

高倍率容量 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 正极材料制备及电化学性能研究

钱志慧¹, 朱琴¹, 马姣¹, 陶扬¹, 郭昱娇^{1,2}, 卢瑶³, 宁平², 郭俊明¹

(1. 云南民族大学 化学与环境学院 云南省高校绿色化学材料重点实验室, 云南 昆明 650500)

(2. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

(3. 宁夏中环光伏材料有限公司, 宁夏 银川 750000)

摘要: 尖晶石型 LiMn_2O_4 易发生 Jahn-Teller 畸变和 Mn 溶解, 容量衰减较快, 限制了商业化应用。通过低温固相燃烧法快速合成了 Al-Co 共掺 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.97-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.08$) 正极材料。结果表明, Al-Co 共掺降低了截断八面体 {111}、{100}、{110} 晶面的表面能位垒, 增加了异质形核的形成, 促进了截断八面体晶体的发育, 减缓了 Mn 溶解和扩展了 Li^+ 扩散通道。优化的 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 正极材料具有更完整的截断八面体单晶颗粒形貌, 其 Mn 平均化合价从 +3.5 增大到 +3.545, 有效抑制了 Jahn-Teller 畸变和稳定了晶体结构, 提高了高倍率容量和长循环性能, 在 5 和 10 °C 下初次放电比容量分别为 108.6 和 104.9 mAh/g, 长循环 2000 次后保持率高达 70.4% 和 75.5%; 更高倍率 20 °C 下, 500 次循环后容量损失率仅为 9.3%。且其具有较小活化能 (22.84 kJ/mol) 和较大锂离子扩散系数 ($5.47 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$), 表明其具有良好的锂离子迁移动力学性能。

关键词: 尖晶石型 LiMn_2O_4 ; Al-Co 共掺; 正极材料; 截断八面体; 高倍率容量

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)05-1307-10

1 引言

尖晶石型 LiMn_2O_4 因锰资源丰富、电压高和环境友好等优点已成为锂离子电池正极材料重要选角之一^[1]。然而, LiMn_2O_4 正极材料在循环中容量衰减较快, 循环稳定性较差, 在高倍率下尤为突出, 限制了其应用, 主要是 LiMn_2O_4 的 Jahn-Teller 畸变、锰溶解等因素导致^[2-3]。针对上述问题, 研究者主要采用元素掺杂等来抑制尖晶石型 LiMn_2O_4 的 Jahn-Teller 畸变, 而主要用表面包覆、单晶形貌调控等策略降低 Mn 溶解^[3-4], 以提高其晶体结构稳定性。元素掺杂一般选用与 Mn^{3+} 离子半径和电荷相近、M-O (M 为阳离子) 键能大于 Mn-O 键的阳离子作掺杂剂, 以取代尖晶石型 LiMn_2O_4 中部分 Mn^{3+} , 使 Mn 的平均价态大于其理论平均化合价 +3.5, 达到抑制 Jahn-Teller 畸变和增强 LiMn_2O_4 结构稳定性的目的, 如 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{3+} 等^[5-11]。其中 Al^{3+} 和 Co^{3+} 是改善 LiMn_2O_4 晶体结构稳定性的常用元素, Xie 等^[5]采用固相法合成的 $\text{LiAl}_{0.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 正极材料在 1 °C 下首次放电比容量为 117.1 mAh/g, 循环 100 次后衰减 3.6%, 而纯 LiMn_2O_4 衰减 9.8%。Li 等^[6]采用固相法合成的 $\text{LiCo}_{0.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 材料在 0.1 °C 时首次放电比容量为 115.5 mAh/g, 循环 500 次后保

持率为 81.0%, 而纯 LiMn_2O_4 在 189 次循环后保持率仅为 80.0%。Fang 等^[7]采用溶胶-凝胶法制备的 Ni 和 Co 共掺 $\text{LiNi}_{0.025}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极材料, 在 1 °C 下首次放电比容量为 115.46 mAh/g, 200 次循环后保持率高达 97%, 其在高温 (55 °C) 1C 下首次放电比容量为 104.17 mAh/g, 200 次循环后保持率为 96%, 电化学性能较优。Tao 等^[8]采用固相燃烧法制备的 Al-Ni 双掺 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 材料, 在 10、15 和 20 °C 的高倍率下首次放电比容量分别为 100.2、96.1 和 92.9 mAh/g, 1000 次循环后保持率分别为 82.4%、79.5% 和 74.4%。然而, 查阅 Al-Co 共掺尖晶石型 LiMn_2O_4 研究报道的国内外文献, 仅查阅到 3 篇相关文献: Hao 等^[9]采用固相燃烧法经不同热处理温度合成的 Al-Co 共掺 $\text{LiAl}_{0.08}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 材料, 优化热处理温度 650 °C 下所制样品在 1、5 和 10 °C 时初次放电比容量和循环后保持率分别为 113.4、109.3、100.6 mAh/g 和 83.5% (400 次循环)、76.0% (1000 次循环)、79.3% (1000 次循环), 样品高倍率容量和保持率有明显提升; Zhang 等^[10]采用固相法合成的 Al 和 Co 共掺 $\text{LiMn}_{1.927}\text{Al}_{0.056}\text{Co}_{0.017}\text{O}_4$ 样品在 1、5 和 10 °C 下, 其首次放电比容量分别为 107.3、105.4 和 98.6 mAh/g, 350 次循环后保持率分别为 84.1%、82.9% 和 75.1%, 显著高于纯 LiMn_2O_4 的 76.2%、73.3% 和

收稿日期: 2024-05-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51972287)

作者简介: 钱志慧, 女, 1999 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: 1138562350@qq.com

64.1%; Xu 等^[11]采用水热法制备了 Li、Al 和 Co 共掺的 $\text{Li}_{1.088}\text{Al}_{0.037}\text{Co}_{0.028}\text{Mn}_{1.847}\text{O}_4$ 正极材料, 在 1 和 8 C 下初始放电比容量分别为 101.7 和 78.6 mAh/g, 循环 100 次后保持率分别为 95.9% 和 95.5%。在尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料缓解 Mn 溶解研究方面, 其主要方法有表面包覆和单晶形貌调控等^[3,12-16]。单晶形貌调控主要是合成包括 {111}、{100} 和 {110} 3 个晶面或 {111} 和 {100} 2 个晶面的截断八面体 LiMn_2O_4 正极材料^[12-18]。其中, 在 3 个晶面中, 截断面最大的 {111} 晶面 Mn 原子排列最紧密和表面能最低, 可减缓 Mn 溶解^[4,18-19]; 截断面小的 {100} 和 {110} 晶面有较多的锂原子和 Li^+ 扩散通道, 有利于提高材料的电化学性能^[13]。如, Fu 等^[14]通过模板法合成了具有 3 个晶面的 LiMn_2O_4 和 $\text{LiAl}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 截断八面体正极材料, 掺杂元素 Al 促进了高活性晶面 {100} 和 {110} 的生长, 在 2 C 下 1000 次循环后保持率达 88.7%, 而纯 LiMn_2O_4 仅为 75.3%。Xu 等^[15]通过固相法制备了具有 3 个晶面的 $\text{LiCo}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 材料。结果表明, Co 的掺入促进了晶体的发育, 其在 10 和 15 C 下首次放电比容量和 1000 次长循环后保持率分别为 86.31、57.96 mAh/g 和 83.8%、78.5%。Yang 等^[16]采用固相燃烧法合成了具有 3 个晶面的截断八面体 $\text{LiAl}_{0.01}\text{Cr}_{0.04}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极材料。结果显示, Al-Cr 共掺促进了 {111}、{100} 和 {110} 晶面的择优生长, 形成了较好的截断八面体形貌, 在 1 C 下初始放电比容量为 117.3 mAh/g, 500 次循环后保持率为 70.5%, 在 5 C 和 10 C 下初始放电比容量分别为 106.1 和 103.0 mAh/g, 2000 次循环后保持率分别为 55.1% 和 67.0%。

以上结果表明, 不同合成方法、不同掺杂元素、单掺或复合掺杂及不同掺杂量, 均对样品的电化学性能有较大影响; Al、Co 单掺或复合掺杂均能明显抑制尖晶石型 LiMn_2O_4 的 Jahn-Teller 畸变, 促进晶体发育和形成较完整的单晶截断八面体颗粒, 减缓 Mn 溶解, 提高材料的循环稳定性; 虽然 Al、Co 单掺样品在不同倍率的首次放电比容量大多数略高于 Al、Co 复合掺杂样品, 但其循环稳定性显著低于 Al、Co 复合样品; 在高倍率下 Al、Co 复合掺杂样品虽然有较高的倍率容量和循环稳定性, 但 Al 和 Co 共掺样品的倍率容量和保持率更高; Al、Co 单掺或共掺的截断八面体样品, 有最高的倍率容量和长循环容量保持率。从 Al-Co 共掺 LiMn_2O_4 材料的研究报道看, 其研究主要涉及不同热处理温度、不同制备方法等对其晶体结构、电化学性能的影响, 没有系统研究不同 Al、Co 掺杂量、不同高倍率对单晶形貌、晶体结构、电化学性能、动力学性能等的影响, 也未见 Al 和 Co 共掺的截断八面体材料的研究报道。

本研究联合 Al-Co 元素掺杂和单晶形貌调控策略, 通过固相燃烧法合成了截断八面体 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.97-x}\text{O}_4$

($x \leq 0.08$) 正极材料。在低 Al 掺杂量的基础上, 调节掺杂元素 Co, 系统研究了 Al-Co 共掺对 LiMn_2O_4 晶体结构、颗粒形貌、倍率性能、循环寿命和动力学特性的影响, 通过材料表征和性能测试可知, Al-Co 双掺杂促进了尖晶石型锰酸锂中 {111}、{100} 和 {110} 晶面的生长。优化后的 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 正极材料晶体发育较好, 截断八面体晶面清晰, 有效抑制了 Jahn-Teller 畸变, 降低了 Mn 溶解, 并具有优异的高倍率容量和长循环稳定性。

2 实验

以 MnCO_3 (AR, Aladdin) 和 Li_2CO_3 (AR, Aladdin) 为锰源和锂源, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR, Aladdin) 和 CoCO_3 (AR, Aladdin) 为 Al 和 Co 掺杂剂, 按原料总质量 30 g 计算, 添加 1.5 g 柠檬酸为燃料, 依据 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.97-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.08) 的化学计量比称取原料置于球磨罐中并加入适量乙醇, 球磨 10 h 得均匀的泥浆状混合物, 将其放入 60 °C 的鼓风干燥箱中烘干得原料前驱体。称取 5 g 前驱体置于瓷坩埚中并将其移入升温到 500 °C 的马弗炉中, 在空气气氛下燃烧反应 1 h 得到燃烧产物。冷却、研磨后, 称取 1 g 燃烧产物放入 650 °C 的马弗炉中焙烧 6 h, 得到 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 和 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.97-x}\text{O}_4$ 样品, 将 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 标记为 LAMO 及 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.97-x}\text{O}_4$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.08) 标记为 LACMO- x ($x = 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.08)。

用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE, Bruker, 德国) 在 40 kV、40 mA 的管电压和管电流、10°~80°扫描角度和 12°/min 的扫描速度下, 以 Cu-K α 为辐射源来分析材料的物相和晶体结构。通过扫描电子显微镜 (SEM, NOVA NANOSEM 450, FEI, 美国) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100, JEOL, 日本) 观察样品颗粒形貌。采用 X 射线光电子能谱 (XPS, K-alpha⁺, Thermo Scientific, America) 分析其表面化学成分和价态。

称取质量比为 8:1:1 的正极材料、乙炔炭黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 于玛瑙球磨罐中, 加入适量 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮) 作为溶剂并均匀混合, 将所得混合浆料均匀涂布在光滑的铝箔片上, 在 80 °C 鼓风干燥箱中烘干后切片。以正极圆片为正极、1 mol/L 的 LiPF_6 ($V_{\text{EC}}:V_{\text{DMC}}:V_{\text{EMC}} = 1:1:1$) 为电解液、金属锂片为负极, 在充满 Ar 气的手套箱 (Super1220/750, 米开罗那机电技术有限公司) 内组装成扣式电池, 室温下静置 12 h 后, 进行电性能测试。

用蓝电测试系统 (武汉金诺有限公司, CT3002A 型) 在 0.5~20 C 的充放电倍率、3.0~4.5 V 的电压范围和 25 或 55 °C 温度下进行恒电流充放电性能测试; 用电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司, CH1604D 型) 在 3.6~4.5 V 的电压范围和 1~10⁵ Hz 的频率范围内分别对电池进行循环伏安 (CV) 测试和交流阻抗 (EIS) 测试, 并计算 Li^+ 扩散系数

和表面活化能。

3 结果与讨论

3.1 X射线衍射分析

图1a是LAMO和LACMO-x归一化后XRD图谱。从图可知,5个样品在 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 范围内的10个衍射峰与尖晶石 LiMn_2O_4 标准卡片一一对应^[18],没有杂峰出现,所有样品衍射峰尖锐、强度大、半高峰宽窄,证明Al和Co掺入没有改变尖晶石型 LiMn_2O_4 原有的晶体结构,为Fd-3m空间群,均为纯相^[2,20],且结晶性较好。此外,图中并未发现尖晶石型 LiMn_2O_4 晶体结构中8a位点的特殊(220)衍射峰($2\theta=30.7^\circ$),说明其结构中的8a位只被锂原子占据^[15],掺杂元素Al和Co则进入16d位点取代部分Mn原子。LAMO、LACMO-0.01、LACMO-0.03、LACMO-0.05和LACMO-0.08的晶格常数分别为0.82371、0.82312、0.82285、0.82253和0.82187 nm,其数值随Co掺杂量的增加逐渐减小,且均小于尖晶石型 LiMn_2O_4 的理论晶格常数0.82470 nm,说明Al单掺和Al-Co共掺均使 LiMn_2O_4 晶格发生收缩,并随Co掺杂量的增加其晶格也逐渐收缩,这与各样品(400)衍射峰随Co掺杂量的增加均向大角度偏移结果相对应^[21-22],见图1b。这是由于掺入的 Al^{3+} (0.0540 nm)和 Co^{3+} (0.0545 nm)取代了 LiMn_2O_4 晶格中部分 Mn^{3+} (0.0645 nm,高自旋)^[10],致使半径较小的 Mn^{4+} (0.0530 nm)相对含量增加,且Co掺杂越多, Mn^{4+} 的相对含量越多,导致晶格收缩。此外,Al-O(512 kJ/mol)和Co-O(662 kJ/mol)键能均大于Mn-O(402 kJ/mol)键能也是导致晶格收缩的原因。

3.2 扫描电子显微镜分析

图2为所制备样品的SEM图及根据各样品SEM图统计的粒径分布图。从图2a可知,LAMO样品颗粒大小分布不均匀,团聚较严重,形成块状物,其颗粒边界不清晰,结晶性差,少部分单独的颗粒棱、角较清晰,结晶性较

好,形成了截断八面体形貌颗粒,平均粒径约为93 nm,见图2a₁,形貌不规则的小颗粒数量少。图2b~2e为Al-Co共掺样品的SEM图。从图可知,Co掺入后,颗粒团聚明显减弱,其棱、角较清晰,结晶性较好,颗粒基本为具有高暴露{111}面和小面积{100}、{110}面的单晶截断八面体形貌,这是因为Al-Co共掺降低了截断八面体晶面的表面能位垒,增加了异质形核的形成,促进了晶体的发育和晶面的择优生长^[1],形成了形貌规则的截断八面体颗粒,其中LACMO-0.03样品形成的单晶截断八面体形貌最规整。此外,在Al-Co共掺样品中有少量形貌不规则和结晶性较差的小颗粒,并随Co掺杂量增加小颗粒数量增多。从图2b₁~2c₁可知,LACMO-0.01、LACMO-0.03、LACMO-0.05和LACMO-0.08平均粒径分别约为97、111、114和118 nm,颗粒尺寸均为近纳米级颗粒,随Co掺杂量增加略微增大,但变化不明显。由以上结果可知,LACMO-0.03颗粒分布更均匀,发育更好,截断八面体形貌更完整,暗示其具有更好的电化学性能。截断八面体颗粒的晶面取向由八面体面心立方结构的晶面取向确定,见图2f。

3.3 透射电子显微镜分析

为进一步研究LACMO-0.03样品的微观形貌,对其进行了透射电镜、高分辨透射电镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)分析,如图3所示。从图3a可看出LACMO-0.03颗粒大小均匀,其棱、角较清晰,晶体发育好,颗粒基本为截断八面体形貌,粒径约为110 nm,同时还存在少量形貌不规则的小颗粒,与图2c中SEM结果相吻合。图3b为图3a中虚框部分的放大TEM图,图中可清楚的看到具有不同晶面取向的截断八面体。HRTEM图3b₁、3b₂和3b₃分别对应于图3b中黑色虚线框部分,从图可知,LACMO-0.03样品呈现出清晰的晶格条纹,图中0.478、0.292和0.207 nm的晶面间距分别索引为尖晶石型 LiMn_2O_4 的(111)、(220)和(400)晶面。图3c为LACMO-0.03样品的SAED图,图中标识的衍射斑点归属于 LiMn_2O_4 的($\bar{2}20$)、(202)和(022)晶面,索引为[111]晶带轴,其规律的明亮斑点表明所制LACMO-0.03样品具有较好的结晶性。

3.4 X射线光电子能谱分析

通过XPS分析LACMO-0.03样品表面元素组成和价态,见图4。图4a为LACMO-0.03样品的XPS全谱图,插图为Al 2p和Co 2p的高分辨图谱。其全谱显示出Li 1s、Mn 2p、O 1s、Co 2p及Al 2p的特征谱线,证明所制样品存在Li、Mn、O、Co和Al元素。插图中Al 2p峰对应的结合能为72.98 eV,Co 2p_{1/2}和Co 2p_{3/2}峰对应的结合能分别为795.18和779.98 eV,证实掺杂元素Al和Co以 Al^{3+} ^[22]和 Co^{3+} ^[23]形式存在。图4b为Mn 2p_{3/2}拟合谱图,图中峰面积大小对应着 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的相对物质的量分数,分别

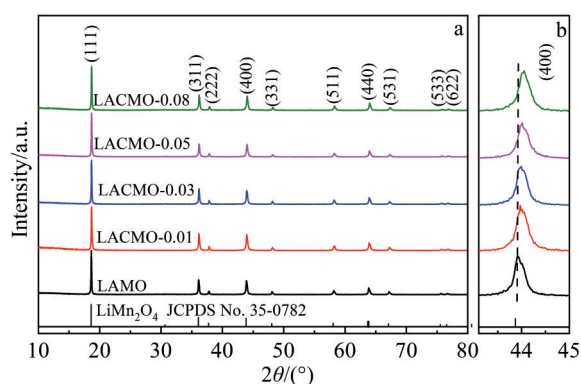


图1 LAMO和LACMO-x归一化后的XRD图谱和(400)衍射峰放大图

Fig.1 Normalized XRD patterns (a) of LAMO and LACMO-x, and enlargement of (400) diffraction peaks (b)

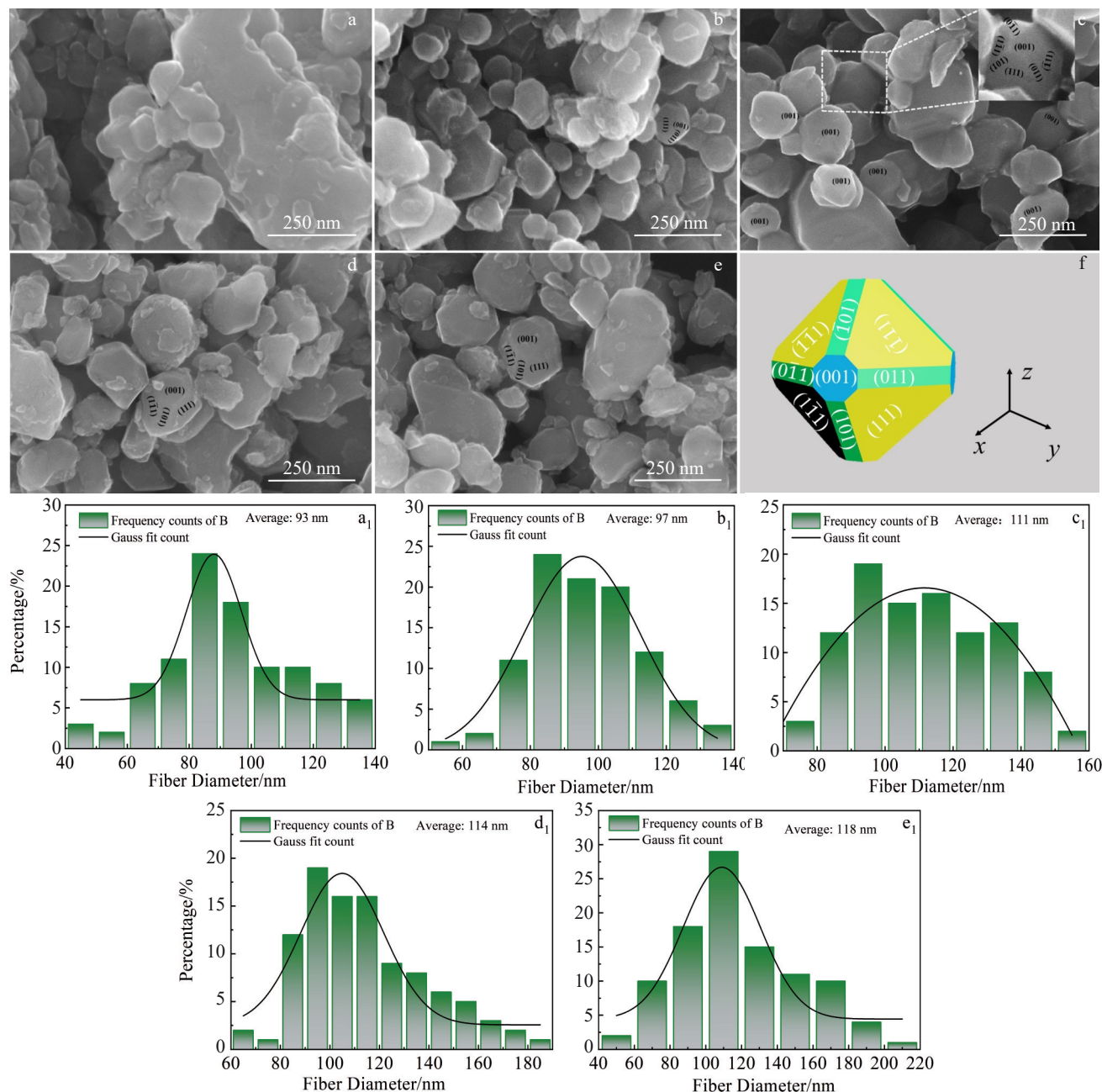


图2 LAMO和LACMO- x 样品SEM照片及其粒径统计分布图和截断八面体模型

Fig.2 SEM images (a–e) and particle size distributions (a_1 – e_1) of LAMO (a, a_1) and LACMO- x with $x=0.01$ (b, b_1), $x=0.03$ (c, c_1), $x=0.05$ (d, d_1), $x=0.08$ (e, e_1); truncated octahedral model (f)

为51.55%和48.45%, Mn^{4+} 相对物质的量分数高于其理论值(50%)。经计算LACMO-0.03材料Mn平均化合价+3.545大于尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 的理论平均化合价+3.5,说明Al-Co掺杂有效抑制了Jahn-Teller畸变。

3.5 电化学性能分析

图5a为LAMO和LACMO-0.03样品在0.5 C下第1次、第5次和第10次循环的充放电曲线。从图可知,2个样品在3.9和4.1 V处均有2个明显的平台,对应着 Li^+ 的脱/嵌过程^[24]。LAMO样品随循环次数增加其放电容量损失较多,而LACMO-0.03样品损失较小,并且LACMO-

0.03样品的放电比容量始终高于LAMO,见图5a中插图。利用公式 $C_{3.2V} = 148 \times 12z \times 0.5 \times 0.5 = 444z$ ($C_{3.2V}$ 为第1次充电曲线中的3.2 V平台比容量, z 代表 $LiMn_2O_4$ - z 中的氧损失)计算2个样品的氧损失^[25],计算得LAMO和LACMO-0.03的氧损失 z 分别为0.1326和0.047, LACMO-0.03样品 z 值较小,说明Al-Co共掺杂减小了尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 材料的氧缺陷。从图5b可知, LAMO和LACMO- x 样品在不同放电倍率(0.5~10 C)下随倍率增大放电比容量呈阶梯式下降,原因是较大电流密度会加剧电极极化作用^[13],导致 Li^+ 在迁移过程中迁移速率减

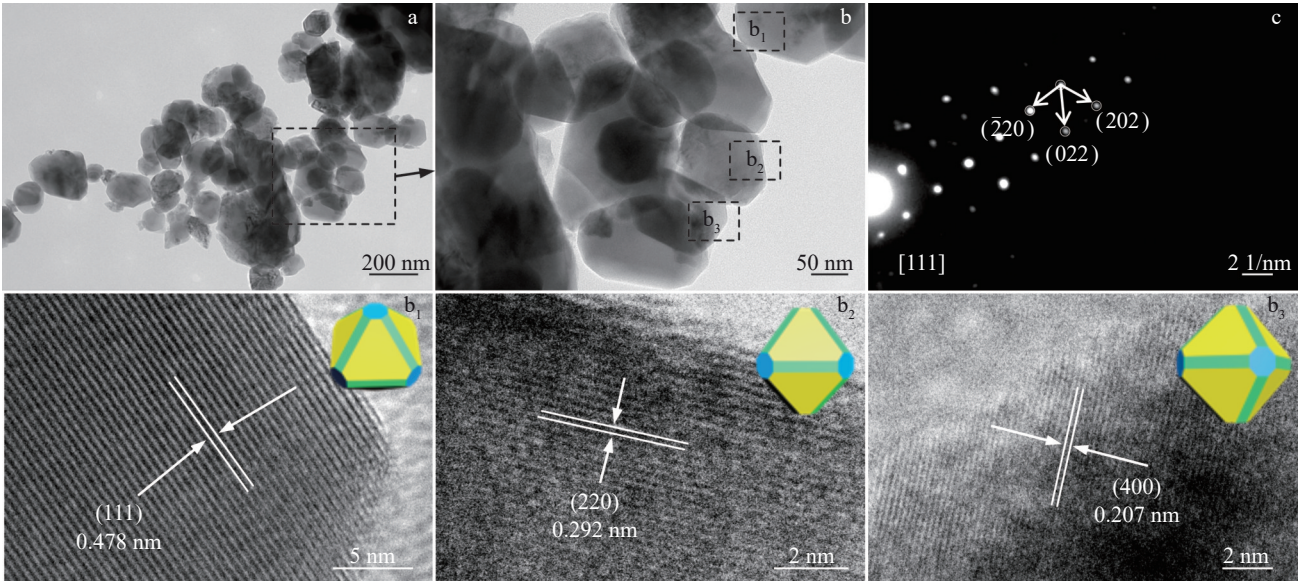


图3 LACMO-0.03的TEM、HRTEM照片和SAED花样

Fig.3 TEM images (a–b), HRTEM images (b_1 – b_3) and SAED pattern (c) of LACMO-0.03

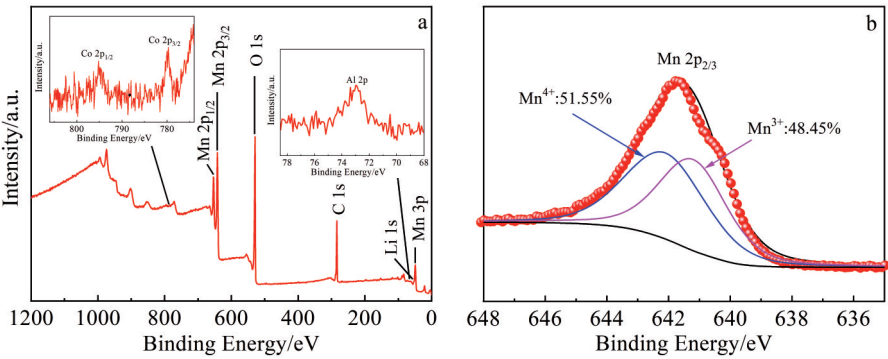


图4 LACMO-0.03的XPS图谱

Fig.4 XPS spectrum of LACMO-0.03: (a) survey spectrum (illustrations are high-resolution spectra of Al 2p and Co 2p) and (b) fitting spectra of Mn $2p_{3/2}$

小。其中,LACMO-0.03样品放电比容量始终大于其它样品,倍率性能更优,其经过10 C大倍率放电后再回到0.5 C时,放电比容量基本回到最初水平,说明LACMO-0.03样品具有优异的可逆性。

图5c为LAMO和LACMO- x 样品1 C下循环性能图。从图可知,LAMO、LACMO-0.01、LACMO-0.03、LACMO-0.05和LACMO-0.08样品首次放电比容量分别为119.7、117.4、121.8、116.6和101.2 mAh/g,其中LACMO-0.03放电比容量始终最高,LACMO-0.08的放电比容量始终最低,LAMO首次放电比容量与LACMO-0.01、LACMO-0.05相差不大,但随着循环次数增加,LAMO衰减较快,100次循环后保持率仅为86.2%,而共掺材料容量保持率均高于90.0%。图5d和5e分别是LAMO和LACMO- x 样品在高电流密度(5和10 C)下的长循环性能图。5 C下LAMO、LACMO-0.01、LACMO-0.03、

LACMO-0.05和LACMO-0.08样品首次放电比容量分别为104.4、104.9、108.6、103.4和94.5 mAh/g,2000次循环后保持率分别为53.2%、57.0%、70.4%、67.6%和66.1%。其中,LACMO-0.03样品放电比容量明显高于其它单掺和双掺样品,同时具有最优的容量保持率。在更高倍率10 C下,LACMO-0.03样品首次放电比容量高达104.9 mAh/g,2000次后还保留初始容量的75.5%。其余样品LAMO、LACMO-0.01、LACMO-0.05和LACMO-0.08首次放电比容量和保持率分别为:95.1 mAh/g(42.0%)、96.4 mAh/g(59.0%)、96.5 mAh/g(63.2%)和98.0 mAh/g(68.2%)。结果显示LACMO-0.03样品10 C下具有优异的长循环性能,其放电比容量始终最高,保持率最好,而LAMO放电比容量始终最低,衰减较快,循环性能较差。为进一步探索LACMO-0.03样品在更高倍率的电化学性能,对其在20 C下进行了充放电测试,见图5f。从图可知,在20 C

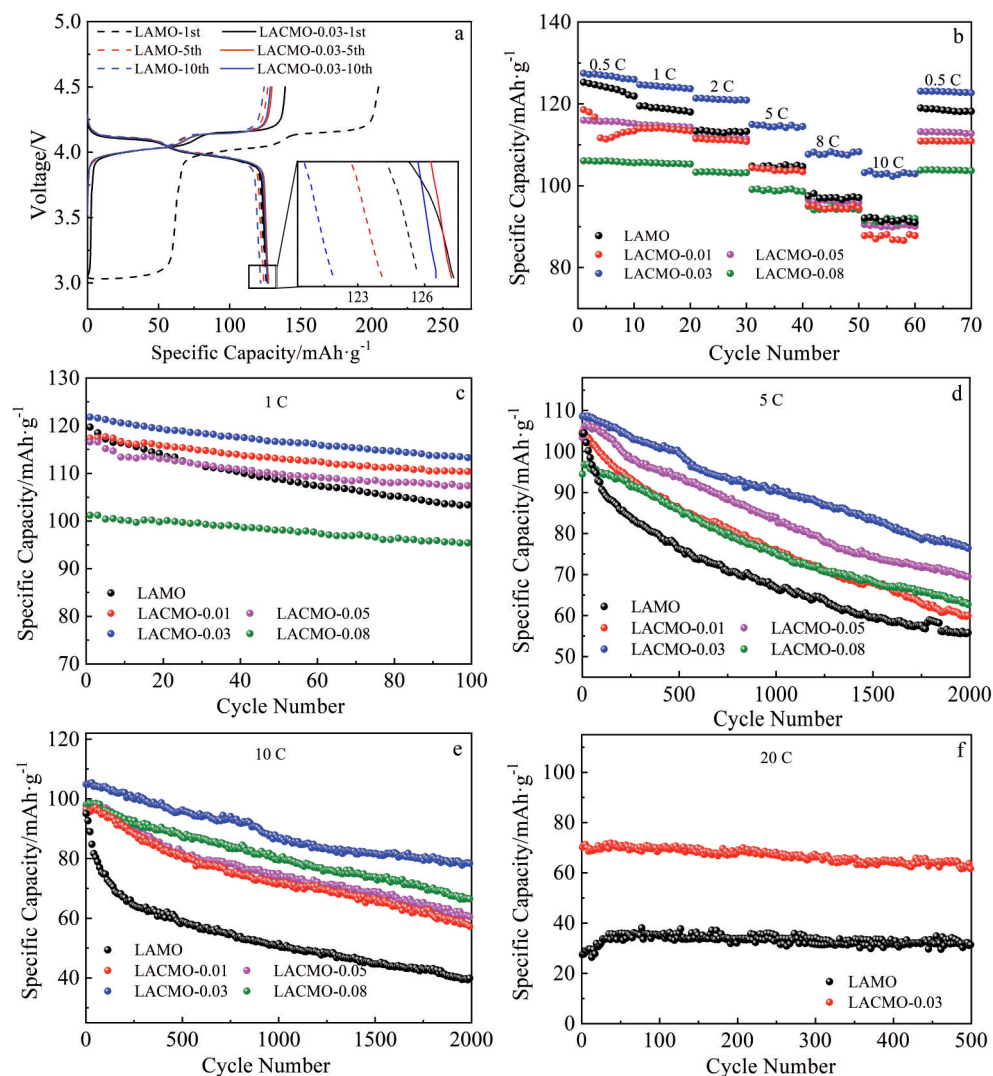


图5 LAMO和LACMO-0.03在0.5 C下第1次、第5次和第10次的充放电曲线;LAMO和LACMO- x 的倍率性能图和循环性能图;LAMO和LACMO-0.03在20 C的循环性能图

Fig.5 Charge-discharge curves of the 1st, 5th, and 10th cycles at 0.5 C for LAMO and LACMO-0.03 (a); rate performance diagram (b) and cycle performance diagrams at 1 C (c), 5 C (d) and 10 C (e) for LAMO and LACMO- x , cycle performance diagram of LAMO and LACMO-0.03 at 20 C (f)

超高倍率下, LACMO-0.03 首次放电比容量为 70.2 mAh/g, 500 次循环后还具有初始容量的 90.7%, 容量损失率仅为 9.3%, 而 LAMO 仅有 27.5 mAh/g 的首次放电比容量, 二者差别显著, 说明 LACMO-0.03 在超高倍率下具有优良的放电容量和较好的保持率。表 1 为 Al、Co 和与其它元素复合掺杂在不同倍率下的首次放电比容量和保持率比较结果。从表可知, 在高倍率下 Al、Co 复合掺杂样品都具有较高的倍率容量和容量保持率, 但 Co 与其它元素复合掺杂样品倍率容量更高。本研究制备的 LACMO-0.03 材料的首次放电比容量总体略高于其它文献值, 且容量保持率明显高于其它文献值, 表明本研究制备样品具有优良的循环寿命。

图 6 为 55 °C、1 C 和 5 C 下 LAMO 和 LACMO-0.03 样

品的高温循环性能图。从图 6a 可得, 在 1 C 下 LACMO-0.03 和 LAMO 样品的首次放电比容量分别为 118.0 和 89.8 mAh/g, LACMO-0.03 放电比容量始终高于 LAMO。在更高倍率 5 C 下, LACMO-0.03 和 LAMO 的放电比容量分别为 113.3 和 97.2 mAh/g, LACMO-0.03 放电比容量仍始终高于 LAMO, 循环 500 次后其保持率分别为 54.5% 和 39.3%。表明 Al-Co 共掺样品比单掺样品具有更好的电化学性能。

综上所述, LACMO-0.03 样品具有最优的电化学性能。这主要归因于以下两点: 第一, Al-Co 共掺取代了 MnO_6 八面体中部分高自旋 Mn^{3+} , 提高了 Mn 的平均价态, 且 Al-O 和 Co-O 键键能均大于 Mn-O 键, 结果 Mn-O 键平均键能增大, 键长缩短, MnO_6 八面体骨架收缩, 从而

表1 Al/Co复合掺杂尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料的电化学性能
Table 1 Electrochemical properties of Al/Co co-doped spinel LiMn_2O_4 cathode materials

Doping element	Doping content	Method	Current density/C	First discharge capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Cycle number	Capacity retention ratio/%	Ref.
Al, Co	$\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	Solid state combustion	5	108.6	2000	70.4	This work
			10	104.9	2000	75.5	
			20	70.2	500	90.7	
Al, Co	$\text{LiAl}_{0.08}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$	Solid state combustion	5	109.3	1000	76.0	[9]
			10	100.6	1000	79.3	
Al, Co	$\text{LiAl}_{0.056}\text{Co}_{0.017}\text{Mn}_{1.927}\text{O}_4$	Solid state	5	105.4	350	82.9	[10]
			10	98.6	350	75.1	
Li, Al, Co	$\text{Li}_{1.088}\text{Al}_{0.037}\text{Co}_{0.028}\text{Mn}_{1.847}\text{O}_4$	Hydrothermal	8	78.6	100	95.5	[11]
Co, Ni	$\text{LiCo}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	Sol-gel	1	115.5	200	97	[7]
Al, Ni	$\text{LiAl}_{0.10}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$	Solid state combustion	10	100.2	1000	82.4	[8]
			15	96.1	1000	79.5	
			20	92.9	1000	74.4	
Al, Cr	$\text{LiAl}_{0.01}\text{Cr}_{0.04}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	Solid state combustion	5	106.1	2000	55.1	[16]
			10	103.0	2000	67.0	
			15	97.2	1000	72.5	
			20	82.0	1000	69.0	
Al, Zn	$\text{LiAl}_{0.01}\text{Zn}_{0.08}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$	Solid state combustion	5	92.6	2000	70.4	[22]
			10	76.5	2000	74.8	
			15	64.2	800	82.2	

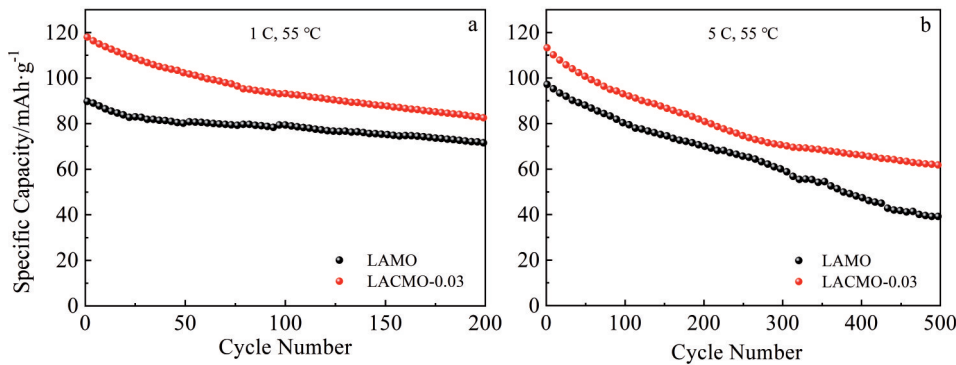


图6 LAMO和LACMO-0.03在55 °C下循环性能图
Fig.6 Cycle performance diagrams of LAMO and LACMO-0.03 at 55 °C: (a) 1 C and (b) 5 C

抑制了尖晶石型 LiMn_2O_4 的Jahn-Teller畸变,提高了晶体结构稳定性^[10];第二,Al和Co共掺促进了材料晶核的形成,形成了颗粒均匀、形貌规整的截断八面体,降低了Mn的溶解和增加 Li^+ 扩散通道^[13,26]。

3.6 动力学性能分析

图7a和7b为LAMO和LACMO-*x*样品循环前、后的电化学交流阻抗图。在等效电路图中,CPE代表双层电容。图中曲线是由高频区横轴截距(溶液电阻 R_s)、中频区半圆(电荷转移 R_{ct})和低频区斜线(与 Li^+ 扩散相关的Warburg阻抗 W_0)组成的^[27-28],其工作电压范围在3.6~

4.5 V。从图7a和7b可知,LAMO、LACMO-0.01、LACMO-0.03、LACMO-0.05和LACMO-0.08循环前 R_{ct} 分别为220.3、146.1、62.3、206.3和237.8 Ω ;10 C下2000次循环后,其 R_{ct} 分别为188.8、153.8、144.4、180.2和368.8 Ω 。LACMO-0.03样品在循环前、后的都有最小的 R_{ct} 值,暗示了其 Li^+ 迁移阻力小。为定量比较电极材料中锂离子迁移速率,根据文献[25]的方法,利用EIS图中低频区实部阻抗 Z' 与其角频率 $\omega^{-0.5}$ 良好的线性关系作图,见图7a中插图,从而计算电极材料锂离子扩散系数(D_{Li^+})。计算得LAMO、LACMO-0.01、LACMO-0.03、

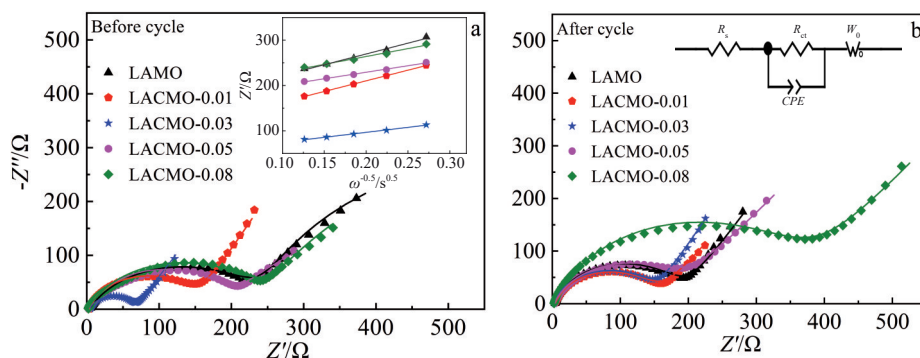


图7 LAMO和LACMO- x 循环前电化学交流阻抗曲线(插图为实部阻抗 Z' 与其角频率 $\omega^{-0.5}$ 在低频区的拟合关系图)和10 C循环2000次后电化学交流阻抗曲线(插图为等效电路图)

Fig.7 EIS curves of LAMO and LACMO- x at 10 C: (a) before cycle (illustration shows fitting relationship of real impedance Z' with $\omega^{-0.5}$ at low-frequency region) and (b) after 2000 cycles (equivalent circuit diagram is shown as illustration)

LACMO-0.05和LACMO-0.08的 D_{Li}^+ 分别为 1.17×10^{-16} 、 1.20×10^{-16} 、 5.47×10^{-16} 、 3.21×10^{-16} 和 2.19×10^{-16} cm^2/s ,其中LACMO-0.03具有的锂离子扩散系数最大,意味着该材料具有最大的 Li^+ 迁移速率,暗示其具有更好的电化学性能。

为了进一步探究电极材料动力学性能,分别测试了LAMO和LACMO-0.03样品在不同温度下的交流阻抗,并结合下列公式计算其表观活化能^[9,25],结果见图8a和8b。

$$i_0 = RT/nFR_{ct} \quad (1)$$

$$i_0 = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

式中, A 是与温度无关的常数, $R=8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, T 为绝对温度, n 是转移电子数, $F=96484.5 \text{ C/mol}$ 。联立上述两式得: $\lg i_0 = \lg A - 1000E_a/(RT \ln 10)$,以 $\lg i_0$ 与 $1000/T$ 作图,见图8a、8b插图。根据直线斜率 $k = -E_a/(R \ln 10)$ 计算 E_a ,计算得LAMO和LACMO-0.03样品的表观活化能分别为35.41和22.84 kJ/mol, LACMO-0.03的 E_a 最小,表明在LACMO-0.03电极中 Li^+ 迁移所需克服的能垒更低、迁移速率更快,这与其优良的电化学性能结果一致。

图9为LAMO和LACMO-0.03样品循环前、10 C下

2000次循环后的循环伏安图。由图可知,样品均有两对氧化还原峰,揭示 LiMn_2O_4 材料在循环过程中嵌入/脱出的两步机理^[29]。循环前,2个样品的两对氧化还原峰对称性均较好,峰电流和峰面积接近,但LACMO-0.03的峰电流和峰面积均略大于LAMO,这与图5c中LACMO-0.03首次放电比容量略大于LAMO所得结果一致^[30]。循环后,虽两样品峰对称性均减弱,峰电流、峰面积均减小,但LACMO-0.03样品峰电位差($\Delta E_{p2} = E_{pa2} - E_{pc2}$)0.057 V小于LAMO(0.128 V)^[3,25],峰对称性更好,且其峰电流值和峰面积均显著大于LAMO,说明LACMO-0.03样品极化作用较小,循环可逆性好和有更大的放电比容量。

3.7 循环后XRD分析

为了研究所制样品的结构稳定性,对两电极做了10 C下2000次循环前、后的XRD表征测试,见图10。从图可知,LAMO和LACMO-0.03样品在循环前、后衍射峰与 LiMn_2O_4 的特征衍射峰相吻合,循环后2个样品的衍射峰强度均降低,但是LAMO样品衍射峰强度降低幅度远大于LACMO-0.03样品,说明LAMO结构发生部分坍塌,而LACMO-0.03材料晶体结构更稳定。

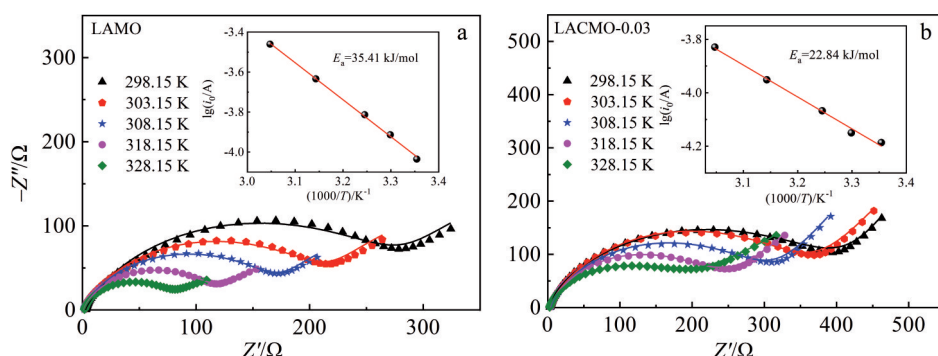


图8 LAMO和LACMO-0.03在不同温度下的EIS曲线(插图为相应的 $\lg i_0$ 与 $1000/T$ 拟合曲线)

Fig.8 EIS curves of LAMO (a) and LACMO-0.03 (b) at different temperatures (illustrations are the Arrhenius plots of $\lg i_0$ vs. $1000/T$)

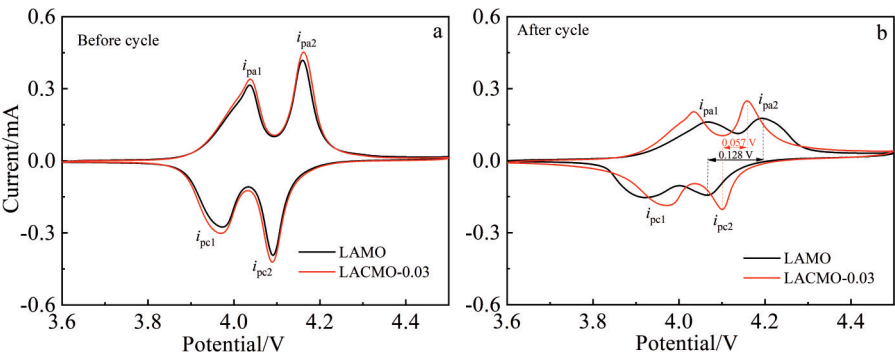


图9 LAMO和LACMO-0.03循环前和10 C倍率下循环2000次后的循环伏安曲线
Fig.9 CV curves of LAMO and LACMO-0.03 at 10 C before (a) and after (b) 2000 cycles

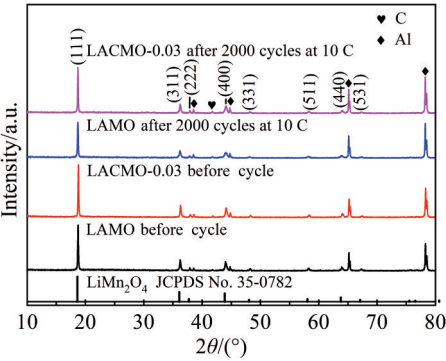


图10 LAMO和LACMO-0.03循环前后的XRD图谱
Fig.10 XRD patterns of LAMO and LACMO-0.03 before and after cycle

4 结论

1) 通过低温固相燃烧法快速合成了 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.97-x}\text{O}_4$ (LACMO- x , $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.08) 正极材料。结果表明, Al-Co 共掺降低了截断八面体 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 晶面的表面能位垒, 增加了异质形核的形成, 促进了截断八面体晶体的发育, 形成了完整的单晶截断八面体形貌, 高暴露 $\{111\}$ 晶面减缓了 Mn 溶解, 截断 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 晶面扩展了 Li^+ 扩散通道。优化的 LACMO-0.03 材料具有更完整的截断八面体单晶颗粒形貌, 其 Mn 平均化合价从理论值 +3.5 增大到 +3.545, Al-Co 共掺有效抑制了 Jahn-Teller 畸变和稳定了晶体结构。

2) 优化的 LACMO-0.03 材料在 5 C 和 10 C 下初次放电比容量分别为 108.6 和 104.9 mAh/g, 2000 次循环后保持率高达 70.4% 和 75.5%; 在更高倍率 20 C 下, 500 次循环后放电比容量仍有初始容量 (70.2 mAh/g) 的 90.7%; 在 55 °C、5 C 下, LACMO-0.03 首次放电比容量为 113.3 mAh/g, 循环 500 次后保持率为 54.5%, 均显著高于 $\text{LiAl}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 的放电比容量 (97.2 mAh/g) 和保持率 (39.3%)。

3) LACMO-0.03 具有较小的电荷转移阻抗

($62.3\ \Omega$)、较低的活化能 (22.84 kJ/mol) 和较大的锂离子扩散系数 ($5.47\times 10^{-16}\ \text{cm}^2/\text{s}$)。LACMO-0.03 材料 10 C 下循环 2000 次后的晶体结构基本保持不变, 表明 Al-Co 共掺和单晶截断八面体形貌策略显著提高了材料的晶体结构稳定性。

参考文献 References

[1] Ji Ying, Wang Nian, Guo Yujiao *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 949: 169833

[2] Hu Wei, Luo Wenwei, Wu Musheng *et al.* *Chinese Physics B*[J], 2022, 31(9): 642

[3] Li Bingchen, Wang Mei, Zhang Yuanxia *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2023, 464: 142898

[4] Tao Yang(陶 扬), Li Yan(李 燕), Guo Junming(郭俊明) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3248

[5] Xie Taoxiong, Ren Pengwen, Yu Linyu *et al.* *Chinese Journal of Structural Chemistry*[J], 2022, 41(2): 2202168

[6] Li Pengwei, Luo Shaohua, Wang Yikai *et al.* *Energy & Fuels*[J], 2022, 36(16): 9329

[7] Fang Daolai, Li Junchao, Liu Xin *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 640: 82

[8] Tao Yang, Lu Yao, Guo Yujiao *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 904: 164027

[9] Hao Jiabin, Gao Hongcheng, Guo Junming *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2022, 17(12): 221288

[10] Zhang Zhifeng, Chen Zhenlian, Wang Guangjin *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18(9): 6893

[11] Xu Chunrui, Li Yunjiao, Xu Hu *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2017, 12(6): 5185

[12] Ji Ying(吉 颖), Li Meng(李 萌), Guo Yujiao(郭昱娇) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2023, 44(3): 28

[13] He Jiayi, Zhuang Shuxin, Wang Zhiheng *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 943: 169162

[14] Fu Yao, Jiang Hao, Hu Yanjie *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2015, 54(15): 3800

- [15] Xu Wangqiong, Guo Shimei, Li Qiling *et al. Vacuum*[J], 2024, 219: 112724
- [16] Yang Mei, Liang Qimei, Guo Yujiao *et al. Journal of Energy Storage*[J], 2023, 72: 108528
- [17] Hou Peiyu, Tian Yuhang, Lin Zezhou *et al. Inorganic Chemistry Frontiers*[J], 2023, 10(18): 5452
- [18] Li Yan(李 燕), Zhang Junjie(张俊杰), Guo Junming(郭俊明). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2023, 37(14): 20
- [19] Park H, Guo Z Z, Manthiram A. *Small*[J], 2023, 20(6): 2303526
- [20] Wang Dahui, Gan Xianhao, Chen Huaijing *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(2): 442
- [21] Albuquerque D, Vargas J, Tasca F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 971: 172603
- [22] Wang Nian(王 念), Li Meng(李 萌), Ji Ying(吉 颖) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2023, 39(6): 1042
- [23] Liao Hengyi, Zhao Siwei, Cai Mingzhi *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2023, 13: 2300596
- [24] Shi Renji, Zhou Tong, Zhou Yu *et al. Solid State Ionics*[J], 2024, 404: 116434
- [25] Chen Yifei(陈奕妃), Yang Mei(杨 梅), Xiang Mingwu(向明武) *et al. Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2023, 22(6): 573
- [26] Hou Peiyu, Lin Zezhou, Li Feng *et al. Small*[J], 2023, 19(48): 2304482
- [27] Li Yang(李 杨), Li Jin(李 进), Xi Wen(席 文) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(8): 3070
- [28] Lu Zhigang(芦志刚), Li Yanwei(李延伟), Jiang Jiqiong(姜吉琼) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(10): 3757
- [29] Margarette S J, Bangeppagari M, Vijaya B K *et al. Ceramics International*[J], 2024, 50(3): 4955
- [30] Guo Yujiao(郭昱娇), Lu Yao(卢 瑶), Ning Ping(宁 平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4525

Preparation and Electrochemical Properties of $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ Cathode Material with High-Rate Capacity

Qian Zhihui¹, Zhu Qin¹, Ma Jiao¹, Tao Yang¹, Guo Yujiao^{1,2}, Lu Yao³, Ning Ping², Guo Junming¹

(1. Key Laboratory of Green-Chemistry Materials in University of Yunnan Province, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

(2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(3. Ningxia Zhonghuan Photovoltaic Materials Co., Ltd, Yinchuan 750000, China)

Abstract: The rapid capacity decay of spinel LiMn_2O_4 is attributed to the occurrence of Jahn-Teller distortion and Mn dissolution, which restricts commercial application. Herein, a low temperature solid state combustion method was employed to synthesize various $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.97-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.08$) cathode materials. The results show that Al-Co co-doping reduces the surface energy barrier of truncated octahedral {111}, {100} and {110} crystal faces, increases the heterogeneous nucleation, promotes the development of truncated octahedral crystals, reduces Mn dissolution and widens the Li^+ diffusion channels. The optimal $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ cathode material has a single-crystal particle morphology of completely truncated octahedron and its average Mn valence increases from +3.5 to +3.545, thereby effectively inhibiting Jahn-Teller distortion, stabilizing the crystal structure, and improving the high-rate performance and long-cycle life of the material. At 5 and 10 C, it delivers the first discharge capacities of 108.6 and 104.9 mAh/g with the high capacity retentions of 70.4% and 75.5% after 2000 long cycles, respectively. At a higher rate of 20 C, it shows a low-capacity fade of 9.3% after 500 cycles. The $\text{LiAl}_{0.03}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ material has a low apparent activation energy (22.84 kJ/mol) and a relatively high Li^+ diffusion coefficient ($5.47 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$), indicating that it has a good lithium-ion migration kinetics.

Key words: spinel LiMn_2O_4 ; Al-Co co-doping; cathode materials; truncated octahedron; high-rate capacity

Corresponding author: Guo Yujiao, Ph. D., Senior Engineer, Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: guoyujiao1988@163.com; Guo Junming, Professor, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, P. R. China, E-mail: guojunming@tsinghua.org.cn