

通过 Mo 掺杂诱导低 Li/Ni 混排程度增强 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 可逆容量与循环稳定性*

冉沛林¹⁾²⁾³⁾ 吴康²⁾³⁾ 赵恩岳^{2)†} 王芳卫^{2)3)‡} 毋志民^{1)††}

1) (重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331)

2) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

3) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

(2023 年 8 月 21 日收到; 2023 年 9 月 25 日收到修改稿)

富锂层状氧化物因能量密度高和成本低, 有望成为下一代锂离子电池正极的重要候选材料. 然而, 富锂正极材料中阴离子氧化还原反应使晶格氧不稳定, 导致电压衰减和不可逆容量损失. 尽管铁代无钴富锂材料可以实现较少的电压衰减, 但存在严重的阳离子混排和较差的动力学. 采用一种简单易行的高价离子掺杂策略, 在 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ (LNFMO) 中掺入 Mo 元素, 拓宽了锂层间距, 为 Li^+ 的传输提供了更宽的通道, 改善了 Li^+ 的扩散动力学, 有效抑制了阳离子混排, 进一步稳定了层状结构. 得益于, Mo 掺杂后的富锂材料表现出显著增强的电化学性能, 在 0.2 C 电流密度下表现出 209.48 mAh/g 的初始放电比容量. 1 C 下的初始放电比容量从 137.02 mAh/g 提高到 165.15 mAh/g; 循环 300 次后, 仍有 117.49 mAh/g 的放电比容量, 电压衰减由 2.09 mV/cycle 降低为 1.66 mV/cycle. 本文对 Mo 掺杂后的正极材料进行了系统表征并揭示了循环稳定的机理, 为高性能富锂正极材料的设计提供了重要参考.

关键词: 锂离子电池, 富锂层状氧化物, 正极材料, 阳离子混排**PACS:** 82.47.Aa, 65.40.gk, 88.05.Hj**DOI:** 10.7498/aps.73.20231361

1 引言

可充电锂离子电池 (Li-ion batteries, LIBs) 广泛应用于移动设备和电动汽车中, 但传统层状过渡金属正极材料 LiTMO_2 (TM = Ni, Co, Mn 或 Al) 具有较低的能量密度, 无法满足商业应用需求, 而富锂层状氧化物 (Li-rich Mn-based layered oxides, LRLO) 因比容量超过 200 mAh/g, 是现有层状正极材料的有力竞争者^[1,2]. 富锂材料的化学式通常为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$ ($0 < x < 1$, TM = Mn,

Ni, Co, Fe 等), 其阳离子氧化还原机制与传统的层状氧化物类似, 阴离子氧化还原反应 (the anionic redox reaction, ARR) 则源于 Li_2MnO_3 中独特的 Li-O-Li 构型^[3-5]. 由于 ARR 发生在高截止电压区域中 (≥ 4.5 V), 涉及过渡金属的移动, 进一步导致晶格氧损失、过渡金属溶解并向邻近的 Li 空位迁移, 加剧阳离子混排, 引起结构退化和电压衰减^[6-11]. 此外, Li_2MnO_3 组分中 Li^+ 的扩散缓慢, 反应动力学性能较差. 这些问题一直阻碍着富锂材料的商业化进程^[12-14].

富锂材料中的钴成本昂贵且具有毒性, 而铁因

* 重庆市教委科学技术研究计划重点项目 (批准号: KJZD-K202300512) 和国家自然科学基金 (批准号: 52088101, 12105197) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: eyzhao@sslab.org.cn

‡ 通信作者. E-mail: fwwang@iphy.ac.cn

†† 通信作者. E-mail: zmwu@cqu.edu.cn

资源丰富、环境友好,是钴的潜在替代品.铁取代的富锂材料表现出更少的电压衰减,但仍受制于严重的过渡金属溶解,循环过程中连续的不可逆容量衰减和电压衰退,不可逆的氧释放和较差的 Li^+ 扩散动力学仍有待解决^[13,15–17].通过晶格掺杂,表面涂层和电解质设计等有效策略有望克服上述问题,而掺杂因简单有效应用最为广泛,例如,在材料中掺杂 Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 增大了 Ni^{2+} 离子从过渡金属(TM)位点向锂离子位点迁移的热力学势垒,降低了阳离子无序的程度^[18–21].掺杂元素能加强过渡金属与氧的结合,有利于提高结构稳定性,抑制晶格氧损失.然而用于稳定正极材料结构的常规掺杂元素价态通常低于+4价,根据缺陷化学机制^[22,23],高价离子掺杂可以诱导Ni还原或Li空位的形成,促进 Li^+ 的扩散传输.近期研究表明,使用 Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} 和 W^{6+} 等高价态元素掺杂的正极材料明显优于低价态元素掺杂的正极材料^[24–27],引入与氧共价性强的离子可以极大地抑制晶格氧的释放,提高化学稳定性,从而实现优异的循环性能.

基于此,我们使用Mo作为高价态掺杂剂,研究其对富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ (LNFMO)循环稳定性的影响.发现当Mo的含量为0.5%时表现出最优的电化学性能. Mo^{6+} 的掺杂能有效抑制阳离子混排,扩展锂层间距,为 Li^+ 的传输提供更宽的通道,降低 Li^+ 的扩散能垒,改善 Li^+ 的扩散动力学.同时抑制了材料不可逆的相转变,减少表面副反应的发生,降低了正极-电解质界面(cathode-electrolyte interface, CEI)厚度,进一步稳定了体相晶体结构.经电化学性能测试表明,在0.5 C的电流密度下循环50次后LNFMO和LNFMO-Mo的放电比容量分别为147 mAh/g和165 mAh/g,容量保持率从76.06%提高到84.05%;1 C电流密度下的初始放电比容量为165.15 mAh/g,循环300次后仍有117.49 mAh/g的放电比容量,平均中值电压的衰减每圈仅有1.66 mV.循环性能的提升和电压衰减的有效抑制,使Mo掺杂LNFMO有望在未来的商业化LIBs中广泛应用.

2 实验

2.1 材料合成

$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$ (LNFMO)与 $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})_{0.995}\text{Mo}_{0.005}\text{O}_2$ (LNFMO-Mo)富锂正极

材料使用溶胶凝胶法制备而成.首先取乙二醇(纯度为98%)、无水柠檬酸(纯度为99.5%)于烧杯中,加入去离子水50 mL,搅拌至溶液澄清.按物质的量称取乙酸锂(纯度为99%,过量3%,以补偿高温下的锂损失)、乙酸镍(纯度为99.9%)、硝酸铁(纯度为99.99%)、乙酸锰(纯度为99%)、钼酸铵(纯度为99%),分别加入烧杯中搅拌均匀,用氨水调节pH值至中性.随后将混合溶液加热至80 °C连续搅拌6 h,待溶剂蒸发后得到棕红色凝胶.将凝胶放入鼓风烘箱中,190 °C烘烤过夜.随后研磨均匀,装入氧化铝坩埚,置于马弗炉中400 °C预烧4 h,900 °C煅烧20 h后淬火.取出样品后立即转移至充满氩气的手套箱中($\text{H}_2\text{O} < 0.01 \times 10^{-6}$, $\text{O}_2 < 0.01 \times 10^{-6}$).

2.2 电池组装

按质量比8:1:1取活性物质、导电剂超级炭黑(Super P)和黏接剂聚偏氟乙烯(PVDF)在适量N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合均匀,将搅拌均匀的正极浆料均匀涂覆在铝箔上,在80 °C鼓风烘箱中烘干有机溶剂,再放入120 °C真空烘箱中烘烤12 h,得到干燥的正极片,裁切为 $\phi 8$ 圆片,其面密度约为1 mg/cm².电解液为1.0 mol/L的 LiPF_6 溶液,溶剂为EC和DMC的混合溶液(体积比3:7).以锂片为对电极,Celgard 2500聚丙烯薄膜隔膜装配2032型纽扣电池.使用Neware测试仪在2.0—4.8 V的电压范围内进行恒电流充放电循环(电流密度为1 C = 200 mA/g)和恒电流间歇滴定技术(GITT)测量.

2.3 实验表征

材料的晶体结构采用装配Cu靶($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)的粉末X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)进行表征,粉末样品的采集角度为10°—80°,并使用GSAS-II软件对衍射数据进行Rietveld精修.非原位的XRD对样品的未充电、首次充电至4.5 V,4.8 V与放电至2.0 V四种状态进行采集,采集角度为10°—50°.材料的表面形貌采用扫描电子显微镜(SEM, Gemini 300, ZEISS)和透射电子显微镜(TEM, JEM-F200, JEOL)进行表征.采用X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB XI+, Thermo Fisher)表征元素价态与含量.正极材料中元素的氧化还原反应过程采用电化学工作站(CHI660E, 上海辰

华) 在 2.0—4.8 V 的电压范围内以 0.1 mV/s 的扫描速率进行循环伏安 (CV) 测量。

3 结果与讨论

3.1 形貌与结构

对 LNFMO 与 LNFMO-Mo 正极材料进行 XRD 测试, 结果如图 1(a), (d) 所示. Rietveld 精修表明, LNFMO 与 LNFMO-Mo 的所有衍射峰尖

锐, 归属于六方 α -NaFeO₂ 型的 $R\bar{3}m$ 空间群层状氧化物结构; 20°—30°之间的超晶格衍射峰属于单斜 $C2/m$ 空间群, 表明 Li⁺进入了过渡金属层. Mo 掺杂后没有杂峰出现, (006)/(012) 和 (108)/(110) 衍射峰的分裂清晰, 表明样品结晶性良好, 未破坏原有的层状结构。

在 $R\bar{3}m$ 结构的层状氧化物中, Li 占据 3a 位置, TM 占据 3b 位置, O 占据 6c 位置. Ni²⁺的离子半径 (0.69 Å) 和 Li⁺的离子半径 (0.76 Å) 在 Li-TM-O

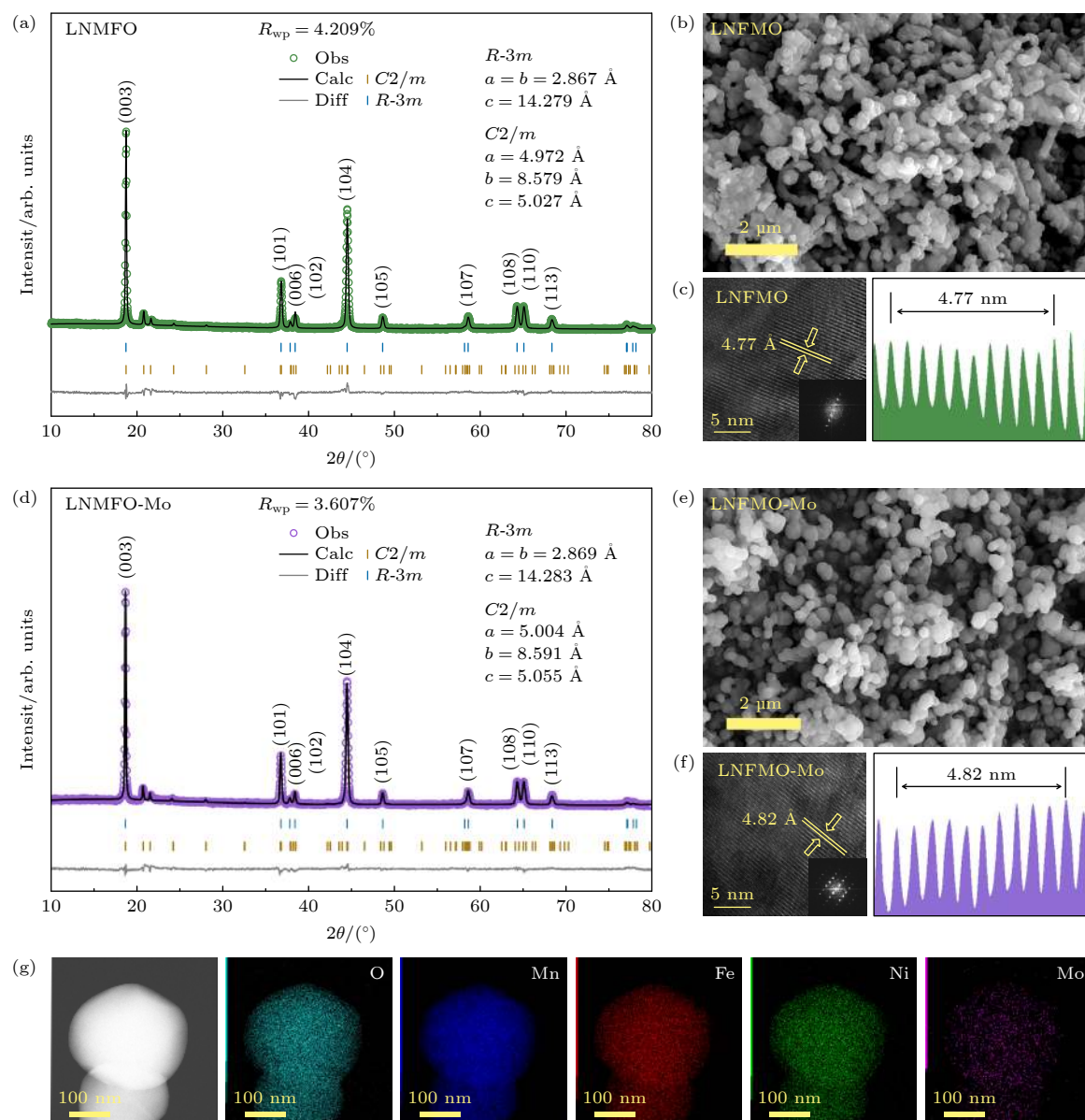


图 1 Rietveld 精修的样品 LNFMO (a) 和 LNFMO-Mo (d) XRD 图谱; 样品 LNFMO (b) 和 LNFMO-Mo (e) 的 SEM 图; 样品 LNFMO (c) 和 LNFMO-Mo (f) 的 TEM 图及层间距; LNFMO-Mo (g) 表面不同元素的 EDS 分布图

Fig. 1. Rietveld refined XRD patterns of samples LNFMO (a) and LNFMO-Mo (d); SEM images of samples LNFMO (b) and LNFMO-Mo (e); TEM images and layer spacing of samples LNFMO (c) and LNFMO-Mo (f); EDS images of distributions of different elements on the surface of LNFMO-Mo (g).

结构中最接近, 容易发生 Li/Ni 混排. Li(或 TM) 在 (003) 晶面上均匀分布, 而 Li, TM 间隔分布在 (104) 晶面上, 故在 XRD 中使用 (003)/(104) 峰的比值来衡量 Li/Ni 混排程度^[28,29]. 在 XRD 谱图中, LNFMO-Mo 的 $I_{(003)/(104)}$ 的强度从 1.571 提高到 1.637, Ni^{2+} 占据 3a 位置 Li^+ 的比例由 5.72% 下降至 1.02%, 表明阳离子混排的程度下降. 此外, 使用 GSAS-II 精修后的结果表明 Mo 掺杂后的层状 $R\bar{3}m$ 相晶格常数从 $a = 2.867 \text{ \AA}$, $c = 14.279 \text{ \AA}$ 扩大为 $a = 2.869 \text{ \AA}$, $c = 14.283 \text{ \AA}$. 锂层间距可以通过 $c/3$ 计算得出, 因此, 原始材料以及掺杂后材料的锂层间距分别为 4.759 \AA 和 4.761 \AA . 此外, TEM 观察到 Mo 掺杂材料 $R\bar{3}m$ 空间群 (003) 晶面的晶格条纹变宽, 同样表明 Mo 掺杂扩大了锂层间距. 以上结果表明扩大到锂层间距可为锂离子的快速脱嵌提供更宽的通道, 有利于提高材料的倍率性能与结构稳定性.

为了研究 Mo 掺杂对微观结构影响, 对 LNFMO 与 LNFMO-Mo 正极材料进行 SEM 测试, 结果如图 1(b), (e) 所示. 两种样品的粒径与形貌无较大差异, 约为 200—300 nm, Mo 掺杂后的样品团聚现象减少, 粒径均匀性更好. 图 1(g) 为 LNFMO-Mo 的 X 射线能谱 (EDS). EDS 结果表明 Ni, Mn, Fe, O, Mo 元素在颗粒中分布均匀.

3.2 电化学性能

为了评估 Mo 对 LNFMO 电化学性能的影响, 对所制备材料组装了半电池, 并在 2.0—4.8 V 的电压范围之间测试. 首先, 使用循环伏安法 (CV) 以 0.1 mV/s 的扫描速度对两种材料在循环过程中的氧化还原反应进行分析. 两种样品的前 3 次循环伏安曲线如图 2(a), (b) 所示. 在第一次充电过程中, 出现了 2 个氧化峰: 第 1 个峰在 4.2 V 左右, 是 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 的氧化, 第 2 个峰位于 4.6 V, 归因于 Li_2MnO_3 组分的不可逆电化学活化, 同时伴随着 Li_2O 的脱出与 MnO_2 的形成. 在初始放电过程中, 3.8 V 处的还原峰对应于 $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$, 3.3 V 处的峰则对应 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的还原. 在第 2、3 次循环的曲线中, 几乎所有的氧化和还原峰都相互重叠, 证明样品具有良好的可逆性. 值得注意的是, 在 LNFMO 第 1 次至第 3 次循环的放电曲线中, 3.3 V 左右的峰向左移动, 形成了不可逆的尖晶石相, 而 LNFMO-Mo 中该峰几乎

没有移动, 表明高价阳离子 Mo 的掺杂抑制了尖晶石相的形成, 阻止了该不可逆相变的发生.

两种材料在 0.2 C 电流密度下的初始充放电曲线如图 2(c) 所示. 两个样品都表现出相似的充电曲线, 由开路电压 (OCV) 到 4.5 V 的倾斜区域和 4.5 V 以上的长平台区域组成. 低于 4.5 V 的倾斜区域与 LiTMO_2 组分中 Li^+ 的脱出有关, 其中 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 分别氧化为 Fe^{4+} 和 Ni^{4+} , LNFMO-Mo 在 4.5 V 前的倾斜区域增大. 充电至 4.5 V 后的长平台归因于 Li_2MnO_3 组分中 Li^+ 的脱出, 与阴离子氧化和不可逆的氧释放有关. 对比首次循环的放电容量, LNFMO-Mo 的放电比容量由 LNFMO 的 200.26 mAh/g 提高至 209.48 mAh/g, 初始库仑效率 (ICE) 也由 62.99% 提高至 63.68%, 这是由于 Mo 抑制了阳离子混排, 增强了过渡金属的氧化还原活性.

为了验证 Mo 对层间距扩大的影响, 在不同倍率下对 LNFMO 与 LNFMO-Mo 的性能进行测试. 两个样品在 0.2, 0.5, 1, 2 和 5 C 的倍率充放电测试如图 2(d) 所示. LNFMO 的最大放电比容量分别为 193.07, 145.57, 119.44, 99.48, 71.01 mAh/g, 相同倍率条件下 LNFMO-Mo 的最大放电比容量分别为 203.31, 159.09, 136.48, 118.00, 84.18 mAh/g. 在使用不同倍率各测试 5 个循环, 恢复至 0.2 C 后, LNFMO-Mo 仍有 175.06 mAh/g 的放电比容量, 而 LNFMO 仅为 162.77 mAh/g.

为了进一步揭示 Li^+ 在两个样品中的扩散动力学与 LNFMO-Mo 的高可逆容量来源, 使用恒电流间歇滴定技术 (GITT) 对两种材料进行测试. 如图 2(e), (f) 所示, 在过渡金属氧化区域 LNFMO-Mo 显示出较高的锂离子扩散系数 $D_{\text{Li}^+} = 2.60 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 而 LNFMO 中 $D_{\text{Li}^+} = 9.57 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. 在 ARR 反应区域, 由于晶格氧析出、 Li^+ 从 TM 层中脱出, 过渡金属离子发生不可逆的短程迁移, 阻断了 Li^+ 的扩散通道, 使 Li^+ 的扩散动力学降低. 此区域中 LNFMO-Mo 最低的 D_{Li^+} 仍有 $4.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, 而 LNFMO 因严重的阳离子混排和表面缺陷, D_{Li^+} 降低为 $7.87 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$.

为了探究 Mo 对长循环性能的影响, 在 0.2, 0.5 和 1 C 的电流密度下分别进行长循环测试. 如图 2(g) 所示, 在 0.2 C 的电流下循环 50 次后, LNFMO 和 LNFMO-Mo 的比容量分别为 147 mAh/g 和 165 mAh/g, 容量保持率为 76.57% 和 79.00%.

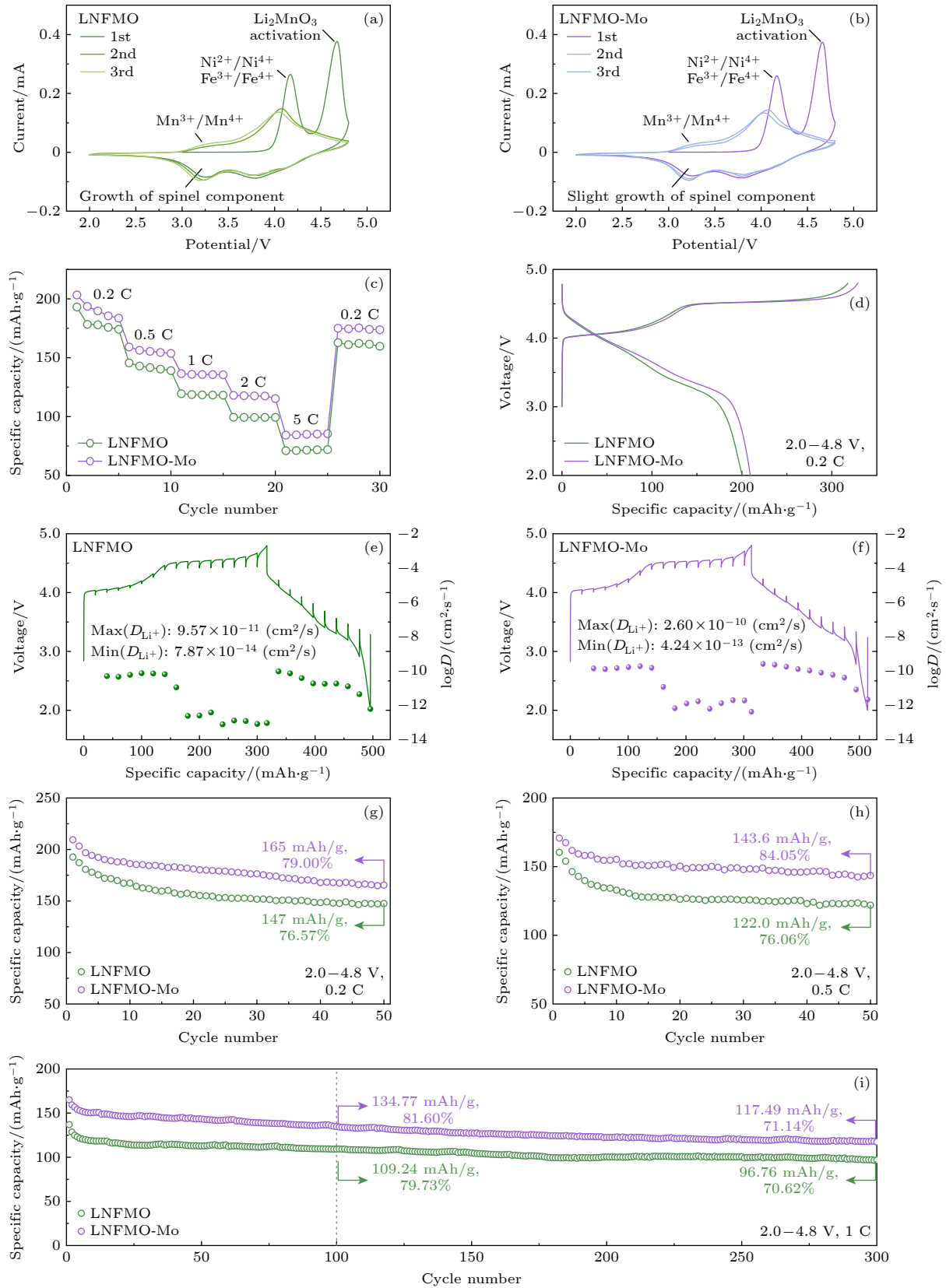


图 2 样品 LNFMO (a) 和 LNFMO-Mo (b) 前 3 次循环的 CV 曲线; 在不同电流密度下的倍率性能 (c); 0.2 C 电流密度下的初始循环曲线 (d); LNFMO (e) 和 LNFMO-Mo (f) 的 GITT 曲线; 两种样品 0.2 C (g)、0.5 C (h)、1 C (i) 电流密度下的长循环性能

Fig. 2. CV curves for the first 3 cycles of samples LNFMO (a) and LNFMO-Mo (b); rate performance at different current density (c); initial cycling curves at 0.2 C current density (d); GITT curves of samples LNFMO (e) and LNFMO-Mo (f); the long-cycle performance of the two samples at 0.2 C (g), 0.5 C (h), and 1 C (i) current density.

如图 2(h) 所示, 在 0.5 C 的电流下循环 50 次后 LNFMO 和 LNFMO-Mo 的比容量分别为 147 mAh/g 和 165 mAh/g, 容量保持率为 76.06% 和 84.05%. 1 C 电流下的长循环如图 2(i) 所示, 循环 100 次后 LNFMO 和 LNFMO-Mo 的比容量分别为 109.24 mAh/g 和 134.77 mAh/g, 容量保持率为 79.73% 和 81.60%, 而循环 300 次后的比容量分别为 96.76 mAh/g 和 117.49 mAh/g, 容量保持率为 70.62% 和 71.14%, 平均中值电压的衰减由每圈 2.09 mV 降低为 1.66 mV. 上述结果表明 Mo 的掺入拓展了 Li^+ 的脱嵌通道, 有利于 Li^+ 的扩散, 抑制了晶格氧的损失、有害相变的发生, 倍率和循环

性能均有提高.

3.3 结构演化

为了研究两种材料在循环过程中的阳离子混排的变化, 通过非原位 XRD 测试进行分析. 如图 3(a), (b) 所示, LNFMO 在充电至 4.5 V 时, $I_{(003)/(104)}$ 的比值下降, 阳离子混排程度增加, LNFMO-Mo 的 $I_{(003)/(104)}$ 比值稍有上升, 没有加剧阳离子混排. 充电至 4.8 V 时, TM 层中大量的 Li 脱出, 两种样品的 $I_{(003)/(104)}$ 的比值下降. 在放电至 2.0 V 时, 两种样品的 $I_{(003)/(104)}$ 比值均有增大, 但 LNFMO-Mo 的 $I_{(003)/(104)}$ 比值一直大于 LNFMO, 表明其阳离

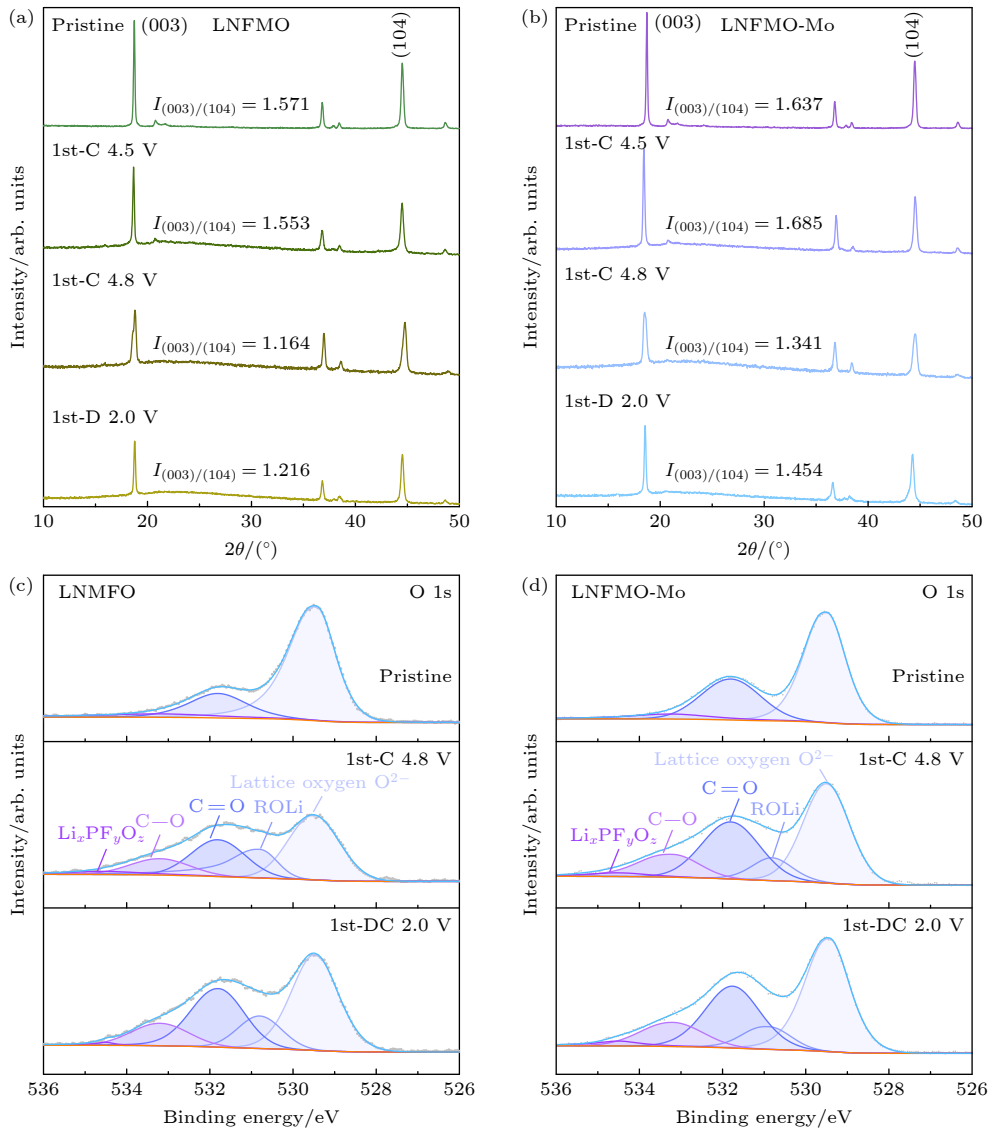


图 3 LNFMO (a) 和 LNFMO-Mo (b) 在原始、第 1 次充电至 4.5 V、4.8 V, 第 1 次放电至 2.0 V 状态下的 XRD 谱图及 $I_{(003)/(104)}$ 比值的变化; LNFMO(c) 和 LNFMO-Mo(d) 在原始、第 1 次充电至 4.8 V, 第 1 次放电至 2.0 V 状态下的 O 1s XPS 光谱

Fig. 3. XRD spectra of LNFMO (a) and LNFMO-Mo (b) in the pristine, first charge to 4.5 V, 4.8 V, and first discharge to 2.0 V states and the variation of the $I_{(003)/(104)}$ ratio; O 1s XPS spectra of LNFMO (c) and LNFMO-Mo (d) in the pristine, first charge to 4.8 V, and first discharge to 2.0 V states.

子混排程度更小. 这可能是由于 Mo 的掺入扩大了两相的晶格常数, 保证了 Li^+ 在充放电过程中嵌入 TM 层 Li 空位的可逆性, 从而增强结构稳定性.

在循环过程中, 电解液通常在正极材料的表/界面处发生氧化或催化分解等, 形成正极-电解质界面 (CEI). 高截止电压下的 ARR 会加剧这些副反应, 如形成尖晶石相, 析出晶格氧. 为了研究两个材料在循环过程中 CEI 的变化, 使用非原位的 X 射线光电子能谱测试两种材料表面的 O 1s, 如图 3(c), (d) 所示.

在 O 1s 能谱中, 529.5, 530.8, 531.8, 533.2 和 534.5 eV 附近的峰分别属于晶格氧、电解质分解产物 (ROLi) 和碳酸根 ($\text{CO}_3/\text{O}-\text{C}=\text{O}$)、酯或聚醚 ($\text{C}-\text{O}$) 和锂盐分解产物 ($\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$). LNFMO 与 LNFMO-Mo 的晶格氧变化表现出相同的变化趋势, 即第一次充电至 4.8 V 时, 晶格氧的峰持续降低, 放电至 2.0 V 时又逐渐升高.

根据晶格氧在 O 1s 能谱中比例, 通过公式 $D = \ln(I_a/I_b)\lambda_{\text{ads}}\cos\theta_e t_{\text{factor}}$ 可以计算出 CEI 的厚度^[30]. 其中 I_a/I_b 表示原始晶格氧的原子百分比的比值; λ_{ads} 表示晶格氧峰处光电子穿过整个 CEI 薄膜的平均自由程, 为 2.84 nm; θ_e 为发射角, 值为 0; t_{factor} 是指表面面膜对球形颗粒的修正系数, 值为 0.67. 通过上述公式计算可知: 充电至 4.8 V 时, CEI 厚度增加, LNFMO 与 LNFMO-Mo 分别为 11.65 Å 和 6.58 Å, 放电至 2.0 V 时 CEI 溶解, 两种材料中的厚度分别为 9.97 Å 与 6.01 Å. 在首次充放电循环中, LNFMO-Mo 比 LNFMO 表现出更薄的 CEI, 表明 Mo 掺杂后副反应减少, 增强了表面结构稳定性, 不可逆相变得到了有效抑制.

4 结 论

本文通过掺杂改性的策略, 在富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 中用 Mo 取代过渡金属, 制备了 $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})_{0.995}\text{Mo}_{0.005}\text{O}_2$ 长循环稳定的正极材料. 通过 XRD 测试发现 Mo 的加入可以扩大 c 轴以及 Li 层间距, 为 Li^+ 提供了更宽的传输通道, 增强 Li^+ 传输的动力学性能, 降低阳离子混排, GITT 测试同样确定 Mo 的掺杂可以提高充放电过程中的动力学性能. 通过 XPS 分析了表面 CEI 变化, 发现 Mo 掺杂减少了 CEI 生成, 抑制了界面副反应的发生. 非原位 XRD 测试发现 Mo 掺杂后可以更好地抑制阳离子混排. 因此, Mo 掺杂

后的材料表现出更优异的电化学性能: 在 0.5 C 的电流密度下循环 50 次后 LNFMO 和 LNFMO-Mo 的比容量分别为 147 mAh/g 和 165 mAh/g, 容量保持率从 76.06% 提高到 84.05%; 1 C 电流密度下的初始放电比容量 165.15 mAh/g, 循环 300 次后仍有 117.49 mAh/g 的放电比容量, 平均中值电压的衰减每圈仅有 1.66 mV. 综上, 高价离子掺杂剂 Mo 提升了富锂正极材料的循环稳定性, 对该正极体系的设计具有重要意义.

参考文献

- [1] Chen Q, Pei Y, Chen H, Song Y, Zhen L, Xu C Y, Xiao P, Henkelman G 2020 *Nat. Commun.* **11** 3411
- [2] He W, Zhang C, Wang M, Wei B, Zhu Y, Wu J, Liang C, Chen L, Wang P, Wei W 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2200322
- [3] Seo D-H, Lee J, Urban A, Malik R, Kang S, Ceder G 2016 *Nat. Chem.* **8** 692
- [4] Li X, Li X, Monluc L, et al. 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2200427
- [5] Jiao J, Zhang Z, Kuroiwa Y, Zhao E, Yin W, Wang B, Wang F, Zhao J, Zhang X, Xiao X 2023 *Chem. Eng. J.* **454** 140327
- [6] Zhang K, Li B, Zuo Y, Song J, Shang H, Ning F, Xia D 2019 *Electrochem. Energy Rev.* **2** 606
- [7] Eun D, Kim B, Kim S J, et al. 2020 *Nat. Mater.* **19** 419
- [8] Liu W, Li J, Li W, Xu H, Zhang C, Qiu X 2020 *Nat. Commun.* **11** 3629
- [9] Asl H Y, Manthiram A 2020 *Science* **369** 140
- [10] Manthiram A, Knight J C, Myung S T, Oh S-M, Sun Y K 2016 *Energy Mater.* **6** 1501010
- [11] Wu K, Zhao E, Ran P, Yin W, Zhang Z, Wang B, Ikeda K, Otomo T, Xiao X, Wang F, Zhao J 2023 *Small* **19** 2300419
- [12] Hu S, Pillai Anoop S, Liang G, Pang W K, Wang H, Li Q, Guo Z 2019 *Electrochem. Energy Rev.* **2** 277
- [13] Zhao H, Lam W A, Sheng L, Wang L, Bai P, Yang Y, Ren D, Xu H, He X 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2103894
- [14] Zhao E, Zhang M, Wang X, et al. 2020 *Energy Storage Mater.* **24** 384
- [15] Zhao H, Li W, Li J, Xu H, Zhang C, Li J, Han C, Li Z, Chu M, Qiu X 2022 *Nano Energy* **92** 106760
- [16] Billaud J, Sheptyakov D, Sallard S, Leanza D, Talianker M, Grinblat J, Sclar H, Aurbach D, Novák P, Vilevieille C 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 15215
- [17] Zhao T, Ji R, Yang H, Zhang Y, Sun X, Li Y, Li L, Chen R 2019 *J. Energy Chem.* **33** 37
- [18] Lee Y, Park H, Cho M, Ahn J, Ko W, Kang J, Choi Y J, Kim H, Park I, Ryu W, Hong J, Kim J 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2204354
- [19] Nayak P K, Grinblat J, Levi M, Levi E, Kim S, Choi J W, Aurbach D 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502398
- [20] Dahiya P P, Ghanty C, Sahoo K, Basu S, Majumder S B 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165** A3114
- [21] Wang E, Xiao D, Wu T, Liu X, Zhou Y, Wang B, Lin T, Zhang X, Yu H 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2201744
- [22] Kroger F A 1977 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7** 449
- [23] Zu C X, Li H 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 2614
- [24] Li X, Xin H, Liu Y, Li D, Yuan X, Qin X 2015 *RSC Adv.* **5** 45351
- [25] Liu X, Yu B, Wang M, Jin Y, Fu Z, Chen J, Ma Z, Guo B, Huang Y, Li X 2022 *Mater. Today Commun.* **32** 104170

- [26] Yang J, Chen Y, Li Y, Xi X, Zheng J, Zhu Y, Xiong Y, Liu S 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 25981
- [27] Meng J, Xu L, Ma Q, Yang M, Fang Y, Wan G, Li R, Yuan J, Zhang X, Yu H, Liu L, Liu T 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2113013
- [28] Morales J, Pérez-Vicente C, Tirado J L 1990 *Mater. Res. Bull.* **25** 623
- [29] Zhao J, Zhang W, Huq A, Misture S T, Zhang B, Guo S, Wu L, Zhu Y, Chen Z, Amine K, Pan F, Bai J, Wang F 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1601266
- [30] Li Q, Wang Y, Wang X, Sun X, Zhang J N, Yu X, Li H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 2319

Enhancing reversible capacity and cycling stability of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ by inducing low Li/Ni misalignment through Mo doping*

Ran Pei-Lin ¹⁾²⁾³⁾ Wu Kang ²⁾³⁾ Zhao En-Yue ^{2)†}

Wang Fang-Wei ^{2)3)‡} Wu Zhi-Min ^{1)††}

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

2) (Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)

3) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 21 August 2023; revised manuscript received 25 September 2023)

Abstract

Li-ion batteries (LIBs) are widely used in mobile devices and electric vehicles, but the traditional layered transition metal cathode material, LiTMO_2 (TM=Ni, Co, Mn, or Al), has a low energy density that cannot satisfy the demand of commercial applications. The Li-rich Mn-based layered oxides (LRLOs) are a strong competitor to the traditional layered cathode materials for their specific capacity of more than 200 mAh/g. Due to the high energy density and low cost, Li-rich Mn-based layered oxides (LRLO) have been a promising candidate cathode for next-generation Li-ion batteries. The anionic redox reaction (ARR) in LRLO destabilizes the lattice oxygen, leading to voltage degradation and capacity loss. Although iron-substituted cobalt-free Li-rich materials can achieve less voltage decay, they suffer severe cation disorder and poor kinetics. Here, we develop a simple and feasible high-valent ion doping strategy by doping Mo into $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ (LNFMO), which expands the Li layer spacing and provides a broader channel for Li^+ transport, thereby improving the diffusion kinetics of Li^+ , effectively suppressing the cation disorder, and further stabilizing the layered structure. As a result, the Mo-doped LRLO exhibits significantly enhanced electrochemical performance, with an initial reversible capacity of 209.48 mAh/g at 0.2 C, and the initial specific capacity increasing from 137.02 mAh/g to 165.15 mAh/g at 1 C. After 300 cycles, specific capacity remains 117.49 mAh/g for the Mo-doped cathode, and the voltage decay decreases from 2.09 mV/cycle to 1.66 mV/cycle. The Mo-doped LRLO is systematically characterized, and the mechanism of cycle stabilization is revealed, which provides an important reference for designing high performance Li-rich cathode.

Keywords: Li-ion batteries, Li-rich layered oxides, cathode materials, cationic disorder

PACS: 82.47.Aa, 65.40.gk, 88.05.Hj

DOI: 10.7498/aps.73.20231361

* Project supported by the Key Project of Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission of China (Grant No. KJZD-K202300512) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52088101, 12105197).

† Corresponding author. E-mail: eyzhao@sslslab.org.cn

‡ Corresponding author. E-mail: fwwang@iphy.ac.cn

†† Corresponding author. E-mail: zmwu@cqu.edu.cn

通过Mo掺杂诱导低Li/Ni混排程度增强 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 可逆容量与循环稳定性

冉沛林 吴康 赵恩岳 王芳卫 毋志民

Enhancing reversible capacity and cycling stability of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ by inducing low Li/Ni misalignment through Mo doping

Ran Pei-Lin Wu Kang Zhao En-Yue Wang Fang-Wei Wu Zhi-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 028201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231361

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231361>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子电池正极材料 Li_2MnO_3 稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials Li_2MnO_3 in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

水系镁离子电池正极材料钠锰氧化物的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of sodium manganese oxides as cathode materials for aqueous Mg-ion batteries

物理学报. 2021, 70(16): 168201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202130>

锂离子电池正极材料 Li_2FeO_2 的电子结构性质和Li扩散

Electronic structures and Li diffusion in cathode material Li_2FeO_2 of Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(15): 157201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190213>

钠离子层状氧化物材料相变及其对性能的影响

Phase transitions of Na-ion layered oxide materials and their influence on properties

物理学报. 2022, 71(10): 108801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220291>

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

富锂锰基三元材料 $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中的氧空位形成

Formation of oxygen vacancies in Li-rich Mn-based cathode material $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

物理学报. 2022, 71(17): 178202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220274>