

## 研究报告

### （一）研究背景

Co 在层状正极材料里具有减少 Li/Ni 混排、提高电极材料导电性和维持层状结构稳定等作用；从能带结构的角度来看，Co 的 eg 轨道底部和 O 的 2p 轨道顶部存在重叠。在此基础上，理论计算表明 Co 能够加快富锂材料晶格氧化还原过程中的电荷转移，有效提高晶格氧化还原活性。因此，富锂材料的高容量和高稳定性对 Co 的依赖性极强。然而，Co 在地壳中的储存量低，地域分布不均，且 Co 资源的开发存在着地缘政治等诸多不确定性因素，从可持续发展的角度出发，高容量富锂正极材料应朝着无 Co 化的方向发展。

然而，无 Co 富锂材料除了含 Co 富锂材料所面临的一般性问题（诸如电压衰减、电压滞后和容量衰减等）外，其倍率性能和晶格氧的活性更差<sup>[1]</sup>，这成为了研究高性能无 Co 富锂锰基材料时迫切需要解决的问题。

### （二）研究内容

不同煅烧温度对无 Co 富锂材料  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相和  $\text{LiTMO}_2$  相结构分布特性及其电化学性能的影响

### （三）研究进展

在项目前期，我们对层状正极中 Co 的作用进行了调研。陆俊等人<sup>[2]</sup>从磁矩的角度系统地研究了 Co 在三元材料中的作用：他们认为  $\text{Ni}^{2+}$  具有较强的磁矩而  $\text{Li}^+$  没有磁矩， $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的层间反位缺陷可以减少材料本身的磁阻挫，导致锂镍混排，进而将导致层间距减小。在充放电过程中占据 Li 层的 Ni 阳离子的静电排斥效应严重降低了锂离子嵌入

和脱出的可逆性，这将直接导致层状正极材料的性能衰退。而当 Co 被引入到材料中时，一方面可降低 Ni 在组分中的本征含量，减少阳离子混排的趋势；另一方面三价的 Co 离子没有磁矩，可以减少材料磁阻挫以抑制阳离子混排进而提升电极材料的稳定性。

然而，潘锋等人<sup>[3]</sup>对三元材料的组分进行了系统性的研究，就 Co 在层状材料中发挥的作用提出了新观点。他们认为：Co 的存在虽然能够抑制  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  无序，但是却加剧了材料循环过程中晶格参数的变化，促进了晶内微裂纹的形成，且 Co 含量过高会引发不可逆晶格氧化还原，并诱导氧释放和不可逆结构转变，Co 在高压下对电极材料失稳的影响比 Ni 更为严重。

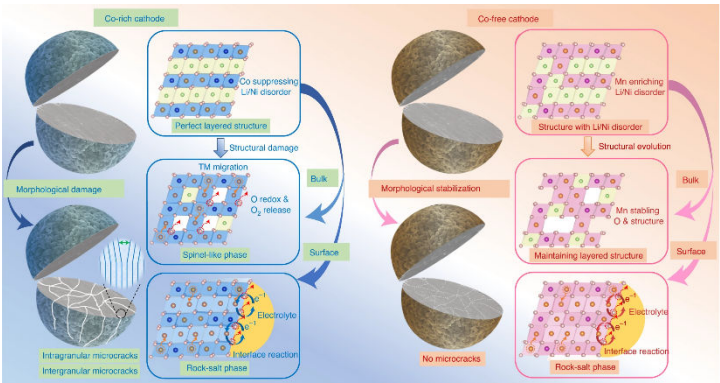


图 1. Co 加剧了材料循环过程中晶格参数的变化，促进了晶内微裂纹的形成<sup>[3]</sup>

**Figure 1. Co exacerbates the changes in lattice parameters during material cycling and promotes the formation of intracrystalline microcracks<sup>[3]</sup>**

在富锂正极材料中，刘兆平等人<sup>[4]</sup>指出 Co 能够促进晶格氧的活化。他们通过 EXAFS 等先进表征技术表明：Co 在富锂正极材料中的配位环境和 Mn 类似，能侵入 Mn 的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -like 配位环境中，具有促

进晶格氧活化的作用。他们进一步从能带结构分析，Co 的 3d 能带与 O 的 2p 能带存在交叠，这可以作为晶格氧的电荷转移桥梁，促进  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -like 相的活化。此外，他们还对 Co 组分含量不同的富锂正极材料的进行研究：随着 Co 含量的降低，Co 侵入 Mn 所配位的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -like 相的比例反而逐渐增大，这说明在低 Co 样品中，Co 促进氧的活化的作用更大，效果更为显著。

总的来说，Co 在正极材料中发挥了不可或缺的作用，但是由于其价格高、储量少以及一系列地缘政治等因素，从可持续发展的角度出发，有必要发展无钴正极材料。

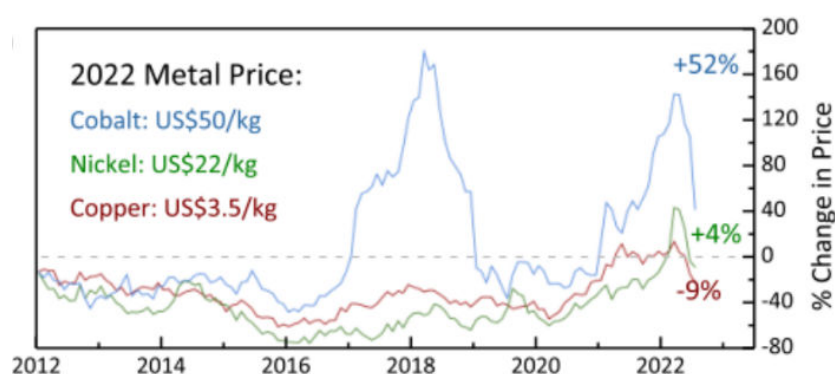


图 2. Co、Ni、Cu 价格对比

Figure 2. Co, Ni, Cu price comparison

富锂正极材料因为具有显著的阴离子氧化还原反应而有着较高的放电比容量( $>250 \text{ m Ah g}^{-1}$ ), 但是其存在首次库伦效率低, 容量/电压衰减严重, 倍率性能差等问题, 这通常归结于晶格氧不可逆的氧化还原。因此, 如何调控晶格氧氧化还原的活性和稳定性成为了发展高性能富锂电极材料的核心问题;

从富锂材料的基本组成单元来看，富锂正极材料可以看成由晶格氧活性相( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )分散于非晶格氧活性相( $\text{LiTMO}_2$ )相所组成。有学者研究表明<sup>[4]</sup>，富锂锰基正极材料的两相结构分布特性将对电极材料的电化学性能产生很大影响。常见的富锂正极材料两相局域结构分布特性为：离域分布和集中分布。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 相和 $\text{LiTMO}_2$ 相结构的离域分布会提高晶格氧氧化还原过程中的活性和稳定性，维持优异的循环性能；而大块孤立分布的 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 相和 $\text{LiTMO}_2$ 相结构会导致晶格氧氧化还原可逆性差，进而导致电化学性能的持续衰退<sup>[5, 6]</sup>。

不同分布状态的两相结构将导致超晶格峰衍射情况不同：相集中分布将导致超晶格衍射峰较强，而离域分布的XRD中超结构峰呈现明显的宽化。从调整富锂正极材料的局域相组成结构的角度出发，研究人员做了很多工作：夏定国等人<sup>[7]</sup>利用离子交换的方法，设计了O2构型的富锂材料，维持了高的氧可逆性和抑制了电压衰减；潘锋等人<sup>[8]</sup>通过设计含无序分布 $\text{LiMn}_6$ 超结构域的材料，在低倍率下循环具有优异的电化学性能，表现出良好的结构稳定性。这些都表明：对富锂正极材料的局域相结构调控能增加阴离子氧化还原的活性和稳定性。

在现有的研究基础上，考虑到合成条件的细微改变会对相结构分布行为产生极大的影响，而这又将会显著影响材料的电化学性能。我们前期的工作主要为：研究材料锂化过程中，不同煅烧温度对无Co富锂材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 相和 $\text{LiTMO}_2$ 相结构分布特性及其电化学性能的影响。

我们将富锂前驱体材料和氢氧化锂混合，在700℃、775℃、850℃

三个不同温度下煅烧制备无 Co 富锂材料，以研究煅烧温度对无 Co 富锂材料相结构分布及电化学性能的影响。在此实验中，775℃的煅烧温度为本实验的实验组，700℃和 850℃为本实验的对照组。SEM 表征证明其形貌区别不大，表明煅烧温度对二次颗粒的形貌影响较小。XRD 表明，700℃煅烧结晶性差，003/104 的峰强比值较低（层状结构维持程度差），且几乎没有超晶格衍射峰的出现，这是因为煅烧温度过低导致锂化不完全，材料还处在尖晶石/岩盐相向层状相的转变状态。但是其首圈充电过程中存在晶格氧的活化平台，而 XRD 图谱中没有超晶格衍射峰，这说明其相结构离域分布，但由于结晶性差，没有表现出良好的电化学性能。通过对比 775℃和 850℃的 XRD 图谱发现，775℃下烧结的材料有较宽的超结构衍射峰，而 850℃超晶格衍射峰更为尖锐。从 XRD 图谱中，我们分析认为过高的煅烧温度（850℃）导致  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相更为集中的生长分布（超晶格衍射峰更尖锐），775℃煅烧所得到的材料  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相和  $\text{LiTMO}_2$  相的分布更为离域。

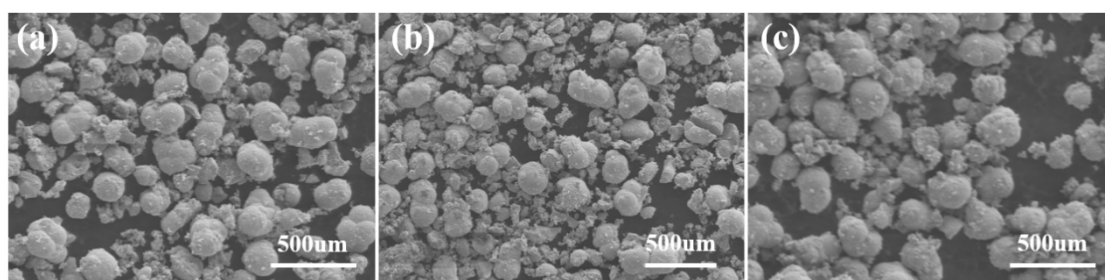


图 3. (a-c) a、b、c 分别对应 700℃、775℃、850℃下煅烧的材料的 SEM 图像  
Figure 3. (a-c) a, b, and c correspond to SEM images of materials calcined at 700℃, 775℃, and 850℃, respectively

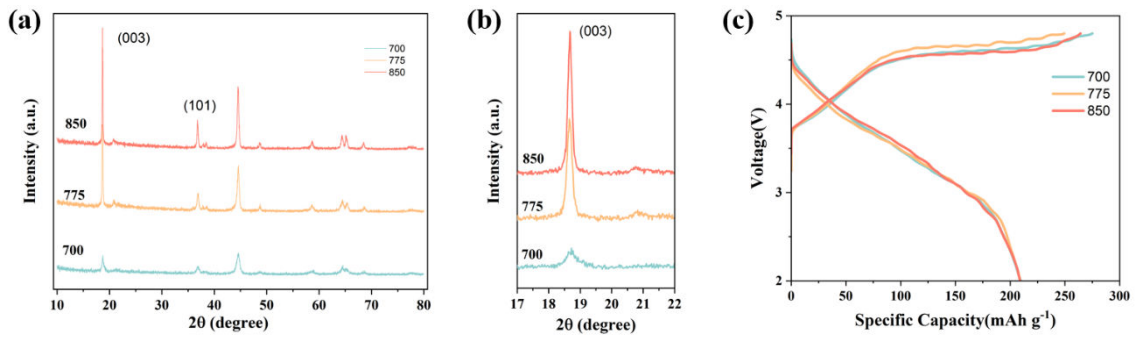


图 4. (a) 不同煅烧温度下材料的 X 射线衍射图谱。(b) 超晶格峰附近的放大图像。(c) 材料的首圈电压-容量曲线。

Figure 4. (a) X-ray diffraction patterns of the material at different calcination temperatures. (b) Magnified image near the superlattice peak. (c) First-cycle voltage-capacity curve of the material.

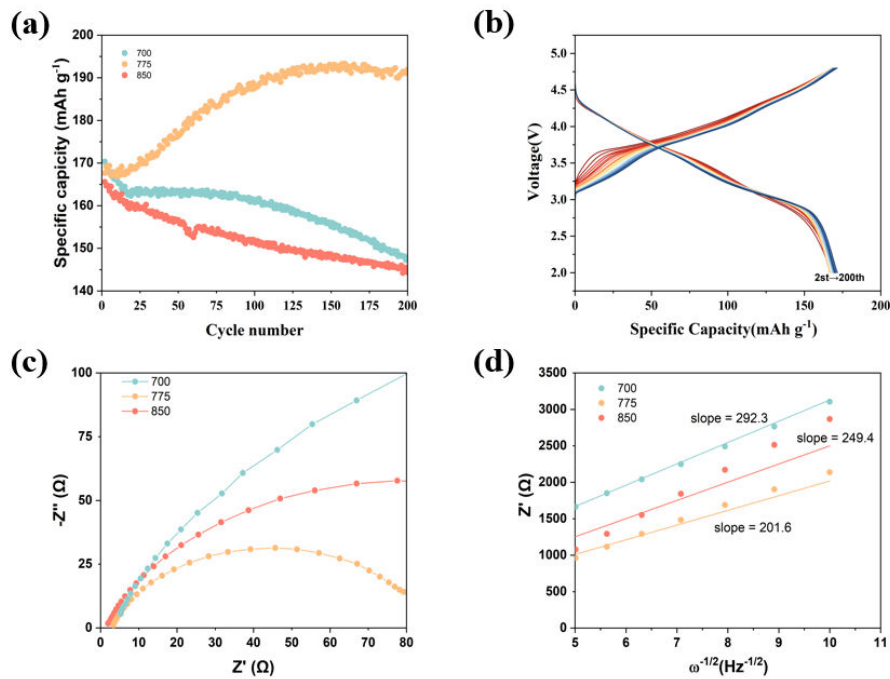


图 5. (a) 不同煅烧温度下的性能曲线。(b) 775 °C 下材料 2 到 200 圈的电压-容量曲线。(c) 不同煅烧温度材料的阻抗曲线。(d) 未循环时材料的  $Z_r$  和  $\omega^{-1/2}$  的关系图。

Figure 5. (a) Performance curves at different calcination temperatures. (b) Voltage-capacity curves for 2 to 200 cycles of the material at 775 °C. (c) Impedance curves of the material at different calcination temperatures. (d) Plot of  $Z_r$  and  $\omega^{-1/2}$  of the material when uncycled.

EIS 数据表明 775℃下烧结的材料呈现出最小的阻抗，通过公式计算出的扩散系数也表明其拥有最大的锂离子扩散系数。这可能和其更为离域分布的相结构能够有效促进锂离子的扩散有关系。通过对其 1C 下的电化学循环数据进行分析，775℃下煅烧的材料呈现出最优异的性能，且容量呈现出上涨的趋势，这和其离域分布的相结构和缓慢激活的阴离子氧化还原有关系。材料前 3 圈的 CV 曲线也体现这一点：材料仍然还有很大一部分的晶格氧发生了不可逆氧化还原。此外，我们绘制了三组材料第二圈的  $dQ/dV$  曲线，对比发现 775℃下烧结的材料体现出最稳定的阴离子氧化还原；以上结果说明，通过改变煅烧温度能够调控材料的相组成分布，进而影响电极材料电化学性能。

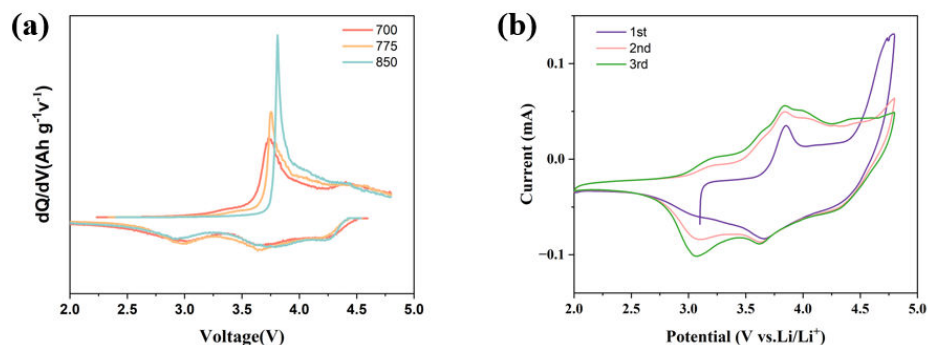


图 6. (a) 不同煅烧温度下材料第二圈的  $dQ/dV$  图像。(b) 775℃煅烧温度下材料前三圈的 CV 曲线。

**Figure. 6. (a) Images of  $dQ/dV$  for the second cycle of the material at different calcination temperatures. (b) CV curves of the first three cycles of the material at 775℃ calcination temperature.**

#### (四) 下一步工作计划

1. 我们计划开展表面处理、掺杂等改性方法的研究和实验，尝试从调控材料表面、体相结构的角度出发找到简单易行的改性方法，优化材料的性能。
2. 在实验过程中，我们发现了在 775℃ 下烧结的材料性能呈现出先降后涨的特性，在 20 圈左右材料的性能开始增长，到 170 圈左右达到极大值，所以在后续阶段我们计划对于材料呈现出的这种特性进行进一步研究，探究其机理。
3. 调研过程中我们发现材料的结构对于其性能有很大的影响，所以我们计划在后续阶段继续开展对于结构调控方面的调研，研究材料的结构特性对于阴离子氧化还原的影响。

#### 参考文献

- [1] LEE J, DUPRE N, JEONG M, et al. Fully Exploited Oxygen Redox Reaction by the Inter-Diffused Cations in Co-Free Li-Rich Materials for High Performance Li-Ion Batteries [J]. Adv Sci (Weinh), 2020, 7(17): 2001658.
- [2] LI M, LU J. Cobalt in lithium-ion batteries [J]. Science, 2020, 367(6481): 979-80.
- [3] LIU T, YU L, LIU J, et al. Understanding Co roles towards developing Co-free Ni-rich cathodes for rechargeable batteries [J]. Nature Energy, 2021, 6(3): 277-86.
- [4] YIN C, WEI Z, ZHANG M, et al. Structural insights into composition design of Li-rich layered cathode materials for high-energy rechargeable battery [J]. Materials Today, 2021, 51: 15-26.
- [5] KANYOLO G M, MASESE T, MATSUBARA N, et al. Honeycomb layered oxides: structure, energy storage, transport, topology and relevant insights [J]. Chem Soc Rev, 2021, 50(6): 3990-4030.
- [6] CAO S, WU C, XIE X, et al. Suppressing the Voltage Decay Based on a Distinct Stacking Sequence of Oxygen Atoms for Li-Rich Cathode Materials [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(15): 17639-48.
- [7] ZUO Y, LI B, JIANG N, et al. A High-Capacity O<sub>2</sub>-Type Li-Rich Cathode Material with a Single-Layer Li<sub>2</sub> MnO<sub>3</sub> Superstructure [J]. Adv Mater, 2018, 30(16): e1707255.
- [8] LI Y, XIE L, ZHENG Z, et al. Hybridizing Li@Mn<sub>6</sub> and Sb@Ni<sub>6</sub> superstructure units to tune the electrochemical performance of Li-rich layered oxides [J]. Nano Energy, 2020, 77.