

氯掺杂富锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 调控晶格 氧反应活性及电化学性能

周国俊, 瞿翊帆, 李阿飞, 唐伟建, 陈章贤, 杨则恒, 张卫新

(合肥工业大学化学与化工学院, 可控化学与材料化工安徽省重点实验室, 合肥 230009)

摘 要: 富锂正极材料因具有能量密度高、电压窗口大等优点受到关注, 然而首次 Coulombic 效率低、循环性能差等缺点阻碍了其商业化应用。采用共沉淀法并通过不同摩尔比的氯离子(Cl^-)掺杂制备了 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.025, 0.050, 0.100$) 富锂正极材料。通过 X 射线光电子能谱、原位 X 射线衍射和恒电流间歇滴定等技术系统研究了 Cl^- 掺杂对其电化学性能提升的调控机制。结果表明: Cl^- 掺杂量为 0.05 时, 该正极材料在 0.2 C 倍率下首次 Coulombic 效率由 72.8% 提升至 81.5%, 在 1 C 倍率下经 200 圈循环, 容量保持率由 57.9% 提升至 79.1%。材料优异的电化学性能归因于 Cl^- 掺杂能调控材料中 O^{2-} 的电化学行为, 使其更多氧化为 O^{n-} ($n<2$), 抑制 O_2 的产生和逸出, 减小结构的破坏。同时, 由于 Cl^- 具有较大的离子半径, 能扩大富锂材料的层间距, 降低极化过电位, 加快锂离子扩散速率, 因此有效提升富锂正极材料的首次 Coulombic 效率和循环性能。

关键词: 锂离子电池; 富锂正极材料; 阴离子掺杂; 循环性能

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2579-12

网络出版时间: 2022-08-25



Cl-Doping Lithium-Rich Cathode Material $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ for Regulating Lattice Oxygen Reactivity and Electrochemical Performance

ZHOU Guojun, QU Yifan, LI Afei, TANG Weijian, CHEN Zhangxian, YANG Zeheng, ZHANG Weixin
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Anhui Key Laboratory of
Controllable Chemical Reaction & Material Chemical Engineering, Hefei 230009, China)

Abstract: Lithium-rich cathode materials have attracted great interests due to their advantages, such as high energy density and wide voltage window. However, their shortcomings like low initial coulombic efficiency and poor cycle performance have hindered their commercial application. Lithium-rich cathode materials $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.025, 0.050, 0.100$) with different molar ratios of chloride ion (Cl^-) doping were prepared by a co-precipitation method. The regulation mechanism of Cl^- doping on the improvement of the electrochemical performance was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy, *in-situ* X-ray diffraction and galvanostatic intermittent titration analysis. Compared with the pristine material, the initial coulombic efficiency of the cathode material with Cl-doping in a molar ratio of 0.05 increases from 72.8% to 81.5% at 0.2 C, and the capacity retention increases from 57.9% to 79.1% after 200 cycles at 1 C. It is indicated that Cl-doping can regulate the electrochemical behavior of O^{2-} by oxidizing the more into O^{n-} ($n<2$) and less production of oxygen gas, thus reducing the structural deterioration. Meanwhile, the larger ion radius of Cl^- can expand the layer spacing, reduce the polarization and accelerate the lithium ions diffusion in the lithium-rich and manganese-based cathode material, thereby enhancing the initial coulombic efficiency and the cycle performance.

Keywords: lithium ion battery; lithium-rich cathode material; anion doping; cycle performance

收稿日期: 2022-01-17。 修订日期: 2022-02-25。

基金项目: 国家自然科学基金项目(91834301, 91534102); 安徽省科技
重大专项(201903a05020021)。

第一作者: 周国俊(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张卫新(1969—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-01-17. Revised date: 2022-02-25.

First author: ZHOU Guojun (1995—), male, Master candidate.

E-mail: zhouguojun@mail.hfut.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Weixin (1969—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wxzhang@hfut.edu.cn

随着新能源汽车的快速发展,人们对锂离子电池的能量密度提出了更高的要求。相比于目前商业化的磷酸铁锂、三元镍钴锰等正极材料,富锂锰基正极材料 $[x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2 \ (0 < x < 1)]$ 因具有更高的比容量($>250 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)、更宽的电压窗口($2.0 \sim 4.8 \text{ V}$)和环境友好等优点受到人们的广泛关注^[1-3]。然而,富锂正极材料仍然存在首次 Coulombic 效率低、循环稳定性差和倍率性能差等问题^[4-7]。晶格 O 的不可逆损失是导致上述 2 个问题的主要根源^[8], Li_2MnO_3 在首次充放电过程中一部分晶格 O 会被氧化为 O_2 逸出^[9], 同时这一过程会促进过渡金属嵌入 Li 层,使 Li^+ 在放电过程中无法嵌回,降低其循环稳定性^[10]。此外,由于 Li_2MnO_3 相对较低的电化学活性使材料的反应动力学变差,因此减弱了该类材料在高倍率下的电化学性能^[11]。

为了解决上述问题,近年来报道了表面包覆、形貌调控、体相掺杂等策略对富锂正极材料进行改性。掺杂改性主要采用 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ce^{3+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 等阳离子掺杂稳定材料的层状结构^[12-16], 抑制过渡金属向 Li 层迁移,从而提升材料的循环性能;也有报道使用 F^- 掺杂抑制材料从层状结构转变为尖晶石相结构^[17-18]。然而 F^- 掺杂受热力学控制,当掺杂量较大或者煅烧温度较低时,在材料中易形成 LiF 相,影响电化学性能^[19]。 Cl^- 由于其较大的离子半径($1.81 \text{ \AA}$)能够增加 TM—Cl 键能,从而抑制过渡金属迁移和 O_2 释放,被认为是一种有效的阴离子掺杂改性策略^[20-21]。然而 Cl^- 对于晶格 O 反应活性的调控机制尚不明确。为此,本研究采用 Cl^- 对富锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.025, 0.050, 0.100$) 进行 Cl^- 掺杂,探究了电化学性能提升的调控机制,从微观层面揭示材料中 O^{2-} 的电化学行为与富锂正极材料电化学性能提升之间的构效关系。

1 实验

1.1 材料制备

采用碳酸盐共沉淀法制备富锂正极材料前驱体^[22]。按照 $\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}(\text{CO}_3)_{0.8}$ 前驱体的化学计量比分别称取六水硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七水硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和一水硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于 200 mL 去离子水中配成金属离子总浓度为 0.16 mol/L 的混合溶液;称取碳酸氢钠(NaHCO_3)溶于 200 mL 去离子水中配成 0.80 mol/L 的溶液。将完全溶解的混合溶液快速倒入 NaHCO_3 溶液中

并高速搅拌 3 h , 经过静置、洗涤、干燥后获得 $\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}(\text{CO}_3)_{0.8}$ 前驱体粉末。

按照 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.025, 0.050, 0.100$) 正极材料的化学计量比分别称取碳酸盐前驱体、无水氯化锂(LiCl)和过量 5% 的碳酸锂(Li_2CO_3), 分散于 30 mL 无水乙醇中搅拌 2 h , $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 蒸发干燥获得混合粉末。在计算 Li_2CO_3 添加量时, 改性样品中添加的无水 LiCl 中的 Li^+ 也计算在 Li 的化学计量中。将混合粉末置于箱式炉中在空气气氛下焙烧, 以 $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率加热至 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 6 h , 再升温至 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 15 h 后自然冷却至室温, 获得不同摩尔 Cl^- 掺杂量的正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.025, 0.050, 0.100$), 分别记为 LR、LR-0.025、LR-0.05 和 LR-0.1 样品。

1.2 正极片制备及扣式电池的组装

将所制备的正极材料、乙炔黑和黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比 $8:1:1$ 混合研磨, 加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中合成浆料, 用 $75 \text{ }\mu\text{m}$ 刮刀在铝箔上涂布, 经过烘干、辊压和裁切获得正极片。在氩气气氛手套箱中, 以金属锂片为负极, 体积比为 $1:1$ 的碳酸二甲酯(DMC)和碳酸乙烯酯(EC)溶于 1 mol/L LiPF_6 的溶液为电解液, 聚丙烯膜(Celgard2400)为隔膜组装 CR2032 型扣式电池。

1.3 材料表征及电化学性能测试

采用 X'PERT PRO MPD (PANalytical) X 射线衍射(XRD)仪对样品进行物相分析, 操作电压为 40 kV , 工作电流为 80 mA 。采用 SU8020(Hitachi)场发射扫描显微镜(FESEM)获得样品的形貌。采用 JEM-2100F(JEOL)高分辨场发射透射电子显微镜(HRTEM)获得样品的微区晶体结构、元素分布和选区电子衍射(SAED)信息。采用 7500 型(Agilent)电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测试样品的元素比例。采用 Escalab250Xi(Thermo)X 射线光电子能谱仪(XPS)获得样品的元素价态。采用 CT-4008(深圳新威尔电子有限公司)充放电测试仪获得电池充放电性能, 电压窗口为 $2.0 \sim 4.8 \text{ V}$, 循环性能测试电流定义为 $1 \text{ C} = 250 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。采用 CHI760e(上海辰华)电化学工作站测试循环伏安法(CV)曲线(扫描速率为 0.2 mV/s)及交流阻抗(EIS), 频率为 $0.01 \sim 100.00 \text{ kHz}$ 。

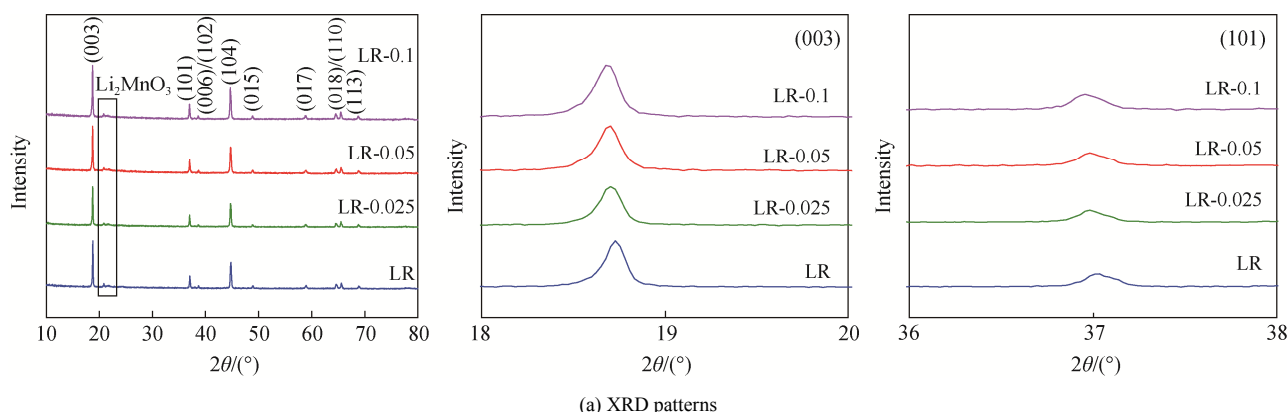
2 结果与讨论

2.1 物相与形貌分析

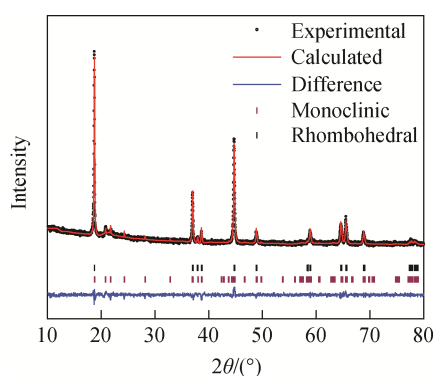
为了探究 Cl^- 掺杂对其结构的影响, 对各样品进

行了 XRD 测试。图 1a 证实了所有样品的衍射峰与典型的层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构匹配, 为具有 $R\bar{3}m$ 空间点群的六方晶系。在 $20^\circ\sim 25^\circ$ 之间弱的衍射峰对应的是具有 $C2/m$ 空间点群的层状 Li_2MnO_3 相^[23-24]。 c/a 值是判断层状结构的重要参数, 当 c/a 值大于 4.9 时认为材料中存在层状结构, 从表 1 精修信息得到的 c/a 值均大于 4.9, 同时(006)/(102)衍射峰和(018)/(110)衍射峰分裂明显, 说明所制备的原始样品和 Cl^- 掺杂的样品均具有理想的层状结构。从放大的(003)衍射峰与(101)衍射峰可以看出, 随着 Cl^- 掺杂量的增加, 衍射峰向小角度逐渐偏移, 说明层间距

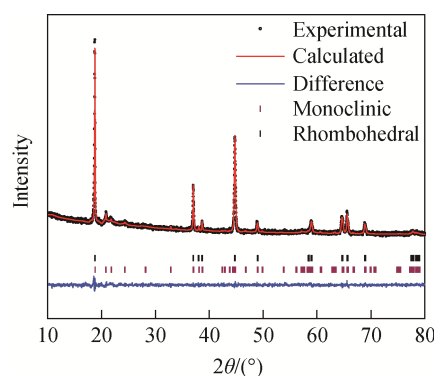
d 值随着掺杂含量的增加而增大, 因为 Cl^- (1.81 Å) 半径大于 O^{2-} (1.40 Å) 半径, Cl^- 成功替换 O 掺入到材料晶格中使得层间距扩大。表 1 为由样品 XRD 精修得到的晶格参数信息, 各样品精修数据 R_p 和 R_{wp} 均小于 10%, 说明精修结果可靠。各样品的 a 值分别为 2.844 3 Å(LR)、2.846 8 Å(LR-0.025)、2.846 9 Å(LR-0.05)和 2.847 7 Å(LR-0.1), 而 c 值分别为 14.217 4 Å(LR)、14.217 5 Å(LR-0.025)、14.225 6 Å(LR-0.05)和 14.226 1 Å(LR-0.1), 说明 Cl^- 的掺杂能显著扩大锂层层间距, 减少锂离子的扩散阻力, 从而提升材料在充放电过程中的扩散动力学。



(a) XRD patterns



(b) LR



(c) LR-0.05

图 1 样品的 XRD 谱及 LR 样品和 LR-0.05 样品的精修 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of all samples and XRD Rietveld refinement patterns of the LR sample and LR-0.05 sample

表 1 样品 XRD 精修得到的晶格参数信息

Table 1 Lattice parameters obtained from all samples' X-ray Rietveld refinement

Sample	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	c/a	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$
LR	2.844 3	14.217 4	99.609 7	4.998 6	2.11	2.68
LR-0.025	2.846 8	14.217 5	99.785 6	4.994 2	2.04	2.57
LR-0.05	2.846 9	14.225 6	99.849 4	4.996 8	2.04	2.61
LR-0.1	2.847 7	14.226 1	99.909 1	4.995 6	6.40	7.90

a and c are the lattice constants; V is cell volume; R_p and R_{wp} are the reliability evaluation of the X-ray Rietveld refinement.

图 2a 为合成正极材料 $\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}(\text{CO}_3)_{0.8}$ 前驱体的 FESEM 照片, 合成的前驱体为粒径约 $2\sim 3\mu\text{m}$

的均匀、表面光滑的球形颗粒。图 2b 为煅烧和掺杂后 LR-0.05 样品的 FESEM 照片, 球形颗粒形貌得到

了较好的保持,说明 Cl^- 掺杂未改变样品的形貌特征。产物表面的多孔结构是由于碳酸盐前驱体在煅烧过程中分解的 CO_2 和 H_2O 从材料中逸出所导致,球形多孔结构颗粒具有较高的振实密度、较大的比表面积,有利于电解液充分浸润电极材料,并能够缩短 Li^+ 迁移路径,从而能够提高富锂锰基正极材料的循环性能和倍率性能。图 2c 为 LR-0.05 的 HRTEM 照片,通过测量得到晶面间距为 0.47 nm,对应于层状结构的(003)晶面。选区电子衍射花样对应于 Li_2MnO_3 相中的(022)、 $(\bar{1}11)$ 和(200)晶面。图 2d 为 LR-0.05

样品的 EDS 谱,证实了材料中 Cl 元素的存在,其中过渡金属及 Cl^- 的摩尔比 $[n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn}):n(\text{Cl})=0.129:0.138:0.540:0.037]$ 与设计合成的目标值接近 $[n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn}):n(\text{Cl})=0.13:0.13:0.54:0.05]$ 。表 2 为通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测试得到的各样品的元素比例,各样品的元素比例与实验设计的比例十分接近。图 2e 为 LR-0.05 样品的元素分布图,可以看出样品中各元素在样品中均匀分布。通过 XRD、HRTEM 与 EDS 可以进一步证实 Cl^- 已成功掺入材料的晶体结构中,且未破坏材料的结构与形貌。

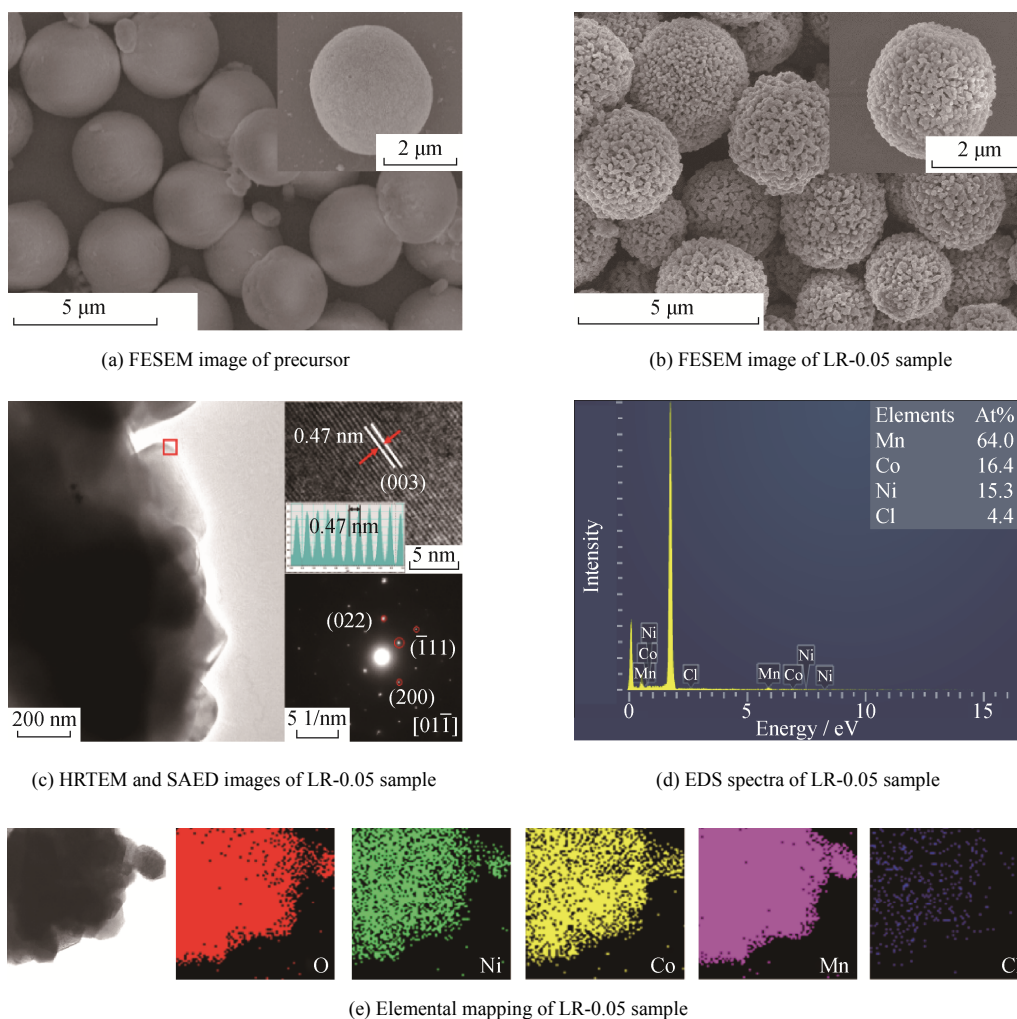


图 2 前驱体及 LR-0.05 样品的表征

Fig. 2 Characterization of precursor and LR-0.05 sample

表 2 样品 ICP-MS 测试结果

Table 2 Inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) results of samples

Sample	$c_{\text{Li}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{\text{Ni}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{\text{Co}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$n_{\text{Li}}:n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}$
LR	53.9	45.1	53.1	195.2	1.180:0.117:0.137:0.540
LR-0.025	90.3	78.1	90.4	330.9	1.167:0.119:0.138:0.540
LR-0.05	53.2	48.1	54.2	194.0	1.172:0.125:0.140:0.540
LR-0.1	99.2	87.6	97.7	348.5	1.217:0.127:0.141:0.540

c is the mass concentration of ions; $n_{\text{Li}}:n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}$ is the molar ratio of Li, Ni, Co and Mn.

2.2 电化学性能测试

利用充放电测试仪和电化学工作站对各样品组装的 CR2032 型扣式电池进行充放电性能测试和 CV 测试, 结果如图 3 所示。图 3a 为各样品在 0.2 C 倍率下的充放电曲线, 均存在 2 个充电平台, 3.7~4.5 V 为过渡金属的氧化过程, 4.5~4.8 V 为 Li_2MnO_3 中的 O 发生氧化过程。由表 3 可以看出改性后的样品首圈充电比容量均高于未改性的样品。为了探究

其原因, 对各样品进行了 CV 测试, 发现随着 Cl^- 掺杂量的提升, O 在 4.5~4.8 V 的氧化峰强度随之增强, 说明 Cl^- 能够激活材料中更多的 O^{2-} 参与氧化过程, 而 LR-0.1 样品首圈充电比容量低于其他样品是因为 Cl^- 替代了部分 O^{2-} , 导致 O^{2-} 的绝对含量减少。4 个样品的首次 Coulombic 效率分别为 72.8%(LR)、77.3%(LR-0.025)、81.5%(LR-0.05) 和 75.8%(LR-0.1)。改性后样品的首次 Coulombic 效率相较于 LR 样品

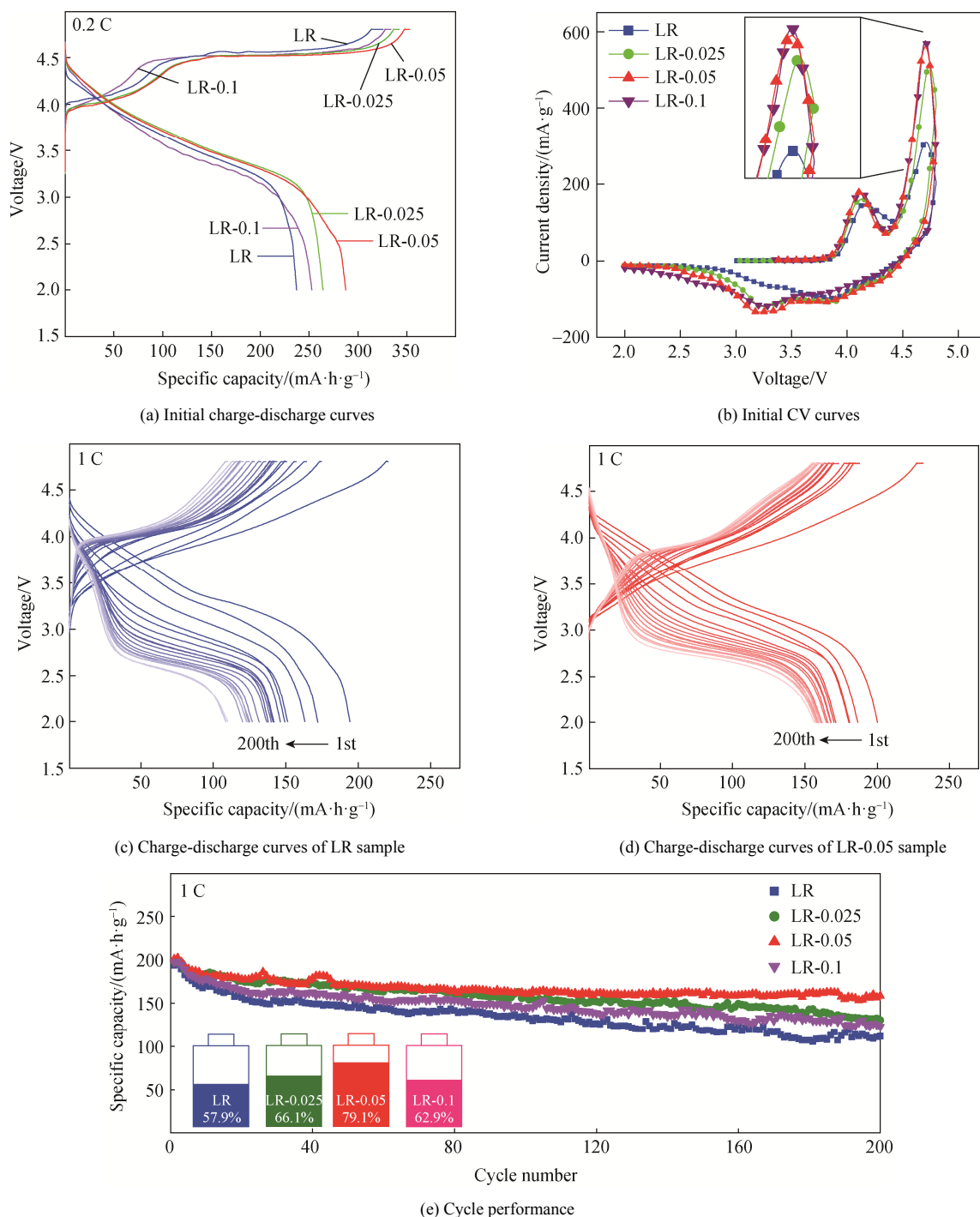


图 3 样品的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical performance of samples

表 3 各样品的电化学性能
Table 3 Electrochemical performance of all samples

Sample	Initial cycle				Capacity retention	
	Charge capacity at 0.2 C /(mA·h·g ⁻¹)	Discharge capacity at 0.2 C /(mA·h·g ⁻¹)	Coulombic efficiency/%	Discharge capacity at 1 C /(mA·h·g ⁻¹)	1 C, 100 cycles/%	1 C, 200 cycles/%
LR	325.5	237.0	72.8	192.8	69.7	57.9
LR-0.025	342.1	264.3	77.3	197.5	79.3	66.1
LR-0.05	352.9	287.5	81.5	200.1	80.3	79.1
LR-0.1	333.5	252.7	75.8	196.5	73.2	62.9

均有所提升,说明 Cl⁻能够提升样品中 O²⁻的可逆氧化还原反应。图 3c 和图 3d 分别为 LR 样品和 LR-0.05 样品循环过程中的充放电曲线,在充电过程中,LR-0.05 样品的 3.7~4.5 V 过渡金属充电平台在多圈循环后仍然存在,而在 LR 样品中逐渐消失,并且放电过程中 LR-0.05 样品的电压平台显著高于 LR 样品,说明 Cl⁻掺杂能够抑制过渡金属向 Li 层迁移,增加了过渡金属氧化还原的可逆性。图 3e 为各样品在 1 C 倍率下的循环性能,1 C 倍率下各样品的首圈放电比容量分别为 192.8 mA·h/g(LR)、197.5 mA·h/g(LR-0.025)、200.1 mA·h/g(LR-0.05)和 196.5 mA·h/g(LR-0.1),改性后的各样品在 1 C 倍率下放电比容量均高于 LR 样品。100 圈循环后各样品容量保持率分别为 69.7%(LR)、79.3%(LR-0.025)、80.3%(LR-0.05)和 73.2%(LR-0.1),而在 200 圈循环后各样品容量保持率分别为 57.9%(LR)、66.1%(LR-0.025)、79.1%(LR-0.05)和 62.9%(LR-0.1)。改性后各样品的循环稳定性相较于未改性样品有显著提升,且 LR-0.05 样品的循环性能最好。因此,Cl⁻掺杂对于富锂正极材料的循环性能和首次 Coulombic 效率提升显著,且掺杂量为 0.05 摩尔比样品的电化学性能最优。

恒电流间歇滴定法(GITT)具有稳态技术和暂态技术的综合优点,能够消除测试过程中欧姆降的问题,因此能够得到准确的 Li⁺扩散系数(D_{Li})。图 4a 和图 4b 为利用 GITT 技术测试得到的曲线,测试弛豫时间(τ)为 1800 s,恒电流充放电倍率为 0.2 C。从图 4a 和图 4b 中可以看出,随着放电过程的进行,Li⁺极化过电位越来越大,样品中 Li⁺扩散变得越来越困难,且 LR 样品在放电过程中的扩散过电位显著大于 LR-0.05 样品。说明 Cl⁻的掺杂能够增大晶格参数 c 值,从而使得 Li⁺在充放电过程中扩散更加容易,提升材料的动力学性能。图 4c 和图 4d 为 LR 样品和 LR-0.05 样品时间 $\tau^{1/2}$ 与电压之间呈线性相关关系,因此, D_{Li} 可以根据 Fick 第二定律简化为式(1)^[25]:

$$D_{Li} = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{m V_m}{MS} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau} \right)^2 \quad (1)$$

其中: m 、 M 和 V_m 的值分别为活性物质的质量、摩尔质量和摩尔体积, τ 为恒定电流脉冲时间, ΔE_s 为稳态电势变化, ΔE_τ 为总电势变化, S 为电极的表面积。图 4e 为通过公式(1)计算得到的放电过程中各样品的 D_{Li} 。随着放电过程的进行, D_{Li} 逐渐变小,说明 Li⁺在嵌入过程越来越困难,且掺杂含量越高的样品 D_{Li} 越大,原因是掺杂含量越高, c 值越大,越有利于 Li⁺扩散。同时,对样品进行了交流阻抗(EIS)测试,由图 4f 可以看出,所有样品的 EIS 谱均由半圆与直线组成。高频区的半圆对应于 SEI 电阻(R_f),中频区的半圆为电荷转移电阻(R_{ct}),低频区的斜线则为 Warburg 阻抗(Z_w),插图为对 EIS 谱模拟得到的等效电路。由交流阻抗曲线拟合得到样品的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 228.1 Ω (LR)、195.5 Ω (LR-0.025)、165.4 Ω (LR-0.05)和 151.1 Ω (LR-0.1),随着掺杂量的增加,各样品的电荷转移电阻 R_{ct} 逐渐减小,这有利于 Li⁺脱嵌,从而提升样品的反应动力学。

2.3 电化学性能提升的调控机制

采用 XPS 研究 Cl⁻掺杂对样品中其他元素价态的影响。图 5 为 LR 和 LR-0.05 样品中各元素的高分辨 XPS 谱。Ni²⁺和 Ni³⁺在 Ni 2 $p_{3/2}$ 轨道对应的峰位置分别为 854.9 eV 和 856.1 eV,可以看出 2 个样品中的 Ni 元素均存在+2 价和+3 价,但是 LR-0.05 样品中的 Ni²⁺含量要多于 LR 样品,这是因为 Cl⁻掺杂后电荷补偿的结果。LR 样品和 LR-0.05 样品的 Mn 3 s 轨道分裂峰(ΔE)分别为 4.73 eV 和 4.69 eV,且 Mn 的价态 V_{Mn} 和 ΔE_{3s} 有如下关系:

$$V_{Mn} = 9.67 - 1.27 \Delta E \quad [26] \quad (2)$$

通过式(2)可得 Mn 在 LR 和 LR-0.05 样品中的价态分别为 3.663 和 3.713,均大于 3.5,因此不会发生 Jahn–Teller 效应。图 5c 中 780.3 eV 和 795.1 eV 的峰分别对应于 Co 2 $p_{3/2}$ 和 Co 2 $p_{1/2}$ 轨道,Co 在 2 个样品中以 Co³⁺形式存在。通过探究在初始状态、

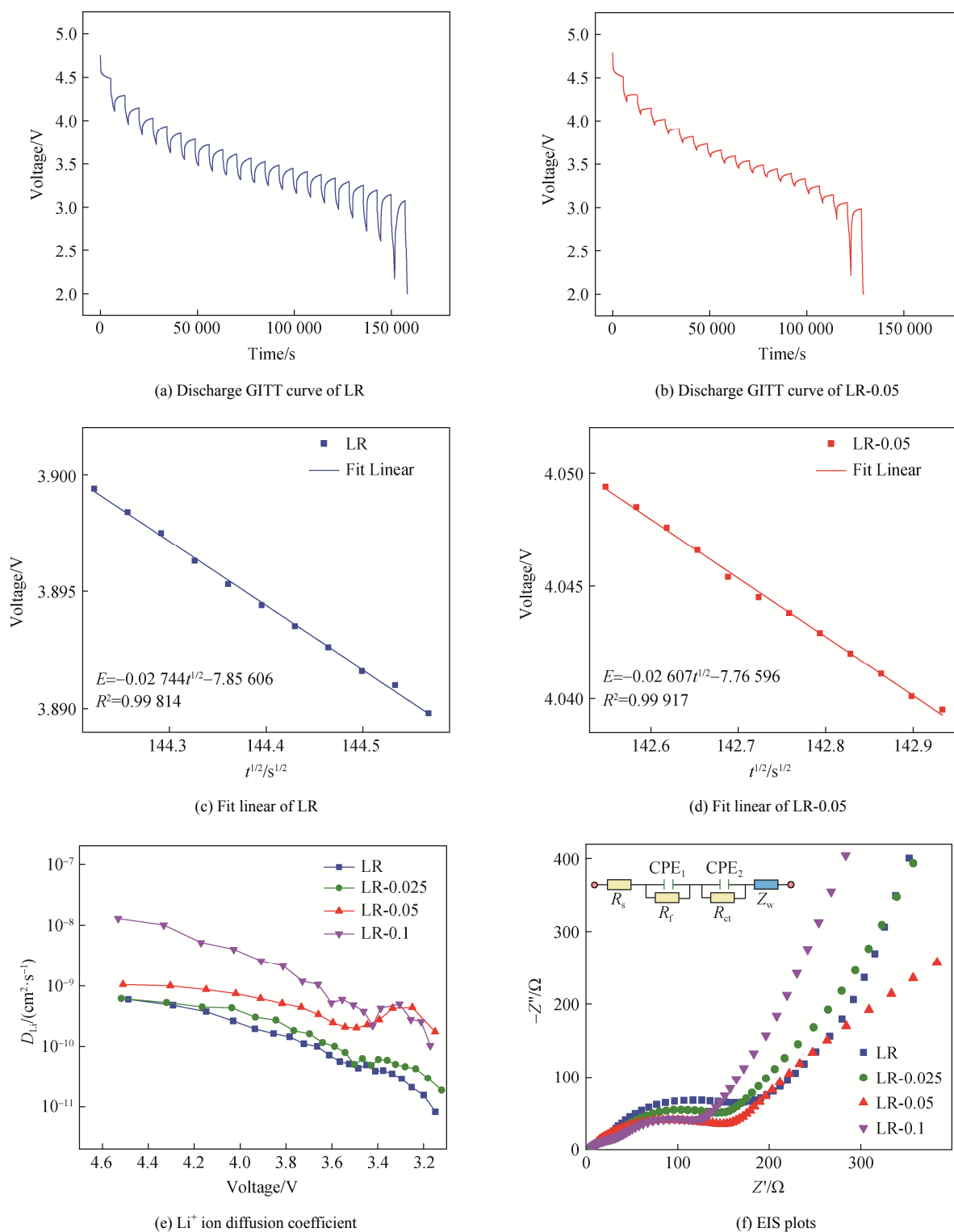


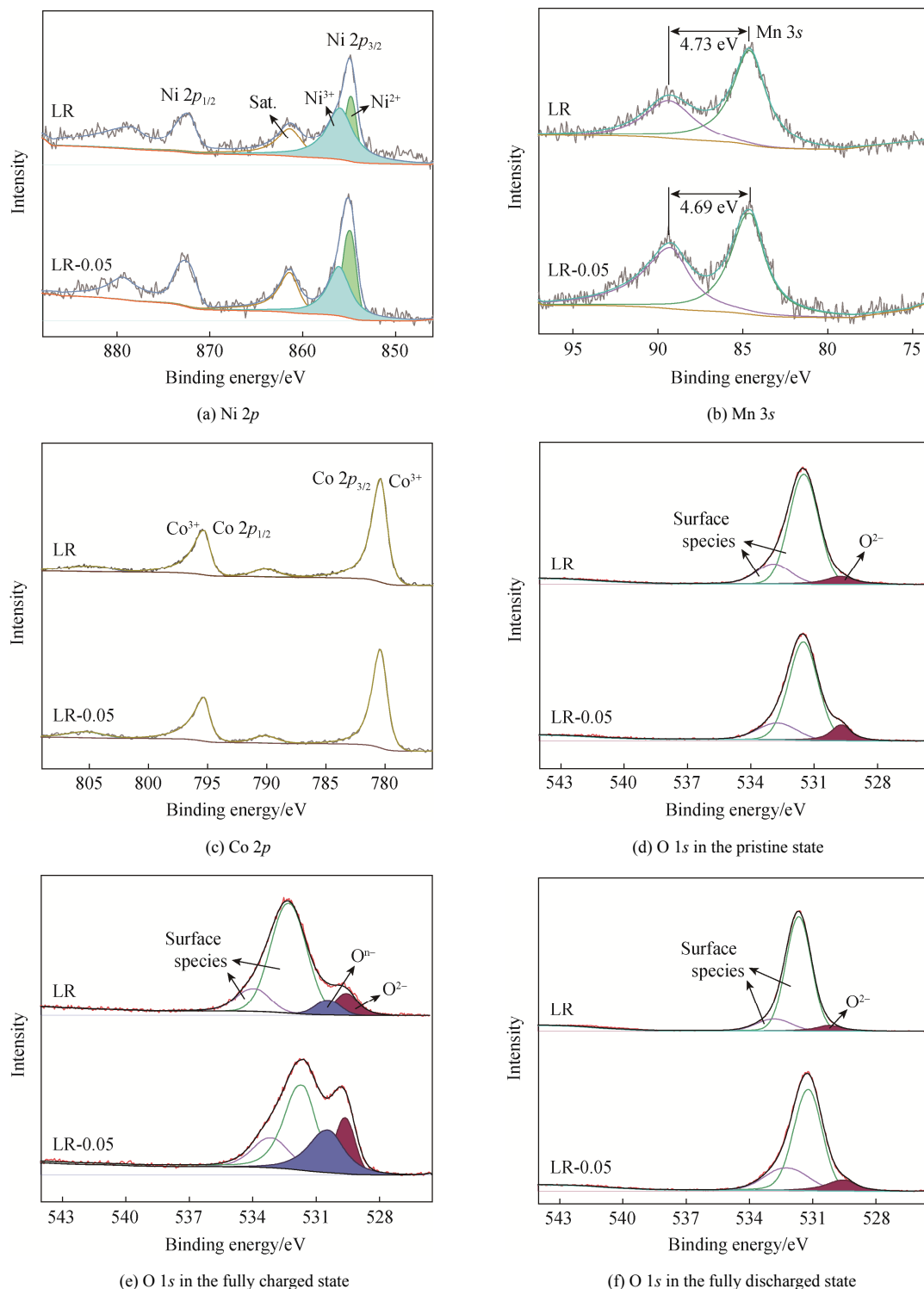
图 4 GITT 和 EIS 测试
Fig. 4 GITT and EIS measurements of samples

完全充电状态(4.8 V)和完全放电状态(2.0 V)2 种材料中 O 化学状态的变化可以看出, 初始状态下 2 个样品中 O 存在 2 种类型, 峰位置在 529.5 eV 为晶格中的 O^{2-} , 峰位置在 531.2 eV 和 532.2 eV 位置为表面氧物种, 如碳酸根、烷基碳酸酯、羟

基等^[27-28]。当充电至电压大于 4.5 V 时, 由 O^{2-} 参加氧化还原反应提供容量, 在完全充电状态下, 2 种材料在 530.5 eV 峰位置均出现了新的状态, 可以将其归为 $\text{O}^{n-}(n < 2)$ ^[29], 并且 LR-0.05 样品中 $\text{O}^{n-}(n < 2)$ 的含量要远多于 LR 样品, 说明 Cl^- 掺杂

能够促使 O^{2-} 氧化为 O^{n-} ($n < 2$), 而不是被氧化为 O_2 逸出。电池在完全放电状态下, LR-0.05 样品中 O^{2-} 的远多于 LR 样品, 说明经过首圈循环后,

Cl^- 掺杂能够提升材料中 O^{2-} 氧化还原反应的可逆性, 减少 O_2 释放, 从而减小样品在循环过程中结构的破坏。



Sat. is satellite peak.

图5 LR 和 LR-0.05 样品的 XPS 谱
Fig. 5 XPS spectra of LR sample and LR-0.05 sample

采用原位 XRD 技术探究充放电过程中材料结构的演变, 充放电均在 0.2 C 倍率下测试。图 6a 和

图 6b 分别为 LR 和 LR-0.05 样品在首次充放电过程中的结构演变过程。在充电电压小于 4.5 V 阶段, 2

个样品的(003)衍射峰均先是向小角度方向偏移, 意味着晶胞参数 c 值的变大, 这是因为 Li^+ 首次从 Li 层中脱嵌, 相邻 O 层间的电负性增加, 导致相邻 O 层的静电斥力增加使得层间距扩大^[30]。而(101)衍射峰则是向大角度方向偏移, 且 LR-0.05 样品的偏移角度大于 LR 样品, 这是因为 Cl^- 的掺杂使得 Ni 元素价态降低, 促进了低电压下过渡金属氧化还原反应^[31]。当充电至电压大于 4.5 V 时, 由于 Li^+ 大部分脱嵌, 同时 O 开始发生氧化反应提供容量, 材料的层状结构开始破坏。从(003)衍射峰等高线图可以看出, 在充电过程后期, LR-0.05 样品的破坏程度小

于 LR 样品, 说明 LR-0.05 样品在 O 发生氧化过程中产生的 O_2 少于 LR 样品^[32], 减少了氧的不可逆损失, Cl^- 掺杂能够抑制富锂层状正极材料在高电压氧化时释放 O_2 , 从而提升电池的循环稳定性。在放电过程中, 由于脱嵌出的 Li^+ 回到晶格中, 衍射峰开始向初始位置偏移, 然而 2 个样品均未回到初始位置, 说明首次充放电时存在不可逆过程, 这也是富锂层状正极材料首次 Coulombic 效率低的主要根源, 但是 LR-0.05 样品的可逆性要优于 LR 样品, 说明 Cl^- 掺杂能够减少首次充放电过程中结构破坏, 从而提升首次 Coulombic 效率和循环稳定性。

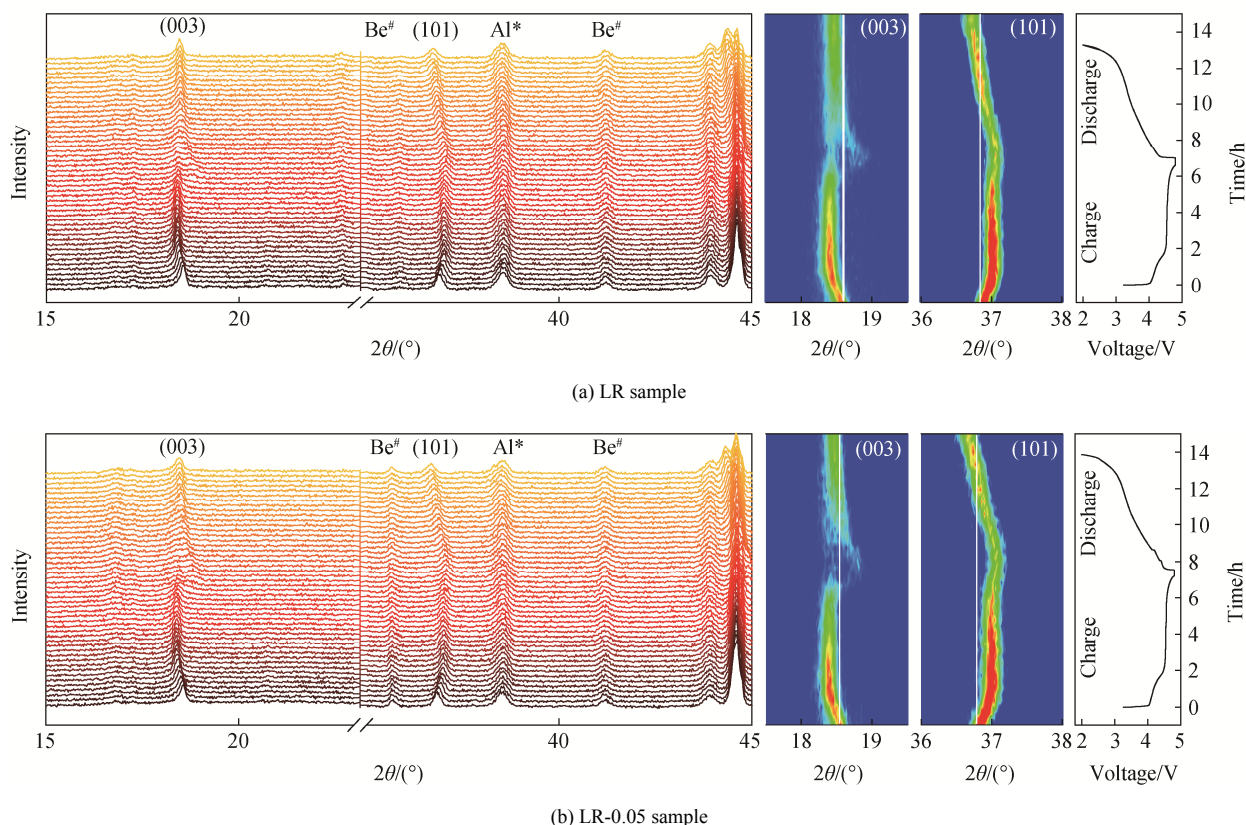


图 6 LR 样品和 LR-0.05 样品原位 XRD 谱及放大的(003)和(101)衍射峰结构演变
Fig. 6 *In-situ* XRD and the magnified corresponding (003) and (101) reflections patterns

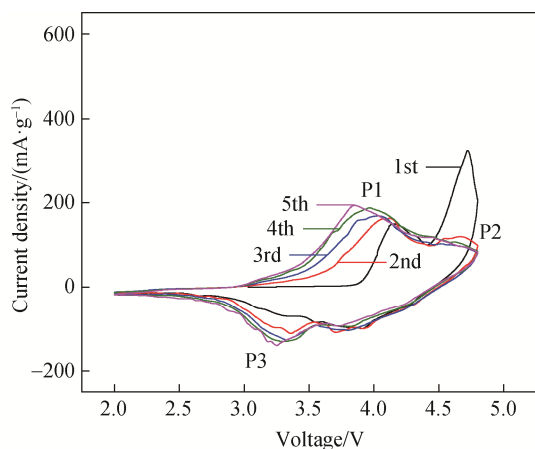
通过测试 LR 和 LR-0.05 样品前 5 圈 CV 曲线和循环前后形貌的变化进一步探究了 Cl^- 掺杂对材料性能提升的调控机制, 结果如图 7 所示。从图 7a 和图 7b 可以看出样品在充电过程中存在 P1 和 P2 2 个不同的氧化峰, 分别对应于过渡金属和 O^{2-} 的氧化反应。在前几圈的循环过程中, LR-0.05 样品的 P2 峰的电流密度高于 LR 样品, 说明 Cl^- 掺杂能够激活并提升 O^{2-} 氧化还原反应的可逆性。在放电过程中, P3 峰对应过渡金属的还原反应, LR 样品的 P3 峰向低电压方向的位移程度明显高于 LR-0.05 样品, 说明 Cl^- 掺杂能够抑制材料从层状相向尖晶石相

转变^[33], 提高材料结构的稳定性。从图 7c~图 7f 可以看出, 2 个样品在制备成极片后形貌得到了良好的保持, 均为由一次颗粒组成的球形二次颗粒。然而, 在 1 C 倍率下经过 200 圈循环后, LR 样品的形貌破坏严重, 球形二次颗粒几乎全部破碎成一次颗粒。 Cl^- 掺杂后的 LR-0.05 样品形貌尽管也有一定程度的破坏, 但是其球形二次颗粒的形貌能够基本保持, 说明 Cl^- 掺杂能够对材料中的晶格 O 电化学行为进行调控, 减少在循环过程中 O_2 的逸出, 从而减小结构的破坏, 使其电化学性能显著提高。

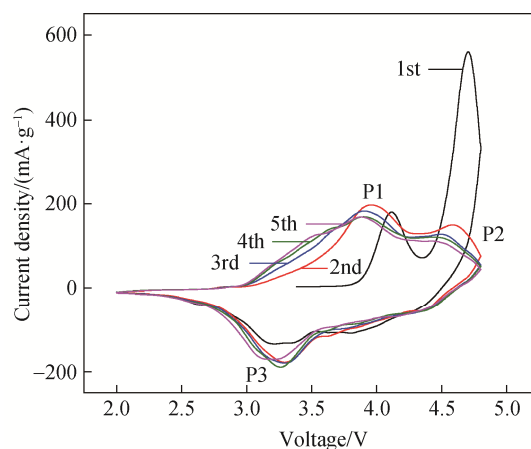
通过对不同元素的 XPS 谱、样品原位 XRD、CV

曲线和循环前后正极材料形貌的分析, 揭示了 Cl^- 掺杂对材料性能提升的调控机制。由图 7g 可见, Cl^- 掺杂能够增大 Li 层层间距, 调控材料中 O 的电化学

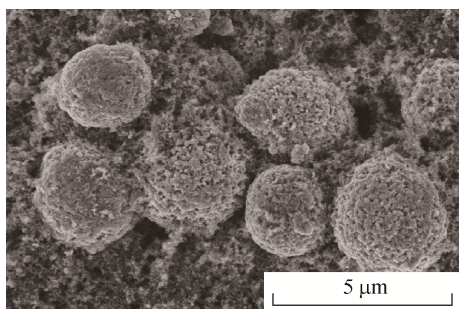
行为, 增加 O^{2-} 的可逆氧化还原反应, 抑制 O_2 的产生, 减小循环过程中结构的破坏, 从而使富锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的循环性能极大提升。



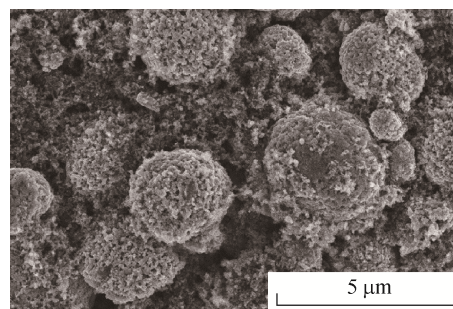
(a) LR sample



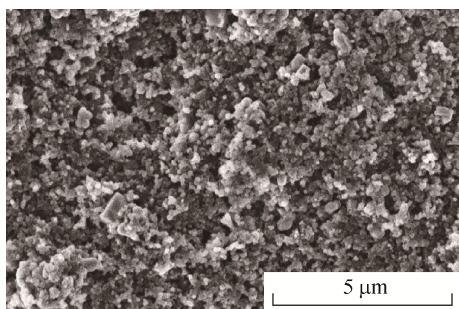
(b) LR-0.05 sample



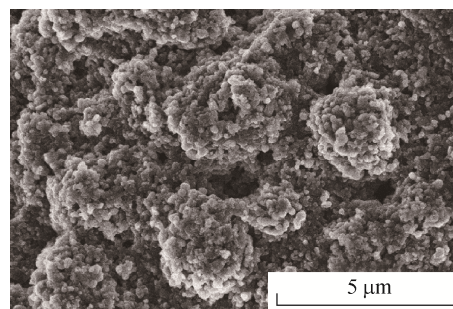
(c) LR sample before the cycle



(d) LR-0.05 sample before the cycle



(e) LR sample after 200 cycles



(f) LR-0.05 sample after 200 cycles

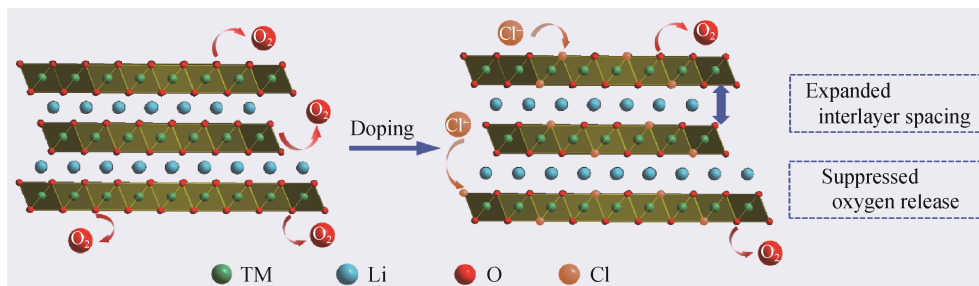
(g) Schematic diagram of Cl^- doping

图 7 样品的前 5 圈 CV 曲线、循环前后电极片的 FESEM 照片和 Cl^- 掺杂改性机理示意图
Fig. 7 CV curves of initial 5 cycles, FESEM images of samples before and after cycle and schematic diagram of Cl^- doping

3 结论

Cl^- 掺杂通过调控材料中晶格 O 的电化学行为, 提升其可逆氧化还原反应程度, 抑制 O^{2-} 被氧化为 O_2 逸出, 减少结构破坏; 并且 Cl^- 掺杂能够扩大层间距, 减小材料的极化过电位, 提升 Li^+ 的扩散速率, 提高反应动力学, 从而提升了其首次 Coulombic 效率和循环性能。当 Cl^- 掺杂量为 0.05 时, 样品的电化学性能最好, 在 0.2 C 倍率下首次 Coulombic 效率由原始的 72.8% 提升至 81.5%, 在 1 C 倍率下循环 200 圈后, 容量保持率由原始的 57.9% 提升至 79.1%。此改性策略有望为富锂正极材料的商业化应用奠定基础。

参考文献:

- [1] MANTHIRAN A, KNIGHT J C, MYUNG S T, et al. Nickel-rich and lithium-rich layered oxide cathodes: progress and perspectives[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(1): 1501010.
- [2] 李雨, 赵慧春, 白莹, 等. 高能量密度层状富锂锰基正极材料的改性研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(3): 391–404.
LI Yu, ZHAO Huichun, BAI Ying, et al. *Energy Stor Sci Technol* (in Chinese), 2018, 7(3): 391–404.
- [3] WEI H, WEI B, HUA L, et al. Challenges and recent advances in high capacity Li-rich cathode materials for high energy density lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(50): 2005937.
- [4] LIN Z, LUO D, DING X, et al. Accurate control of initial coulombic efficiency for Li-rich Mn-based layered oxides by surface multicomponent integration[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(51): 23061–23066.
- [5] DING Z, ZHANG C, XU S, et al. Stable heteroepitaxial interface of Li-rich layered oxide cathodes with enhanced lithium storage[J]. *Energy Stor Mater*, 2019, 21: 69–76.
- [6] YAN P F, ZENG J M, TANG Z K, et al. Injection of oxygen vacancies in the bulk lattice of layered cathodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 602–608.
- [7] ZHENG J, XU P, GU M, et al. Structural and chemical evolution of Li- and Mn-rich layered cathode material[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(4): 1381–1390.
- [8] ZHAO S, GUO Z, YAN K, et al. Towards high-energy-density lithium-ion batteries: strategies for developing high-capacity lithium-rich cathode materials[J]. *Energy Stor Mater*, 2020, 34: 716–734.
- [9] HOUSE, ROBERT A, et al. Lithium manganese oxyfluoride as a new cathode material exhibiting oxygen redox[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(4): 926–932.
- [10] AN J, SHI L, CHEN G, et al. Insights into the stable layered structure of a Li-rich cathode material for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 19738–19744.
- [11] KATAOKA R, TAGUCHI N, KOJIMA T, et al. Improving the oxygen redox stability of NaCl-type cation disordered Li_2MnO_3 in a composite structure of Li_2MnO_3 and spinel-type LiMn_2O_4 [J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 5381–5390.
- [12] 刘日鑫, 张振杰, 李浩宇, 等. 高比能锂离子电池富锂正极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 70–83.
LIU Rixin, ZHANG Zhenjie, LI Haoyu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(1): 70–83.
- [13] DONG L, JIA X, BING K, et al. Ti-Based surface integrated layer and bulk doping for stable voltage and long life of Li-rich layered cathodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(14): 2009310.
- [14] WANG M, HAN Y, CHU M, et al. Enhanced electrochemical performances of cerium-doped Li-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *J Alloys Compounds*, 2020, 861: 158000.
- [15] 李方坤, 刘政波, 许希军, 等. 锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的 B 元素掺杂改性调控[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 1–10.
LI Fangkun, LIU Zhengbo, XU Xijun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(1): 1–10.
- [16] 周伟, 陈彦逍, 郭孝东, 等. 铝掺杂富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的研究[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(6): 128–133.
ZHOU Wei, CHEN Yanxiao, GUO Xiaodong, et al. *Inorg Chem Industry* (in Chinese), 2021, 53(6): 128–133.
- [17] 张世龙, 李东林, 李童心, 等. 氟掺杂改善 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ 富锂锰基层状氧化物正极材料的长循环稳定性[J]. *功能材料*, 2019, 50(4): 4164–4169.
ZHANG Shilong, LI Donglin, LI Tongxin, et al. *J Funct Mater* (in Chinese), 2019, 50(4): 4164–4169.
- [18] LUN Z, OUYANG B, KITCHAEY D, et al. Improved cycling performance of Li excess cation disordered cathode materials upon fluorine substitution[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 9(2): 1802959.
- [19] RICHARDS W, DACEK S, KITCHAEY D A, et al. Fluorination of lithium-excess transition metal oxide cathode materials[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(5): 1701533.
- [20] KIM W, HAN W, RYU W, et al. Effects of Cl doping on the structural and electrochemical properties of high voltage $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 592: 48–52.
- [21] WANG T, ZHANG C, LI S, et al. Regulating anion redox and cation migration to enhance the structural stability of Li-rich layered oxides[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 12159–12168.
- [22] GUO B, ZHAO J, FAN X, et al. Aluminum and fluorine co-doping for promotion of stability and safety of lithium-rich layered cathode material[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 236: 171–179.
- [23] ZHANG C, FENG Y, WEI B, et al. Heteroepitaxial oxygen-buffering interface enables a highly stable cobalt-free Li-rich layered oxide cathode[J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 104995.
- [24] QING R, SHI J, XIAO D, et al. Enhancing the kinetics of Li-rich cathode materials through the pinning effects of gradient surface Na^+ doping[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501914.
- [25] SHAJU K, RAO G, CHOWDARI B, et al. Li ion kinetic studies on spinel cathodes, $\text{Li}(\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6})\text{O}_4$ (M=Mn, Co, CoAl) by GITT and

- EIS[J]. *J Mater Chem*, 2002, 13(1): 106–113.
- [26] ZHENG C, BIN Z, TING C, et al. A simple gas–solid treatment for surface modification of Li-rich oxides cathodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 23248–23255.
- [27] DAI K, MAO J, ZHUO Z, et al. Negligible voltage hysteresis with strong anionic redox in conventional battery electrode[J]. *Nano Energy*, 2020, 74: 104831.
- [28] BAUR C, I KALLQUST, J CHABLE, et al. Improved cycling stability in high-capacity Li-rich vanadium containing disordered rock salt oxyfluoride cathodes[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 21244–21253.
- [29] CAMBAZ, ALI M, VINAYAN, et al. Design of nickel-based cation-disordered rock-salt oxides: The effect of transition metal (M=V, Ti, Zr) substitution in $\text{LiNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_2$ binary systems[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 21957–21964.
- [30] MOHANTY D, KALNAUS S, MEISNER R A, et al. Structural transformation of a lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode during high voltage cycling resolved by *in situ* X-ray diffraction[J]. *J Power Sources*, 2013, 229(1): 239–248.
- [31] LIN T, SCHULLI T U, HU Y, et al. Faster activation and slower capacity/voltage fading: A bifunctional urea treatment on Lithium-rich cathode materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(13): 1909192.
- [32] HUA W, CHEN M, SCHWARZ B, et al. Oxygen uptake: lithium/oxygen incorporation and microstructural evolution during synthesis of Li-rich layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ oxides[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(8): 1803094.
- [33] WEI W, CHEN L, PAN A, et al. Roles of surface structure and chemistry on electrochemical processes in lithium-rich layered oxide cathodes[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 580–602.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



周国俊，合肥工业大学化学工程与技术硕士研究生，研究方向为高能量密度锂离子电池富锂正极材料的制备与掺杂改性研究。所在课题组研究项目包括：高性能储能器件电极材料制备及过程技术、功能基元高性能新材料的组装与性能调控、固态锂离子电池器件研发与退役锂离子电池回收与循环再利用等。



张卫新，合肥工业大学化学与化工学院二级教授，博士生导师。中国化工学会储能工程专业委员会委员、《电源技术》第五届编委会委员、中国化学会高级会员、安徽省化学会常务理事等。主持承担包括国家自然科学基金委重大研究计划集成项目子课题和培育项目、国家自然科学基金委面上项目、安徽省发改委产业扶持项目在内的国家级、省部级与企业委托科研课题 20 多项。在 *Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Funct. Mater.*、*Acc. Chem. Res.* 等国际重要学术刊物上发表论文 200 余篇，其中 SCI 收录 150 余篇、EI 收录 100 余篇，论文他引 6500 余次。获授权发明专利 18 项，3 项专利有偿转让给相关企业。以第一完成人获安徽省科学技术二等奖、安徽青年科技奖等，享受国务院政府津贴。主要研究方向为锂离子电池等电极材料的设计、制备与产业化关键技术研发、退役锂离子电池回收综合利用技术研发。