

# Ni-F 共掺纳米 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料及电化学性能

陶 扬, 李 燕, 郭俊明, 向明武, 白 玮, 白红丽, 刘晓芳

(云南民族大学 化学与环境学院 生物基材料绿色制备技术国家地方联合工程研究中心  
云南省高校绿色化学材料重点实验室, 云南 昆明 650500)

**摘 要:** 采用熔盐燃烧合成了 Ni-F 共掺的纳米  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ (LNMOF)正极材料。结果表明, Ni-F 共掺显著提高了材料的倍率性能、循环稳定性及初始比容量, 在 5、10、15 和 20 C 倍率下, 首次放电比容量分别为 101.4、92.5、89.4 和 66.8  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环 1000 次后容量保持率分别为 77.9%、70.8%、70.9% 和 72.9%。循环伏安和电化学阻抗测试结果表明, 与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  样品相比, LNMOF 正极材料有较低的表现活化能 24.72  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  与较大的锂离子扩散系数  $1.174\times 10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。对循环前后极片进行 XRD 分析, 发现 LNMOF 晶体结构基本没有变化。适量的镍和氟共掺杂能够有效抑制 Jahn-Teller 畸变, 稳定晶体结构, 在材料的比容量提高的同时, 也改善了材料的循环性能。

**关键词:** Ni-F 共掺杂; 尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; 熔盐燃烧法; 正极材料; Jahn-Teller 畸变

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3248-08

尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  具有安全性能高、环境友好以及锰资源丰富价格低廉等优点, 被认为是最具潜力的正极材料之一<sup>[1-3]</sup>。但尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在充放电过程中容量衰减较快<sup>[4]</sup>和倍率性能不佳<sup>[5]</sup>, 导致  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  性能较差的原因主要有: (1) Jahn-teller 畸变<sup>[6]</sup>; (2) 锰的溶解<sup>[7, 8]</sup>; (3) 氧缺陷<sup>[9]</sup>。现今主要用元素掺杂改性来抑制 Jahn-Teller 效应<sup>[10]</sup>, 表面包覆<sup>[11]</sup>和晶粒形貌调控等<sup>[12]</sup>稳定晶体结构以降低锰的溶解, 从而改善其电化学性能。通常, 元素掺杂选择半径和电荷与  $\text{Mn}^{3+}$  相近, 能与 O 形成的 M-O 键, 键能较大的阳离子作为掺杂剂, 来取代  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  八面体 16d 位置的  $\text{Mn}^{3+}$ , 使锰的平均价态大于 Jahn-Teller 畸变临界值 +3.5, 来抑制 Jahn-Teller 畸变, 进而改善材料的电化学性能, 但由于取代了活性物质  $\text{Mn}^{3+}$ , 所以会使材料的放电比容量有所降低。另外, 阴离子掺杂是取代  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  尖晶石八面体中 32e 位置部分  $\text{O}^{2-}$ , 若掺杂的阴离子价态为 -1 时, 由于价电平衡, 会使得活性物质  $\text{Mn}^{3+}$  含量升高, 导致材料的比容量增加<sup>[13]</sup>, 但不可避免地增加了 Jahn-Teller 畸变<sup>[14]</sup>。若阴离子与 Mn 形成的 Mn-A 键键能大于 Mn-O 键键能, 会提高材料晶体结构的稳定性。研究表明<sup>[15-17]</sup>, 通过金属阳离子与非金属阴离子共掺杂可以发挥 2 种离子的加强作用, 既能发挥金属阳离子抑制 Jahn-Teller 畸变和稳定晶体结构, 又能发挥阴离子稳定晶体结构和部分提升材料比容量, 同时也会使阴离子掺杂导致的 Jahn-Teller 畸变得部分减弱<sup>[15]</sup>。

为了改善尖晶石型锰酸锂的电化学性能, 人们尝试了多种改性方法, 如 Zhao 等<sup>[15]</sup>采用溶胶凝胶法制备了  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.98}\text{F}_{0.02}$ , 在 0.5 C 循环 100 次后容量保持率为 96%。Wang 等<sup>[16]</sup>以柠檬酸为螯合剂, 采用溶胶-凝胶法制备了一系列  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$  正极材料, 其中  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  展现出最好的电化学性能, 在 1 C, 首次放电比容量达到了 120.3  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 室温循环 100 次后容量保持率为 94.5%, 而  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  首次放电比容量 116.3  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 室温循环 100 次后容量保持率为 77.8%。Li 等<sup>[17]</sup>采用固相法合成一系列  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$  ( $0\leq x\leq 0.4$ ) 正极材料, 其中, 当  $x=0.2$  时材料有最好的循环性能, 在 1 C 倍率下, 循环 300 次容量保持率为 91%, 而未掺杂的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  只有 86.2%。以上研究表明, 阳离子与阴离子共掺杂既能够稳定晶体结构, 抑制 Jahn-Teller 畸变, 同时能提升材料的比容量和循环性能。

根据本课题组前期单掺 Ni<sup>[18]</sup>的研究工作和熔盐燃烧法<sup>[19]</sup>在 400 °C 下燃烧反应 1 h, 再在 600 °C 下二次焙烧 3 h 合成具有良好电化学性能 Ni-F 共掺杂纳米尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  (LNMOF), 探讨了镍与氟共掺杂对材料的结构、形貌以及电化学性能和动力学性能的影响, 同时对合成的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (LMO)进行对比研究。熔盐燃烧法简单、高效, 易于实现大规模的生产, 不需要加入氯化钾或过量的锂盐作为熔融盐, 且不需要洗涤除去, 也不需要制备

收稿日期: 2020-09-17

基金项目: 国家自然科学基金 (U1602273, 51972282); 云南省教育厅科学研究基金 (2020Y0262)

作者简介: 陶 扬, 男, 1995 年生, 硕士生, 云南民族大学化学与环境学院, 云南 昆明 650500, E-mail: 2674088478@qq.com

前驱体, 只需加热低熔点盐就能够熔融自混合, 进一步加热会引起原料中的醋酸根发生燃烧反应。

## 1 实验

以醋酸锂 ( $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 和醋酸锰 ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 为锂源和锰源, 以醋酸镍 ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 和氟化锂 ( $\text{LiF}$ ) 为镍、氟掺杂剂, 以醋酸根为燃料, 按  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  的化学计量比, 准确称取原料至 300 mL 坩埚中, 用玻璃棒搅拌混匀之后, 放置于 400 °C 马弗炉中, 在空气气氛加热熔融燃烧反应 1 h, 取出冷却至室温后研磨, 再放置于 600 °C 马弗炉, 在空气气氛中焙烧 3 h, 取出冷却至室温后研磨, 得到  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  (LNMOF) 目标产物。

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司), 实验条件为: Cu K $\alpha$  为辐射源, 波长为 0.154 nm, 工作电压是 40 kV, 扫描速率是 4 °/min, 扫描角度是 10 °~70 °, 来测定晶体结构。采用 ICAP-6300 型电感耦合等离子体发射光谱 ICP-OES (Radial 美国 Thermo 公司) 测定了样品中锂、锰和镍的原子占比。采用透射电镜 (TEM, JEM-2100) 进一步观察形态、鉴定结构。采用 (美国 FEI 公司) NANOSEM450 型扫描电子显微镜来测定晶体形貌。采用 K-Alpha<sup>+</sup> 型 X 射线光电子能谱仪 (美国 ThermoFisher 公司) 来分析元素的价态。

将活性物质、导电炭黑和粘接剂 (聚偏氟乙烯 PVDF) 以 8:1:1 的质量比与适量的 *N*-甲基吡咯烷酮混合均匀, 在行星式球磨机球磨 30 min, 接着把浆料均匀涂在铝箔上, 在 80 °C 干燥箱里烘干后, 切成直径为 16 mm 的正极片, 以金属锂片为负极片, 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  溶液为电解液, 聚丙烯微孔膜 Celgard2320 为隔膜, 在充满 Ar 气氛的手套箱中装配成 CR2032 扣式电池。采用 CT2001A 型 Land 测试系统 (武汉市金诺电子有限公司) 进行恒电流充放电性能测试, 采用 CHI604D 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 进行交流阻抗测试及循环伏安测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 是在 400 °C 熔盐燃烧反应 1 h, 再在 600 °C 焙烧 3 h 得到 LMO 和 LNMOF 样品的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出, LMO 和 LNMOF 与尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  标准图 (JCPDS No. 35-0782) 相对应, 没有任何杂质峰存在, 空间群为  $\text{Fd}3\text{m}$ , 表明 Ni-F 共掺没有改变尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  立方尖晶石结构。通过 Jade 5.0 计算得到 LMO 样品的晶格常数是 0.823 05 nm, LNMOF 的晶格常数是 0.822 30 nm。掺杂后晶格常数减小、晶胞

体积收缩, 因为 Ni 取代  $\text{Mn}^{3+}$ , 使样品中  $\text{Mn}^{4+}$  的含量比  $\text{Mn}^{3+}$  的多, 而  $\text{Mn}^{4+}$  (0.060 nm) 的离子半径比  $\text{Mn}^{3+}$  (0.068 nm) 小<sup>[20]</sup>, 导致掺杂的样品晶格常数减小。此外, Ni-O 键键能比 Mn-O 键强且键长小于 Mn-O 键键长, 能够阻止  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的结构坍塌、稳定其尖晶石结构, 在增强 Mn-O 键平均键能的同时弱化 Li-O 键键能, 使得锂离子嵌入脱出更加容易, 进而改善电化学性能。为了进一步分析 LNMOF 样品中的 Li、Mn 和 Ni 组分含量与设计的是否一致, 用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 来测定 LNMOF 样品元素的化学计量比。结果为 Li、Mn 和 Ni 元素摩尔比为 1.00:1.97:0.029, 与原设计的  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  的化学计量比一致。

### 2.2 微观形貌分析

图 2 分别是 LMO 和 LNMOF 样品的 SEM 照片。从图中可以看出所有的样品都呈现了不同程度的团聚现象。但是, Ni 和 F 双掺杂以后, 样品的团聚现象减弱、晶界更加清晰, 颗粒尺寸更加均匀, 在 50~100 nm 之间, 属纳米材料, 粒径缩小可以增加材料的倍率性能, 因为缩短了电子与离子的扩散路径和增加了电极与电解液的接触面积<sup>[21-23]</sup>。

图 3a 和 3b 分别是 LNMOF 样品的 TEM 和 HRTEM 照片。由图 3a 可以看出, 颗粒大小与图 2b 的 SEM 照片中颗粒大小相一致, 范围在 50~100 nm 之间。由图 3b 可知, LNMOF 样品的面间距是 0.478 和 0.476 nm, 对应尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (111) 晶面, 这说明材料优先生长 (111) 晶面, 这与 XRD 图谱中 (111) 峰强度最大相一致。

### 2.3 XPS 分析

为了确定 LNMOF 材料 Mn 以及掺杂元素 Ni 的价态和表面化学成分, 对样品进行了 X 射线光电子能谱分析见图 4。图 4a 是 LNMOF 样品的 XPS 全谱图, 显示出 C 1s (248.08 eV)、O 1s (528.08 eV)、Mn 2p<sub>3/2</sub> (641.08 eV)、Mn 2p<sub>1/2</sub> (653.08 eV)、Ni 2p<sub>3/2</sub> (851.08 eV)、Ni 2p<sub>1/2</sub> (871.17 eV) 和 F 1s (687.28 eV), 特别是 Ni 2p<sub>1/2</sub>、Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 F 1s 证实了 Ni 和 F 元素存在。为了进一

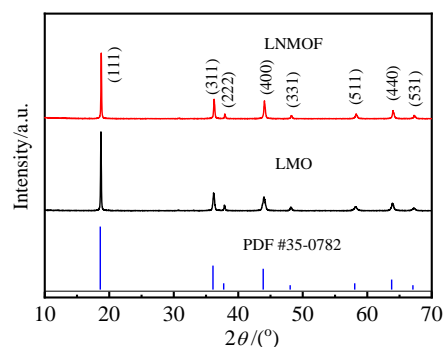


图 1 LMO 和 LNMOF 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LMO and LNMOF samples

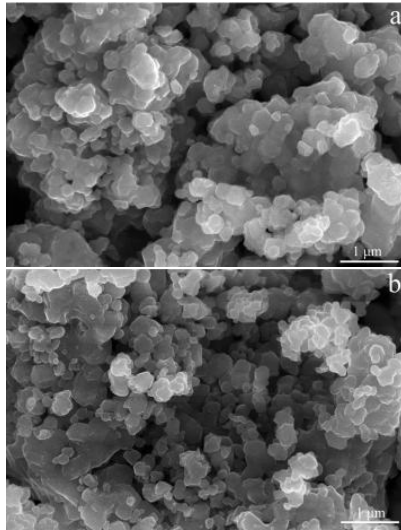


图 2 LMO 和 LNMOF 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of LMO (a) and LNMOF (b) samples

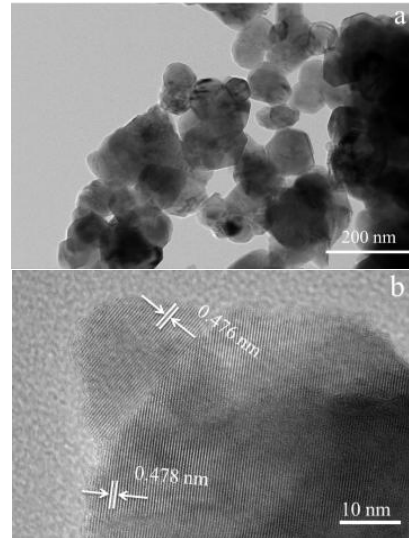


图 3 LNMOF 样品的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig.3 TEM (a) and HRTEM (b) images of LNMOF sample

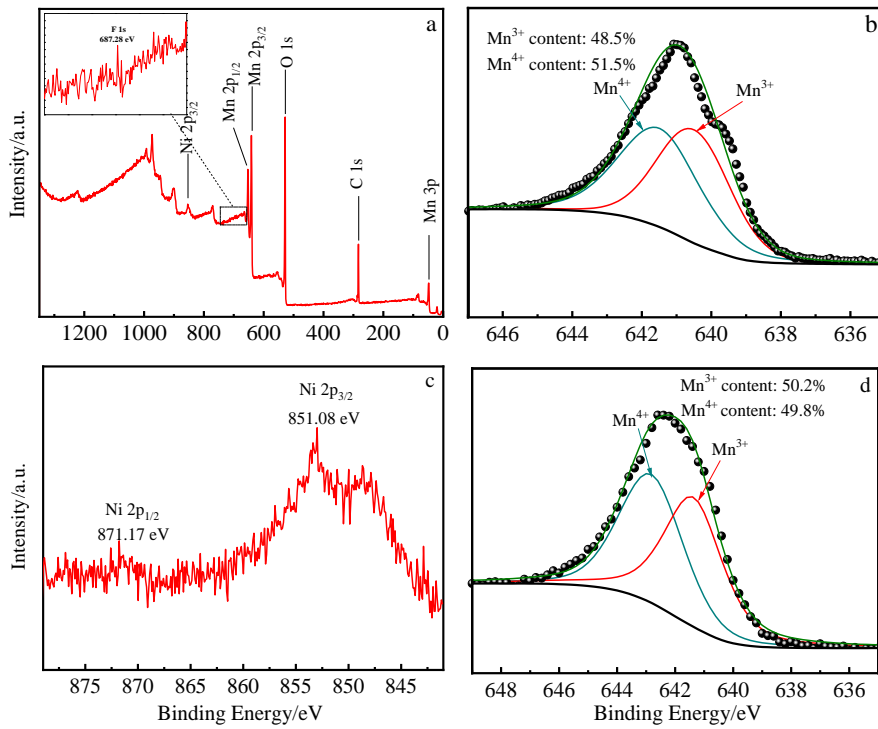


图 4 LNMOF 样品的 XPS 全谱图、Mn 2p 峰和 Ni 2p 峰的拟合曲线及 LMO 样品的 Mn 2p 峰的拟合曲线

Fig.4 XPS full spectrum (a), fitting curves of Mn 2p peak (b), and fitting curve of Ni 2p peak (c) of LNMOF sample; fitting curves of Mn 2p peak of LMO sample (d)

步研究 Mn 的平均价态, LNMOF 和 LMO 样品的 Mn 2p<sub>3/2</sub> 峰拟合曲线如图 4b 和 4d 所示, 根据 Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>峰面积比可知, LMO 样品中 Mn<sup>4+</sup>和 Mn<sup>3+</sup>含量分别为 49.8%和 50.2%, LNMOF 样品中 Mn<sup>4+</sup>和 Mn<sup>3+</sup>含量分别为 51.5%和 48.5%, LNMOF 样品 Mn 的平均价态+3.515, 证实了 Ni-F 共掺杂能够有

效抑制 Jahn-Teller 畸变。从图 4c 可见, Ni 2p<sub>3/2</sub> (851.08 eV)、Ni 2p<sub>1/2}(871.17 eV), 对应于 Ni<sup>2+</sup>[24], 表明掺杂元素 Ni 是以+2 价存在。</sub>

### 2.4 循环性能分析

图 5a 是在室温、1 C 条件下, 电压范围在 3.0~4.5 V 下 LMO 和 LNMOF 样品的首次充放电曲线。如图所示, 2

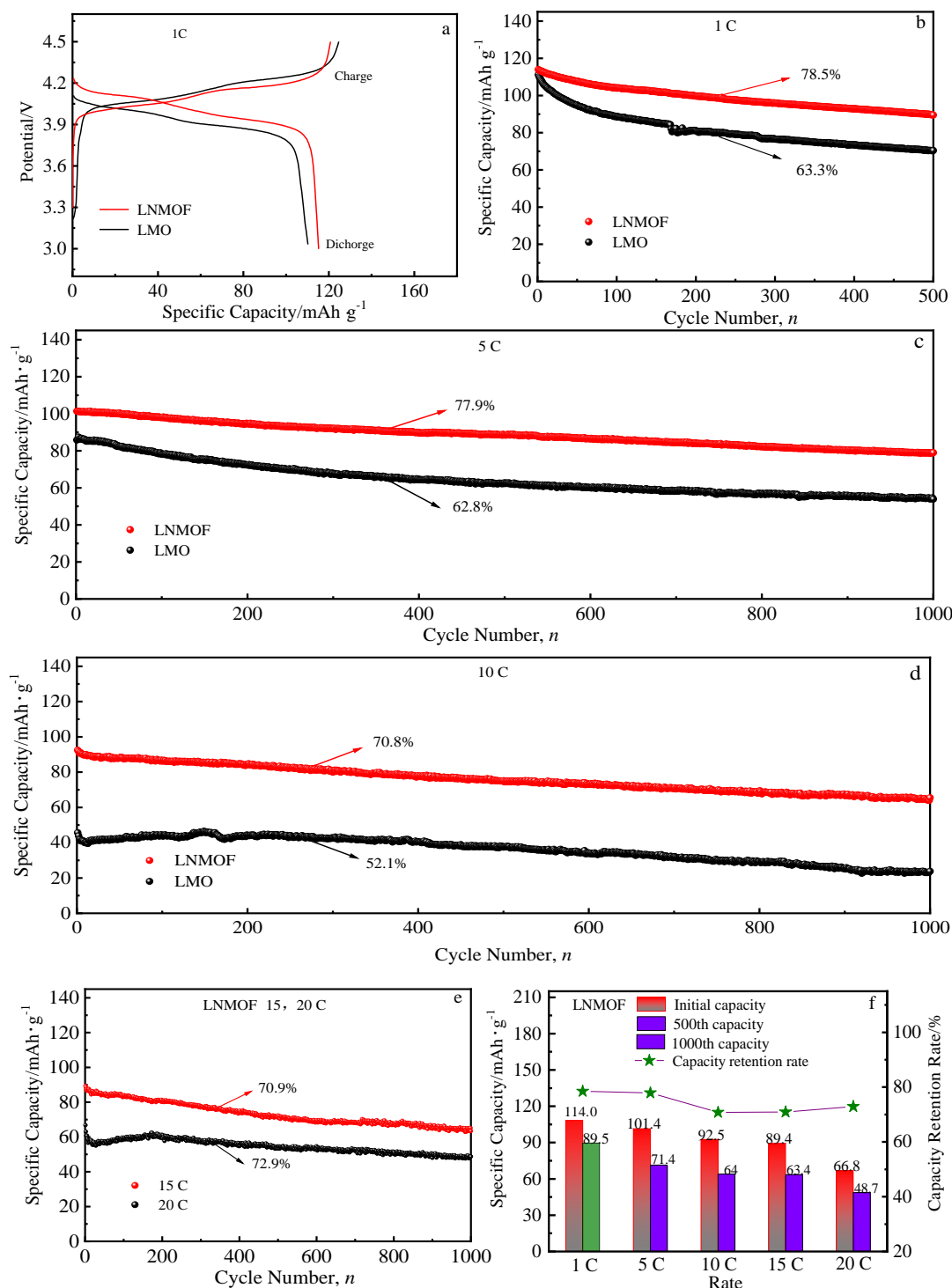


图 5 室温下 LMO 和 LNMOF 样品在 1 C 的首次充放电曲线、LMO 和 LNMOF 样品在不同放电倍率条件下的循环性能及 LNMOF 样品的首次比容量、循环后容量和容量保持率的关系图

Fig.5 Initial charge-discharge curves at 1 C (a); cycle performance of LMO and LNMOF samples with discharge rates of 1 C (b), 5 C (c), 10 C (d); initial specific capacity of LNMOF sample with discharge rates of 15 and 20 C (e); specific capacity and capacity retention rate of LNMOF sample after cycles at 25 °C (f)

个样品在 3.9 和 4.1 V 存在 2 个充放电平台, 对应着  $\text{Li}^+$  的脱/嵌过程<sup>[25]</sup>。图 5b 是在室温、1 C 条件下 LMO 和 LNMOF 样品的循环性能。LMO 和 LNMOF 样品的首

次放电比容量分别为 111.2 和 114.0  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 500 次循环以后的容量保持率分别为 63.3% 和 78.5%。结果表明, Ni-F 共掺显著地提高了尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  初始比容量和



循环性能。这是由于 Ni 掺杂抑制了 Jahn-Teller 畸变，且 Ni-O 键键能比 Mn-O 键强，稳定了晶体结构，从而提升了循环性能。另一方面，由于 F 的电子亲和能(328 kJ·mol<sup>-1</sup>)比 O (141 kJ·mol<sup>-1</sup>)大，故 Mn-F 键比 Mn-O 键更强，所以 F 掺杂在稳定晶体结构方面也起到了重要作用。掺杂 F 因价电平衡使得活性物质 Mn<sup>3+</sup>增加，而 Mn<sup>4+</sup>含量减少，又因 F 半径小于 O<sup>2-</sup>半径，拓宽了锂离子的脱/嵌通道以及迁移速率，能补偿由于阳离子取代引起的理论容量下降，使得比容量增加<sup>[16]</sup>。图 5c 和 5d 分别是在 5 和 10 C 条件下的循环性能，LMO 和 LNMOF 样品在 5 C 倍率下首次放电比容量分别为 85.8 和 101.4 mAh·g<sup>-1</sup>，1000 次循环后的容量保持率分别为 62.8% 和 77.9%，在 10 C 倍率下首次放电比容量分别为 45.7 和 92.5 mAh·g<sup>-1</sup>，循环 1000 次后容量保持率分别为 52.1% 和 70.8%。图 5e 是 LNMOF 样品在 15 和 20 C 循环性能，初始放电比容量分别为 89.4 和 66.8 mAh·g<sup>-1</sup>，循环 1000 次容量保持率分别为 70.9% 和 72.9%。从图 5f 可以清楚看出 LNMOF 样品在不同倍率下循环前后的容量以及容量保持率，可见在不同倍率下循环后 LNMOF 样品容量保持率均在 70.0% 以上。从上可知，随着倍率的增加，LNMOF 样品所具有的优异高倍率性能更能显著地展现出来。因此，适量掺杂 Ni 和 F 能够显著提升 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的高倍率性能和容量保持率。

### 2.5 倍率性能分析

图 6 是电压范围为 3.0~4.5 V，倍率从 0.2~10 C，LMO 和 LNMOF 样品的倍率循环性能。可以看出，随着放电倍率的增加，2 个样品的放电比容量都逐渐减小，这是因为材料在高倍率下放电极化较大。与 LMO 相比，LNMOF 具有更好的倍率性能，特别是在高放电倍率下。一方面，Ni 掺杂抑制了 Jahn-Teller 畸变；另一方面，Ni 掺入使 Mn-O 键平均键能增加，稳定了晶体结构的同时弱化了 Li-O 键键能，使得锂离子更易脱嵌；此外，制备的 LNMOF 属纳米材料，较小的粒径缩短了电子与离子的扩散路径和增加了电极与电解液的接触面积，所以倍率性能得到了提升。在 5 C 放电条件下，LMO 和 LNMOF 样品的初始放电比容量为 73.9 和 101.9 mAh·g<sup>-1</sup>，在 10 C 放电条件下，LMO 样品的放电比容量仅有 28.4 mAh·g<sup>-1</sup>，而 LNMOF 样品仍有 88.9 mAh·g<sup>-1</sup>，从 0.2 C~10 C 各循环 10 次又回到 0.2 C 时，未掺杂的 LMO 样品的恢复率为 88.8%，但 LNMOF 样品达到了 95.3%。因此，LNMOF 样品具有更好电化学可逆性。

### 2.6 循环伏安(CV)分析

图 7 是在扫描速率为 0.05 mV s<sup>-1</sup>，电压范围为 3.6~4.5 V 时，LMO 和 LNMOF 样品首次循环伏安曲线(图 7a)和在 5 C 倍率循环 1000 次后循环伏安曲线(图 7b)。

从图 7 a 中可以看出，循环前 LNMOF 样品的峰电流比 LMO 样品略高，这与 LNMOF 样品首次放电比容量比 LMO 样品首次放电比容量略高相一致，然而，LNMOF 样品的  $\Delta E_{p2}(\Delta E_{p2}=I_{pa2}-I_{pc2})$  值 0.089 eV 小于 LMO 样品的  $\Delta E_{p2}$  值 0.144 eV，这表明 Ni-F 双掺以后 LNMOF 样品的电化学可逆性更好。由图 7b 可知，循环 1000 次后 2 个样品的峰面积均减小，对应其比容量的降低<sup>[26]</sup>，但 LNMOF 样品的峰面积、峰电流变化较小，且  $\Delta E_{p2}$  仍小于 LMO 样品，说明 Ni-F 掺杂之后提高了材料的循环可逆性以及长循环稳定性。

为了进一步探究 Ni-F 共掺材料能够显著提升 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的倍率性能和循环稳定性的原因，对 LMO 样品和 LNMOF 样品进行了不同扫描速度下的 CV 测试

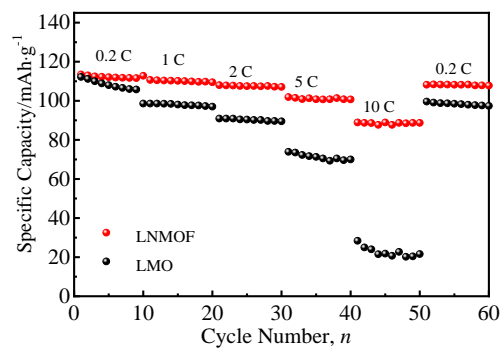


图 6 LMO 和 LNMOF 样品在 25 °C 下的倍率性能

Fig.6 Rate capability of LMO and LNMOF samples at 25 °C

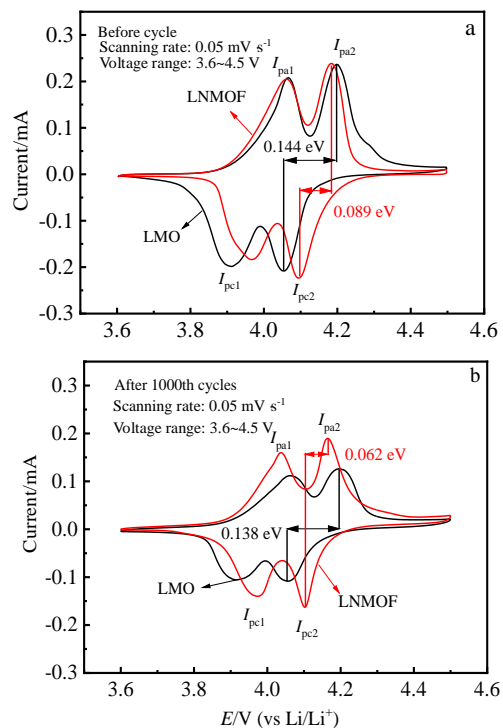


图 7 LMO 和 LNMOF 样品循环前和循环 1000 次后的 CV 曲线  
Fig.7 CV curves of LMO and LNMOF samples before cycle (a) and after 1000th cycle (b)

见图 8。图 8a 和 8b 分别是 LMO 和 LNMOF 样品在不同扫速下的 CV 曲线，插图是峰电流  $I_p$  和扫描速率的平方根  $v^{1/2}$  的拟合图。经过 Randles-Sevcik 方程能够计算出锂离子的扩散系数<sup>[27]</sup>：

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

式(1)中,  $I_p$  为峰电流,  $n$  是每个反应物转移电子数,  $A$  是电极的面积,  $D$  是锂离子扩散系数,  $C$  是锂在电极中的体积浓度,  $v$  是扫描速率。计算结果表明 LNMOF 样品具有更大的锂离子扩散系数  $1.174 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 这说明 Ni-F 共掺杂之后能够提升材料的锂离子扩散速率, 进而提升了材料的倍率性能, 这一结果与前面倍率性能分析结果一致。

### 2.7 交流阻抗(EIS)分析

图 9 是 LMO 和 LNMOF 样品循环前后的 EIS 图, 插图是用来拟合 EIS 的等效电路图。EIS 图包括高频区横轴的截距、中频区凹陷的半圆和低频区的斜线, 截距代表的是溶液电阻( $R_s$ ), 凹陷的半圆代表的是电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), 斜线代表的是跟锂离子扩散相关的 Warburg 阻抗。由图可知, 循环前 LNMOF 的电荷转移电阻(133  $\Omega$ )比 LMO 的电荷转移电阻(181  $\Omega$ )要小, 经过 2000 次长循环 LNMOF 和 LMO 的电荷转移电阻分别增大到 148.2 和 243.8  $\Omega$ ,  $\Delta R_{ct}$  分别是 15.2 和 62.8  $\Omega$ , 这表明 Ni-F 共掺杂降低了材料的电荷转移电阻, 暗示着材料有着更好的锂离子扩散能力<sup>[28]</sup>。

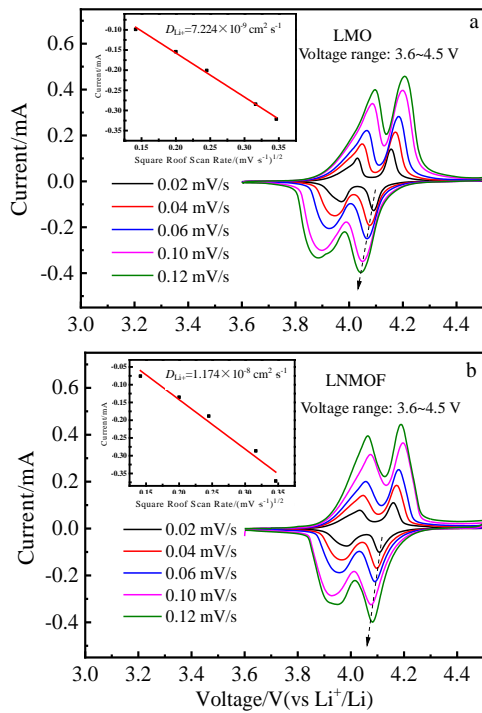


图 8 LMO 和 LNMOF 样品在不同扫速下的 CV 曲线  
Fig.8 CV curves of LMO (a) and LNMOF (b) samples at different scanning rates

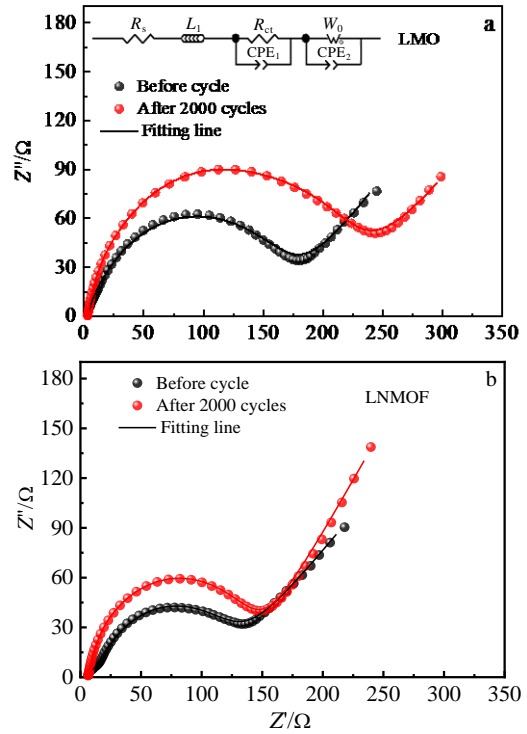


图 9 LMO 和 LNMOF 样品循环前和循环 2000 次后的 Nyquist 图  
Fig.9 Nyquist plots of LMO (a) and LNMOF (b) samples before cycle and after 2000th cycles

化学反应速率与活化能密切相关。活化能越低, 电极反应速度越快, 表明  $\text{Li}^+$  在尖晶石晶格中脱出与嵌入时具有更低的反应能垒<sup>[12]</sup>。图 10a 和 10b 分别展示了 LMO 与 LNMOF 样品在不同温度下测试的 Nyquist 图, 插图对应于  $\lg i_0$  与  $1/T$  的 Arrhenius 图。图中样品随着温度的升高  $R_{ct}$  值均降低, 通过 EIS 数据计算样品的表观活化能, 以探索动力学过程,  $E_a$  的计算公式如下<sup>[24]</sup>：

$$i_0 = RT/nFR_{ct} \quad (2)$$

$$i_0 = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

式中,  $i_0$  是交换电流(A),  $R$  是气体常数 [ $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ],  $T$  是绝对温度(K),  $n$  是电子转移数,  $F$  是法拉第常数 ( $96484.5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R_{ct}$  是电荷转移电阻 ( $\Omega$ )。A 是与温度无关的常数。  $E_a$  方程可以表示为:  $E_a = -Rk \ln 10$ , 其中  $k$  是拟合线的斜率。通过计算得出 LMO 和 LNMOF 样品的表观活化能分别为 26.35 和 24.72  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 表明 Ni-F 掺杂之后能够降低  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的表观活化能, 该结果与 LNMOF 低电荷转移电阻和较大锂离子扩散系数表现一致。

### 2.8 循环后的 XRD 分析

为了进一步探究 LMO 和 LNMOF 样品的结构稳定性, 在同一条件下对极片进行了循环前后 XRD 分析, 如图 11a 和 11b 所示。从图中可以看出, LMO 和

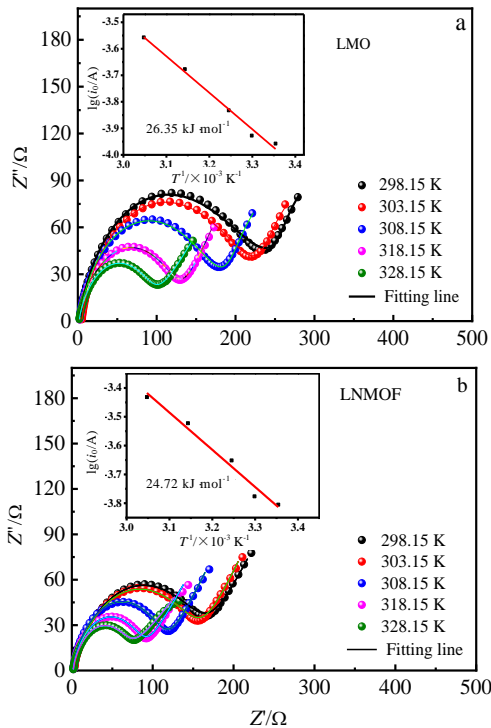


图 10 在不同温度下 LMO 和 LNMOF 样品的 Nyquist 图  
Fig.10 Nyquist plots of LMO (a) and LNMOF (b) samples at different temperatures

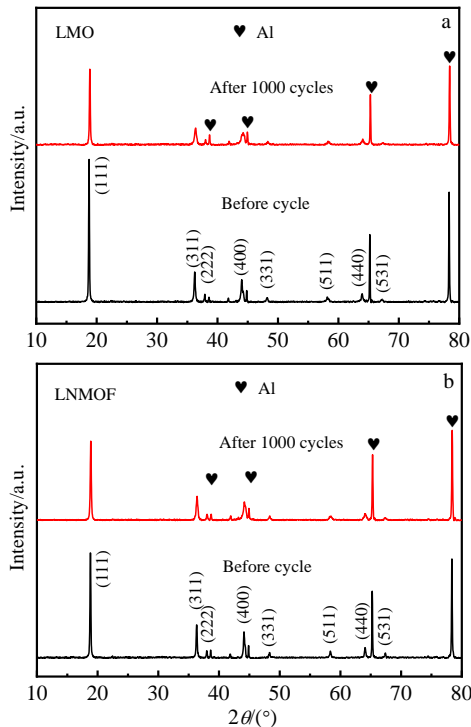


图 11 LMO 和 LNMOF 样品循环前和循环 1000 次后的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of LMO (a) and LNMOF (b) samples before cycle and after 1000 cycles

LNMOF 样品电极在循环前、后都具有  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的特征衍射峰，对应到空间群  $\text{Fd}3\text{m}$ 。经过在 5 C 电流密度下循环 1000 次后，LMO 样品(111)衍射峰的强度仅有循环前(111)晶面强度的 53%，而 LNMOF 样品仍有 75%，这说明 LNMOF 样品在经历了长循环之后晶体结构依然更加稳定。

### 3 结 论

1) 采用熔盐燃烧成功合成了 Ni-F 共掺的纳米  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ (LNMOF)正极材料，制备的材料为立方尖晶石结构，无杂质相生成，颗粒尺寸在 50~100 nm 之间。

2) 在 1 C 和 25 °C，LNMOF 样品的首次放电比容量为  $114.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，循环 500 次后容量保持率为 78.5%，在 5、10、15 和 20 C 倍率下放电，LNMOF 样品的首次放电比容量分别为 101.4、92.5、89.4 和 66.8  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，循环 1000 次后容量保持率分别为 77.9%、70.8%、70.9% 和 72.9%。

3) Ni-F 共掺能够提升材料的电化学可逆性以及增大  $\text{Li}^+$  扩散系数。电化学阻抗测试结果表明 LNMOF 样品正极材料循环前后的  $\Delta R_{ct}$  最小，仅为  $15.2 \Omega$ ，且有较低的表观活化能  $24.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4) 对 LMO 和 LNMOF 样品循环前和 5 C 循环 1000 次后的极片进行 XRD 分析，发现 LNMOF 样品电极晶体结构基本上没有变化，证实了 Ni-F 双掺提升材料的结构稳定性。

### 参考文献 References

[1] Tron A, Park Y D, Mun J. *Journal of Power Sources*[J], 2016, 325: 360  
 [2] Luo Q, Muraliganth T, Manthiram A. *Journal of Solid State Ionics*[J], 2009, 180(9-10): 703  
 [3] Guo Junming(郭俊明), Liu Guiyang(刘贵阳), Cui Qian(崔茜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 26  
 [4] Freire M, Kosova N V, Jordy C *et al. Journal of Nature Materials*[J], 2016, 15(2): 173  
 [5] Jiang Caihua(姜彩华), Tang Zilong(唐子龙), Zhang Zhongtai(张中太). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 45  
 [6] Wen W C, Ju B W, Wang X Y *et al. Journal of Electrochimica Acta*[J], 2014, 147: 271  
 [7] Xiong L L, Xu Y L, Tao T *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 199: 214  
 [8] Xu G J, Liu Z H, Zhang C J *et al. Journal of Materials*

- Chemistry A*[J], 2015, 3(8): 4092
- [9] Guo Guanghui(郭光辉), Chen Shan(陈 珊), Liu Fangfang(刘芳芳) *et al. Journal of New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2013, 10(41): 169
- [10] Jiang Q L, Hu G R, Peng Z D *et al. Rare Metals*[J], 2009, 28(6): 618
- [11] Kim W K, Han D W, Ryu W H *et al. Electrochimica Acta*[J], 2012, 71: 17
- [12] Duan Yuzhen(段玉珍), Zhu Jinyu(朱金玉), Guo Junming(郭俊明) *et al. Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2019, 40(12): 2574
- [13] He B L, BAO S J, Liang Y Y *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2005, 178(3): 897
- [14] Chen Zhaoyong, Zhu Huali, Hu Guorong *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2004, 14(6): 1151
- [15] Zhao S X, Fan X F, Deng Y F *et al. Electrochimica Acta*[J], 2012, 65: 7
- [16] Wang Q G, Zhang X S, Xu Y L *et al. RSC Advances*[J], 2015, 92(5): 75 333
- [17] Li H Y, Luo Y, Xie J Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 639: 346
- [18] Duan Y Z, Guo J M, Xiang M W *et al. Solid State Ionics*[J], 2018, 326: 100
- [19] Huang J J, Yang F L, Guo Y J *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(8): 9662
- [20] Angelopoulou P, Paloukis F, Stowik G *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 311: 191
- [21] Kim J S, Kim K S, Cho W *et al. Nano Letters*[J], 2012, 12(12): 6358
- [22] Huang S S, Wu H, Chen P H *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015(3): 3633
- [23] Hosono E, Kudo T, Honma I *et al. Nano Letters*[J], 2009, 3(9): 1045
- [24] Luo X Y, Xiang M W, Li Y *et al. Vacuum*[J], 2020, 179: 109 505
- [25] Yu Yue(于 月), Xiang Mingwu(向明武), Bai Hongli(白红丽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1437
- [26] Zhu Jinyu(朱金玉), Liu Qing(刘 清), Xiang Mingwu(向明武) *et al. Modern Chemical Industry*(现代化工)[J], 2020, 40(5): 104
- [27] Yu Y, Xiang M W, Guo J M *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2019, 555: 64
- [28] Xiang M W, Su C W, Feng L L *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 125: 524

## Electrochemical Characterization of Ni-F Co-doped Nano LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode Materials

Tao Yang, Li Yan, Guo Junming, Xiang Mingwu, Bai Wei, Bai Hongli, Liu Xiaofang

(School of Chemistry and Environment, National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Bio-based Materials, Key Laboratory of Green Chemical Materials in Universities of Yunnan Province, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Ni-F co-doped nano LiNi<sub>0.03</sub>Mn<sub>1.97</sub>O<sub>3.95</sub>F<sub>0.05</sub> (LNMOF) cathode material was synthesized by a molten-salt combustion method. The results show that Ni-F co-doping markedly improves the rate performance, cycling stability and specific capacity of the LNMOF. At the rates of 5, 10, 15, 20 C, LNMOF exhibits an initial discharge capacity of 101.4, 92.5, 89.4 and 66.8 mAh·g<sup>-1</sup>, respectively. After 1000 cycles, a capacity retention rates of LNMOF are 77.9%, 70.8%, 70.9% and 72.9%, respectively. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy show that LNMOF cathode material exhibits lower apparent activation energy 24.72 kJ·mol<sup>-1</sup> and greater diffusion coefficient of lithium ion 1.174×10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, when compared to the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample. The electrode before and after 1000 cycles were investigated by XRD. It is demonstrated that the crystal structure of the LNMOF sample has hardly changed. Moderate Ni-F co-doping effectively inhibits Jahn-Teller distortion, stabilizes crystal structure and improves the specific capacity and enhances the cycle performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials at the same time.

**Key words:** Ni-F co-doping; spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; molten-salt combustion method; cathode material; Jahn-Teller distortion

Corresponding author: Guo Junming, Professor, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, P. R. China, Tel: 0086-871-65910014, E-mail: guojunming@tsinghua.org.cn