

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 正极材料的制备及其电化学性能

王诗敏, 刘红雷, 郭俊明, 向明武, 苏长伟, 白红丽, 刘晓芳, 白 玮

(云南民族大学 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:** 以 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 为包覆原料, 通过燃烧法制备得到 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 正极材料。通过 X 射线衍射(XRD), 场发射扫描电子显微镜(FESEM)和透射电镜(TEM)等表征手段对材料的结构和形貌进行分析, 并通过恒电流充放电、循环伏安(CV)、交流阻抗(EIS)等测试分析材料的电化学性能。结果表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆没有改变 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 的尖晶石型结构, 包覆层厚度约 10.6 nm。LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 正极材料电化学性能得到了明显改善, 1 和 10 C 倍率下初始放电比容量分别为 119.9 和 106.3 mAh·g<sup>-1</sup>, 充放电循环 500 次后容量保持率分别为 88.4%和 78.2%, 而未包覆的 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 在 1 和 10 C 倍率下初始放电比容量分别为 121.2 和 104.0 mAh·g<sup>-1</sup>, 500 次循环后容量保持率分别为 84.1%和 67.6%。LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活化能为 32.92 kJ·mol<sup>-1</sup>, 而未包覆材料的活化能为 36.24 kJ·mol<sup>-1</sup>, 包覆有效降低了材料 Li<sup>+</sup>扩散所需克服的能垒, 提高了材料的电化学性能。

**关键词:** LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 正极材料; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 包覆; 锂离子电池

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)09-3129-07

尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有环保、安全性高、锰资源丰富等优点, 是一种很有发展潜力的锂离子电池正极材料<sup>[1]</sup>。但是, 由于 Jahn-Teller 效应<sup>[2]</sup>、Mn<sup>3+</sup>的溶解等原因<sup>[3]</sup>, 导致 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在循环过程中容量衰减较快, 尤其在高温条件下衰减更快, 严重阻碍了尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料的商业化应用。

为了解决 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 容量衰减过快的问题, 研究者主要通过体相掺杂<sup>[4]</sup>、表面包覆<sup>[5]</sup>、颗粒或晶粒形貌控制和优化合成工艺等<sup>[6-8]</sup>进行改性, 提升材料的倍率性能及循环性能, 其中表面包覆改性是有效抑制 Mn<sup>3+</sup>溶解的主要方法之一。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有成本低、化学稳定性好等优点, 是尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料的常用表面包覆材料, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层可以有效减少电极与电解质界面的接触面积, 避免正极材料与电解液中的 HF 反应, 抑制 Mn<sup>3+</sup>溶解, 减少了容量衰减, 从而改善尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料的电化学性能<sup>[9]</sup>。Zhang 等<sup>[10]</sup>采用溶胶-凝胶法, 550 °C 下燃烧反应 4 h 在 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面包覆一层非晶态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 在 1 C, 60 °C 条件下 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 放电比容量为 107.2 mAh·g<sup>-1</sup>, 充放电 300 次容量保持率为 66.7%。Pasqualini 等<sup>[11]</sup>采用共沉淀法在 450 °C 下煅烧 2 h 得到非晶态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料, 1 C 循环 100 次容量保持率为 95%。Lai 等<sup>[12]</sup>以 γ-AlOOH 为原料, 500 °C

下燃烧 4 h 得到立方型 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆层, 包覆后的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 1 C 时, 初始放电比容量为 125 mAh·g<sup>-1</sup>, 800 次循环后仍保持初始比容量的 89.8%。但上述文献所报道的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆正极材料过程工艺较复杂, 大多数热分解反应时间较长。

本实验首先采用固相燃烧法制备 Ni、Co 共掺 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 正极材料<sup>[13]</sup>, 然后以 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆原料、葡萄糖为燃料, 在 500 °C 加热燃烧分解反应 3 h 快速制备得到非晶态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆的 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 正极材料, 对所制备样品的晶体结构、形貌、电化学性能等进行详细研究, 并探讨其动力学过程。

## 1 实 验

以 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 CoCO<sub>3</sub> 为原料, 根据文献[13]方法制备 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>。

按照 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量比为 100:1.5, 准确称取 0.2208 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 于烧杯中, 加入适量蒸馏水, 机械搅拌至完全溶解, 再加入 0.2 g 葡萄糖作为燃料, 搅拌 5 min 后, 将 2 g LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 加入烧杯中搅拌得到黑色均匀浆料。将浆料在 80 °C 烘箱中干燥, 再转移至 500 °C 马弗炉内加热, 燃烧反应 3 h 得

收稿日期: 2019-09-14

基金项目: 国家自然科学基金(U1602273, 51972282)

作者简介: 王诗敏, 女, 1996 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: 237476714@qq.com

到  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$ 。

采用 Bruker D8 ADVANCE A25X 型 X 射线衍射仪对样品的晶格结构分析, 辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0.154\text{ nm}$ ), 工作电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫速  $4^\circ\text{ min}^{-1}$ , 扫描范围  $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用 NOVA NANOSEM-450 型场发射扫描电镜, 对样品的形貌、颗粒大小进行分析。通过 JEM-2100 透射电子显微镜分析晶体的晶格条纹及包覆层。

将正极材料、导电炭黑与 PVDF 按照质量比 8:1:1 依次称取放入研钵中研磨均匀, 得到黑色浆料后, 涂布于光面铝箔上, 然后转移至鼓风干燥箱中  $80\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 4 h, 取出将极片切成直径 16 mm 圆形极片, 放入真空干燥箱中  $120\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 12 h。

圆形极片作为正极片, 金属锂片作负极片, Celgard 2032 型聚丙烯微孔膜为隔膜,  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$  (EC (碳酸乙烯酯) 与 DMC (碳酸二甲酯) 体积比为 1:1) 为电解液, 在 MIKROUNA Super (1220/750) 手套箱中组装成 CR 2032 型纽扣电池。将电池静置 24 h 后, 用 CT2001A 蓝电测试系统进行恒电流充放电循环性能测试, 电压 3.0 ~ 4.5 V。采用 CH1604D 电化学工作站对纽扣电池进行循环伏安测试 (3.6~4.5 V, 扫速  $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 频率 0.1~100 Hz, 振幅 10 mV) 和交流阻抗测试 (频率 1~100 Hz, 振幅 10 mV)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析

图 1a 显示了  $Al_2O_3$  包覆前后  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  的 XRD 图谱。可以看出, 2 个样品所有的特征衍射峰都与尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (JCPDS No.35-0782) 相吻合, 属于空间群  $\text{Fd}3m$ <sup>[14]</sup>, 且各衍射峰的  $2\theta$  也没有发生偏移, 表明包覆过程没有改变  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  的晶格结构。从图中读出,  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  的衍射峰有轻微的增宽, 这是由于表面包覆  $Al_2O_3$  的缘故。为了进一步探究

表面包覆  $Al_2O_3$  的结晶形态, 将包覆原料  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  在相同实验条件下制备  $Al_2O_3$ , XRD 分析结果见图 1b, 从图中可以看出, 生成的  $Al_2O_3$  为非晶态。

### 2.2 微观形貌分析

图 2 为  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  包覆前后的 SEM 照片, 及包覆后正极材料的 HRTEM 图。从图 2a 中可以看出,  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  颗粒边缘和棱角清晰、光滑, 平均粒径约 200 nm, 晶粒形貌为去顶角八面体<sup>[15]</sup>。图 2b 中包覆后的颗粒大小没有明显的变化, 但是颗粒轮廓较为模糊, 表面较为粗糙, 这是由于  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  颗粒表面被  $Al_2O_3$  包覆。 $Al_2O_3$  把正极材料表面包覆起来, 减少了 Mn 的溶解, 可预测到包覆改性后的正极材料具有良好的循环稳定性。从 HRTEM 图中可以观察到面间距为 0.477 nm 的晶格条纹, 对应尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的(111)晶面, 同时在颗粒边缘可以清晰的看到分布均匀的  $Al_2O_3$  包覆层, 平均厚度约为 10.6 nm, 颗粒边缘与包覆层界面明显, 见图 2c, 证明  $Al_2O_3$  成功包覆在  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  颗粒表面。

### 2.3 电化学性能分析

#### 2.3.1 充放电循环性能分析

图 3 展现了  $Al_2O_3$  包覆前后的  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  电化学性能曲线。从图 3a 首次充放电曲线中看出, 当电压为 3.9 和 4.0 V 时, 样品均有 2 个相似的平台, 分别代表锂离子的脱出与嵌入。图 3b 表明, 倍率为 1 C 时,  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  初始放电比容量为  $121.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 充放电循环 500 次容量保持率为 84.1%。包覆后的  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  首次放电比容量为  $119.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 与未包覆正极材料相近, 但是 500 次循环后容量保持率相较于未包覆的样品提升至 88.4%。这归功于  $Al_2O_3$  层能有效抑制电解质和活性物质之间的化学反应, 减少因锰的溶解带来的不可逆的容量损失, 从而改善了正极材料的容量保持率<sup>[16]</sup>。

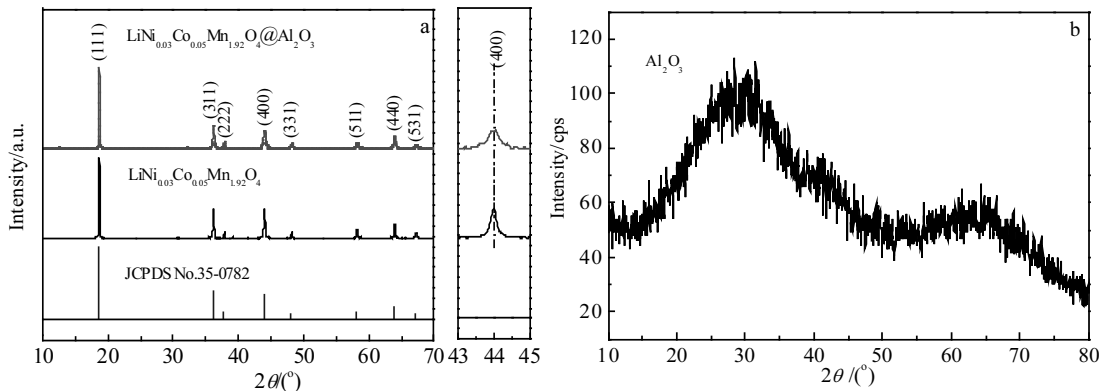


图 1  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  与  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  的 XRD 图谱及  $Al_2O_3$  的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  and  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  (a); XRD pattern of  $Al_2O_3$  (b)

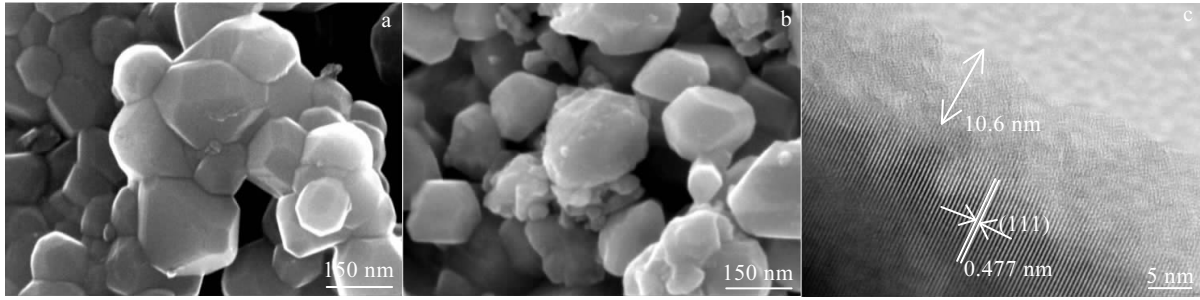


图 2 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>, LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SEM 照片及 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 包覆后 HRTEM 照片

Fig.2 SEM images of LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> (a), LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b); HRTEM image of LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)

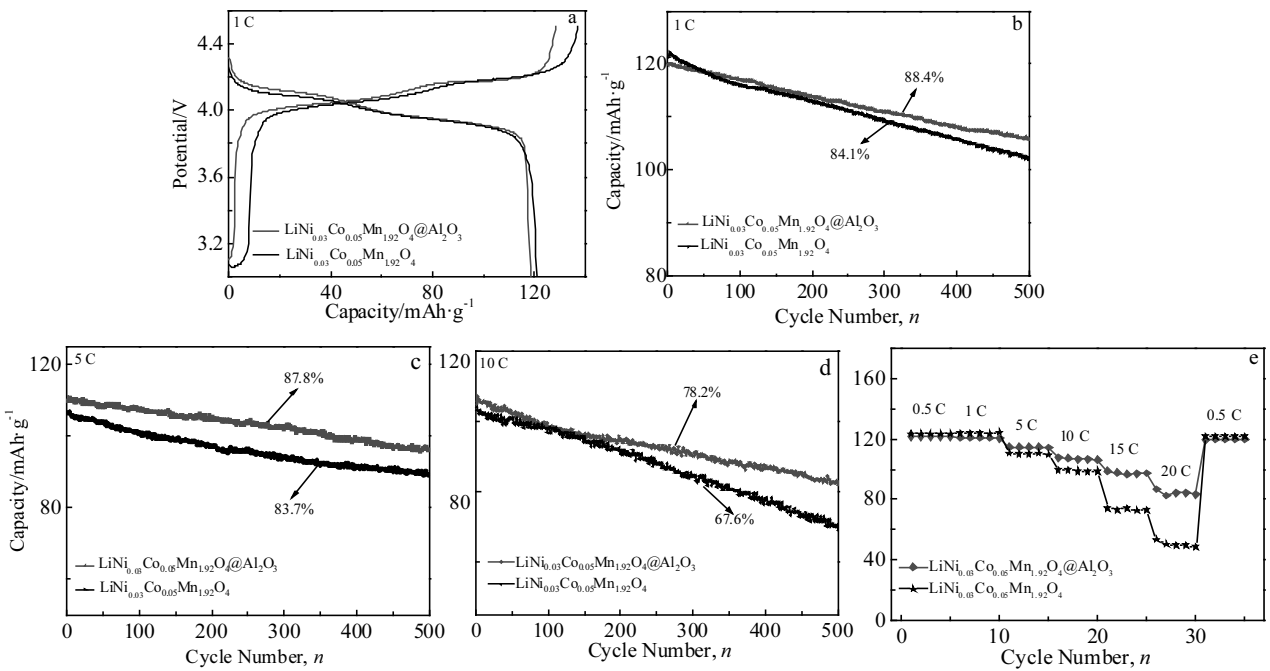


图 3 25 °C 条件下 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 1 C 首次充放电曲线, 1, 5, 10 C 循环性能图和倍率性能图

Fig.3 Initial charge-discharge curves at 1 C (a), cycle performances diagrams at 1 C (b), 5 C (c), 10 C (d), and rate capability (e) of the LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> at 25 °C

探究了在 25 °C 条件下, LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 与 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 5、10 C 条件下的循环性能, 结果表明, 5 C 下充放电循环 500 次后, LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 放电比容量由初始 106.8 mAh·g<sup>-1</sup> 衰减至 89.4 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率为 83.7%, 而 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 正极材料容量仍有 96.4 mAh·g<sup>-1</sup>, 改性后容量保持率提升到 87.8%。10 C 条件下充放电循环 500 次之后, LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 的放电比容量由 104.8 mAh·g<sup>-1</sup> 降至 70.7 mAh·g<sup>-1</sup>, 而包覆了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的正极材料循环 500 次后放电比容量仍有 81.9 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率为 78.2%。因此, 通过 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性之后, 正极材料的电化学性能得到显著的提升。

图 3e 为 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 LiNi<sub>0.03</sub>-

Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 在 0.5 ~ 20 C 下分别充放电循环 10 次的倍率性能图。从图中可以看出, 随着电流密度增大, 电池极化程度加重, 2 种样品的放电比容量均梯度减少。但在倍率 ≥ 5 C 时, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆材料的电化学性能显著高于未包覆材料的电化学性能。如, LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 20 C 下放电比容量为 84.5 mAh·g<sup>-1</sup>, 而未包覆材料则为 50.0 mAh·g<sup>-1</sup>, 当倍率恢复到 0.5 C 之后, 二者放电比容量仍能分别回至 119.5 和 121.9 mAh·g<sup>-1</sup>。与未包覆材料相比, 包覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料随着电流密度增大, 放电比容量降低程度较少, 说明在充放电循环过程中, 电池极化程度得到明显的抑制, 循环稳定性增强。

### 2.3.2 循环伏安(CV)与交流阻抗(EIS)分析

图 4 对比了在 1 C 条件下充放电循环 500 次前后,  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  与  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  的循环伏安曲线, 发现循环前材料都存在两对氧化还原峰, 对应锂离子的两步脱嵌-嵌入过程。经过 500 次充放电循环, 未包覆样品的氧化还原峰出现明显的位移和展宽, 峰面积减小, 对称性较差, 说明正极材料的极化程度大, 循环可逆性较差。而包覆了  $Al_2O_3$  的样品, 其峰位移和增宽程度较小, 峰形仍保持良好, 对称性良好, 其循环可逆性得到显著改善<sup>[11]</sup>。

为了进一步探究  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  的  $Li^+$  扩散性能, 在扫描速率范围  $0.1 \sim 0.3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 电压范围  $3.6 \sim 4.5 \text{ V}$  的条件下, 对包覆前后样品的循环伏安曲线进行分析, 见图 5。从图 5a 和 5b 中看出, 随着扫描速率增大, 样品的氧化还原峰增宽。这是由于电极内部  $Li^+$  速率扩散达不到快速扫描速率的条件, 从而产生极化现象。相较之下,  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  氧化还原电势差更小, 极化程度较小。根据氧化峰的峰值电流  $I_p$  与扫描速率平方根  $v^{1/2}$  之间的线性关系, 拟合得到  $I_p-v^{1/2}$  曲线, 见图 5c。根据 Randles-Sevcik 关系式计算  $Li^+$  扩散系数:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_{Li}^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (1)$$

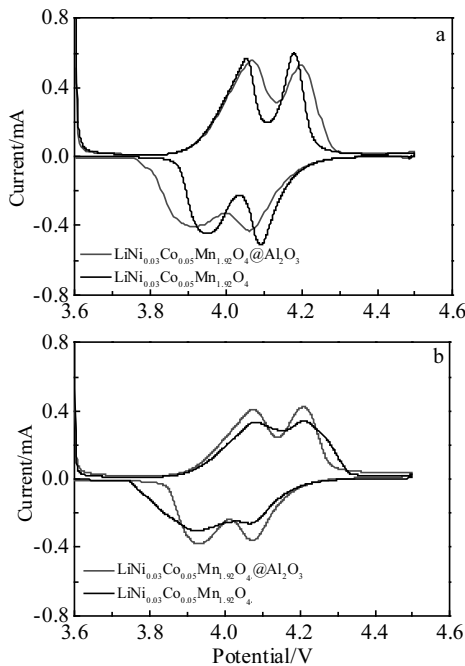


图 4 25 °C 条件下  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  与  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  充放电反应前和 1 C 条件下充放电循环 500 次后的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammety curves of  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  and  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  before (a) and after 500 cycles (b) at 1 C, 25 °C

其中,  $I_p$  是峰电流(A),  $n$  表示电子转移数,  $A$  为电极表面积( $\text{cm}^2$ ),  $D_{Li^+}$  是  $Li^+$  扩散系数( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $C_0$  为  $Li^+$  体积浓度( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $v$  为扫描速率( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ )。根据公式(1) 计算得到氧化峰对应  $Li^+$  扩散系数列于表 1 中。从表可以看出,  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  氧化峰 A1 对应的  $D_{Li^+}$  为  $2.69 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , 而  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  的  $D_{Li^+}$  为  $1.39 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , 包覆后正极材料  $D_{Li^+}$  降低, 这是因为非活性  $Al_2O_3$  包覆层降低了正极材料导电率, 在一定程度上阻碍了  $Li^+$  从电极表面向电解液中的迁移, 该结果与文献[17]结果一致。

为了进一步探究  $Al_2O_3$  包覆改性对正极材料活化能的影响, 通过测试分析  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  及  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  材料在不同温度下的 EIS, 计算其表观活化能  $E_a$ , 见图 6。结果表明, 在室温下包覆  $Al_2O_3$  的  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  材料, 其电荷转移电阻  $R_{ct}$  较未包覆的要高, 是因为非活性的  $Al_2O_3$  层增加了锂离子在电极/电解质界面的电荷转移电阻<sup>[11,17]</sup>。随着温度的升高二者  $R_{ct}$  逐渐降低, 是因为温度升高, 锂离子脱嵌过程得到活化, 阻抗减小。A 交换电流  $i_0$  与表观活化能  $E_a$  的关系如下:

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

$$i_0 = A \exp - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

其中,  $i_0$  为交换电流(A),  $R$  是气体常数( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  为绝对温度(K),  $n$  为电子转移数,  $F$  代表法拉第常数 ( $96484.5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $A$  为与温度无关的常数。由 Arrhenius 图中线性关系得出斜率  $k$ , 结合上述关系公式, 推导出  $E_a = -Rk \ln 10$ , 计算得出包覆前后样品表观活化能值分别为  $36.24, 32.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。包覆之后  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  的表观活化能降低, 这是因为  $Al_2O_3$  包覆层增加了晶体的结构稳定性, 在升温过程中,  $Li^+$  扩散通道稳定, 脱嵌顺利, 从而使  $Li^+$  扩散能垒降低。

### 2.4 循环后 X 射线衍射分析

为了进一步探究  $Al_2O_3$  包覆对正极材料结构稳定性的影响, 将 2 种正极材料循环前后的极片进行了 XRD 分析, 结果如图 7。将样品同一晶面循环后的衍射峰强

表 1  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  与  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$  样品  $Li^+$  扩散系数

Table 1 Diffusion coefficient of lithium ion in $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$		
Electrode	Anodic peaks $D_{Li^+}/\times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$	A1	2.69
	A2	3.40
$\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@Al_2O_3$	A3	1.39
	A4	1.56

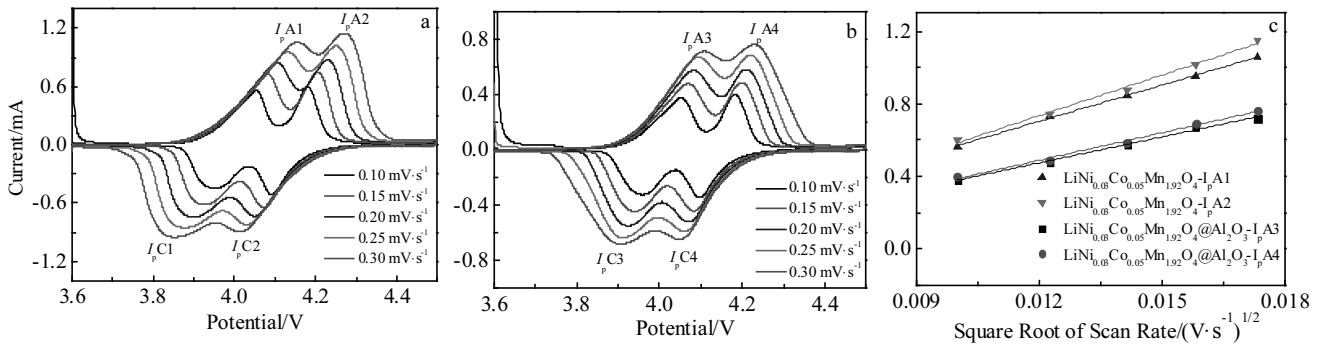


图 5 不同扫速下 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 和 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样循环伏安曲线; LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 与 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的峰电流与扫描速率的平方根的拟合曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curves of LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> (a) and LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) at different scan rates; the plots of peak current vs. square root of the scan rate (c)

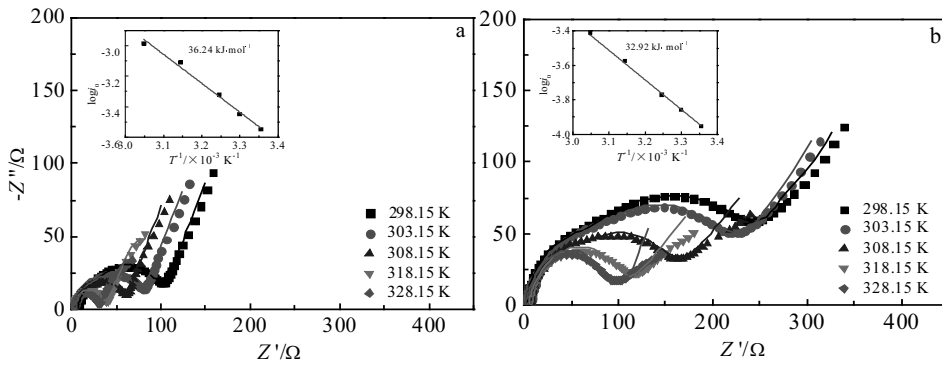


图 6 不同温度下测试的 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 和 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的交流阻抗图 (插图为相应曲线的 log*i*<sub>0</sub> 与 1000/T 的 Arrhenius 关系曲线)

Fig.6 Nyquist plots of LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> (a) and LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) at different temperatures (the insets are the Arrhenius plots of log*i*<sub>0</sub> vs. 1000/T)

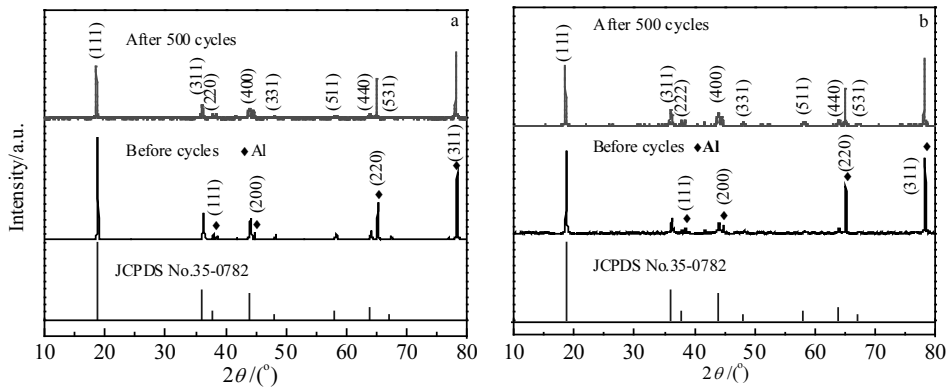


图 7 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 与 LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的循环前后极片 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> (a) and LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) electrodes before and after 500 cycles

度与循环前的衍射峰强度比值  $R$  列于表 2。从表可以看出, 在 5 C 下 500 次循环后, 未包覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  衍射峰强度大幅度减小。如, 循环后的(111)晶面衍射峰强度降低了 48%。而包覆了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的正极材料, 经过 500 次循环后各个特征峰峰形强度保持良好, 其比值  $R$  降低较少, 其中(111)晶面峰强度只降低了 27%, (311)和(400)晶面则基本不变。证明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆层有效抑制了 Mn 的溶解, 有效提高了材料的结构稳定性, 从而改善了材料的电循环稳定性。

表 2 电极材料循环后晶面衍射峰强度与循环前衍射峰强度的比值

Table 2 Ratio of diffraction peak intensity of crystal plane before and after cycles,  $R$

Electrode	$R(111)$	$R(311)$	$R(400)$
$\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$	0.52	0.53	0.48
$\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$	0.73	1.10	1.17

### 3 结 论

1) 采用葡萄糖辅助燃烧法制备了非晶态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆的  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  正极材料,  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$  为尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  结构,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆层厚度约为 10.6 nm。

2) 包覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后提高了材料的晶体结构稳定性, 改善了材料的电化学性能。在 1 C 时,  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$  初始放电比容量为  $119.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环 500 次后容量保持率 88.4%; 5 C 充放电 500 次后, 容量保持率为 87.8%, 放电比容量仍有  $96.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 10 C 下初始放电比容量为  $104.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环 500 次后仍有  $81.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。相比未包覆的  $\text{LiNi}_{0.03}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ , 包覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后的正极材料具有更好的倍率性能。

3) 包覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的材料, 其循环伏安峰位移和增宽程度较弱, 峰形保持良好, 对称性良好, 循环可逆性得到改善, 且其表观活化能  $32.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 小于未包覆样品的  $36.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其  $\text{Li}^+$  扩散能垒降低。但其电荷转移电阻大于未包覆材料, 而  $\text{Li}^+$  扩散系数小于未包覆材料的。

### 参考文献 References

- [1] Li Chunliu, Zhang Linchao, Yang Junfeng *et al.* *Royal Society of Chemistry*[J], 2019, 9(6): 3436
- [2] Christian M Julien, Alain Mauger, Karim Zaghib *et al.* *Inorganics*[J], 2014, 2(1): 132
- [3] Jiang Shifang(蒋世芳), Meng Huanju(孟焕菊), Zhang Yudong(张宇栋) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 678
- [4] LiuXuewu, Wang Xiaojuan, Chen Shuhua *et al.* *Materials Today: Proceedings*[J], 2016, 3(2): 672
- [5] Tao Shi, Zhao Hao, Wu Chuanqing *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2017, 199: 203
- [6] Hu Huasheng(胡华胜), Xia Yonggao(夏永高), Xiao Feng(肖锋) *et al.* *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2013, 58(32): 3350
- [7] Cai Yanjun, Huang Yudai, Wang Xinchao *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(9): 14 039
- [8] Huang Sisi, Wu Hao, Chen Penghui *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(7): 3633
- [9] Cao Zhaoxia, Li Yanlei, Shi Mengjiao *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(2): A475
- [10] Zhang Yannan, Dong Peng, Yu Xiaohua *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2017, 12(7): 6853
- [11] Pasqualini M, Calcaterra S, Maroni F *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 258: 175
- [12] Lai Feiyan, Zhang Xiaohui, Wang Hongqiang *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(33): 21 656
- [13] Xiang Mingwu, Ye Liqing, Peng Cancan *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(7): 10 839
- [14] Liu Guozhuang, Lai Feiyan, Yang Hui *et al.* *Material Sciences*[J], 2017, 7(7): 648
- [15] Duan Yuzhen, Guo Junming, Xiang Mingwu *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2018, 326: 100
- [16] Li Xincheng(李新成), Zhang Xiaoyong(张小勇), Lu Yanjie(陆艳杰) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2013, 37(1): 71
- [17] Liu Wen, Li Xifei, Xiong Dongbin *et al.* *Nano Energy*[J], 2018, 44: 111

## Synthesis and Electrochemical Performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coated LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> as Cathode Material

Wang Shimin, Liu Honglei, Guo Junming, Xiang Mingwu, Su Changwei, Bai Hongli, Liu Xiaofang, Bai Wei  
(National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Biobased Materials, Key Laboratory of Green-chemical Materials in University of Yunnan Province, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> cathode materials were prepared by combustion method with aluminum nitrate nonahydrate as raw material. The structure and morphology of the materials were analyzed by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and transmission electron microscope (TEM), and the electrochemical performance was characterized by galvanostatic charge-discharge test, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Results show that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating does not change the spinel structure of LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>, and the coating thickness is about 10.6 nm. The LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material exhibits excellent electrochemical performance. The initial discharge capacity of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated materials are 119.9 mAh g<sup>-1</sup> at 1C rate and 106.3 mAh g<sup>-1</sup> at 10 C, and their capacity retention rates are 88.4% and 78.2% after charge/discharge cycles for 500 times, respectively. While the initial discharge capacity of uncoated LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> are 121.2 mAh g<sup>-1</sup> at 1 C and 104.0 mAh g<sup>-1</sup> at 10 C, and their retention rates are 84.1% and 67.6% after 500 cycles, respectively. Besides, the LiNi<sub>0.03</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has a lower activation energy of 32.92 kJ mol<sup>-1</sup>, while 36.24 kJ mol<sup>-1</sup> for the uncoated. The energy barrier of lithium ion diffusion is effectively reduced and the electrochemical performance of the cathode material is improved by coating.

**Key words:** LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; cathode materials; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; coating; lithium-ion batteries

---

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