这将有利于提升材料 在电化学过程中的循环性能。而F掺杂量较低时, Li—O(F)键长略微增加是因为F使Li<sup>+</sup>/Ni<sup>2+</sup>混排度明 显减小,锂层间距变大,有益于电化学过程中Li<sup>+</sup>的 脱嵌与嵌入,提高材料容量和倍率性能<sup>114</sup>。

图 4 为 NCM 和 NCM-*x* 的 SEM 图。可以看出,F 掺杂前后样品均由 300 nm 左右的一次粒子团聚成 的二次颗粒组成,二次颗粒为尺寸 12 μm 左右的类 球形,这说明 F 的引入未对正极材料的颗粒形貌和 尺寸产生明显影响。NCM-0.01 的 EDS 结果显示(图 5),F、Ni、Co、Mn 和 O 元素在材料中分布均匀,表明 高温固相法可以实现对 NCM 良好的 F 掺杂。

通过 XPS 研究 F在 NCM 材料中存在的形式及



图 3 NCM-0.01的XRD Rietveld精修图 Fig.3 Rietveld refinement for NCM-0.01



图 4 (a) NCM、(b) NCM-0.01、(c) NCM-0.015 和(d) NCM-0.02 的 SEM 图 Fig.4 SEM images of (a) NCM, (b) NCM-0.01, (c) NCM-0.015 and (d) NCM-0.02



图 5 NCM-0.01 材料的 EDS 映射图 Fig.5 EDS mappings for NCM-0.01 material

其对过渡金属价态的影响,结果显示(图 6):F1s的实测结合能约为685.1 eV,处于LiF、NiF<sub>2</sub>、NiF<sub>3</sub>、CoF<sub>3</sub>和

 $MnF_4$ 金属氟化物结合能(648.5~685.9 eV)之间<sup>[15-16]</sup>, 这表示 F与 Li、M之间存在作用力,也进一步证明 F



图 6 NCM 和 NCM-*x*的 XPS 谱图 Fig.6 XPS spectra of NCM and NCM-*x* 

引入到材料晶体结构中,且以F<sup>-</sup>的形式存在。所有 材料中Ni2 $p_{3/2}$ 、Co2 $p_{3/2}$ 和Mn2 $p_{3/2}$ 的结合能基本相同, 分别为854.6、779.9和642.3 eV,高斯拟合结果显示 NCM材料中Ni的化合价态为+2和+3,Co为+3,Mn 为+4<sup>[17-19]</sup>,这说明引入F不会改变正极材料中过渡金 属的价态。然而,Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>所对应的峰面积比随着F 掺杂量增加而逐渐增大,由x=0时的0.757增加至x=0.02的1.304,表明F可使部分Ni<sup>3+</sup>还原成Ni<sup>2+</sup>。在充 电过程中,Ni<sup>2+</sup>与Ni<sup>3+</sup>都被氧化成Ni<sup>4+</sup>,Ni<sup>2+</sup>数量越多, 容量将越高,这一结果意味着掺F将会提高正极材 料放电比容量。

### 2.2 掺F对NCM电化学性能的影响

NCM和NCM-x在0.2C下首次的充/放电、倍率及循环曲线分别如图7、图8和表3所示。由图7可知,随着F掺杂量的增加,NCM材料的充/放电平台电压以及放电比容量均先增加后减小,而充/放电平台间的电压差先减小后增大。其中,F掺杂量x=0.01时,材料的放电比容量最大(187.1mAh·g<sup>-1</sup>),且充/放电平台间电压差最小(充/放电平台间电压差越小,极化越弱<sup>[14]</sup>),这一结果证实了XRD与XPS分析





中对F提高材料放电容量的预测,也证明了适量掺 F有助于减小材料在电化学反应中的极化。显然, 这一点与先前报道F会降低富镍三元材料的放电比 容量不同<sup>[10-11]</sup>。

尽管在电流密度增大的情况下(图 8a),所有材料的放电比容量均有所下降,但是在相同测试倍率下,NCM-0.01和NCM-0.015的放电比容量明显均比NCM的高,这说明适量F掺杂有利于提高正极材料的倍率性能。另外,在1C倍率下经过50周循环(图 8b、表3),NCM-0.01、NCM-0.015和NCM-0.02的容量

保持率较NCM分别提升了1.2%、8.0%和12.2%,表明F的引入有利于提高正极材料的循环性能。这是因为F掺杂后M—O(F)键长缩短、键能变大(表2),材料结构稳定性增加,从而增大了过渡金属在电化学反应过程中的迁移壁垒,抑制或减缓了过渡金属的溶解<sup>[7,20]</sup>。

图9为NCM和NCM-*x*材料的CV曲线,由图可知,其曲线变化规律基本相同:首周曲线与随后的2周差别较大,第2周和第3周曲线重叠较好,这是因为材料经历首次循环后不可逆相变已经完成,之后充放电过程中的Li<sup>+</sup>脱/嵌或固溶反应可逆。研究中常用首次循环后CV曲线中最低电位氧化还原峰间的电势差( $\Delta V$ )来评价材料的极化, $\Delta V$ 越小,极化越弱<sup>[7,21]</sup>。由图可知,NCM的 $\Delta V$ 最大,且F掺杂量越大,该值越小。这一结果表明F掺杂能够减小材料在电化学反应中的极化,提高材料的可逆性和循环性,这与图8的结果一致。

图 10a 为 NCM 和 NCM-x 的交流阻抗曲线(EIS) 及等效电路。材料的 EIS 曲线均由高频区、中频区 的半圆和低频区直线组成。在等效电路图中, R<sub>s</sub>为 电池体电阻, 对应着曲线与坐标轴的截距; R<sub>r</sub>为界面 阻抗(SEI 膜阻抗), R<sub>e</sub>为电荷转移阻抗, 分别对应着





Fig.8 Rate curves (a) and cycle curves (b) of NCM and NCM-x

#### 表3 NCM和NCM-x的电化学性能

Table 3 Electrochemical performance of NCM and NCM-x

M . 1	Discharge specific capacity / $(mAh \boldsymbol{\cdot} g^{-1})$						Cycle performance			
Material	0.2C	0.5C	1C	2C	4C	0.2C	1C(1st)	1C(50th)	Capacity retention	
NCM	174.0	165.3	153.1	130.8	73.2	162.7	139.6	110.0	78.7%	
NCM-0.01	187.1	179.3	169.8	139.9	98.5	174.6	150.6	117.2	79.7	
NCM-0.015	178.6	172.3	154.3	134.2	86.07	166.3	147.5	126.5	85.7%	
NCM-0.02	168.4	159.6	143.7	128.1	67.5	157.1	128.2	116.6	90.9%	

报





高频区、中频区的半圆; $Z_w$ 为Warburg阻抗,对应着低频区的直线,反映了Li<sup>+</sup>在正极材料中的扩散能力<sup>[15]</sup>。由EIS曲线拟合结果可知(表4),NCM-0.01和NCM-0.015的 $R_f$ 和 $R_{et}$ 均比NCM的小,这表明适量F掺杂可以改善正极材料阴极动力学行为,降低材料的 $R_f$ 和 $R_{et}$ 。

为了进一步研究 F 掺杂对锂离子扩散系数  $D_{L^*}$ 的影响,利用下列公式计算  $D_{L^{15,22}}$ :

$$D_{\rm Li^*} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma^2}$$
(1)

$$Z' = R_{\rm s} + R_{\rm cl} + \sigma \omega^{-1/2} \tag{2}$$

式中,R是气体常数,T是环境温度,A是接触的有效 面积,n是转移电子数,F为法拉第常数,c是Li<sup>+</sup>的物 质的量浓度, $\sigma$ 是Warburg因子,与阻抗Z'和角频率  $\omega^{-1/2}$ 有关(图 10b)。由表4可知,NCM-0.01和NCM-0.015的 $D_{Li}$ 明显高于NCM的。显然,适量F掺杂有

表4 NCM 和 NCM-x 的拟合结果及扩散系数 Table 4 Fitting results and diffusion coefficient of NCM and NCM-x

Material	$R_{ m s}$ / $\Omega$	$R_{ m f}$ / $\Omega$	$R_{ m ct}$ / $\Omega$	$D_{{\rm Li}^{+}}/\left({\rm cm}^{2}{\cdot}{\rm s}^{-1}\right)$
NCM	2.35	97.09	287.8	7.52×10 <sup>-13</sup>
NCM-0.01	7.27	55.93	184.6	8.36×10 <sup>-13</sup>
NCM-0.015	7.77	35.32	171.4	7.92×10 <sup>-13</sup>
NCM-0.02	7.71	126.6	58.03	6.28×10 <sup>-13</sup>

利于提高Li<sup>+</sup>在NCM材料中扩散能力,这因为Li<sup>+</sup>扩 散能力与Li—O(F)键长变化有关(表2),键长增加时, Li—O(F)键能变小,Li<sup>+</sup>在材料中扩散阻力也随之 减小。

### 2.3 F掺杂对NCM热稳定性的影响

图 11 为 NCM 和 NCM-x 循环 50 周后处于充电状态的 DSC 曲线。由图可知,所有材料在 200~340 ℃的温度范围内均出现了 2 个放热峰;其中,位于







230 ℃左右的放热峰源于高温下 NCM 结构变化释放 的活性氧( $O_2^{2-}$ 、 $O_2$ 等)与电解液中有机溶剂(碳酸乙烯 酯/碳酸二乙酯)的反应<sup>[23-24]</sup>。F 掺杂量 x=0、0.01、 0.015、0.02时,材料的初始放热温度分别为 225.94、 228.03、229.21和 239.98 ℃,说明 F 掺杂可以提高材 料的热稳定性。这主要是由于 F 的引入使 M—O(F) 键长减小、键能增加(表 2),从而提高了材料结构稳 定性,抑制了高温下材料的结构变化。

#### 2.4 F掺杂对NCM在循环过程中结构的影响

为了探究F掺杂对NCM循环过程中晶体结构 的影响,对循环50周后的NCM和NCM-0.015进行 XRD表征(图12,分析结果见表5)。由图可知,循环 后的材料衍射峰峰形尖锐,且均未出现明显宽化, 表明循环后的材料仍保持着完整的层状结构。 (003)衍射峰放大图显示(图12b),经过50周循环后, 材料的(003)衍射峰向低角度偏移,这是由于在循环 过程中,Li<sup>+</sup>的损失会增大相邻氧层间的静电斥 力<sup>[25]</sup>。值得注意的是,循环后NCM-0.015的晶格参 数*a*、*c*和V变化小于NCM,这归因于F提高了材料中 氧层与锂层、过渡金属层之间的结合力,抑制了循 环过程中的结构变化,从而提高了材料的结构稳 定性。



图 12 NCM 和 NCM-0.015 循环前后的 XRD 图 (a)及局部放大图 (b)

Fig.12 (a) XRD patterns and (b) local magnification of NCM and NCM-0.015 before and after cycle

	表 5	NCM和NCM-0.015循环前后的结构参数
Table 5	Structural pa	arameters of NCM and NCM-0.015 before and after the cycle

Material	Condition	<i>a /</i> nm	$\Delta a$ / $a$	c / nm	$\Delta c$ / $c$	$V / \text{nm}^3$	$\Delta V / V$
NCM	Original	0.287 6	0.270	1.420 92	0.190/	0.101 8	0.58%
	50th	0.286 5	0.37%	1.423 61	0.18%	0.101 2	
NCM 0.015	Original	0.287 4	0.250	1.420 07	0.120	0.101 6	0.200
NGM-0.015	50th	0.286 4	0.35%	1.421 99	0.13%	0.101 2	0.39%

### 3 结 论

(1) 以 LiF 为氟源、通过高温固相法可实现对 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>的均匀 F 掺杂。F 会部分取代晶格 中的 O, 但不改变材料的微观形貌; 在 x=0~0.02 范围 内随着 F 掺杂量的增加, 材料的晶格参数 a、c 和 V 逐 渐减小, 阳离子混排程度先减小后增大。此外, 掺 F 会使得部分 Ni<sup>3+</sup>还原成 Ni<sup>2+</sup>, 增大 Ni<sup>2+</sup>在 Ni 中的 占比。

(2) 适量 F 掺杂可以提高 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>材料的放电平台电压和放电比容量,降低电极极化,改善材料的倍率性、循环性和热稳定性。

(3) F掺杂能够增大LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>材料中Li、 M与O之间的键能,抑制材料充放电过程中的结构 变化,稳定材料的结构,从而提高材料的循环性和 热稳定性。

#### 参考文献:

- [1] Myung S T, Maglia F, Park K J, Park K J, Yoon C S, Lamp P, Kim S J, Sun Y K. ACS Energy Lett., 2017,2(1):196-223
- [2] Manthiram A, Song B H, Li W D. Energy Storage Mater., 2017,6:125-139
- [3] Zhang J C, Yang Z Z, Gao R, Gu L, Hu Z B, Liu X F. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017,9(35):29794-29803
- [4] Zhang N, Stark J, Li H Y, Liu A, Li Y, Hamam I, Dahn J R. J. Electrochem. Soc., 2020,167:080518
- [5] Binder J, Culver S P, Pinedo R, Weber D A, Friedrich M, Gries K, Volz K, Zeier W G, Janek J. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018,10(51): 44452-44462
- [6] Chudzik K, Swietoslawski M, Bakierska M, Kubicka M, Gajewska M, Molenda M. Appl. Surf. Sci., 2020,531:147138
- [7] Zhang H L, Wu F J. Int. J. Electrochem. Sci., 2020,15(8):7417-7422

- [8] He F Y, Li X H, Guo H J, Wang Z X. J. Power Sources, 2008,32(3): 158-160
- [9] Zhu J P, Zuo X X, Fang Z. J. Nanosci. Nanotechnol., 2020, 20(10): 6422-6427
- [10]Du G D, NuLi Y N, Yang J, Wang J L. Mater. Res. Bull., 2008,43 (12):3607-3613
- [11]Li L, Song B H, Chang Y L, Xia H, Yang J R, Lee K S, Lu L. J. Power Sources, 2015,283:162-170
- [12]Kim G H, Kim M H, Myung S T, Sun Y K. J. Power Sources, 2005, 146(1/2):602-605
- [13]Zhao Z Y, Huang B, Wang M, Yang X W, Gu Y J. Solid State Ionics, 2019,342:115065
- [14]Li C L, Kan W H, Xie H L, Jiang Y, Zhao Z K, Zhu C Y, Xia Y H, Zhang J, Xu K, Mu D B, Wu F. Adv. Sci., 2019,6(4):1801406
- [15]Sun Y K, Myung S T, Kim M H, Prakash J, Amine K. J. Am. Chem. Soc., 2005,127:13411
- [16]Yuan H, Song W B, Wang M, Gu Y J, Chen Y B. J. Alloys Compd., 2019,784:1311-1322
- [17]Yang Z G, Guo X D, Xiang W, Hua W B, Zhang J, He F R, Wang K, Xiao Y, Zhong B H. J. Alloys Compd., 2017,699:358-365
- [18]Xia S B, Li F S, Cheng F X, Li X, Sun C K, Liu J J, Hong G. J. Electrochem. Soc., 2018,165(5):A1019-A1026
- [19]Li L S, Zhang Z, Fu S H, Liu Z Z. Appl. Surf. Sci., 2019,476:1061-1071
- [20]Guo Q, Chang C K, Zhang D Y, Huang K J. J. Alloys Compd., 2017, 692:257-264
- [21]Yue P, Wang Z X, Wang J X, Guo H J, Xiong X H, Li X H. Powder Technol., 2013,237:623-626
- [22]Yue P, Wang Z X, Li X H, Xiong X H, Wang J X, Wu X W, Guo H J. Electrochim. Acta, 2013,95:112-118
- [23]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, 2019,59:50-57
- [24]Lu J, Peng Q, Wang W Y, Nan C Y, Li L H, Li Y D. J. Am. Chem. Soc., 2013,135(5):1649-1652
- [25]Shu J, Ma R, Shao L Y, Shui M, Wu K G, Lao M M, Wang D J, Long N B, Ren Y L. J. Power Sources, 2014,245:7-18