V-Y 共掺杂构建 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 共格界面及其对电化学性能的影响①

黄振德[1]，彭迪[1]，陈志航[2]
（1.广西工业职业技术学院，广西 南宁 530001；2.生态环境部华南环境科学研究所，广东 广州 510655）

摘　要：为提升高电压正极材料 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（LNMO）的倍率性能与循环稳定性，采用高分子软模板法合成 V-Y 共掺杂 LNMO 正极材料，系统研究 V、Y 元素共掺杂对晶体结构、界面特性及电化学性能的影响。通过 XRD、FTIR、SEM、EDS 等手段表征材料结构，结合恒电流充放电、循环伏安（CV）和交流阻抗（EIS）等电化学测试分析其性能。结果表明，V-Y 共掺杂有效调控 LNMO 形成无序 Fd3m 相，促进尖晶石由正八面体向截角八面体转变，形成共格界面，显著提升 Li^+ 扩散速率与电子电导率；V-Y 共掺杂降低 Mn^{3+} 含量，抑制 Jahn-Teller 效应及电极/电解液界面副反应，增强界面电化学稳定性。0.03V-Y 样品（$LiV_{0.03}Ni_{0.47}Y_{0.01}Mn_{1.49}O_4$）在 0.1*C* 倍率下首次放电比容量达 132 mAh/g，循环 200 次后容量保持率高达 94.7%，在 5*C* 大倍率下仍表现出优异的倍率性能。本研究为通过双元素掺杂构建共格界面和协同优化 LNMO 电化学性能提供了新思路。

关键词：锂离子电池；高电压正极材料；镍锰酸锂（$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$）；高分子软模板法；共掺杂；钒；钇
中图分类号：TB302；TM911　　**文献标志码：**A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.04.035
文章编号：0253-6099（2026）04-0226-07

V-Y Co-doping for Construction of Coherent Interface and Electrochemical Performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$

HUANG Zhende[1], PENG Di[1], CHEN Zhihang[2]
(1.*Guangxi Vocational & Technical Institute of Industry*, *Nanning* 530001, *Guangxi*, *China*; 2.*South China Institute of Environmental Sciences*, *Ministry of Ecology and Environment*, *Guangzhou* 510655, *Guangdong*, *China*)

Abstract: To enhance the rate capability and cycling stability of the high-voltage cathode material $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO), a V-Y co-doped LNMO cathode material was synthesized via the polymer soft-template method. The effects of V-Y co-doping on crystal structure, interfacial properties, and electrochemical performance were systematically investigated. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) among other techniques, and the electrochemical properties were analyzed via galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that V-Y co-doping induces the formation of disordered Fd3m phase by effectively regulating LNMO, facilitates the morphology evolution of spinel from regular octahedron to truncated octahedron, and constructs a coherent interface, which significantly enhances the lithium-ion diffusion rate and electronic conductivity. Moreover, V-Y co-doping reduces the Mn^{3+} content, suppresses Jahn-Teller effect and side reactions at the electrode/electrolyte interface, thereby enhancing the interfacial electrochemical stability. The 0.03V-Y sample ($LiV_{0.03}Ni_{0.47}Y_{0.01}Mn_{1.49}O_4$) delivers an initial discharge capacity of 132 mAh/g at a 0.1*C* rate, retaining 94.7% of its capacity after 200 cycles. It also exhibits superior rate capability at a high rate of 5*C*. This study provides a novel approach for constructing a coherent interface and synergistically optimizing the electrochemical performance of LNMO via dual-element doping.

① **收稿日期：**2026-02-10
基金项目：国家自然科学基金（21978174）；广西自然科学基金（2018GXXNSFAA294042）；广西高校中青年教师科研基础能力提升项目（2021KY1280）
作者简介：黄振德（1976—），男，广西南宁人，副教授，主要研究方向为高能锂离子电池正极材料。E-mail：gxgyyhzd@163.com
通信作者：彭迪（1982—），女，广西南宁人，工程师，研究方向为新能源材料应用与工程项目管理。E-mail：2459811233@qq.com

Key words: lithium-ion battery; high-voltage cathode material; lithium nickel manganese oxide ($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$); polymer soft-template method; co-doping; vanadium; yttrium

锂离子电池因能量密度高、循环寿命长等优势,在便携式电子设备、电动汽车和储能领域得到广泛应用。正极材料是决定锂离子电池电化学性能的关键因素之一。尖晶石型 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)作为一种高电压正极材料,具有 4.7 V 的工作平台、650 Wh/kg 的高能量密度和三维 Li^+扩散通道,成为下一代高能量密度锂离子电池的研究热点[1-3]。

LNMO 存在有序相(P4332)和无序相(Fd3m)两种晶体结构。无序相中 Ni^{2+}和 Mn^{4+}随机分布于 16d 八面体位点,且存在一定比例 Mn^{3+},有利于提高电子传导率和 Li^+扩散速率,电化学动力学性能更优[4-5]。研究表明,无序相 Fd3m 电子传导率较有序相 P4332 高出 2~3 个数量级,更适用于大倍率充放电[6]。

然而,LNMO 材料在实际应用中仍面临挑战:高温烧结过程中易产生氧缺陷,导致 $Li_xNi_{1-x}O$ 杂相生成,影响晶体结构完整性;在 5 V 高电压工作状态下,在电解界面,Mn^{3+}与电解质容易发生歧化反应生成 Mn^{2+}和 Mn^{4+},Mn^{2+}溶解于电解液,造成活性物质损失和容量衰减[7-9];高压下电解液易分解,与电极材料发生副反应,影响循环稳定性[10]。

针对上述问题,离子掺杂是有效改性策略之一[11]。适量掺杂可促进 Fd3m 无序相形成、抑制杂相生成、调控 Mn^{3+}含量并提升 Li^+扩散速率[12]。研究表明,Y 掺杂可抑制 $Li_xNi_{1-x}O$ 杂相生成,优化电化学性能[13];Mg-Y 共掺杂可降低 Mn^{3+}含量,提升循环稳定性[14];Lu 掺杂可扩大 Li^+扩散通道,改善倍率性能[15];V 掺杂有助于提高电子传导率和倍率性能[16]。但关于 V-Y 共掺杂对 LNMO 晶体共格界面形成及电化学性能影响的研究尚不多见。因此,本文采用高分子软模板法制备不同 V-Y 掺杂比例的 LNMO 正极材料,系统研究 V-Y 共掺杂对材料晶体结构、形貌、Mn^{3+}含量、Li^+扩散速率及电化学性能的影响,分析共格界面的形成机制及其对电化学性能的改善作用。

1　实验

1.1　样品制备

采用高分子软模板法合成 V-Y 共掺杂的正极材料 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)。以聚丙烯酸-马来酸酐共聚物(PAA-MA)为软模板,按化学计量比称取过量 5% 的 $LiCH_3COO{\cdot}2H_2O$、$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$、$Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$、$Y(CH_3COO)_3{\cdot}4H_2O$ 和 $V(CH_3COO)_3{\cdot}6H_2O$(均为分析纯),将上述原料与 PAA-MA 软模板在去离子水中混合,调节 pH 值后于 85 ℃恒温搅拌,使 Li、Ni 和 Mn 等金属离子与高分子模板充分络合,形成均匀绿色透明溶胶。溶胶经 120 ℃真空干燥得到黄色凝胶前驱体,最后在空气氛围下 800 ℃高温焙烧 16 h 制备得到黑色块状固体。黑色块状固体经研磨后得到原始及不同 V-Y 掺杂量样品。

根据设计组成 $LiV_xNi_{0.5-x}Y_{0.01}Mn_{1.49}O_4$($x=0,0.01,0.03,0.05$)进行 V-Y 共掺杂,所得样品分别标记为 P-LNMO、0.01V-Y、0.03V-Y 和 0.05V-Y。

1.2　材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,Rigaku D/MAX 2500 型,日本理学公司)表征 Cr 掺杂 LNMO 正极材料的晶体结构;将产品用乙醇分散干燥后喷金,采用扫描电子显微镜(SEM,S-570 型,日本日立公司)表征样品的表面形貌;采用透射电子显微镜(TEM,FEI Tencai G2 F30 S-TWIN 型)结合能谱分析(EDS)表征材料的表面形貌及元素分布;采用德国 Bruker 公司 V80 型傅里叶变换红外光谱仪在 400~4 000 cm^{-1}范围内测试样品的晶体结构和 Ni/Mn 排列无序程度。

1.3　充放电循环性能测试

实验电池采用金属锂片作负极,正极膜按活性物质:导电剂(乙炔黑):黏结剂(聚四氟乙烯)质量比 8:1:1制备,隔膜为 Celgard 2400,电解液由 1 mol/L $LiPF_6$ 溶于碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二甲酯(DMC)按体积比 1:1的混合液组成。在氩气手套箱(SUPER 1220/750 型)内制作双电极实验电池,电压范围 3.5~5.0 V,通过电池测试仪(BS-9300 型)分别进行材料首次充放电容量测试、不同倍率(0.1C、0.5C、1C、2C 和 5C)和恒定电流 1C 充放电循环 200 次的电化学性能测试;采用电化学工作站(CHI660E 型,上海辰华仪器有限公司)对不同样品材料进行电化学循环伏安(CV)性能测试和交流阻抗(EIS)性能测试。

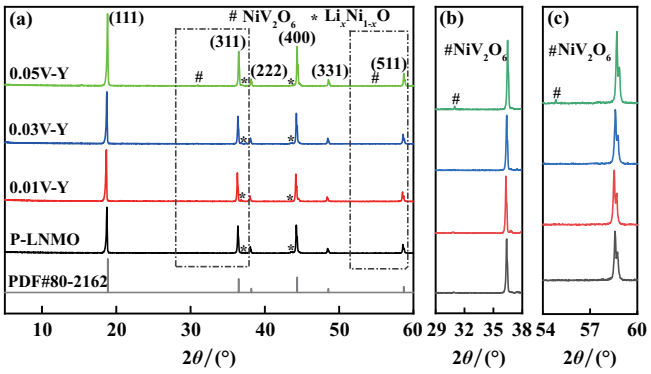
2　实验结果与讨论

2.1　材料结构形貌表征

2.1.1　XRD 分析

不同 V-Y 掺杂量样品 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1(a)可见,各样品所有主要衍射峰均与立方尖晶石结构 LNMO 的标准卡片(PDF#80-2162)相吻合,对应 Fd3m 空间群。由此表明,V-Y 共掺杂并未引起 LNMO

晶体结构的改变。同时,原始 LNMO 样品在 37.6°和 43.8°处出现微弱的 $Li_xNi_{1-x}O$ 杂相衍射峰,该杂相形成可归因于高温焙烧过程中的氧缺陷。引入 V 和 Y 后,上述杂相峰强度明显降低,证实 V-Y 共掺杂能够有效抑制 $Li_xNi_{1-x}O$ 杂相的生成。其机制在于 V—O 与 Y—O 键能高于 Mn—O 和 Ni—O 键能,有助于稳定晶格氧并减少氧缺陷的产生[17]。V-Y 掺杂样品衍射峰强度比原始样品显著增强,表明 V 与 Y 已成功掺入 LNMO 晶格并提升材料结晶度。其中,0.03V-Y 样品衍射峰强度更高,结晶度更佳。结晶性能提升有助于增强晶格结构稳定性,进而优化电极材料的倍率性能与循环寿命[18]。然而,当 V 掺杂量增至 0.05 时,样品在 30.9°和 54.8°处出现新的微量杂相衍射峰。结合局部放大图 1(b)与图 1(c)可确认 0.05V-Y 样品在30.9°及 54.8°处出现的衍射峰分别对应二钒酸镍(NiV_2O_6)特征峰位,表明过量 V 掺杂可能导致新杂相生成[19]。



(a) 全谱图;(b) 局部图(2θ=29°~38°);(c) 局部图(2θ=54°~60°)

图 1 不同 V-Y 掺杂量样品 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples with different V-Y doping concentrations

2.1.2 FTIR 分析

LNMO 材料电化学性能与其尖晶石结构中 16d 八面体位点 Ni/Mn 无序程度密切相关。研究表明,Fd3m 无序相较 P4332 有序相具有更优电荷传输特性。采用 FTIR 红外光谱可有效区分 LNMO 有序/无序结构,其中 Fd3m 无序相在 400~700 cm^{-1}范围内呈现 5 个特征吸收峰,而 P4332 有序相则表现为 8 个吸收峰。

图 2 为不同 V-Y 掺杂量样品的 FTIR 谱图。由图 2 可知,所有样品均在 470、501、556、586、623 cm^{-1}处出现 5 个吸收振动峰,表明均属于 Fd3m 无序结构。其中,623 cm^{-1}和 586 cm^{-1}处的吸收峰分别对应 Mn—O 和 Ni—O 振动。通常采用 I_{623}/I_{586}峰强比值来评估 LNMO 材料的无序程度,该比值越大,表明 Ni/Mn 无序化程度越高,材料具有更快的 Li^+扩散速率和更好的界面稳定性[20]。P-LNMO、0.01V-Y、0.03V-Y 和 0.05V-Y 样品的 I_{623}/I_{586}比值依次为0.96、0.99、1.04 和 1.02。结果表明,V-Y 共掺杂有效提高了 LNMO 无序化程度,其中 0.03V-Y 样品无序度最高。研究表明,共掺杂策略可通过协同效应优化晶格结构,提升材料 Li^+扩散速率和电化学性能[21]。

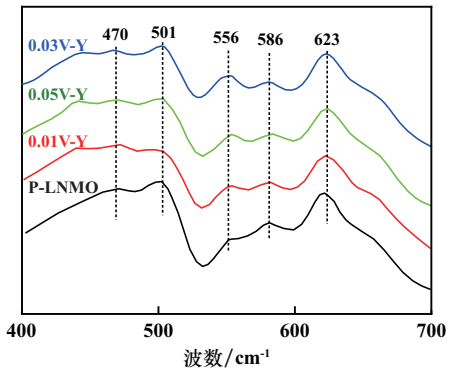
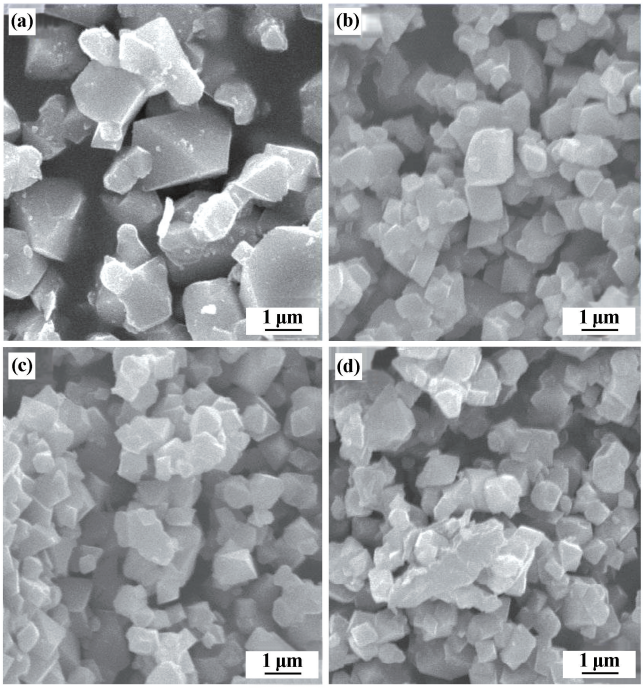


图 2 不同 V-Y 掺杂量样品 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of samples with different V-Y doping concentrations

2.1.3 SEM 分析

图 3 为不同 V-Y 掺杂量样品的 SEM 形貌。由图 3 可知,所有样品均呈现典型尖晶石八面体形貌。原始 LNMO 材料在合成过程中因氧缺陷导致$Li_xNi_{1-x}O$杂相生成,颗粒尺寸分布不均,且存在一定程度的团聚



(a) 原始 LNMO;(b) 0.01V-Y;(c) 0.03V-Y;(d) 0.05V-Y

图 3 不同 V-Y 掺杂量样品的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of samples with different V-Y doping concentrations

现象。经 V-Y 掺杂后,0.01V-Y、0.03V-Y 和 0.05V-Y 样品的形貌、晶型及结晶度均得到不同程度提升。由于 V—O 和 Y—O 键能高于 Ni—O 和 Mn—O 键能,由 V—O 和 Y—O 构成的晶体颗粒生长速率低于由 Ni—O 和 Mn—O 构成的颗粒,导致晶胞参数收缩,促使晶体向截角八面体形貌演变,形成共格界面结构[22]。随着 V-Y 掺杂量增加,颗粒粒径趋于细小均匀,团聚现象明显减弱。其中,0.03V-Y 掺杂 LNMO 样品晶体相纯度高,截角八面体形貌更规整,颗粒粒径更均匀。这种形貌特征有利于增强材料与电解液的界面稳定性,同时较小颗粒粒径可缩短 Li^+ 扩散距离,使 Li^+ 在三维通道中的插入与脱嵌更为便捷,从而提高电子电导率和 Li^+ 扩散速率,进而改善材料的倍率性能和循环稳定性。

2.1.4　EDS 分析

图 4 为 0.03V-Y 样品的 EDS 面扫描图谱。由图 4 可知,Ni 和 Mn 作为基体元素,其分布信号强度高且均匀。V 和 Y 作为掺杂元素,尽管含量较低(分别为 3% 和 1%),但其分布轮廓与颗粒形貌高度一致,与 Ni、Mn 的分布位置完全重合,无明显偏析或局部富集现象。这表明 V 和 Y 已成功掺杂进入 LNMO 晶格并形成均匀的固溶体结构。均匀的元素分布有利于形成稳定的共格界面,增强晶体结构强度和电化学性能[23]。

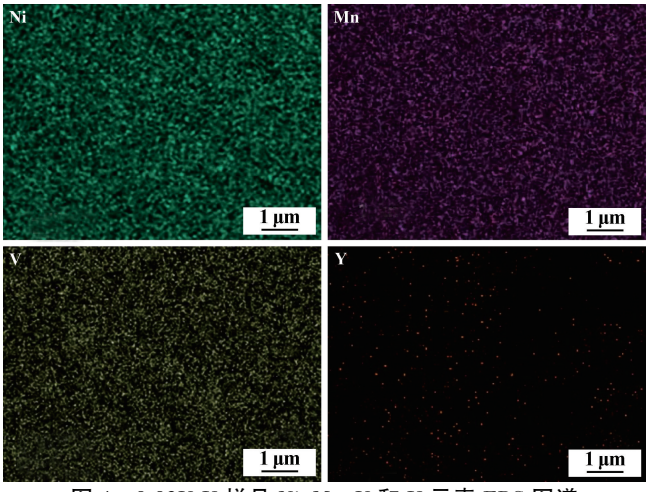


图 4　0.03V-Y 样品 Ni、Mn、V 和 Y 元素 EDS 图谱

Fig. 4　EDS mapping of Ni, Mn, V and Y elements in 0.03V-Y sample

2.1.5　TEM 分析

采用 TEM 对样品微观结构进行表征,图 5 为 0.03V-Y样品 HRTEM 图像。从图 5 可以观察到清晰的晶格条纹,经测量,晶面间距约为 0.471 nm,对应尖晶石的(111)晶面,表明主体材料与表面掺杂改性层之间晶格条纹连续延伸穿过界面,这直接证实晶体共格界面的形成[24]。结合 EDS 面扫描分析,V 和 Y 元素分布与颗粒形貌高度一致,表明均匀掺杂结构有利于形成稳定共格界面。这种原子级别紧密接触可有效降低 Li^+ 迁移能垒,从而提升 Li^+ 扩散速率及电子电导率。

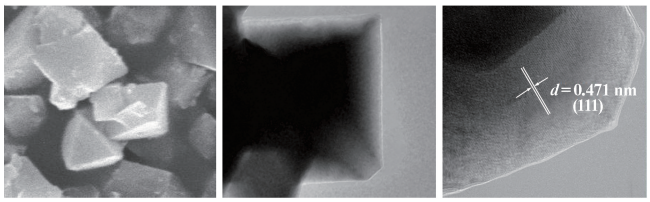


图 5　0.03V-Y 样品 HRTEM 图像

Fig. 5　HRTEM images of 0.03V-Y sample

2.2　电化学性能测试

2.2.1　首次充放电比容量

图 6 为不同 V-Y 掺杂量样品在 0.1*C* 倍率下的首次充放电比容量。所有样品充放电曲线均由 2 个典型电压平台构成:位于 4.0 V 左右的短斜平台对应 Mn^{3+}/Mn^{4+} 氧化还原对,位于 4.7 V 左右的长且平电压平台对应 Ni^{2+}/Ni^{4+} 氧化还原对。4.0 V 平台存在表明样品中均含有一定量 Mn^{3+},证实所制备材料均为无序 Fd3m 结构,这与 FTIR 分析结果一致。P-LNMO、0.01V-Y、0.03V-Y 和 0.05V-Y 样品首次放电比容量分别为 123、129、132 和 126 mAh/g。其中,0.03V-Y 掺杂样品表现出更高的放电比容量(132 mAh/g),较原始样品提升约 7.3%。这一提升可归因于以下两方面:其一,适量 V-Y 共掺杂诱导颗粒形貌向截角八面体转变,暴露出更多(111)和(100)活性晶面,这些晶面具有更高 Li^+ 传输能力及界面稳定性;其二,V-Y 元素均匀掺杂进入 LNMO 晶格形成固溶体结构,促进了主体材料与表面掺杂层之间晶体共格界面的形成。这种原子级别紧密接触的共格界面能够显著降低 Li^+ 跨界面迁移能垒,拓宽三维扩散通道,从而有效提升 Li^+ 扩散动力学和电化学反应可逆性。其中 0.03V-Y 通过优

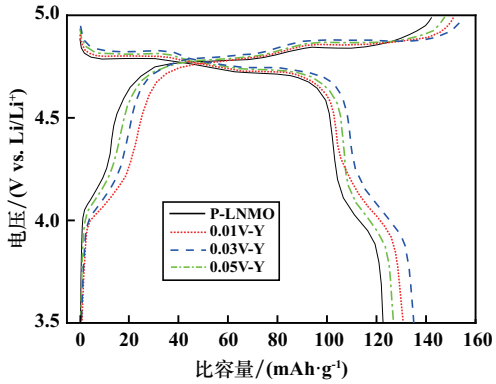


图 6　不同 V-Y 掺杂量样品的首次充放电比容量曲线

Fig. 6　Initial charge-discharge specific capacity curves of samples with different V-Y doping concentrations

化晶体形貌和构建共格界面,协同增强 LNMO 材料首次充放电性能和反应动力学。

2.2.2 倍率性能

图 7 为不同 V-Y 掺杂量样品在 0.1*C*~5*C* 倍率下的倍率性能。由图 7 可知,所有样品的放电比容量均随倍率增加而下降。当倍率返回 0.1*C* 时,V-Y 掺杂样品放电比容量基本恢复至初始值,而原始 LNMO 出现明显衰减,表明 V-Y 掺杂可提升材料结构可逆性。图中 0.03V-Y 样品倍率性能更优,5*C* 倍率下放电比容量显著高于其他样品。0.03V-Y 在倍率切换过程中容量衰减更平缓,5*C* 平台容量保持率更高,说明其大电流响应能力更优。表明 V-Y 共掺杂诱导形成的截角八面体形貌提供了更通畅的 Li^+表面扩散路径,同时晶体共格界面构建降低了 Li^+跨界面传输阻力,二者协同优化材料快速充放电过程中的电化学反应动力学,导致电极活性材料在充放电过程中界面电化学反应稳定性增强,从而提高材料倍率性能。

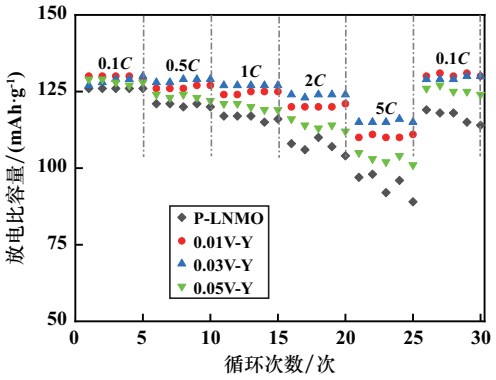


图 7 不同 V-Y 掺杂量样品的倍率性能

Fig. 7 Rate performance of samples with different V-Y doping concentrations

2.2.3 充放电循环性能

图 8 为不同 V-Y 掺杂量样品在 0.1*C* 倍率下的充放电循环性能。初始循环阶段,因 5 V 高压下电解液与电极材料发生副反应,各样品容量均偏低;随循环进行,电极表面逐渐形成 CEI 保护层,容量趋于稳定。图中可见 0.03V-Y 样品展现出更优异的循环稳定性,循环 200 次后放电比容量由 132 mAh/g 降至 125 mAh/g,容量保持率达 94.7%,显著高于原始 LNMO。表明适量 V-Y 掺杂可调控 Mn^{3+}含量,有效抑制 Jahn-Teller 畸变,减少充放电过程中 Mn^{2+}溶出。V 掺杂量过高时(0.05V-Y),V 与其他元素生成微量二钒酸锂杂质,破坏材料结构完整性,导致循环性能下降。0.03V-Y 样品 V 掺杂量适中,可优化电极/电解液界面稳定性,提升长循环寿命。

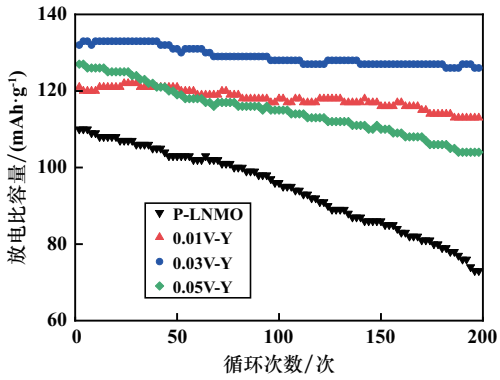


图 8 不同 V-Y 掺杂量样品的充放电循环性能

Fig. 8 Charge-discharge cycling performance of samples with different V-Y doping concentrations

2.2.4 循环伏安测试曲线

图 9 为不同 V-Y 掺杂量样品在室温下的循环伏安曲线。所有样品均呈现典型的 Fd3m 无序结构特征:4.0 V 附近出现一对宽缓的氧化还原峰,对应 Mn^{3+}/Mn^{4+}电对转化;4.7 V 附近表现为两对尖锐的主峰,分别归属于 Ni^{2+}/Ni^{3+}和 Ni^{3+}/Ni^{4+}两步氧化还原反应。图中可见 0.03V-Y 样品展现出更小的氧化峰与还原峰电位差($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$),表明电极极化程度更低,$Li^+$嵌入/脱出动力学更快。同时,该样品在 4.7 V 处的主峰形更尖锐,氧化还原峰对称性更佳,反映Ni^{2+}/Ni^{4+}电对反应可逆性显著增强。这一方面归因于 V-Y 共掺杂诱导形成晶体共格界面降低了电荷传输阻力;另一方面,适量掺杂调控 Mn^{3+}含量,优化材料内部电荷平衡,使 Ni 氧化还原反应更为充分。相比之下,原始 LNMO 峰形宽化、电位差较大,极化现象明显。

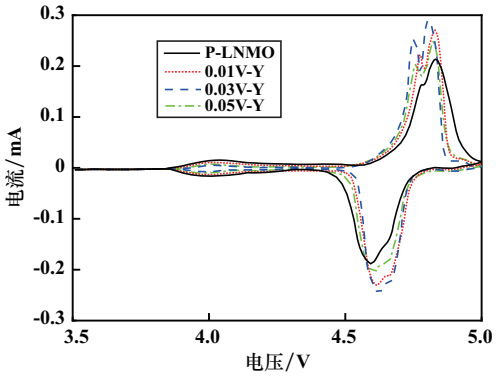


图 9 不同 V-Y 掺杂量样品的循环伏安曲线

Fig. 9 CV curves of samples with different V-Y doping concentrations

2.2.5 交流阻抗谱图分析

不同 V-Y 掺杂量样品的交流阻抗(EIS)谱图如图 10 所示。所有谱图均由高频区半圆和低频区斜

线组成,其中高频区半圆对应于电荷转移电阻(R_{ct}),低频区斜线反映 Li^+ 在电极内部固相扩散引起的 Warburg 阻抗。

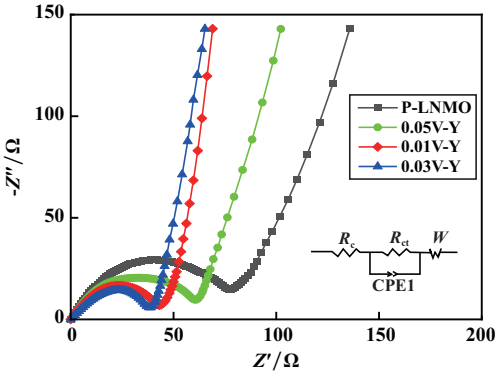


图 10　不同 V-Y 掺杂量样品的交流阻抗谱图

Fig. 10　Electrochemical impedance spectra of samples with different V-Y doping concentrations

等效电路 ZView 软件拟合结果表明,V-Y 掺杂后样品的 R_{ct} 值均低于原始 LNMO,且随着 V 掺杂量从 0.01 增至 0.03,R_{ct} 逐渐降低;但当掺杂量增至0.05时,R_{ct} 反而增大。0.03V-Y 样品具有更小的 R_{ct} 值(43 Ω),表明其电荷转移过程顺畅,电极极化程度低。

图 10 结果表明,适量 V-Y 共掺杂(0.03V-Y)诱导形成晶体共格界面,为 Li^+ 跨界面传输提供了快速通道,有效降低了电荷转移阻力。同时,共格界面构建增强了材料结构稳定性,抑制了循环过程中界面副反应。然而,过量掺杂(0.05V-Y)导致二钒酸镍(NiV_2O_6)等杂相生成,破坏晶格完整性,增加界面阻抗,削弱掺杂改性效果。

在研究的样品中,0.03V-Y 样品表现出最佳的共掺杂比例,R_{ct} 值最小,表明电极极化下降,提升电子电导率和增加 Li^+ 扩散系数,从而表现出优异的倍率性能和循环稳定性。

3　结论

1) 采用高分子软模板法成功制备 V-Y 共掺杂 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正极材料。V 和 Y 元素均匀掺杂进入 LNMO 晶格,形成 Fd3m 无序固溶体结构,有效抑制 $Li_xNi_{1-x}O$ 杂相生成,提高材料结晶度。其中 0.03V-Y 样品结晶度更优,Ni/Mn 无序化程度更高。

2) V-Y 共掺杂诱导尖晶石形貌由正八面体向截角八面体转变,暴露(111)和(100)活性晶面。HRTEM 分析结果证实主体材料与表面掺杂层之间形成了原子级紧密接触的晶体共格界面,该界面结构显著降低了 Li^+ 跨界面迁移能垒,拓宽了三维扩散通道,提升了 Li^+ 扩散系数与电子电导率。

3) 电化学测试结果表明,V-Y 共掺杂有效降低 Mn^{3+} 含量,抑制 Jahn-Teller 效应及电极/电解液界面副反应。其中 0.03V-Y 样品电化学性能最优:0.1*C* 倍率下首次放电比容量达 132 mAh/g,较原始样品提升 7.3%;循环 200 次后容量保持率 94.7%;5*C* 高倍率下放电性能优异;电荷转移电阻 R_{ct} 降至 43 Ω,电极极化程度最低。适量 V-Y 共掺杂可通过形貌优化与共格界面构建协同增强 LNMO 材料的倍率性能与循环稳定性。

参考文献(References):

[1] Huang Y M, Dong Y H, Li S, et al. Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(2):2000997.

[2] Lu X J, Liu C, Zhu W J, et al. Synthesis of micron-sized $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ single crystals through in situ microemulsion/coprecipitation and characterization of their electrochemical capabilities[J]. Powder Technology, 2019,343:445-453.

[3] Liang G M, Peterson V K, See K W, et al. Developing high-voltage spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: current achievements and future prospects[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020,8(31):15373-15398.

[4] Kim J H, Myung S T, Yoon C S, et al. Comparative study of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-\delta}$ and $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathodes having two crystallographic structures: Fd3m and $P4_332$[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(5):906-914.

[5] Xiao J, Chen X L, Sushko P V, et al. High-performance $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel controlled by Mn^{3+} concentration and site disorder[J]. Advanced Materials, 2012,24(16):2109-2116.

[6] Kunduraci M, Al-Sharab J F, Amatucci G G. High-power nanostructured $LiMn_{2-x}Ni_xO_4$ high-voltage lithium-ion battery electrode materials: electrochemical impact of electronic conductivity and morphology[J]. Chemistry of Materials, 2006,18(15):3585-3592.

[7] Wu W, Guo J L, Qin X, et al. Enhanced electrochemical performances of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel in half-cell and full-cell via yttrium doping[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,721:721-730.

[8] Pieczonka N P W, Liu Z Y, Lu P, et al. Understanding transition-metal dissolution behavior in $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ high-voltage spinel for lithium ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(31):15947-15957.

[9] Lin F C, Wu H M, Chen T C, et al. The action of Y-F co-doping in $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ positive electrode materials[J]. Powder Technology, 2022,409:117812.

[10] Yi T F, Mei J, Zhu Y R. Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016,316:85-105.

[11] Chen J X, Huang Z, Zeng W H, et al. Synthesis, modification, and lithium-storage properties of spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$[J]. Chem Elec-

tro Chem, 2021,8(4):608-624.

[12] Wei A J, Li W, Chang Q, et al. Effect of Mg^{2+}/F^- co-doping on electrochemical performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ for 5 V lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019,323:134692.

[13] Lin F C, Guo J B, Wang L Y, et al. Synergistic effect of Mg and Y co-dopants on enhancement of electrochemical properties of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel[J]. Electrochimica Acta, 2021,399:139433.

[14] Huang B B, Dong X W, Su M Y, et al. Improved electrochemical properties of Lu-doped $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials for 5 V lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 954:118062.

[15] Liu J J, Yuan M L, Li Z, et al. Improving the electrochemical performance of single crystal $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials by Y-Ti doping and unannealing process[J]. Ceramics International, 2022, 48(24):36490-36499.

[16] Kocak T, Wu L Y, Ugur A, et al. Effect of doping amount on capacity retention and electrolyte decomposition of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$-based cathode at high temperature[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2022,310:123006.

[17] Gong J J, Yan S P, Lang Y Q, et al. Effect of Cr^{3+} doping on morphology evolution and electrochemical performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ material for Li-ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021,859:157885.

[18] Lan L, Li S, Li J, et al. Enhancement of the electrochemical performance of the spinel structure $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material by Ga doping[J]. Nanoscale Res Lett, 2018,13:251.

[19] Kocak T, Wu L Y, Wang J, et al. The effect of vanadium doping on the cycling performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel cathode for high voltage lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021,881:114926.

[20] Gao X, Hai F, Chen W T, et al. Improving fast-charging capability of high-voltage spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode under long-term cyclability through co-doping strategy[J]. Small Methods, 2024: 2301759.

[21] Wu L B, Wang S, Niu Y,et al. High-rate $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials for Li-ion batteries by the strategy of multi-ion co-doping[J]. Chemical Engineering Journal, 2025,516:163892.

[22] Tu J, Zhang B, Li Y, et al. Comprehensive crystal structural insights into phase evolution of spinel co-free lithium nickel manganese oxide[J]. ACS Energy Lett, 2025,10:1892-1910.

[23] Wei A J, Mu J P, He R, et al. Enhancing electrochemical performance and structural stability of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material for rechargeable lithium-ion batteries by boron doping[J]. Ceramics International, 2021,47(1):226-237.

[24] Li D J, Xiao B, Dai X Y, et al. One-step in-situ construction of $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ coating and cation doped modified $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$[J]. Surface and Coatings Technology, 2024,489:131080.

引用本文:黄振德,彭迪,陈志航. V-Y 共掺杂构建 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 共格界面及其对电化学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):226-232.

Huang Zhende, Peng Di, Chen Zhihang. V-Y co-doping for construction of coherent interface and electrochemical performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):226-232.

(上接第225页)

[3] Nitta N, Wu F X, Lee J T, et al. Li-ion battery materials: present and future[J]. Materials Today, 2015,18(5):252-264.

[4] Bachman J C, Muy S, Grimaud A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction[J]. ChemicalReviews, 2016,116(1):140-162.

[5] Hanghofer I, Brinek M, Eisbacher S L, et al. Substitutional disorder: structure and ion dynamics of the argyrodites Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br and Li_6PS_5I[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019,21(16): 8489-8507.

[6] Adeli P, Bazak J D, Park K H, et al. Boosting solid-state diffusivity and conductivity in lithium superionic argyrodites by halide substitution[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019,58(26): 8681-8686.

[7] Feng X, Chien P H, Wang Y, et al. Enhanced ion conduction by enforcing structural disorder in Li-deficient argyrodites $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$[J]. Energy Storage Materials, 2020,30:67-73.

[8] Chen H, Lu Y, Zhang H, et al. 20 mS cm^{-1} Li-argyrodite solid electrolyte produced via facile high-speed-mixing[J]. Chemical Communications, 2023,59(47):7220-7223.

[9] Lei T, Peng L, Liao C, et al. Optimizing milling and sintering parameters for mild synthesis of highly conductive $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ solid electrolyte[J]. Chemical Communications, 2023,59(96):14285-14288.

[10] Minafra N, Kraft M A, Bernges T, et al. Local charge in homogeneity and lithium distribution in the superionic argyrodites Li_6PS_5X (X=Cl, Br, I)[J]. Inorganic Chemistry, 2020,59(15):11009-11019.

[11] Deiseroth H J, Kong S T, Eckert H, et al. Li_6PS_5X: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility[J]. Angewandte Chemie, 2008,120(4):767-770.

[12] Park Y, Shim Y, Lee J, et al. Impacts of site-selective oxygen introduction on structural stabilization, moisture stability, and battery performance in sulfide-based argyrodite[J]. Energy Storage Materials, 2025,75:104078.

引用本文:张嘉强,毛泽潇,廖红,等. 元素配比与烧结温度对硫化物固态电解质 $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$ 锂离子电导率的影响[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):222-225.

Zhang Jiaqiang, Mao Zexiao, Liao Hong, et al. Influence of element stoichiometry and sintering temperature on lithium-ion conductivity of sulfide solid electrolyte $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):222-225.