

单晶多面体 $\text{LiAl}_{0.08}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ 正极材料合成及电化学性能

郭昱娇^{1,2,3}, 卢瑶³, 宁平¹, 郭俊明³

- (1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)
(2. 昆明市生态环境局五华分局生态环境监测站, 云南 昆明 650031)
(3. 云南民族大学 化学与环境学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 采用固相燃烧法快速合成了单晶多面体 $\text{LiAl}_{0.08}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ (LANMO) 锂离子电池正极材料, 其单晶颗粒暴露面包含 {111}、{110} 和 {100} 晶面。结果表明, LANMO 材料为单相尖晶石型结构, 属于 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群, 结晶性好, 颗粒尺寸 200~300 nm。在 1 和 5 C 倍率下 LANMO 的初始放电比容量分别为 110.6 和 96 mAh g^{-1} , 循环 1000 次后容量保持率都达到 70% 以上; 在高温 (55 $^{\circ}\text{C}$) 1 C 条件下, LANMO 材料具有 114.2 mAh g^{-1} 初始放电比容量, 表现出优良的电化学性能。动力学性能测试表明, LANMO 样品有较高的 Li^+ 离子扩散系数 $1.58 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 和较低的表现活化能 23.89 kJ mol^{-1} 。Al-Ni 协同改性提高了单晶多面体尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的晶体结构稳定性, 有效抑制了 Jahn-Teller 效应, 降低了 Mn 的溶解, 增加了 Li^+ 扩散通道, 从而增大了 Li^+ 扩散速率和电极可逆性, 提升了其倍率性能和循环寿命。

关键词: LiMn_2O_4 ; Ni-Al 共掺; 单晶多面体; 固相燃烧法; 正极材料; Jahn-Teller 效应

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4525-09

尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料有 3D 通道、成本低、Mn 资源丰富、毒性小, 且安全性能好等, 被认为是适合大规模应用的正极材料^[1,2], 但由于 Jahn-teller 效应^[2,3]、锰溶解^[1,4]等造成 LiMn_2O_4 电极材料的循环稳定性较差^[2,5,6], 尤其在高温 55 $^{\circ}\text{C}$ 条件下更差。人们采用掺杂、包覆、制备工艺调控、晶面取向等提高其晶体结构材料的稳定性, 可有效抑制 Jahn-teller 效应、降低锰溶解, 改善电极材料的电化学性能。

在抑制 Jahn-teller 效应研究方面, 研究者主要利用掺杂元素取代尖晶石型 LiMn_2O_4 结构中 16d 位置上的部分 Mn^{3+} , 以提高材料的晶体结构稳定性。如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 B^{3+} 等是常见掺杂元素^[7-9]。因复合掺杂可以产生一定的协同效应, 能更好抑制 Jahn-teller 效应, 所以, 近年来 LiMn_2O_4 的元素掺杂改性研究以复合掺杂居多^[10-12]。其中 Al^{3+} 和 Ni^{2+} 离子是常用的掺杂离子, 且 Al-O 键和 Ni-O 键的键能均比 Mn-O 键能大^[13], 因此, Ni^{2+} 和 Al^{3+} 离子进入 LiMn_2O_4 晶格会增强其晶体结构稳定性及有效抑制 Jahn-Teller 效应^[14-17]。然而, Al-Ni 复合掺杂锰酸锂体系正极材料的研究主要是聚焦于层状 LiMnO_2 电极材料^[18-23], 对于尖晶石型 LiMn_2O_4 材料, Al^{3+} 或 Ni^{2+} 离子单元掺杂低电压 4 V

和高电压 5 V 尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的研究仍是热点^[14-17], 但 Al-Ni 共掺低电压 4 V 尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的研究报道很少, 研究也不深入, 仅有很少几篇文献报道^[24,25], 如, Ding 等^[24]采用静电纺丝法制备 Al-Ni 共掺尖晶石型 LiMn_2O_4 纳米纤维材料 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, 在 0.5 C 倍率下初始放电比容量 133 mAh g^{-1} , 400 次后保持率为 82.0%。又如, Mukherjee 等^[25]采用一系列步骤的溶液化学技术制备得到微球 MnCO_3 前驱体, 将微球 MnCO_3 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按照设定化学计量比混合后, 制备得到介孔微球 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 材料, 在恒定电流密度 0.5 mA cm^{-2} , 放电电压范围 2~4.5 V 下, 首次最大放电比容量为 140.49 mAh g^{-1} , 75 次后保持率仅为 52.59%。上述 Al-Ni 共掺获得了较好的电化学性能效果, 有效抑制了 Jahn-Teller 效应, 稳定了晶体结构, 显著改善了材料的电化学性能。但在电化学性能研究中, 其电流密度均较低, 循环次数较少, 没有进行 Li^+ 扩散系数及表现活化能等的动力学性能研究, 且制备材料的工艺相对复杂。

在降低 LiMn_2O_4 电极材料中锰溶解研究方面, 主要是采用包覆材料方法减少锰的溶解^[26,27], 但包覆会

收稿日期: 2020-12-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51972282, U1602273)

作者简介: 郭昱娇, 女, 1988 年生, 博士生, 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500, E-mail: guoyujiao@stu.kust.edu.cn

降低 LiMn_2O_4 电极材料的放电比容量。Kim 等^[4]首先制备出高暴露 {111} 晶面和少量 {100} 及 {110} 晶面的单晶多面体尖晶石型 LiMn_2O_4 材料, 其中 {111} 晶面表面能最低, Mn 原子排列最密实, 较大程度减少了 Mn 的溶解, 稳定晶体结构。而 {100} 和 {110} 晶面取向与尖晶石型 LiMn_2O_4 中 Li^+ 离子扩散通道一致, 可增加 Li^+ 扩散的有效通道数量^[1,3,12,28]。因此, 单晶多面体 LiMn_2O_4 材料既可以降低锰溶解, 又可增加电化学的倍率性能和循环稳定性。目前报道的制备单晶多面体 LiMn_2O_4 材料主要是采用模板法、水热法等工艺复杂或条件苛刻的方法^[1,3,28]。

在本实验基础上, 采用方法简单、快速、成本低的固相燃烧法^[12,29,30]制备 $\text{LiAl}_{0.08}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1.89-x}\text{O}_4$ 单晶多面体锂离子电池正极材料, 以期提高其电化学性能。详细研究了材料的晶体结构、形貌和电化学性能等, 并在不同倍率下进行了充放电长寿命测试, 且通过测试材料的锂离子扩散系数和表观活化能等了解其动力学性能。

1 实验

将分析纯 Li_2CO_3 、 MnCO_3 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 固体, 按 $\text{LiAl}_{0.08}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1.92-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.03$) 化学计量比, 称取原料置于球磨罐中, 并加入原料总质量 5% 的柠檬酸为燃料, 以适量乙醇为介质, 球磨混合 8~10 h 后, 烘干得到反应混合物粉体, 取 5 g 粉体置于瓷坩埚中, 并放入 500 °C 马弗炉中加热发生固相燃烧反应保温 1 h, 冷却后研磨, 再在 650 °C 二次焙烧 6 h, 得到产物 $\text{LiAl}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 和 $\text{LiAl}_{0.08}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$, 分别标记为 LAMO 和 LANMO。

采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 XRD 仪分析样品的物相组成和晶体结构, 工作条件为: 辐射源 $\text{Cu K}\alpha$, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描速率 4 °/min, 扫描角度 2θ 为 10°~70°; 通过 XRD 数据分析样品的物相、结晶度, 并计算样品的晶胞参数; 采用美国 FEI 公司 NOVA NANOSEM 450 型场发射扫描电镜 (SEM) 分析样品的微观结构形貌。同时, 采用能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 对样品的成分进行分析; 采用 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI5000 Versaprobe-II, 日本 ULVAC-PHI) 分析样品的表面元素和掺杂元素的价态, 功率为 50 W, 电压为 15 kV, 利用 XPSPEAK 软件, 对特征谱线进行拟合, 根据拟合峰的峰面积可以计算出 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 物质的量的相对含量, 计算 Mn 的平均氧化价态; 采用电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES (Radial 美国 Thermo 公司) 测定样品中锂、锰、铝和镍的原子占比。

将所制备样品、导电炭黑、粘接剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 以 8:1:1 的质量比例, 称取于玛瑙球磨罐中, 添加适量的溶剂 N-甲基吡咯烷酮, 均匀摇动至浆糊状, 然后置于行星式球磨机上球磨 15 min 混匀得浆料, 把浆料均匀涂布在铝箔上, 置于 80 °C 烘箱中干燥 3 h, 再用辊压机辊压极片, 最后切成 $\phi 16$ mm 圆形正极片, 以金属锂片作对电极。电解液采用 1 mol/L LiPF_6 (EC)(碳酸乙烯酯): EMC(碳酸甲乙酯): DMC(碳酸二甲酯), 体积比 1:1:1, 在 Ar 气氛手套箱中组装成 CR2032 型模拟扣式电池。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, CHI604D 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 进行循环伏安测试及交流阻抗测试。

2 结果与分析

2.1 XRD、SEM 及 XPS 分析

图 1 为 LANMO 和 LAMO 样品的 XRD 图谱。2 个样品所有衍射峰与尖晶石型 LiMn_2O_4 的标准谱 (JCPDS, No.35-0782) 一致, 归属 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群, 氧在 32e 位置, 锰和掺杂元素在八面体 16d 位点, 锂位于四面体 8a 位点, 表明 Al-Ni 掺杂改性后未破坏其尖晶石型结构^[31], 产物中均没有杂质相。可以看出, 掺杂 Ni 离子后 LANMO 样品的 (400) 衍射峰向高角度偏移, 见图 1 插图。晶格参数如表 1 所示, LAMO 样品的晶格常数为 0.8238 nm, 而 LANMO 样品的晶格常数较小, 为 0.8229 nm, 表明 Al-Ni 双掺杂引起尖晶石型 LiMn_2O_4 发生晶格收缩。这是因为, 一方面 Ni^{2+} 离子掺入尖晶石结构中的八面体位置, 为了保持电荷平衡, Mn^{3+} 离子含量降低, Mn^{4+} 离子含量增加, Mn^{4+} 离子的半径小于 Mn^{3+} 的半径, 结果减小了晶格尺寸, 使晶格常数减小^[24]; 另一方面, Ni-O 键能大于 Mn-O 键能^[13], 也会使尖晶石型 LiMn_2O_4 的晶格收缩。此外, 从图

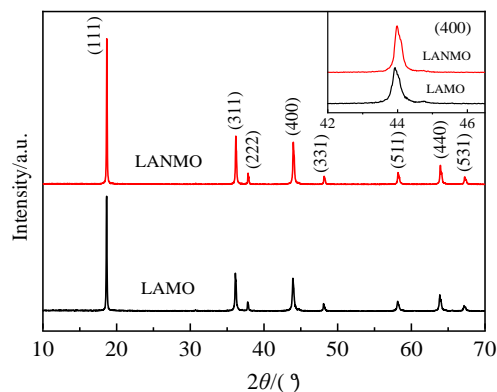


图 1 LANMO 和 LAMO 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LANMO and LAMO samples

1 及表 1 可看出, LANMO 样品衍射峰的峰强度更强、尖锐程度更尖、峰的半高宽更窄, 说明 Al-Ni 双掺后提高了产物 LANMO 的结晶性。从图 1 还可看出, 在 LANMO 样品中, 除(111)晶面衍射峰外, (311)、(400)和(440)晶面衍射峰强度比 LAMO 样品的强得多, 表明(311)、(400)和(440)晶面出现择优生长^[3]。

图 2a 和 2b 分别是 LANMO 和 LAMO 的 SEM 形貌。从图中可知, Al 单掺尖晶石型 LiMn_2O_4 样品 LAMO 的颗粒团聚现象较严重, 颗粒轮廓较不清晰, 颗粒发育较差, 粒径 250~300 nm。但在掺 Al 的基础上再掺 Ni 后, LANMO 样品颗粒发育良好, 边、棱轮廓清晰, 颗粒较为分散, 为 200~300 nm, 且 LANMO 小颗粒比 LAMO 的多, 这是由于 Ni^{2+} 的加入促进了晶核的形成, 故小颗粒相对较多, 并在一定程度上抑制了晶粒的团聚。从颗粒形貌看, 2 个样品均不是尖晶石型 LiMn_2O_4 的标准八面体形貌^[1,3,12,29,30], 见图 2e, LANMO 绝大部分颗粒均为单晶多面体, 而 LAMO 颗粒仅部分为多面体。单晶多面体颗粒晶面的晶面取向可根据八面体面心立方模型的面取向确定^[3], 见图 2e。从图 2a 和 2b 中虚线框内单晶颗粒的放大图 2c 和 2d 更可清楚地观察颗粒的形貌: LANMO 样品颗粒边、棱的轮廓非常清晰、规整, 绝大部分颗粒均是含有 {111}、{100} 和 {110} 晶面的单晶多面体, 结晶性好,

颗粒的 {111} 晶面的面积最大, {100} 和 {110} 晶面的面积较小。而 LAMO 样品中只有少部分形成发育良好具有 {111}、{100} 和 {110} 晶面的颗粒, 大部分颗粒的边、棱较模糊, 团聚严重, 没有形成单晶颗粒。在图 1 的 XRD 衍射峰中尖晶石型 LiMn_2O_4 (400)和(440)晶面取向与单晶多面体的 {100} 和 {110} 晶面取向完全一致, LANMO 衍射峰(400)和(440)晶面的择优生长促进了单晶多面体 {100} 和 {110} 晶面的形成。因此, 除 Al-Ni 掺杂改性稳定样品晶体结构外, 单晶多面体 LANMO 电极材料一方面具有更小的 Mn 溶解和数量多的 Li^+ 离子扩散通道; 另一方面较小的颗粒有较短的电子、离子迁移路程以及增加了其颗粒与电解液的接触面积, 暗示 LANMO 材料有更好的电化学倍率性能和循环寿命^[1,3,12,29,30]。

表 1 LANMO 和 LAMO 样品的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of LANMO and LAMO samples

Sample	Lattice constant, a/nm	Cell constant, V/nm^3	FWHM (400) peak/($^\circ$)	Position (400) peak/($^\circ$)
LANMO	0.8229	0.5572	0.190	43.972
LAMO	0.8238	0.5591	0.233	43.929

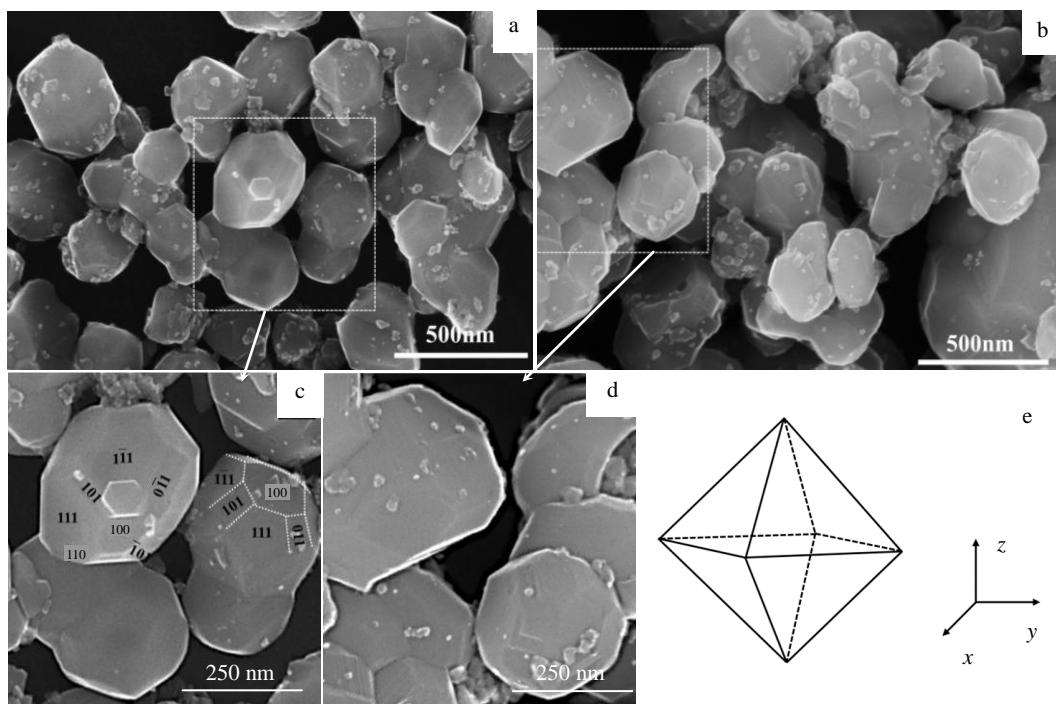


图 2 LANMO 和 LAMO 的 SEM 形貌及 LiMn_2O_4 标准八面体模型结构图

Fig.2 SEM morphologies of LANMO (a, c) and LAMO (b, d); model structure diagram of LiMn_2O_4 standard octahedral (e)

采用 XPS 测试分析材料的表面元素组成和掺杂元素的氧化态。图 3a 是 LANMO 样品的 XPS 全谱图, 显示出 C 1s(286.06 eV)、O 1s(528.11 eV)、Mn 2p_{1/2}(654.07 eV)、Mn 2p_{3/2}(642.08 eV)、Ni 2p_{3/2}(854.49 eV)、Ni 2p_{1/2}(872.10 eV) 和 Al 2p(73.9 eV) 的特征峰。证实 LANMO 样品中除了 Mn、O 元素外, 还存在 Ni、Al 元素, 而位于低能带的 Li 1s (~55 eV) 峰^[32]与 Mn 3p 重叠^[33]。因 Ni 2p_{3/2} (854.49 eV) 和 Ni 2p_{1/2} (872.10 eV) 的信号峰对应 Ni²⁺, 所以在 LANMO 样品中 Ni 的掺杂氧化态是 Ni²⁺^[34]。Al 2p(73.9 eV) 的特征峰表明 Al 的掺杂氧化态是 +3。为了进一步研究 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 之间 Mn 的平均价态, 将 LANMO 的 Mn 2p_{3/2} 峰拟合, Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 相对摩尔分数分别为 43.7% 和 56.3%, 见图 3b, Mn 的平均化合价从理论值 3.50 增加到 3.56。据文献^[35]报道, 当 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 离子的物质的量比值 $r = [\text{Mn}^{4+}] / [\text{Mn}^{3+}] \geq 1.18$ 时, Jahn-Teller 畸变能得到有效抑制。LANMO 样品 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 的 r 计算为 1.29, 说明 Ni-Al 共掺有效抑制了尖晶石 LiMn₂O₄ 的 Jahn-Teller 畸变, 改善了材料的循环稳定性^[24,36]。为更准确分析金属元素含量, 采用 ICP-OES 仪测定了 LANMO 样品中的金属元素含量, 结果 Li:Mn:Ni:Al 的物质的量比为 1.001:1.889:0.029:0.081, 与设计的 LiAl_{0.08}Ni_{0.03}Mn_{1.89}O₄ 化学计量比一致。

2.2 电化学性能分析

图 4a 是 25 °C 和 1 C 倍率、电压 3.0~4.5 V 条件下, 2 个样品的放电循环性能曲线。从图 4a 中可知, LANMO 的初始放电比容量为 110.6 mAh g⁻¹ 高于 LAMO 的 105.0 mAh g⁻¹, 并且 1000 次长循环后容量保持率为 70%, 而 LAMO 仅为 66%, 优于 Ding^[24] 和 Mukherjee^[25] 等合成的 Ni-Al 掺杂改性尖晶石型 LiMn₂O₄ 电极材料的电性能, 略低于 Ni-Mg 掺杂改性 LiNi_{0.03}Mg_{0.05}Mn_{1.92}O₄

材料的保持率 73.7%^[12]。从 LANMO 和 LAMO 样品的首次充放电曲线图 4b 可看出, 2 个样品分别在 4.0~4.1 V 和 3.9~4.0 V 都有 2 个明显的充放电平台, 这是 Li⁺ 离子在脱/嵌过程中的两步氧化反应或还原反应, 分别对应 MnO₂/Li_{0.5}Mn₂O₄ 和 Li_{0.5}Mn₂O₄/LiMn₂O₄ 的 2 个相变, 表明适量 Al³⁺ 和 Ni²⁺ 掺杂没有改变尖晶石型 LiMn₂O₄ 的固有结构^[24]。为了进一步测试材料的倍率性能, 在 5 C 倍率下对样品进行了长循环测试, 如图 4c, 图中 LANMO 和 LAMO 的初始放电比容量分别为 96.0 和 94.4 mAh g⁻¹, 循环 1000 次后容量保持率分别为 74.1% 和 63.9%。从上述结果可知, LANMO 电极材料比 LAMO 具有更好的倍率性能和长循环寿命, 且与 1 C 倍率相比, 5 C 倍率的容量保持率明显增加^[12,29,30]。这是因为: 第 1, Ni-Al 协同共掺, Al³⁺ 和 Ni²⁺ 取代尖晶石型 LiMn₂O₄ 中 Mn³⁺, 使得 Mn⁴⁺ 的相对含量增加, 晶格结构收缩, Mn 的平均化合价从 +3.50 增加到 +3.56, 有效抑制了 Jahn-Teller 效应; 第 2, 由于 LANMO 材料比 LAMO 有更多的单晶颗粒, 即有更多的 {111}、{110} 和 {100} 晶面, 不仅能降低 Mn 溶解, 而且增加了 Li⁺ 扩散的快速通道数量, 从而增加了倍率性能和循环寿命^[1,3,37]; 第 3, LANMO 材料颗粒比 LAMO 颗粒小, 较小颗粒既能缩短电子和离子迁移路程, 也能增加颗粒表面与电解液的接触面, 结果增加了材料的倍率性能^[37,38]; 第 4, Al-O 键和 Ni-O 键的键能都大于 Mn-O 键, 使其晶格结构也收缩, 稳定了晶体结构, 减小了材料表面 Mn³⁺ 的溶解, 所以 LANMO 晶体结构比 LAMO 更稳定, 从而改善了材料的电化学性能^[24,25]。从单掺 Al 样品 LAMO 也有相对较好的容量保持率, 说明单掺 Al 在一定程度上也能稳定尖晶石型 LiMn₂O₄ 的晶体结构, 抑制 Jahn-Teller 效应, 但远不如 Al-Ni 二元掺杂协同效应对其晶体结构稳定性的贡献大。

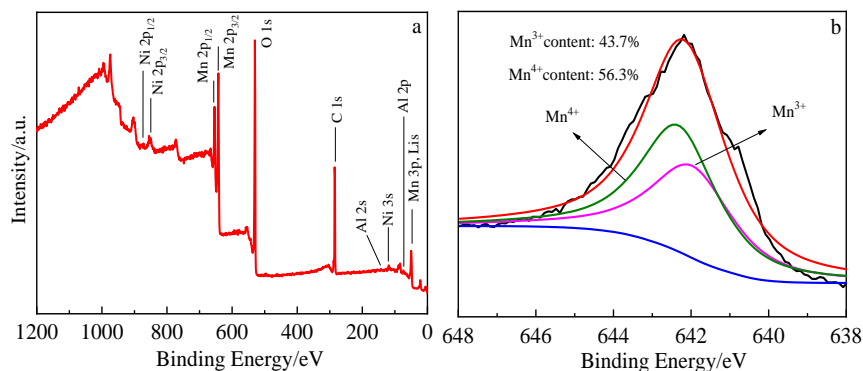


图 3 LANMO 的 XPS 全谱图及 Mn 2p_{3/2} 拟合图

Fig.3 XPS full spectrum (a) and Mn 2p_{3/2} XPS spectra (b) of LANMO

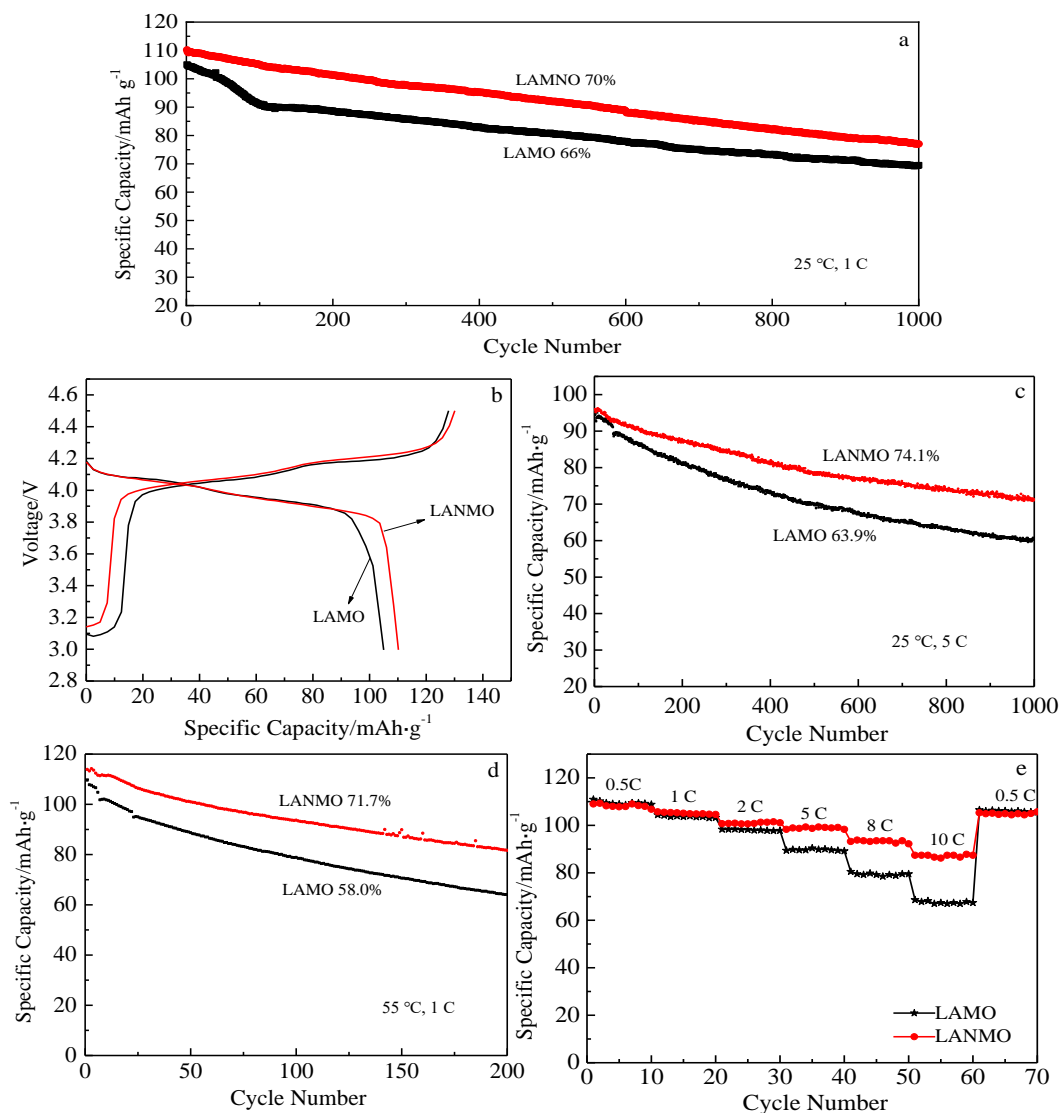


图 4 LANMO 和 LAMO 的电化学性能

Fig.4 Electrochemical performance of LANMO and LAMO: (a) cycling performance curves at 1 C; (b) initial charge/discharge profiles at 1 C; (c) cycling performance curves at 5 C and 25 °C; (d) cycling performance curves at 1 C and 55 °C; (e) rate capability from 0.5 C to 10 C

从 55 °C 高温下的放电循环性能图 4d 可以看出, 在 1 C 时 LAMO 和 LANMO 初始放电比容量分别为 109.6 mAh g^{-1} 和 114.2 mAh g^{-1} , 稍高于 25 °C 时的放电比容量, 这是由于较高温使得 Li^+ 扩散速率较快所致^[23,2], 200 次循环后 LAMO 保持率仅 58.0%, 而 LANMO 仍有 71.7%。因此, Ni-Al 共掺杂更能有效提高材料的高温倍率性能和循环寿命。图 4e 是 LAMO 和 LANMO 倍率性能图。由图 4e 可以看出, 随着倍率从 0.5 C 提高到 10 C, 2 个样品的放电比容量均呈现阶梯式下降, 这是因为在高倍率时, Li^+ 扩散速率在电极材料中受到限制而产生欧姆极化和电化学极化所致, LANMO 样品的比容量下降更慢, 有着更好的倍率性能, 表明 LANMO 材料极化相

对较小。LANMO 在 10 C 仍有 87.4 mAh g^{-1} 的放电比容量和 80.2% 的容量保持率(以 0.5 C 初始比容量 109.0 mAh g^{-1} 计), LAMO 在 0.5 和 10 C 的比容量分别为 110.9 和 68.6 mAh g^{-1} , 保持率仅有 61.8%。经过 60 次循环, 从 10 C 电流恢复到 0.5 C 时, LANMO 样品的比容量为 105.3 mAh g^{-1} , 仅损失 3.4%, 而 LAMO 样品比容量为 106.5 mAh g^{-1} , 损失 4.0%, 表明 LANMO 材料极化较小, 具有更好的电化学可逆性。

2.3 循环伏安(CV)分析

以扫速 0.1 mV s^{-1} 、电压范围 3.6~4.5 V 进行 CV 测试。从图 5a 和 5b 可以看出, 2 个样品循环前和 1 C 倍率、1000 次循环后的 CV 曲线均有 2 对氧化还原峰, 表

明 Li^+ 在尖晶石结构中嵌入和脱出过程均为两步,与图 4b 中充放电曲线的 2 个充电平台和 2 个放电平台相一致。循环前和 1000 次循环后 LANMO 样品的峰电流和峰面积都大于 LAMO 的,与 LANMO 放电比容量更大相符,且 LANMO 有更尖锐和对称性更好的氧化还原峰,而 LAMO 的峰形较平缓,表明 Ni-Al 共掺杂可以有效地提高电极的可逆性和减小电极的极化作用,改善其电化学性能。

为了进一步了解 Ni 掺杂后具有更优的倍率性能的原因,对 2 个样品在不同扫描速率 0.02、0.04、0.06、0.10 和 0.12 mV s^{-1} ,电压范围 3.6~4.5 V 下进行了 CV 测试。从图 5c 和 5d 可见,2 个样品峰电流随扫描速率增加而增大,峰之间的间距也随之增大,说明 Li^+ 离子扩散速率主要是由固相中 Li^+ 扩散速率所控制。众所周知, Li^+ 扩散速率决定了正极材料的倍率性能, Li^+ 扩散速率越快,扩散路径越短,倍率性能越好^[39]。为了研究材料的 Li^+ 离子扩散动力学过程, Li^+ 离子扩散速率可以根据 Randles-Savcik 方程^[40]计算:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_{\text{Li}^+}^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

其中, i_p 是峰电流(A), n 是电极反应的电子转移数, A 是电极的表面积(cm^2), C_0 是 Li^+ 在电极中的体积浓度(理

论值为 $0.02378 \text{ mol cm}^{-3}$), v 是扫描速率(mV s^{-1}), D_{Li^+} 是 Li^+ 扩散系数。

i_p 和 $v^{1/2}$ 呈良好线性关系,见图 5c 和 5d 插图。表明 Li^+ 离子的嵌入/脱出是动力学扩散控制过程。计算得到 LANMO 的扩散系数 D_{Li^+} 值($i_{\text{pa}2}$)为 $1.58 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,大于 LAMO 的 D_{Li^+} 值($i_{\text{pa}2}$) $9.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,该结果很直观地解释了 LANMO 样品具有良好的循环性能和倍率性能的原因。

2.4 交流阻抗(EIS)分析

图 6a 和 6b 分别为 LANMO 和 LAMO 在 1 C 倍率循环前和 1000 次循环后的 Nyquist 图,2 个样品的等效电路图相同,见图 6b 插图。图中曲线都是由高中频区的 1 个半圆和低频区的斜线构成,截距代表的是溶液电阻 R_s ,半圆表示电荷转移电阻 R_{ct} ,斜线表示 Li^+ 在尖晶石固相结构中的扩散过程,与 Warburg 阻抗相关^[41]。LANMO 循环前、后 R_{ct} 分别为 104.3 和 126.6 Ω ,LAMO 的为 115.0 和 150.4 Ω 。可以看出,LANMO 电极在循环前、后都有较小的 R_{ct} ,且 ΔR_{ct} 变化较小,表明其更有利于 Li^+ 嵌入和脱出过程,即有更快的 Li^+ 扩散速率,与计算的 Li^+ 离子扩散系数更大结果相一致。

图 6c 和 6d 分别为 LANMO 和 LAMO 在不同温度

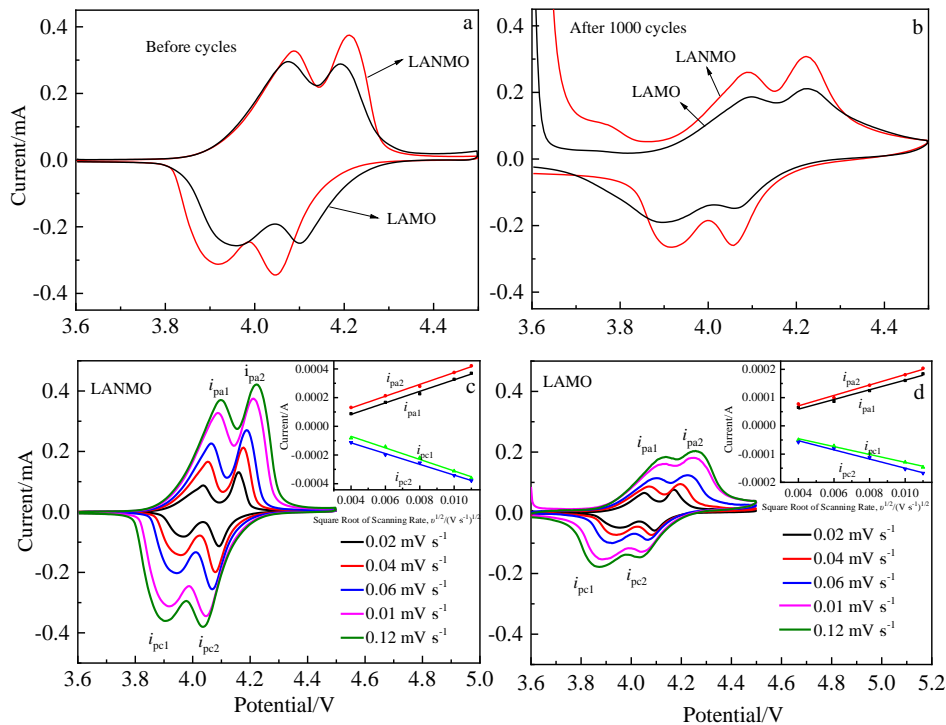


图 5 LANMO 和 LAMO 电极循环前和 1 C 循环 1000 次后的 CV 曲线及在不同扫速下的 CV 曲线和 i_p 和 $v^{1/2}$ 的线性拟合结果

Fig.5 Cyclic voltammetric curves of the LANMO and LAMO electrodes before (a) and after (b) 1000 cycles at 1 C; cyclic voltammetric curves of the LANMO (c) and LAMO (d) electrodes at different scanning rates (the insets in Fig.5c and 5d are relationship plots of peak current (i_p) and the square root of scan rate ($v^{1/2}$))

下的 Nyquist 图。2 个样品随着温度的升高, R_{ct} 值均降低, 通过 EIS 数据计算样品的表现活化能 E_a , 以探索电极动力学过程。 E_a 的计算公式如下^[39,40]:

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

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

其中, i_0 是交换电流(A), n 是电子转移数, R_{ct} 是电荷转移电阻(Ω), R 为 $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T 为 298.15 K , F 为 $96484.5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, A 是与温度无关的常数。联立公式(2)

和(3)可得: $E_a = -Rk \ln 10$, 其中 k 是拟合线的斜率。得到 LANMO 和 LAMO 的 E_a 分别为 23.89 和 $25.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。众所周知, 化学反应速率与活化能 E_a 关系成反比, E_a 越低, 电极反应速率越快, 表明 Li^+ 更容易在 LiMn_2O_4 晶格中迁移。因此, LANMO 电极材料中 Li^+ 离子迁移过程需要克服的能垒相对较低, 该结果与 LANMO 高的 Li^+ 离子扩散系数、低的电荷转移电阻和优异的电化学性能一致。

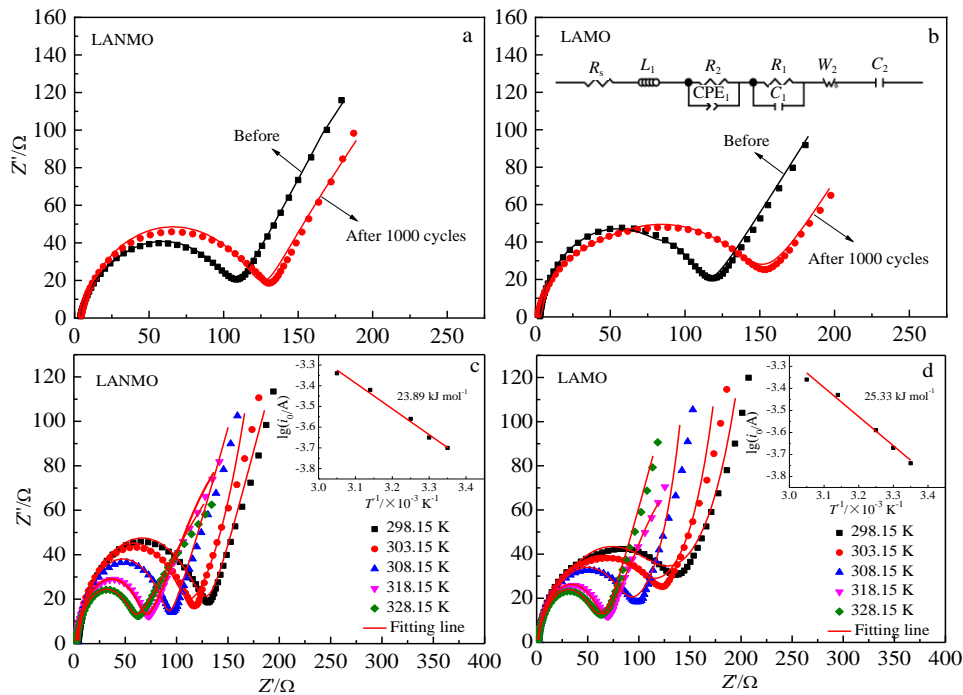


图 6 LANMO 和 LAMO 电极循环前和 1 C 条件循环 1000 次后的 Nyquist 图及 LANMO 和 LAMO 电极在不同温度下的 Nyquist 图和 $\lg i_0$ 与 $1000/T$ 的 Arrhenius 图

Fig.6 Nyquist plots of LANMO (a) and LAMO (b) electrodes before and after 1000 cycles at 1 C; Nyquist plots of LANMO (c) and LAMO (d) electrodes at different temperatures (the insets in Fig.6c and 6d are the Arrhenius plots of $\lg i_0$ vs $1000/T$)

3 结 论

1) 采用固相燃烧法快速合成了有 {111}、{110} 和 {100} 晶面的 $\text{LiAl}_{0.08}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ (LANMO) 单晶多面体材料。Al-Ni 共掺杂未改变 LiMn_2O_4 尖晶石型结构, 仍为立方尖晶石结构, 结晶性和分散性较好, 掺杂元素均匀分布在样品中。

2) Al-Ni 共掺单晶多面体材料有效抑制了 Jahn-Teller 效应, 减小了 Mn 的溶解, 增加了 Li^+ 扩散通道的数量, 提高了其倍率性能和循环稳定性。LANMO 在 1 和 5 C 倍率下初始放电比容量分别为 110.6 和 96 mAh g^{-1} , 1000 次循环后容量保持率分别为 70% 和 74.1%。高温 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 C 条件下, LANMO 材料也具有

114.2 mAh g^{-1} 初始放电比容量, 表现出优良的电化学性能。

3) LANMO 材料有较大的 Li^+ 离子扩散系数 ($1.58 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)、较小的电荷转移电阻 ($104.3 \text{ }\Omega$) 和较低的表现活化能 ($23.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 证明 Al-Ni 共掺单晶多面体材料 Li^+ 的扩散速率较大, 迁移能垒较低, 有良好的电化学可逆性。

参考文献 References

[1] Jiang C H, Tang Z L, Wang S T *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2017, 357(31): 144
 [2] 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
- [3] Wang S J, Li P, Shao L Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2015, 41(1): 1347
- [4] Kim J S, Kim K S, Cho W *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(12): 6358
- [5] Zhao H Y, Li Y F, Shen D H *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(4): 7027
- [6] Xia Y Y, Sakai T, Fujieda T *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2001, 148(7): A723
- [7] Chen Ning(陈宁), Wang Bo(王博), Liu Yang(刘洋) *et al.* *Chinese Science Bulletin(科学通报)*[J], 2018, 63: 3484
- [8] Lee J H, Hong J K, Jang D H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2000, 89(1): 7
- [9] Duan Y Z, Guo J M, Xiang M W *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2018, 326: 100
- [10] Zhang H, Xu Y L, Liu D *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2014, 125: 225
- [11] Zhan C, Wu T P, Lu J *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11(2): 243
- [12] Yu Y, Xiang M W, Guo J M *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2019, 555: 64
- [13] Nayak D, Jha P K, Ghosh S *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2019, 438: 227 025
- [14] Zhang Y N, Zhang Y J, Zhang M Y *et al.* *JOM*[J], 2019, 71(2): 608
- [15] Cai Z F, Ma Y Z, Huang X N *et al.* *Journal of Energy Storage*[J], 2020, 27: 101 036
- [16] Junior G A S, Fortunato V D S, Bastos G A A *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3(9): 9028
- [17] Abe S, Takagi M, Iwasaki S *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2021, 294: 121 863
- [18] Song M Y, Park C K, Do Yoon S *et al.* *Electronic Materials Letters*[J], 2008, 4(4): 151
- [19] Kwon S N, Yoon S D, Park H R *et al.* *Ceramics International*[J], 2010, 36(3): 893
- [20] Zhou P F, Meng H J, Zhang Z *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(6): 2724
- [21] Chen J, Wang Y G, Zhao N *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2019, 171: 47
- [22] Kuo J H, Li C C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2020, 167(10): 100 504
- [23] Hawley W B, Parejiya A, Bai Y C *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2020, 466: 228 315
- [24] Ding X N, Zhou H W, Liu G C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 632: 147
- [25] Mukherjee S, Schuppert N, Bates A *et al.* *International Journal of Green Energy*[J], 2017, 14(7): 656
- [26] Wang X, Wang H, Wen J F *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(5): 6434
- [27] Angelopoulou P, Kassavetis S, Papavasiliou J *et al.* *Energies*[J], 2021, 14(4): 825
- [28] Xu W Q, Li H K, Zheng Y H *et al.* *Nanomaterials*[J], 2021, 11(2): 508
- [29] Zhu J Y, Liu Q, Xiang M W *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(10): 14516
- [30] Liu Qing(刘清), Guo Junming(郭俊明), Liu Xiaofang(刘晓芳) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)* [J], 2021, 37(2): 276
- [31] Thirunakaran R, Lew G H, Yoon W S. *Journal of Energy Chemistry*[J], 2017, 26(1): 101
- [32] Liu H S, Li J, Zhang Z R *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2004, 49: 1151
- [33] Wei Y J, Yan L Y, Wang C Z *et al.* *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2004, 108: 18547
- [34] Wei Y J, Kim K B, Chen G. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51: 3365
- [35] Ariyoshi K, Iwata E, Kuniyoshi M *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2006, 9(12): A557
- [36] Capsoni D, Bini M, Chiodelli G *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2001, 3(11): 2162
- [37] Yang C X, Deng Y F, Gao M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 225: 198
- [38] Xia Y, Zhou Y, Yoshio M. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1997, 144(8): 2593
- [39] Wang J L, Li Z H, Yang J *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2012, 75(4): 115
- [40] Tang S B, Lai M O, Lu L. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 111(1): 149
- [41] Jiang R Y, Cui C Y, Ma H Y *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2015, 744: 69

Preparation and Electrochemical Performance of Single Crystal Polyhedron $\text{LiAl}_{0.08}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ Cathode Material

Guo Yujiao^{1,2,3}, Lu Yao³, Ning Ping¹, Guo Junming³

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

(2. Eco-environment Monitoring Station of Wuhua Branch, Kunming Eco-environment Bureau, Kunming 650031, China)

(3. School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

Abstract: The cathode material of single-crystal polyhedral $\text{LiAl}_{0.08}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ (LANMO) was rapidly synthesized by a solid-phase combustion method. The exposed surfaces of the single-crystal particles include {111}, {110} and {100} crystal faces. The results show that LANMO material is a single-phase spinel structure, belonging to the space group $Fd\bar{3}m$ and exhibits good crystallinity, the particle size is between 200 nm to 300 nm. The initial discharge specific capacity of LANMO is 110.6 and 96 mAh g^{-1} at 1 C and 5 C, respectively, and the capacity retention rate reaches more than 70% after 1000 cycles. Under the elevated temperature (55 °C) and the discharge rate of 1 C condition, the LANMO material also has an initial discharge specific capacity of 114.2 mAh g^{-1} , showing excellent electrochemical performance. The kinetic performance test shows that the LANMO sample has a higher Li^+ ion diffusion coefficient of $1.58 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and a lower apparent activation energy of 23.89 kJ mol^{-1} . The Al-Ni synergistic modification improves the crystal structure stability of single crystal polyhedral spinel LiMn_2O_4 material, inhibits the Jahn-Teller effect effectively, reduces Mn dissolution, increases Li^+ diffusion channels, Li^+ diffusion rate and electrode reversibility, as well as improves the rate performance and cycle life.

Key words: LiMn_2O_4 ; Ni-Al co-doping; single crystal polyhedron; solid-state combustion method; cathode materials; Jahn-Teller effect

Corresponding author: Ning Ping, Professor, Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China, E-mail: ningping58@sina.com