

阴离子氧化还原反应对富锂层状材料性能影响研究进展

康若彤,肖晶,孙一诺,陈艳丽,颜文超

(临沂大学材料科学与工程学院,山东临沂276000)

摘要 富锂层状材料($(1-x)\text{LiMO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$)具有高的放电比容量和工作电压,低的成本,有希望成为下一代商业化的锂离子电池正极材料,但电压和容量衰减快、倍率性能差和氧气释放阻碍了其应用。针对该材料晶体结构和充放电机制的复杂性,从分子轨道理论的角度进行了阐述。概括了富锂层状材料改性研究工作(如离子掺杂、氧空位的形成和表面改性)对氧离子氧化还原反应的影响,并对相应的作用机制进行了阐述。展望了氧离子氧化还原反应调控富锂层状材料的发展方向。

关键词 富锂层状材料;分子轨道理论;氧离子氧化还原反应;离子掺杂;氧空位

中图分类号 O611.4

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research Development on the Effect of Anionic Redox Reaction on the Properties of Li-rich Layered Materials

KAMG Ruotong, XIAO Jing, SUN Yinuo, CHEN Yanli, YAN Wenchao

(School of Materials Science & Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China)

Abstract The Li-rich layered materials, written as $(1-x)\text{LiMO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$, are one of the candidate commercial cathode materials for the next-generation lithium ion batteries due to their high discharge specific capacity and operating voltage, and low cost. However, fast voltage and capacity decay, poor rate performance and the release of oxygen hinder its application. In this paper, the crystal structure of the cathode material and the complexity of the charge-discharge mechanism are described from the perspective of molecular orbitals theory. The research work on the regulation of the material by oxygen redox (such as ion doping, formation of oxygen vacancies and surface modification) is summarized and its mechanism is explained. The development trend of oxygen redox regulation on the Li-rich materials was described.

Key words Li-rich layered oxide; molecular orbitals theory; oxygen redox; ion doping; oxygen vacancies.

收稿日期:2020-07-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21905124)资助

通讯作者:颜文超,男,汉族,博士,讲师,研究方向:电化学材料, E-mail: yanwenchao@lyu.edu.cn.

锂离子电池作为高能绿色储能装置备受关注。自1990年商业化以来,已经广泛应用于便携式电子设备领域,同时,在新能源汽车和国防工业领域展示了广阔的应用前景和潜在的巨大经济效益。随着新能源汽车的快速发展,对动力电池的续航里程及其它性能提出更高的要求,根据《中国制造2025》、《促进汽车动力电池产业发展行动方案》以及《汽车产业中长期发展规划》,到2020年,我国动力电池单体比能量要达到 300 Wh kg^{-1} [1-3]。在动力电池材料体系,电池的能量密度和功率密度主要取决于正极材料的性能[4]。目前商业化的正极材料无法满足上述要求,因此,选取新的正极材料成为储能领域的研究重点。

富锂层状材料具有高的放电比容量和高的工作电压,有希望成为下一代商业化动力电池正极材料[5,6]。经过近十几年的发展,富锂层状材料的放电比容量高达 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但该材料存在首次库伦效率低、倍率性能差、容量和电压衰减严重的缺点,严重制约了富锂层状材料的商业化[7-9]。随着研究的深入和表征设备的快速发展,研究者发现富锂层状材料的优缺点与材料晶体中氧的结构密切相关,进而影响充放电过程中氧离子参与电化学反应的程度[10-12]。

为了更好的理解富锂层状材料晶体结构中氧离子与过渡金属离子和氧离子与锂离子间的相互作用以及该作用对材料电化学性能的影响,本文拟从分子轨道理论角度进行阐述。针对富锂层状材料的缺点,在传统改性方法的基础上,根据氧离子氧化还原反应机制进行了总结和分类,如阴离子取代,阳离子取代,氧空位的形成和表面包覆等,并对每种方法的作用机理进行了阐述。

1 富锂层状材料的晶体结构

富锂层状材料的分子式为 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$ 和 Mn),也可以写为 $(1-x)\text{LiMO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$,由于材料的组成比较复杂,其晶体结构尚未达成共识。从分子式中可以看出,该结构由 LiMO_2 和 Li_2MnO_3 组成。其中, LiMO_2 晶体结构为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$,空间群为 $\text{R}\bar{3}\text{m}$,结构示意图见图1(a)[13]。 Li_2MnO_3 的分子式可以写为 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$,该结构同样为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$,只是过渡金属层中 $1/3$ 的 Mn^{4+} 被 Li^+ 替代,形成了 LiMn_6 的超晶格,晶体结构对称性由六方晶系 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 降低为单斜晶系 C_2/m 空间群,如图1(b)所示[14]。

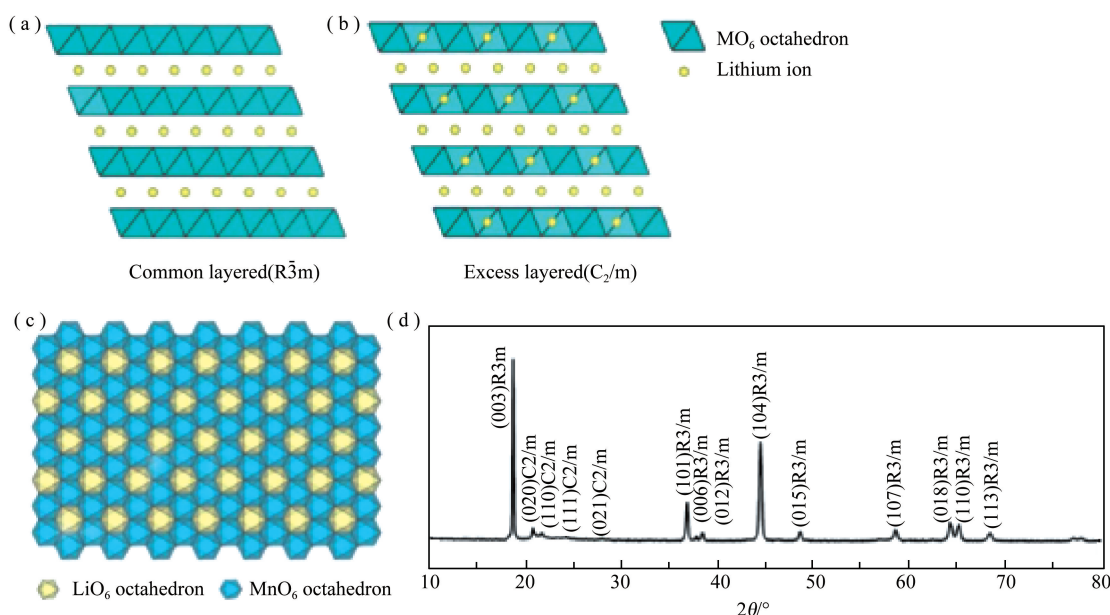


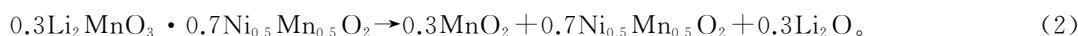
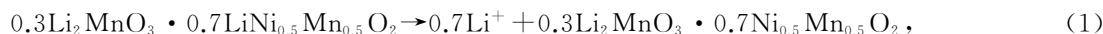
图1 晶体结构示意图(a) LiMO_2 结构;(b) Li_2MnO_3 结构;(c) Li_2MnO_3 结构中 Li/Mn 原子排列;
(d) 富锂层状材料的 XRD 图谱[22]

目前,该材料存在的晶体结构主要有两种:纳米复合结构和固溶体结构[14-17]。Thackeray等[18]研究发现, LiMO_2 的(003)晶面与 Li_2MnO_3 的(001)晶面的晶面间距均为 0.47 nm ,二者在原子尺度能够复合,因此能够形成纳米复合结构。此外,由于 LiMO_2 和 Li_2MnO_3 二者具有高度的相容性,研究者提出1个 LiO_6 八面体周围有6个 MnO_6 八面体围绕形成了蜂窝状和六角形的 LiMn_6 结构(图1(c))进而形成了固溶体结构[19]。为了进一步证明该材料晶体结构为固溶体结构,研究者通过先进的表征设备进行了验证。Delmas等[20]人在三维空间内观测了富锂层状材料的电子衍射图,他们发现该材料在任何角度的电子衍射谱图都呈

现均一的衍射斑点,归属于同一晶系,不存在第二相。Ferreira 团队^[21]通过 X 射线衍射(XRD)、电子衍射技术和球差校正透射技术,从原子级别证明了富锂层状材料的结构为固溶体结构。尽管该材料的晶体结构还在讨论中,但大家普遍认为 XRD 中 20° - 25° 的衍射峰(图 1(d))为该材料特征衍射峰。

2 富锂层状材料的充放电机理

尽管富锂层状材料的晶体结构还在争论之中,但该材料具有超高的放电比容量毋庸置疑。将富锂层状材料分为 LiMO_2 和 Li_2MnO_3 两相并与电压之间建立关系进行阐述,成为了该领域的共识。Thackeray 等^[18]首先提出了富锂层状材料的充放电机理。以 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 为例,首次充电过程,电压在 4.4 V 之前, Li^+ 从 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 组分脱出同时伴随着过渡金属离子的氧化($\text{Ni}^{2+}/^{3+}/^{4+}$)反应方程式为(1),在此阶段, Li_2MnO_3 为非电化学活性物质不参与电化学反应,能够起到稳定晶体结构的作用。当充电电压达到 4.4 V, Li_2MnO_3 开始活化,充电曲线出现一个较长的平台,由于 Mn 为 +4 价无法发生氧化, Li^+ 在脱出的过程中为了维持材料的电荷平衡, O^{2-} 发生氧化($\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}/\text{O}_2$),最终以 O_2 的形式释放,因此该平台也称为氧损失平台。由于 Li^+ 和 O^{2-} 从晶体结构中脱出,晶体结构在该过程发生重排,最终以 Li_2O 的形式脱出,反应方程式为^[19]



放电过程, Li^+ 重新嵌入到正极材料并伴随着过渡金属离子的还原,反应方程式为



从反应方程式可以看出,充电过程有 1.3 mol 的 Li^+ 从晶体结构中脱出,放电过程只有 1 mol 的 Li^+ 重新嵌入晶体结构,导致首次充电过程具有较大的容量不可逆损失。同时,首次充电过程材料结构发生重排,这也是导致循环过程中层状结构向尖晶石结构转变的起因^[23-25]。在随后的充电过程氧损失平台消失,充放电机理与三元层状材料相似,该材料的充放电曲线如图 2(a)所示,不同电压下电化学反应路径如图 2(b)。

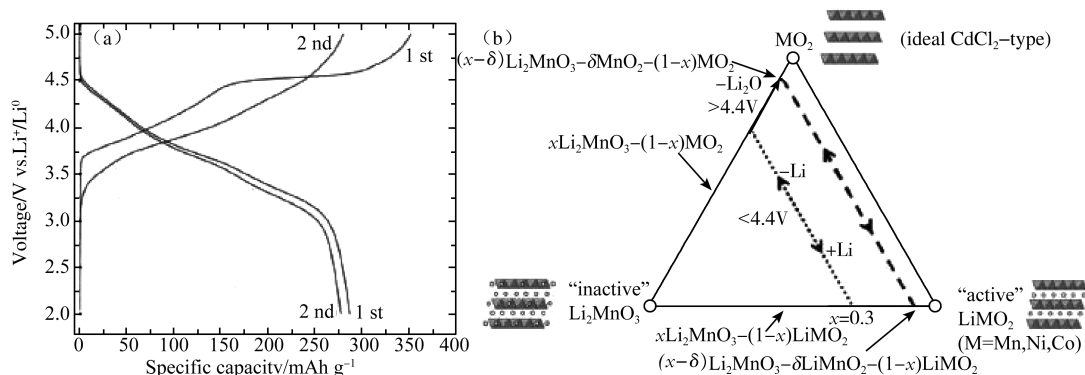


图 2 (a) $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 电极材料的充放电曲线;

(b) $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料不同电压下电化学反应路径^[18]

为了进一步阐述层状材料的充放电机理,研究者从分子轨道理论的角度对过渡金属离子与氧离子轨道重叠程度进行了研究,并提出了阴离子氧化还原反应理论^[10,26,27]。对于层状材料,金属离子的 d 电子通常与配合物的 p 电子进行重叠,形成具有离子键和共价键兼具的 M-L 键,金属和配合物通过相互作用形成了八面体结构。通常情况下,八面体结构中过渡金属离子与配合物间形成的能带结构图谱如图 3 所示。以过渡金属离子为反应中心,它包含 5 个 d 电子轨道($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} 和 d_{xz}),其中, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 具有最低的能量将与配合物的 p 轨道重叠形成非键轨道 e_g^* 和成键轨道 e_g 。由于 d_{xy} , d_{yz} 和 d_{xz} 轨道与配合物的 p 轨道能量相差较大不会重叠,形成非键轨道,因此,过渡金属的 d 电子存在于 e_g^* 和 t_{2g} 价带。同时,与过渡金属离子相比,配合物具有高的电负性和低的结合能,配合物 p 电子基本处于 e_g , a_{1g} 和 t_{1u} 价带,过渡金属离子的 $(n+1)s$ 和 $(n+1)p$ 电子与配合物 p 电子重叠形成 a_{1g} 和 t_{1u} 价带,进而形成了 ML_6 骨架中 M 与 L 重叠的能带结构。对于传统的层状氧化物材料(LiMO_2),充电过程随着锂离子从晶体结构中脱出,低于 Fermi 能级的占据轨道将会贡献电子来维持结构电荷平衡。也就是,锂离子脱出过程,未与氧的 p 电子重合的过渡金属

中 d 电子将提供电子,从而使过渡金属离子发生氧化反应,氧离子不参与电化学反应。

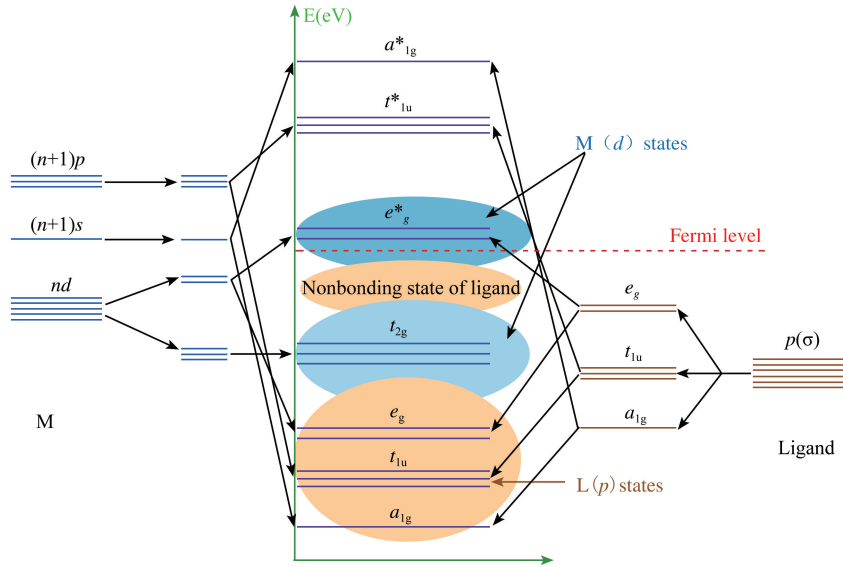


图3 过渡金属离子(M)和配合物(L)在 ML_6 骨架中能带结构^[10]

由于富锂层状材料结构复杂性,上述分子轨道理论无法进行解释,Ceder等^[27]通过密度泛函理论(DFT)研究了不同环境下氧的态密度、电荷密度和自旋密度,结果表明部分Li取代Mn,富锂层状材料中存在两种O的 $2p$ 轨道:Li-O-M和Li-O-Li的骨架结构,图4(a)和4(c)所示。其中,O的 $2p$ 轨道与过渡金属(M)的 $d/s/p$ 轨道沿着Li-O-M骨架进行杂化,形成的杂化状态与层状材料一致,图4(b)。然而,O的 $2p$ 轨道沿着Li-O-Li骨架,由于O $2p$ 轨道与Li $2s$ 轨道间能级差太大,二者无法发生杂化,因此在Li-O-Li骨架中存在未发生杂化的O $2p$ 价带孤对电子,其费米能级处于 t_{2g} 和 e_g^* 之间,如图4(d)所示。首次充电过程电压小于4.4V,富锂层状材料随着锂离子脱出部分过渡金属离子发生氧化,充电电压达到4.4V, Li-O-Li骨架中电子所处能级高于O $2p$ 能级(t_{1u}^b),Mn为+4价无法发生氧化,因此,结构中氧离子优先发生氧化,其氧化过程为 $O^{2-}/O_2^{2-}/O_2$,最后释放出 O_2 ,该反应称为氧离子氧化还原反应。该机制从分子轨道理论的角度,阐述了随着锂离子从结构脱出,过渡金属离子和氧离子发生的反应,这也从根本上解释了富锂层状材料具有高的比容量的原因。

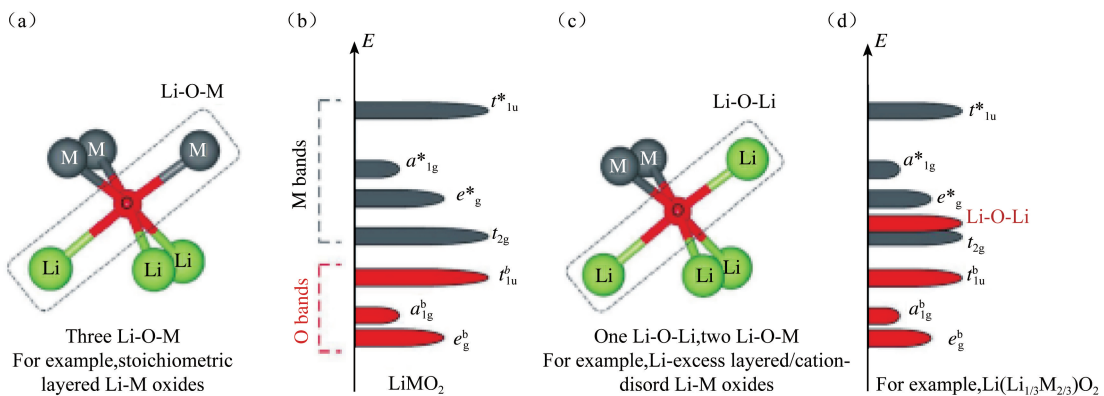


图4 (a) $LiMO_2$ 材料结构中 Li-O-M 骨架中局部结构;(b) $LiMO_2$ 材料能带结构示意图;(c) Li_2MnO_3 材料中 Li-O-Li 和 Li-O-M 骨架中局部结构;(d) Li_2MnO_3 材料能带结构示意图^[27]

3 氧离子氧化还原反应在富锂层状材料中的应用

通过上述内容可知,氧离子参与电化学反应对富锂层状的容量和结构具有重要的影响。基于此观点,通过调控晶体中氧的结构成为近几年的研究的热点^[28-30]。本部分内容将对相关工作进行总结,以便读者能够系统的了解氧离子氧化还原反应对富锂层状材料对电化学性能影响的相关工作。

3.1 阴离子取代对氧离子氧化还原反应的影响

目前,阴离子取代是改善富锂层状材料循环稳定性的常用方法之一,即通过适量的阴离子取代富锂层状

材料中氧离子,改变材料中氧离子与过渡金属离子的成键比例,影响氧离子参与电化学反应的程度,从而提高富锂层状材料的电化学性能。

F 的电负性要高于 O,适量的 F 掺杂进入晶体结构能够改变材料的晶体结构。Li 等^[31]研究了 F⁻ 掺杂的富锂层状材料结构和电化学性能的影响,结果表明随着掺杂量的增加,循环过程中缓解了层状结构向尖晶石相转变,分析认为 F⁻ 进入晶体结构形成了 M-F 键和降低了过渡金属离子与氧的成键数量,同时在电化学反应过程中 F⁻ 不参与电化学反应,起到稳定晶体结构的作用,因此改性富锂层状材料展示了优异的电化学性能。Yan 等^[32]通过第一性原理计算研究了 Cl⁻ 掺杂和调控富锂层状材料的氧离子氧化还原反应,通过密度泛函理论计算发现 Cl⁻ 掺杂降低了充电电压和缩短了氧损失平台,分析其原因为 Cl⁻ 掺杂降低了富锂层状材料中过渡金属离子与配合物间的带隙,进而影响了晶体结构的局部结构,Cl 进入晶体结构使得过渡金属离子与配合物的键长长度增加,如图 5 所示。同时,通过计算发现 Br⁻ 取代部分 O²⁻ 形成 Br-O 键,该键的形成将会导致富锂层状材料的晶体结构发生坍塌。与 O²⁻ 相比,S²⁻ 具有更低的电负性,S²⁻ 掺杂到晶体结构形成键能较弱的 Li-S 键,提高了富锂层状材料的离子传导率。Zhang 等^[33]将 Li₂S 和富锂层状材料简单混合,在空气中煅烧制备了 S-掺杂的富锂层状材料,通过原子尺度材料模拟的计算机程序包(VASP)计算发现少量的硫掺杂能够稳定晶体结构和平衡锂离子嵌入和脱出时所需的能量,电化学性能证明改性材料首次库伦效率高达 96%,放电比容量为 293.3 mAh·g⁻¹,同时改性材料展现了优异的倍率性能和循环性能。通过研究发现,适量的阴离子取代氧离子会影响富锂层状材料中氧离子的氧化还原反应。

除了上述体积较小的阴离子取代,体积较大的聚阴离子由于具有高稳定性的特点,同样用其作为掺杂物质进入富锂层状材料晶体结构^[34]。Zhang 等^[35]对 PO₄³⁻ 取代富锂层状材料 Li(Li_{0.17}Ni_{0.20}Co_{0.05}Mn_{0.58})O₂ (LNCMO)中氧离子进行了研究,发现 PO₄³⁻ 掺杂改变了晶体结构中 Ni 和 Co 的化学环境,其中改性样品 LNCMO-(PO₄)_{0.01}在放电倍率为 0.1 C 下循环 300 次的放电比容量仍高于 250 mAh·g⁻¹,主要原因为 PO₄³⁻ 掺杂起到稳定富锂层状材料晶体结构的作用。Li 等^[36]研究了硼酸改性对富锂层状材料的影响,结果表明当摩尔比为 1%的硼酸取代氧离子获得的改性富锂层状材料具有优异的电化学性能。为了阐述硼酸改性对材料作用机制,通过 X 射线吸收近边结构(XANES)分析发现,过渡金属离子价态降低,结合 DFT 模拟计算发现 BO₃ 和 BO₄ 聚阴离子的加入,使得 M-O 的键长增加和结合能降低,如图 6 所示,DFT 计算发现 BO₄ 掺杂后 O 2*p* 降低了 0.8 eV,从而降低了氧离子参与电化学反应的程度,提高了材料的循环稳定性能。

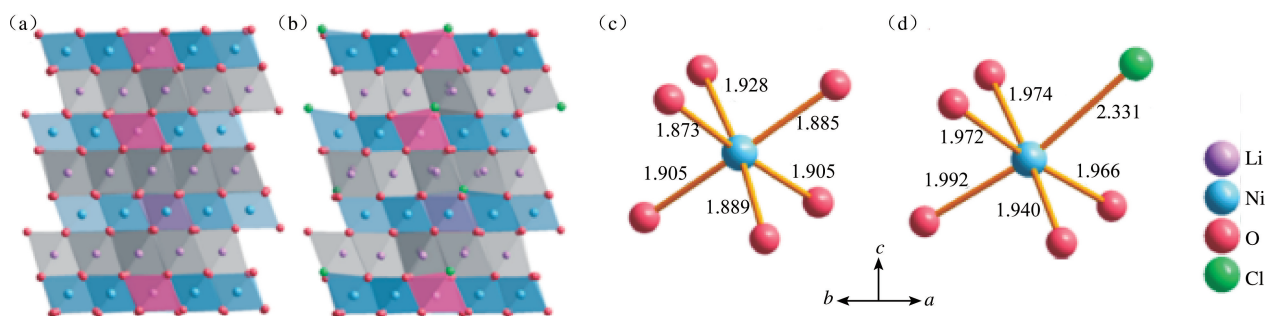


图 5 晶体结构示意图。(a) Li_{1.11}Ni_{0.89}O₂; (b) Li_{1.11}Ni_{0.89}O_{1.89}Cl_{0.11}; (c) Li_{1.11}Ni_{0.89}O₂ 结构中局部的 NiO₆ 骨架; (d) Li_{1.11}Ni_{0.89}O_{1.89}Cl_{0.11} 结构中局部的 NiO₅Cl 骨架^[32]

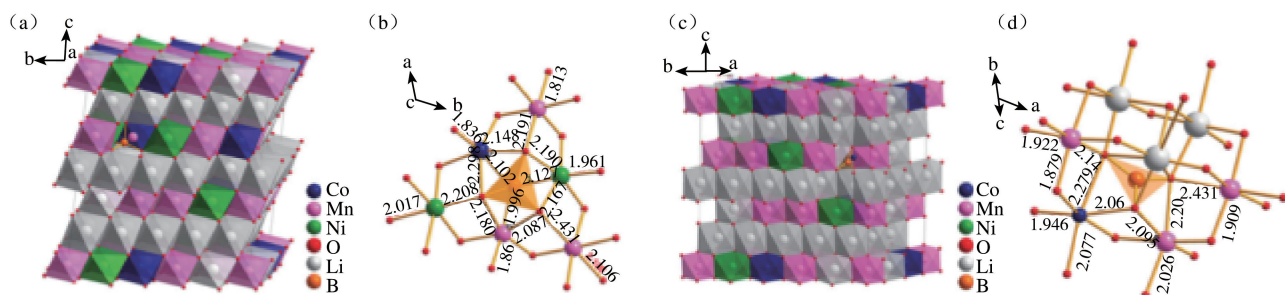


图 6 DFT 模拟(a) BO₄ 和(c) BO₃ 聚阴离子掺杂富锂层状材料的局部结构示意图;(b)和(d)为聚阴离子局部晶体结构键长^[36]

通过以上研究发现,阴离子取代富锂层状材料氧离子,改变了富锂层状材料局部晶体结构,影响了 Li-O-Li 和 Li-O-M 骨架结构以及过渡金属离子与配合物间能级,提高了富锂层状材料的电化学性能。

3.2 阳离子改性对氧离子氧化还原反应进行调控

3.2.1 过渡金属元素比例调控对氧离子氧化还原反应的影响研究。富锂层状材料中过渡金属元素主要由 Ni, Co 和 Mn 组成,三者为元素周期表中同一周期相邻的元素,具有相同的电子结构。然而,在富锂层状材料中 Ni, Co 和 Mn 的价态分别为 +2, +3 和 +4 价,也就是说在晶体结构中各过渡金属离子与 O^{2-} 的结合能力不同。同时, Li^+ 与 Ni^{2+} 的离子半径相近,在高温煅烧过程中容易产生 Li/Ni 混排现象。这些都会影响电化学反应过程中氧离子的氧化还原反应进程,针对以上问题研究者做了大量的研究工作^[37-40]。

研究者对富锂层状材料中 Ni 含量改变进行了研究。Hwang 等^[40]研究了 Ni 在稳定高容量富锂层状材料中的作用,通过改变结构中 Ni 和 Mn 的摩尔比发现,随着 Ni 含量的增加减缓了 Mn^{4+} 参加电化学反应的程度,结合 X-射线吸收光谱(XAS)发现,与 Mn 相比, Ni 具有更高的电负性和氧化状态易与 O 发生杂化, Ni 和 O 的杂化减缓了循环过程中 Mn^{4+} 还原为亚稳态的 Mn^{3+} , 抑制了循环过程中姜泰勒效应的发生。同时, Manthiram 等^[40]研究了 Ni 含量增加对富锂层状材料结构和电化学性能影响,发现增加 Ni^{3+} 会产生以下影响:(1) 降低 Li/Ni 混排现象,(2) 氧损失平台长度缩短,(3) 放电容量降低;(4) 操作电压平台增加;(5) 材料循环稳定性增加。从上述内容可以看出,改变富锂层状材料结构中 Ni/Mn 比例能够影响过渡金属离子与氧离子的结合,进而改变氧离子的氧化还原反应程度。

富锂层状材料中调控 Ni, Co 和 Mn 含量改变同样对氧离子氧化还原反应的具有影响。Shi 等^[37]对比研究了 $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (LR-811) 和传统富锂层状材料 $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (LR-111) 的电化学性能,结果表明 LR-811 材料具有优异的循环性能和倍率性能,200 次循环后容量保持率为 82%。通过进一步的表征发现, Ni^{2+} 提高了过渡金属离子与氧离子的杂化程度并且 Ni^{2+} 在晶体结构中作为稳定剂,减缓了层状结构向尖晶石相的转变。Zhang 等^[41]在 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}]O_2$ 材料的基础上,对 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}]O_2 \cdot xLiNiO_2$ 复合材料和 $LiNiO_2$ 含量进行了研究,随着 $LiNiO_2$ 含量的增加复合材料的氧损失平台变短和首次库伦效率提高,其中 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}]O_2 \cdot 0.4LiNiO_2$ 复合材料展示了优异的循环性能,500 次循环容量保持率为 93.3%。通过物化性能检测发现, Ni^{2+} 与 Li^+ 发生交换占据了结构中锂位,同时 Ni^{2+} 容易扩散到表面形成尖晶石相保护层,提高了复合材料的循环稳定性。

最近,为了阐述阳离子重排对氧离子还原氧化反应的影响,Zhang 等^[42]对一系列不同组分的富锂层状材料进行研究,结果表明氧离子氧化的本质与阳离子元素配比密切相关,其中 O-O 二聚物的形成可以通过 Li/Ni 混排和氧空位的形成进行调控,氧损失反应平台中没有 O-O 二聚物形成将提高氧离子氧化还原反应的可逆程度。

3.2.2 其它阳离子取代对氧离子氧化还原反应的影响。为了改善富锂层状材料的局部晶体结构,阳离子掺杂被认为是一种有效的方法,如通过 Fe, Ru, Mg, Zr 等取代部分过渡金属元素,引入外部元素能够提高富锂层状材料的电子电导性或稳定晶体结构,从而达到改善电化学性能的目的^[43-47]。

通过引入某些外部元素如取代 Li 位,同样能够改变富锂层状材料的晶体结构^[48-50]。Yan 等^[51]对 Al^{3+} 取代富锂层状材料中 Li^+ 位进行了研究,通过优化掺杂含量发现 $Li_{1.45}Al_{0.05}Mn_{0.675}Ni_{0.1675}Co_{0.1675}O_2$ 材料具有优异的电化学性能,首次放电比容量可达 $323.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,同时发现随着 Al 含量的增加,4.5V 氧损失的平台逐渐缩短,分析其原因为 Al^{3+} 进入晶格取代 1 个 Li^+ ,为保持材料电荷平衡,另外两个 Li^+ 从结构中脱出导致氧空位的产生,影响了富锂层状结构中 Li-O-Li 骨架的数量。相比于阳离子取代过渡金属离子,阳离子取代理位,对结构中 Li-O-Li 和 Li-O-M 骨架的影响更为直接。

3.3 氧空位调控对氧离子氧化还原反应的影响

除了上述阴离子取代氧离子和阳离子取代能够调控富锂层状材料中 O 2p 轨道与过渡金属 M d/s/p 轨道的杂化程度外,研究者发现在富锂层状材料中制造氧缺陷,同样能够调控氧离子的氧化还原反应^[52-54]。Qiu 等^[55]以 CO_2 为反应介质,通过气-固界面反应,获得了表面具有氧缺陷的富锂层状材料,通过 XRD 表征发现没有破坏富锂层状材料的晶体结构,电化学性能表明改性材料首次库伦效率和放电比容量分别为 93.2% 和 $301 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,同时,循环 100 次放电比容量仍高于 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,电压基本没有衰减。为了进一步研究氧空位对材料的作用机理,研究者将理论计算和实验数据相结合,认为氧空位产生降低了 Li^+ 的迁移势垒如图 7(a) 所示,与未改性富锂层状材料(LR-NCM)相比,改性材料(GSLR-NCM)降低了表面氧的分析进而降低了 O_2 的释放,进而降低了 O_2 与电解液间副反应的发生,在表面形成了较薄的固体电解质膜

(SED),降低了电池体系内阻的增加,反应机理图见 7(b)-(e)。为了简化制备过程,Huang 等^[56]在室温下通过简单的 CO_2 处理富锂层状材料,获得了改性材料,该材料在 55°C 操作温度下首次放电比容量可达 $321 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,改性材料同样具备优异的循环性能和倍率性能。

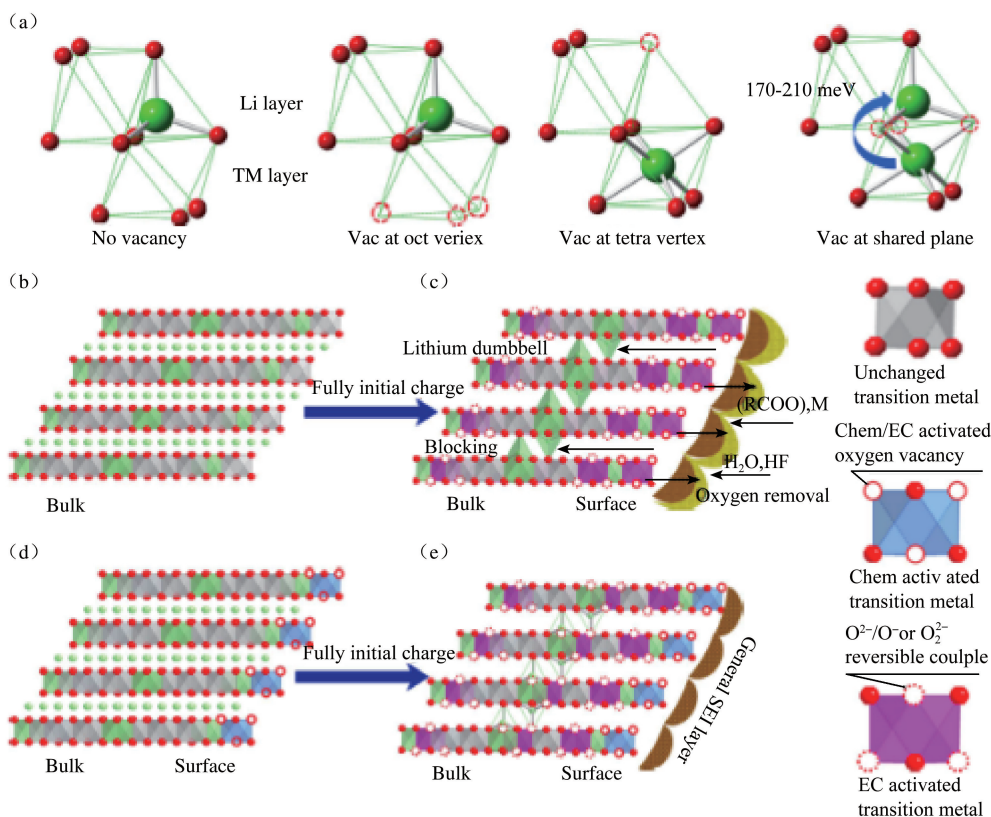


图 7 (a) 计算不同空位下晶体结构的位点稳定性和活化能, (b, c) 纯 LR-NCM 材料充电前和全充状态下晶体结构和 (d, e) 改性 GSIR-NCM 材料充电前和全充状态下晶体结构示意图^[55]

富锂层状材料在适当的温度下 NH_3 同样能够获得具有氧空位的改性材料。Huang 等^[57]富锂层状材料在 400°C 下暴露于 NH_3 中处理 1-2 h, 改性富锂层状材料具有以下 3 个特征: (1) 内部 Mn 和 Co 的价态降低; (2) 由于结构重组降低了 Co-O 和 Mn-O 键的数量; (3) Li^+ 的脱出在表面形成了 LiOH , Li_2CO_3 和 Li_2O 。电化学性能表明改性材料提高了循环性能和缓解了电压衰减。

最近, Sun 等^[58]使用温和的气态硫对富锂层状材料进行处理, 获得了兼具氧空位和硫掺杂的改性富锂材料, 电化学性能表明 0.5 C 倍率下循环 600 次的容量保持率为 81.1% 且具在 10 C 倍率性放电比容量为 $174.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过分析发现晶体结构中氧空位的产生和硫的掺入降低了氧的分压, 提高了锂离子的传导速率。通过研究发现, 在富锂层状材料表面制造氧缺陷, 能够降低结构中氧的含量, 使 MO_6 的结构发生偏离。也就是说, 过渡金属离子与氧离子间的轨道重叠程度发生改变, 减少电化学过程中氧离子参与程度。

3.4 表面包覆对氧离子氧化还原反应的影响

为提高富锂层状材料的循环稳定性, 降低电极与电解液间副反应的发生, 表面包覆也是一种常用的策略。研究发现, 常见的包覆材料包括氧化物、氟化物和具有锂离子传导性能的物质^[59-63]。其中, 具有锂离子传导性能的物质不仅能够起到表面包覆的作用, 经过高温改性后, 某些外部元素还能够掺杂进入晶体结构, 从而对晶体结构起到调控作用。Zheng 等^[64]针对传统富锂层状材料 (LLMO) 电压衰减严重的缺点, 在材料表面包覆了一层纳米尺寸的 LiFePO_4 (LFP), 电化学性能表明包覆 5wt% LFP 改性材料 LLMO-LFP5 在 0.1 C 倍率下循环 120 次容量保持率为 98.1%, 电压衰减得到了明显的抑制, 见图 8。通过分析发现, 高温处理后, LFP 掺杂进入到富锂层状材料的表面, 改善了过渡金属离子与氧离子的杂化程度。因此, 提高富锂层状材料的电化学性能通过表面包覆和元素掺杂复合是一种有效的策略, 即在表面形成具有锂离子传导性能的化合物阻碍电极/电解液副反应的发生, 在内部通过掺杂外部元素调控晶体结构中氧的局部化学环境。

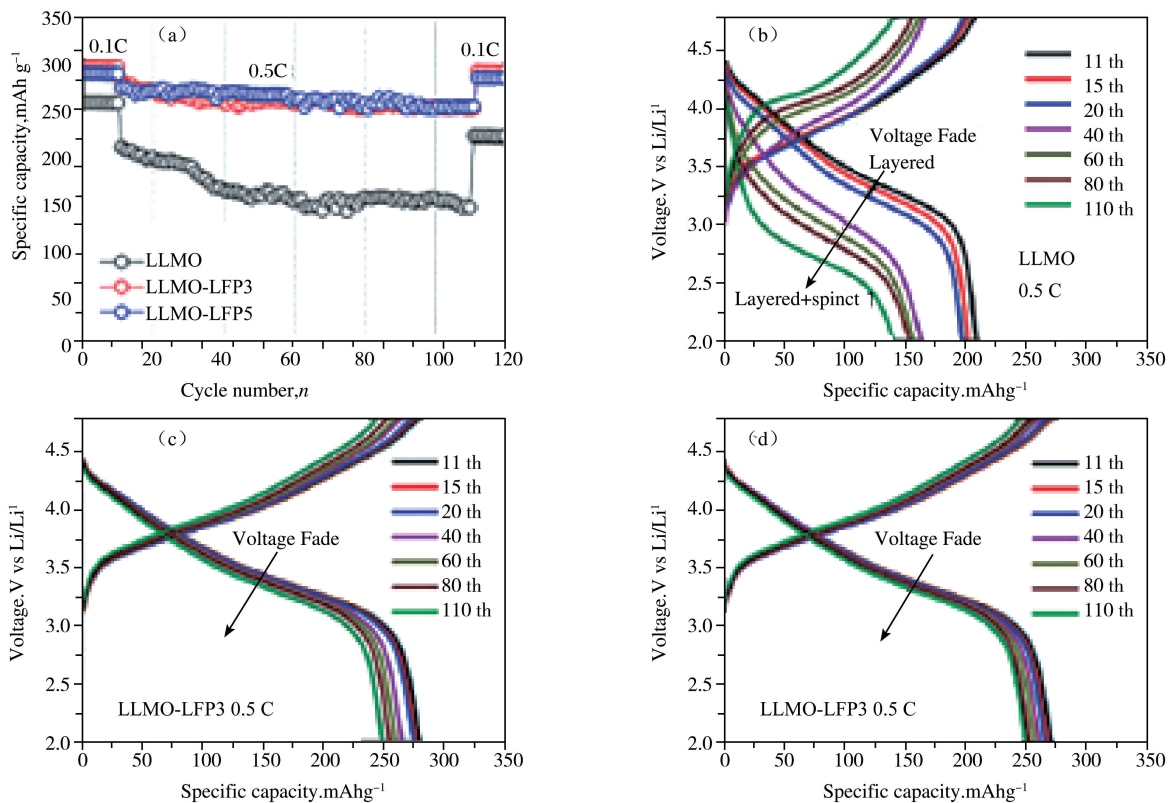


图8 A 循环性能, (B-D) LLMO, LLMO-LFP3 和 LLMO-LFP5 正极材料在 0.5 C 倍率下的充放电曲线^[64]

4 总结

氧离子氧化还原反应对富锂层状材料的电化学性能影响较大,氧离子参与电化学反应程度高材料的放电比容量越高但循环性能差,相反,氧离子参与电化学反应程度低材料的容量低但倍率性能和循环稳定性将提高。因此,如何在高容量和高安全性间寻求平衡是未来高性能正极材料的研究方向问题之一。此外,针对调控过渡金属离子与氧离子间电子的重叠程度,改变富锂层状材料的局部晶体结构,目前的研究主要集中在首次充电行为进行研究,对于循环几十甚至上百次循环后,氧离子如何参与电化学的研究还未见报道。因此,为了使富锂层状材料能够尽早的满足锂离子电池商业化正极材料的应用,研究长循环下氧离子反应机制也是未来需要重点关注的方向之一。

参考文献

- [1] FENG X, OUYANG M, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review[J]. Energy Storage Mater, 2018, 10: 246-267.
- [2] MYUNG S T, MAGLIA F, PARK K J, et al. Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: achievements and perspectives[J]. ACS Energy Lett, 2016, 2: 196-223.
- [3] MANTHIRAM 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: 1501010.
- [4] LUO K, ROBERTS M R, HAO R, et al. Charge-compensation in 3d-transition-metal-oxide intercalation cathodes through the generation of localized electron holes on oxygen[J]. Nat Chem, 2016, 8: 684-691.
- [5] YAN W, JIANG J, LIU W, et al. Effect of precipitators on the morphologies and electrochemical properties of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ via rapid nucleation and post-solvothermal method[J]. Electrochim Acta, 2017, 224: 161-170.
- [6] YAN W, JIANG J, LIU W, et al. Synthesis and evaluation of microspherical $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ through carbon dioxides-assisted Coprecipitation method for lithium-ion battery[J]. Electrochim Acta, 2016, 212: 16-24.
- [7] LI L, LEE K S, LU L, et al. Li-rich layer-structured cathode materials for high energy Li-ion batteries[J]. Funct Mater Lett, 2014, 7: 1430002.
- [8] ROZIER P, TARASCON J M. Review-Li-rich layered oxide cathodes for next-generation li-ion batteries: chances and challenges[J]. Electrochem Soc, 2015, 162: A2490-A2499.

- [9] NAYAK P K, ERICKSON E M, SCHIPPER F, et al. Review on challenges and recent advances in the electrochemical performance of high capacity Li⁻ and Mn-rich cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702397.
- [10] LI B, XIA D. Anionic redox in rechargeable lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701054.
- [11] HU S, PILLAI A S, LIANG G, et al. Li-rich layered oxides and their practical challenges: recent progress and perspectives[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2019, 2: 277-311.
- [12] ZHANG K, LI B, ZUO Y, et al. Voltage decay in layered Li-rich Mn-based cathode materials[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2019, 2(4): 606-623.
- [13] M M, A T, Robert Armstrong, Bruce Peter G. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode Li[Ni_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}]O₂[J]. *J AM CHEM SOC*, 2006, 128: 8694-8698.
- [14] THACKERAY M M, KANG S H, JOHNSON CS, et al. Li₂MnO₃-stabilized LiMO₂ (M=Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Mater Chem*, 2007, 17: 3112.
- [15] HONG J, GWON H, JUNG S K, et al. Review—lithium-excess layered cathodes for lithium rechargeable batteries[J]. *Electrochem Soc*, 2015, 162: 2447-2467.
- [16] YU H, ISHIKAWA R, SO Y G, et al. Direct atomic-resolution observation of two phases in the Li_{1.2}Mn_{0.567}Ni_{0.166}Co_{0.067}O₂ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52(23): 5969-5973.
- [17] LONG B R, CROY J R, DOGAN F, et al. Effect of cooling rates on phase separation in 0.5Li₂MnO₃•0.5LiCoO₂ electrode materials for Li-Ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2014, 26: 3565-3572.
- [18] LU Z, BEAULIEU L Y, DONABERGER R A, et al. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of LiNi_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}O₂. *J. Electrochem Soc*, 2002, 149(6): A778-A791.
- [19] ZHONG Z C, DAHN J R. Lack of cation clustering in Li[Ni_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}]O₂ (0 < x < 1/2) and Li[Cr_xLi_{(1-x)/3}Mn_{(2-2x)/3}]O₂ (0 < x < 1)[J]. *Chem Mater*, 2003, 15(16): 3214-3220.
- [20] RADIN M D, HY S, SINA M, FANG C, et al. Narrowing the gap between theoretical and practical capacities in Li-Ion layered oxide cathode materials[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602888.
- [21] WEILL F, TRAN N, CROGUENNEC L, et al. cation ordering in the layered Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O₂ materials (x = 0 and 0.12)[J]. *J Power Sources*, 2007, 172: 893-900.
- [22] BOULINEAU A, SIMONIN L, COLIN J F, et al. First evidence of manganese-nickel segregation and densification upon cycling in Li-rich layered oxides for lithium batteries[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(8): 3857-3863.
- [23] ASSAT G, FOIX D, DELACOURT C, et al. Fundamental interplay between anionic/cationic redox governing the kinetics and thermodynamics of lithium-rich cathodes[J]. *Nat Comm*, 2017, 8: 2219.
- [24] ASSAT G L, LIANG K, LI Y, et al. Coupling between oxygen redox and cation migration explains unusual electrochemistry in lithium-rich layered oxides[J]. *Nat Comm*, 2017, 8: 2091.
- [25] HU E, YU X, LIN R, et al. Yang, Evolution of redox couples in Li- and Mn-rich cathode materials and mitigation of voltage fade by reducing oxygen release[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 690-698.
- [26] GRIMAUD A, HONG W T, SHAO-HORN Y, et al. Anionic redox processes for electrochemical devices[J]. *Nat Mater*, 2016, 15: 121-126.
- [27] SEO D H, LEE J, URBAN A, et al. The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials[J]. *Nat Chem*, 2016, 8: 692-697.
- [28] CAI Y, KU L, WANG L, et al. Engineering oxygen vacancies in hierarchically Li-rich layered oxide porous microspheres for high-rate lithium ion battery cathode[J]. *Sci China Mater*, 2019, 62(10): 1374-1384.
- [29] CHENG X, WEI H, HAO W, et al. A Cobalt-Free Li(Li_{0.16}Ni_{0.19}Fe_{0.18}Mn_{0.46})O₂ cathode for Lithium-ion batteries with anionic redox reactions[J]. *Chem Sus Chem*, 2019, 12: 1162-1168.
- [30] GUO H, WEI Z, JIA K, et al. Abundant nanoscale defects to eliminate voltage decay in Li-rich cathode materials[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 220-227.
- [31] LI L, SONG B H, CHANG Y L, et al. Retarded phase transition by fluorine doping in Li-rich layered Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ cathode material[J]. *J Power Sources*, 2015, 283: 162-170.
- [32] YAN H, LI B, YU Z, et al. First-principles study: tuning the redox behavior of lithium-rich layered oxides by chlorine doping[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 7155-7163.
- [33] 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.
- [34] ZHANG H Z, LI F, PAN G L, et al. The effect of polyanion-doping on the structure and electrochemical performance of Li-rich layered oxides as cathode for lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(9): A1899-A1904.
- [35] ZHANG H Z, QIAO Q Q, LI G R, et al. PO₄³⁻ polyanion-doping for stabilizing Li-rich layered oxides as cathode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7454-7460.
- [36] LI B, YAN H, MA J, et al. Manipulating the electronic structure of Li-rich manganese-based oxide using polyanions: towards better electrochemical performance[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 5112-5118.
- [37] SHI J L, ZHANG J N, HE M, et al. Mitigating voltage decay of Li-rich cathode material via increasing Ni content for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 20138-20146.

- [38] KUMAR NAYAK P, GRINBLAT J, LEVI E, et al. Remarkably improved electrochemical performance of Li- and Mn-rich Cathodes upon substitution of Mn with Ni[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 4309-4319.
- [39] KNIGHT J C, MANTHIRAM A. Effect of nickel oxidation state on the structural and electrochemical characteristics of lithium-rich layered oxide cathodes[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 22199-22207.
- [40] HY S, CHENG J H, LIU J Y, et al. Understanding the role of Ni in stabilizing the lithium-rich high-capacity cathode material $Li_{1-x}Li_{(1-2x)/3}Mn_{(2-x)/3}O_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [J]. *Chem Mater*, 2014, 26: 6919-6927.
- [41] ZHANG S, CHEN J, TANG T, et al. A novel strategy to significantly enhance the initial voltage and suppress voltage fading of a Li- and Mn-rich layered oxide cathode material for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 3610-3624.
- [42] ZHANG J, CHENG F, CHOU S, et al. Tuning oxygen redox chemistry in Li-rich mn-based layered oxide cathodes by modulating cation arrangement[J]. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901808.
- [43] RAMESHA R N, LAISA C P, RAMESHA K. Improving electrochemical stability by transition metal cation doping for manganese in lithium-rich layered cathode, $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54-x}M_xO_2$ ($M = Co, Cr$ and Fe) [J]. *Electrochim Acta*, 2017, 249: 377-386.
- [44] SHANG H, NING F, LI B, et al. Suppressing voltage decay of a lithium-rich cathode material by surface enrichment with atomic ruthenium [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 21349-21355.
- [45] HE Z, WANG Z, CHEN H, et al. Electrochemical performance of zirconium doped lithium rich layered $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ oxide with porous hollow structure[J]. *J Power Source*, 2015, 299: 334-341.
- [46] WANG D, HUANG Y, HUO Z, et al. Synthesize and electrochemical characterization of Mg-doped Li-rich layered $Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O_2$ cathode material[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 107: 461-466.
- [47] XU Y. NB-DOPED, $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ cathode material with enhanced electrochemical properties for lithium-ion battery[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2020, 15: 803-815.
- [48] FENG X, GAO Y, BEN L, et al. Enhanced electrochemical performance of Ti-doped $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 317: 74-80.
- [49] YU R, WANG X, FU Y, et al. Effect of magnesium doping on properties of lithium-rich layered oxide cathodes based on a one-step co-precipitation strategy[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 4941-4951.
- [50] LI Q, LI G, FU C, et al. K^+ -doped $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$: a novel cathode material with an enhanced cycling stability for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 10330-10341.
- [51] YAN W, XIE Y, JIANG J, et al. Enhanced rate performance of al-doped li-rich layered cathode material via nucleation and post-solvothermal method[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 4625-4632.
- [52] YAN P, ZHENG J, TANG Z K, et al. Injection of oxygen vacancies in the bulk lattice of layered cathodes[J]. *Nat Nanotech*, 2019, 14: 602-608.
- [53] NAKAMURA T, OHTA K, KIMURA Y, et al. Defect chemical studies on oxygen release of Li-rich cathode material $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ [J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 5009-5019.
- [54] ZHAO E, MENG F, LIU J, et al. Stabilizing oxygen lattice and reversible oxygen redox chemistry through structural dimensionality in Li-rich cathode oxides[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2019, 58: 4323-4327.
- [55] QIU B, ZHANG M, WU L, et al. Gas-solid interfacial modification of oxygen activity in layered oxide cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 12108.
- [56] HUANG Z, XIONG T, LIN X, et al. Carbon dioxide directly induced oxygen vacancy in the surface of lithium-rich layered oxides for high-energy lithium storage[J]. *J Power Source*, 2019, 432: 8-15.
- [57] ERICKSON E M, SCLAR H, SCHIPPER F, et al. High-temperature treatment of Li-rich cathode materials with ammonia: improved capacity and mean voltage stability during cycling[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700708.
- [58] SUN Z, XU L, DONG C, et al. A facile gaseous sulfur treatment strategy for Li-rich and Ni-rich cathode materials with high cycling and rate performance[J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103887.
- [59] ZHANG X D, SHI J L, LIANG J Y, et al. Suppressing Surface lattice oxygen release of Li-rich cathode materials via heterostructured spinel $Li_4Mn_5O_{12}$ coating[J]. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801751.
- [60] LIAO Y, LI J, DENG B, et al. Surface modification of $Li_{1.144}Ni_{0.136}Co_{0.136}Mn_{0.544}O_2$ by hybrid protection layer with enhanced rate capability [J]. *Energy Tech*, 2020, 10.1002/ente.201901133.
- [61] ZHANG X, XIE X, YU R, et al. Improvement of the cycling stability of Li-rich layered Mn-based oxide cathodes modified by nanoscale $LaPO_4$ coating[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 3532-3541.
- [62] YU F D, QUE L F, XU C Y, et al. Dual conductive surface engineering of Li-Rich oxides cathode for superior high-energy-density Li-Ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 527-536.
- [63] LIU Y, YANG Z, ZHONG J, et al. Surface-functionalized coating for lithium-rich cathode material to achieve ultra-high rate and excellent cycle performance[J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 11891-11900.
- [64] ZHENG F, YANG C, XIONG X, et al. Nanoscale surface modification of lithium-rich layered-oxide composite cathodes for suppressing voltage fade[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2015, 54: 13058-13062.