



锂离子电池 $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 正极材料的合成及电化学性能

李 燕^{1,2}, 陶 扬^{1,2}, 白红丽^{1,2}, 白 玮^{1,2}, 向明武^{1,2}, 郭俊明^{1,2}

1. 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, 昆明 650500;
2. 云南民族大学 云南省高校绿色化学材料重点实验室, 昆明 650500)

摘 要: 采用液相无焰燃烧法制备单晶多面体 $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 材料, 通过 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和透射电子显微镜(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: 掺杂 La^{3+} 没有改变 LiMn_2O_4 的尖晶石结构。在 25 °C、1C 和 5C 倍率条件下, $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 初始放电比容量分别为 112.7 和 94.5 mA·h/g, 循环 500 次后, $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 的容量保持率为 64.42% 和 81.45%, 而 LiMn_2O_4 样品的容量保持率分别为 53.69% 和 56.9%; 特别是在 10C 高倍率下, LiMn_2O_4 样品的初始放电比容量仅有 44.7 mA·h/g, 同样条件下, $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 首次放电比容量达 73.5 mA·h/g, 循环 500 次后, 容量保持率为 81.09%。CV 和 EIS 测试发现, 掺杂后的材料有较好的循环可逆性, 较大的锂离子扩散系数 $1.04 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, 对循环 2000 次后的极片进行分析, 材料的晶体结构和颗粒形貌基本没有变化, 适量的 La 掺杂能够稳定材料的晶体结构, 有效抑制 Jahn-Teller, 提高材料的循环性能。

关键词: 尖晶石型 LiMn_2O_4 ; 镧掺杂; 去顶角八面体; 锂离子电池; 正极材料

文章编号: 1004-0609(2021)-08-2198-12

中图分类号: TM912

文献标志码: A

引文格式: 李 燕, 陶 扬, 白红丽, 等. 锂离子电池 $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 正极材料的合成及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 2198–2209. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40017

LI Yan, TAO Yang, BAI Hong-li, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ cathode material for lithium ion battery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2198–2209. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40017

尖晶石型 LiMn_2O_4 具有原料成本低且储量丰富、合成工艺简单、热稳定性好等优点, 成为最具发展潜力的锂离子电池正极材料之一, 但是 LiMn_2O_4 仍存在循环稳定性差, 容量衰减较快^[1]。其原因主要归纳为: 1) Jahn-Teller 效应引起的结构畸变; 2) 锰的溶解; 3) 电解液在高电位下分解和极化增强; 4) 氧缺陷^[2-3]。研究者通过元素掺杂、表面包覆、改善合成工艺和控制合成材料的形貌以改善 LiMn_2O_4 电化学性能。其中, 元素掺杂是取代 LiMn_2O_4 材料中部分 Mn^{3+} , 抑制 Jahn-Teller 效应,

改善 LiMn_2O_4 晶体结构稳定性, 从而提高循环寿命的有效方法, 但掺杂后会牺牲 LiMn_2O_4 部分放电比容量^[4]。常见的掺杂元素如 $\text{Al}^{[5]}$ 、 $\text{Ni}^{[6]}$ 、 $\text{La}^{[7]}$ 、 $\text{Cu}^{[8]}$ 、 $\text{Mg}^{[9]}$ 等, 其中, La^{3+} 的离子半径 1.03 nm 大于 Mn^{3+} 的离子半径 0.65 nm, La^{3+} 可以取代 LiMn_2O_4 结构中的 Mn^{3+} , 有效地缓解电极材料中由于其 Jahn-Teller 效应引起的晶格变形^[10], 改善了尖晶石型 LiMn_2O_4 的结构稳定性, 提高 LiMn_2O_4 材料的循环稳定性。SUN 等^[7]制备的 $\text{LiLa}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极材料, 在 1C 时循环 100 次, 与相同条件下制备的 LiMn_2O_4 相比,

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

收稿日期: 2020-08-12; 修订日期: 2021-01-14

通信作者: 白红丽, 研究馆员; 电话: 13608713931; E-mail: bhl0873@163.com;

郭俊明, 教授; 电话: 13888046568; E-mail: guojunming@tsinghua.org.cn

初始放电比容量降低 $6.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 但容量保持率由 77% 提升至 91.6%, 表明 La^{3+} 掺杂可以有效地降低 Jahn-Teller 效应, 稳定其晶体结构, 提高其循环稳定性^[11-12]。

此外, 研究者通过控制单晶颗粒形貌降低 Mn^{3+} 的溶解, 提高 Mn^{4+} 的结构优势成为热点^[13], 为此, 基于材料形态和晶体结构设计, 合成具有特殊单晶形貌结构的尖晶石型 LiMn_2O_4 是最有效的途径之一。KIM 等^[14]先合成去顶角八面体形貌的前驱体 Mn_3O_4 , 再与锂源 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行固相反应, 得到具有 (111)、(110) 和 (100) 晶面的去顶角八面体 LiMn_2O_4 , (111) 晶面与 (110)、(100) 晶面相比锰原子排列更为紧密, 最不容易遭受锰溶解, 并在去顶角八面体结构中起着改善循环稳定性的作用; 而小部分被截断的 (110)、(100) 晶面表面能较高, 较易遭受锰的溶解^[15], 但其晶面取向与 Li^+ 扩散通道一致, 能加快锂离子扩散速率, 改善材料的倍率性能和循环性能, 因此, 单晶 LiMn_2O_4 晶面取向不仅与锰的溶解有关, 也与锂离子扩散通道相关^[16-17]。HUANG 等^[18]先制备去顶角八面体形貌的 MnCO_3 前驱体, 采用固相法合成相应形貌的 LiMn_2O_4 , 25°C , 5C 倍率下循环 1000 次容量保持率达 86.7%, 获得了优异的倍率性能和循环性能。LI 等^[19]采用固相法在 900°C 下焙烧 12 h 合成了去顶角八面体 LiMn_2O_4 正极材料, 在 10C 倍率下其放电容量为 $90 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 高于正八面体 LiMn_2O_4 ($60 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 的放电容量。这些研究表明, 所合成的去顶角八面体结构材料提高了尖晶石型 LiMn_2O_4 的倍率性能以及循环性能。

目前, 制备去顶角八面体或多面体形貌的 LiMn_2O_4 合成工艺复杂, 热处理时间过长, 大多数采用模板法制备相应形貌前驱体。本课题组曾采用简便快速的液相无焰燃烧法合成了具有单晶多面体形貌的尖晶石型 LiMn_2O_4 ^[20], 获得了优异的电化学性能。根据目前所报道的文献来看, 镧掺杂的研究较多, 但未见探索 La 掺杂单晶多面体 LiMn_2O_4 电化学性能的研究。本研究结合掺杂和控制单晶去顶角八面体形貌的方法, 采用液相无焰燃烧法制备多面体 $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$, 详细研究了掺杂 La^{3+} 对尖晶石型 LiMn_2O_4 晶体结构、形貌、电化学性能以及动力学性能的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

硝酸锂 (99.9%, LiNO_3)、乙酸锰 (99%, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、醋酸镧 (99.99%, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$) 和 N-甲基吡咯烷酮 (NMP, AR) 均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 聚偏氟乙烯 (PVDF, 电池级) 购于美国西格玛奥德里奇公司, 硝酸 (HNO_3 , AR) 购于成都市科龙化工厂。

XRD 为 D8 advance 型 (以 Cu K_α 为辐射源, $\lambda = 0.15435 \text{ nm}$, 扫描速度为 $12^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$) 购于德国 Bruker 公司; SEM 为 Nova NanoSEM-450 型, 购于美国 FEI 公司; BET 为 ASAP 2460, 购于美国麦克仪器公司; TEM 型号为 JEM-2100, 购于日本 JEOL 公司; PHI5000 Versaprobe-II 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 购于日本 Ulvac-Phi 公司; MIKROUNA Super 型真空手套箱, 购于上海米开罗那机电技术有限公司; CHI660E 电化学工作站购于上海辰华仪器有限公司, 蓝电 (LAND) 电池测试系统 (CT2001A) 购于武汉蓝电电子有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 LiMn_2O_4 和 $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 正极材料的制备

以 LiNO_3 为锂源, 以 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为锰源和镧源, 按照目标产物 LiMn_2O_4 和 $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 化学计量比配料, 分别准确称取硝酸锂、乙酸锰和醋酸镧, 置于 300 mL 坩埚中, 外加 9 mol/L 的 HNO_3 作为辅助氧化剂, 在微波氛围下加热 30 s, 得到均匀的溶液, 置于马弗炉中在 500°C 空气氛围无焰燃烧反应 1 h, 得到黑色的蓬松状产物, 取出后自然冷却至室温, 充分研磨, 称取 1.0 g 再次放入 700°C 马弗炉中, 进行二次焙烧 6 h, 再在空气氛围自然冷却、研磨得到最终产物 LiMn_2O_4 (LMO) 和 $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ (LLMO) 正极材料。

1.2.2 电化学性能测试

将所合成的活性物质于真空环境干燥 12 h, 按照 8:1:1 的质量比准确称量活性物质、乙炔炭黑、聚偏氟乙烯, 加入适量 NMP 作为溶剂后混合均匀,

在自动涂膜烘干机上将所得到的浆料均匀的涂布在铝箔上。放置在 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 4 h, 再剪裁成直径为 16 mm 的正极圆片。Celgard2320 (聚丙烯多孔膜)为隔膜, 1 mol/L 的 LiPF_6 (EC、DMC、EMC 体积比为 1:1:1)溶液作为电解液, 以金属锂片为负极, 在手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池。电化学性能测试方法包括恒流充-放电循环测试 (电压范围为 3.0~4.5 V)、循环伏安(CV)测试以及电化学阻抗谱(EIS)测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱分析

图 1 所示为所合成材料 LMO 和 LLMO 的 XRD 谱。可以看出, LLMO 材料所有的特征衍射峰都与尖晶石型 LMO(JCPDS No.35-0782)相一致, 表明 La^{3+} 进入尖晶石型 LiMn_2O_4 结构中, 且没有改变尖晶石结构, 仍属于 $Fd3m$ 空间群^[21]。表 1 所列为两个样品的晶胞参数, 掺杂 La 后样品的晶格常数比 LMO 样品的小。这是由于掺杂 La 后, Mn 的平均化合价增加, Mn^{3+} 含量小于 Mn^{4+} , 且 $r(\text{Mn}^{3+}) > r(\text{Mn}^{4+})$, 导致晶胞收缩。此外, La—O 键能(799 kJ/mol)大于 Mn—O(402 kJ/mol)键能^[7], 具有更高的八面体择位能, 使得键长减小, 晶胞收缩^[22]。同时, (400) 峰的 FWHM 也减小, LLMO 样品的 $I(311)/I(400)$ 比值更接近 1^[23], 表明掺入 La^{3+} 能提高 LMO 材料的结晶性, 稳固 LiMn_2O_4 八面体的结构稳定性, 降低其晶格扭曲度。

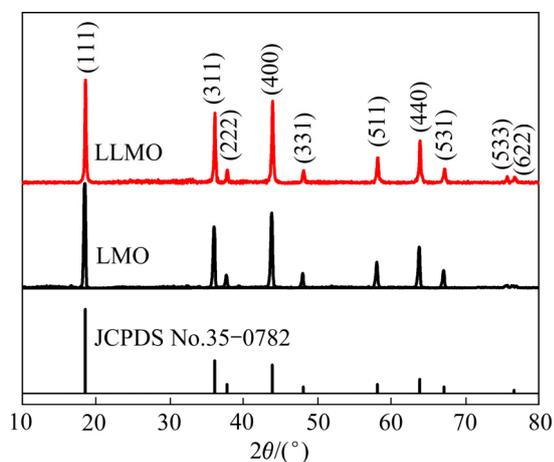


图 1 LMO 和 LLMO 样品 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of LMO and LLMO

表 1 LMO 和 LLMO 样品晶胞参数

Table 1 Cell parameters of LMO and LLMO samples

Sample	Lattice constant/Å	Lattice volume/Å ³	FWHM (400) peak	$I(311)/I(400)$
LMO	8.2559	562.72	0.31	1.22
LLMO	8.2396	559.40	0.27	1.17

2.2 形貌分析

图 2(a)和(b)所示分别为 LMO 与 LLMO 的 SEM 像。从图 2 中可以看出两种样品均为多面体形貌, LLMO 材料粒径 180 nm 小于 LMO 的 260 nm, 这就缩短了 Li^+ 的扩散路径。且 LLMO 去顶角八面体轮廓更为清晰, 颗粒粒径较小, 尺寸大小更为均一, 有利于加快锂离子扩散速率, 改善倍率性能^[24]。

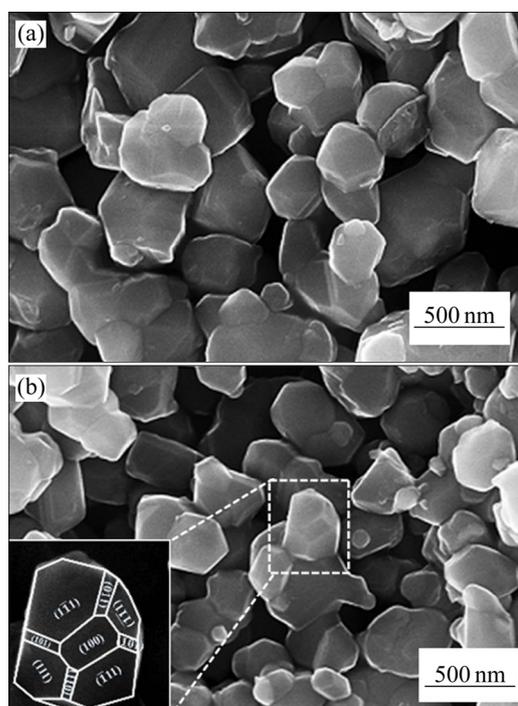


图 2 LMO 和 LLMO 样品的 SEM 像
Fig. 2 SEM images of LMO(a) and LLMO(b)

图 3(a)和(b)所示为 LMO 和 LLMO 材料的氮气吸附-脱附等温线, 用以分析和研究所制备材料的孔径分布和比表面积。根据 IUPAC 的定义, 图中氮气吸附-脱附等温线可以归属为 II 型曲线^[25]。在图 3(a)和(b)曲线的相对分压(p/p_0) 0.1~0.9 范围内未观察到迟滞环, 说明氮气是在非孔介质表面上吸附-脱附。根据 BET 分析, LMO 的比表面积(2.63 m^2/g) 小于掺杂后 LLMO 样品比表面积(4.76 m^2/g), 表明 La 掺杂可以在一定程度上减小材料的平均颗粒尺

寸, 这与 SEM 结果一致。此外, 材料比表面积的增加使得活性物质与电解液之间的接触面积增加, 这有利于 Li^+ 的扩散, 提升了材料的倍率性能^[26]。

为了进一步探索合成样品的形貌, TEM 和 HRTEM 测试结果如图 4(a)~(d)所示, 可以看出样品为多面体形貌, 颗粒大小在 150~280 nm 之间, 属于亚微米颗粒, 其中 LLMO 样品粒径分布更为均匀, 结晶度更高, 这与 XRD、SEM 结果相一致。高分

辨透射电镜可以看出, LMO 的(111)晶面的晶面间距为 0.476 nm。插图对应于选区电子衍射(SAED)图案, 这些衍射斑点归属于立方尖晶石型 LMO 的(440)和(400)晶面。然而, LLMO 为 0.468 nm(见图 4(d)), 这可能是 La^{3+} 的掺杂导致晶格收缩^[27], 其插图的 SAED 图谱对应的晶面分别为(220)、(111), 衍射斑点清晰明亮、规则, 表明 LLMO 为单晶结构且具有高结晶性。

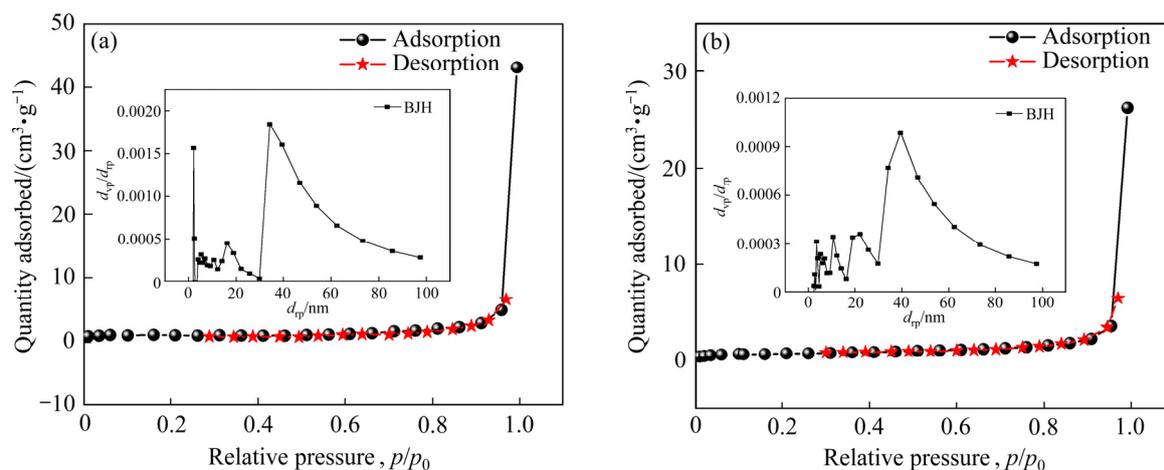


图 3 LMO 和 LLMO 样品的氮气吸附-脱附等温曲线和 BJH 孔隙宽度吸附分布图

Fig. 3 Adsorption/desorption curves of samples LMO(a) and LLMO(b), respectively (Inset figure is corresponding BJH picture)

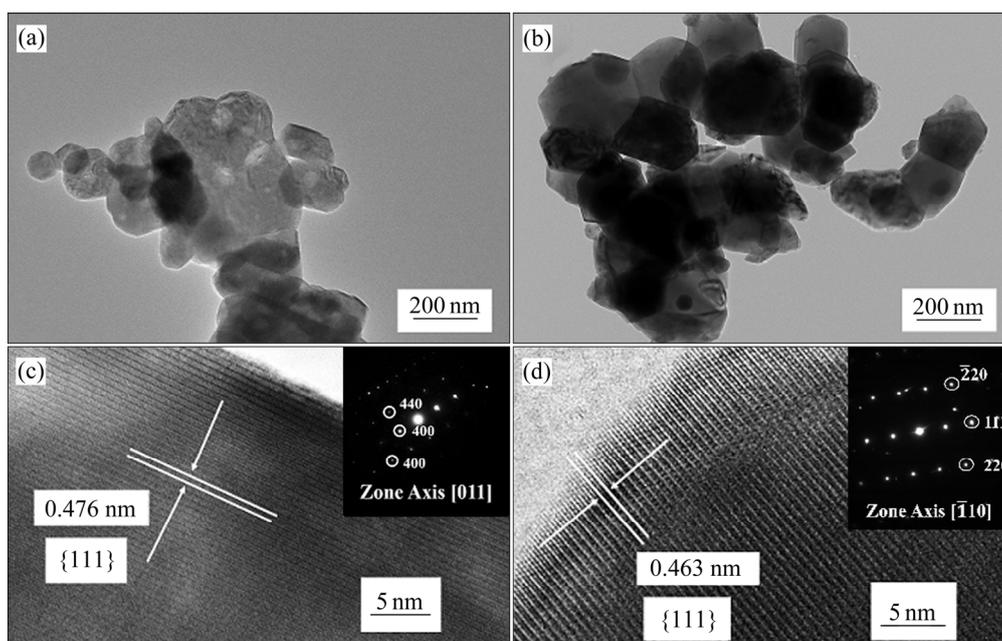


图 4 LMO 和 LLMO 样品的 TEM 像和 HRTEM 像(插图是对应的 SAED 谱)

Fig. 4 TEM((a), (b)) and HRTEM((c), (d)) images of LMO((a), (c)) and LLMO((b), (d)), respectively (Inset figures are corresponding SAED patterns)

2.3 XPS 图谱分析

为了进一步分析 LLMO 掺杂材料的表面化学成分及 Mn、La 价态。图 5(a)所示为 LLMO 的 XPS 全谱图, 谱图中检测到 C 1s、O 1s、Mn 2p、Li 1s、La 3d 的特征谱线, 表明合成材料中含有 O、Mn、

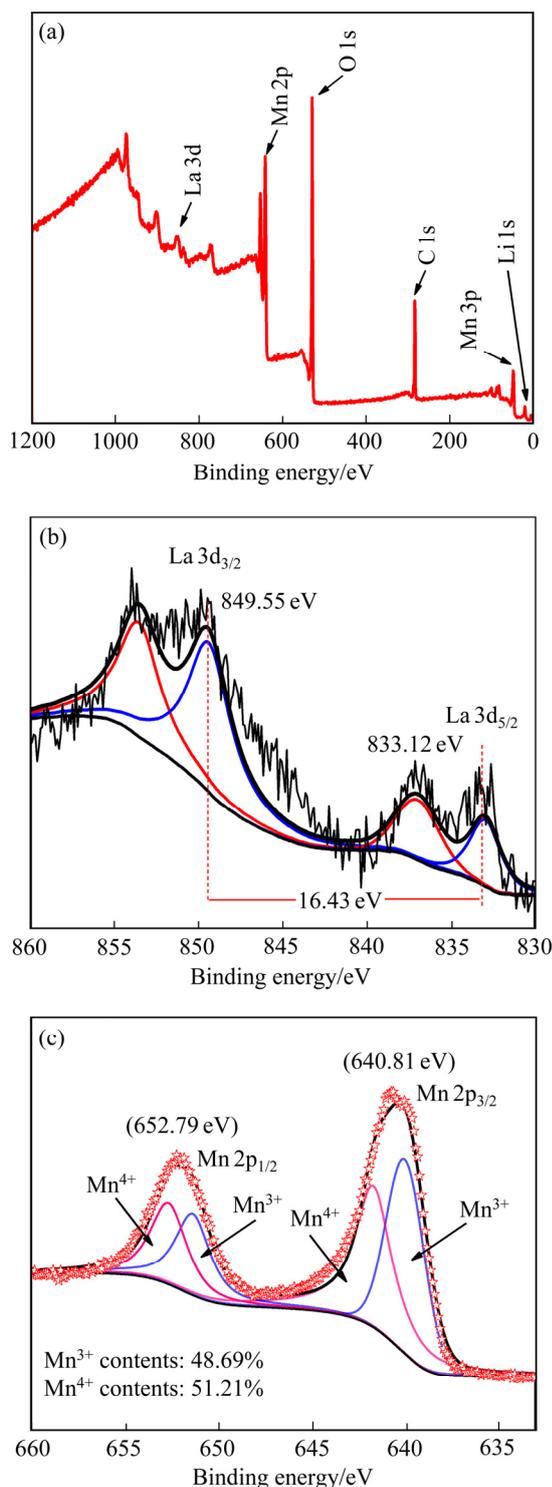


图 5 LLMO 样品的 XPS 谱

Fig. 5 XPS of LLMO sample: (a) Full XPS spectrum; (b) Fitted profiles of La 3d; (c) Fitted profiles of Mn 2p

Li 和 La 4 种元素。运用 XPS peak 软件对检测到的 La 3d 的特征谱线进行分峰拟合如图 5(b)所示, 分别属于 La 3d_{3/2} 和 La 3d_{5/2} 对应的结合能分别为 833.12 eV 和 849.55 eV, 两个峰之间的结合能 $\Delta E=16.69$ eV, 说明掺入 LiMn₂O₄ 晶格中的 La 元素以 La³⁺离子的形式存在^[12]。为了更好地分析 LMO 和 LLMO 样品中 Mn³⁺和 Mn⁴⁺的相对含量, 对 Mn 2p 峰进一步拟合, 拟合结果如图 5(c)所示, 在 640.00、651.38 eV 处存在 Mn³⁺特征峰, 在 641.50、652.68 eV 处有 Mn⁴⁺特征峰, 表明 Mn 以 Mn³⁺和 Mn⁴⁺形态存在^[28]。LLMO 材料 Mn³⁺含量 48.79%低于 LMO 材料的 50%。与 LMO 样品相比, 掺杂 La³⁺后, Mn 含量比(1.05)和平均氧化态(3.51)略有增加, 有利于抑制 Jahn-Teller 畸变, 改善材料的倍率性能和循环性能。

2.4 循环性能分析

图 6(a)所示为两个样品的倍率性能图, 可以明显看到 1C 时样品的放电比容量相近, 但随着倍率的增加, LLMO 材料表现出更加优异的性能, 特别是 10C 下, LMO 材料的初始放电比容量仅有 44.8 mA·h/g, 而 LLMO 的样品仍然有 77.4 mA·h/g 的放电比容量, 且 10C 放电后, 依然能回到原来 1C 的放电比容量, 具有较好的可逆性。这主要归因于所合成样品的去顶角八面体具有较多的 {111} 面和特定的 {110}、{100} 面, 其中 {111} 面原子排列最为紧密, 锰溶解最少, 而 {110}、{100} 面与锂离子扩散通道一致, 使得材料的倍率性能显著提高^[29]。图 6(b)所示为 1C 倍率下 LMO 和 LLMO 样品的首次充放电曲线, 两个样品均有两个特征电压平台, 对应于尖晶石型 LMO 的两步锂离子脱嵌过程^[6]。与 LMO 相比, LLMO 样品的首次放电比容量略有减小, 这归因于掺杂 La³⁺会替代部分 Mn³⁺, 降低尖晶石型 LiMn₂O₄ 材料初始比容量。

图 7(a)所示为 LMO 和 LLMO 在 1C 和 25 °C 条件下的循环性能图, 两者初始放电比容量分别为 115.6 和 112.7 mA·h/g, 与 LMO 相比, LLMO 材料初始比容量仅降低 2.9 mA·h/g, 在经过 500 次循环后, LLMO 材料容量保持率为 64.42%, 高于 LMO 材料的 53.69%。图 7(b)所示为 LMO 和 LLMO 样品在 5C 的循环性能图。从图中可以明显地看出, 在高倍率 5C 时掺杂样品有较高的放电比

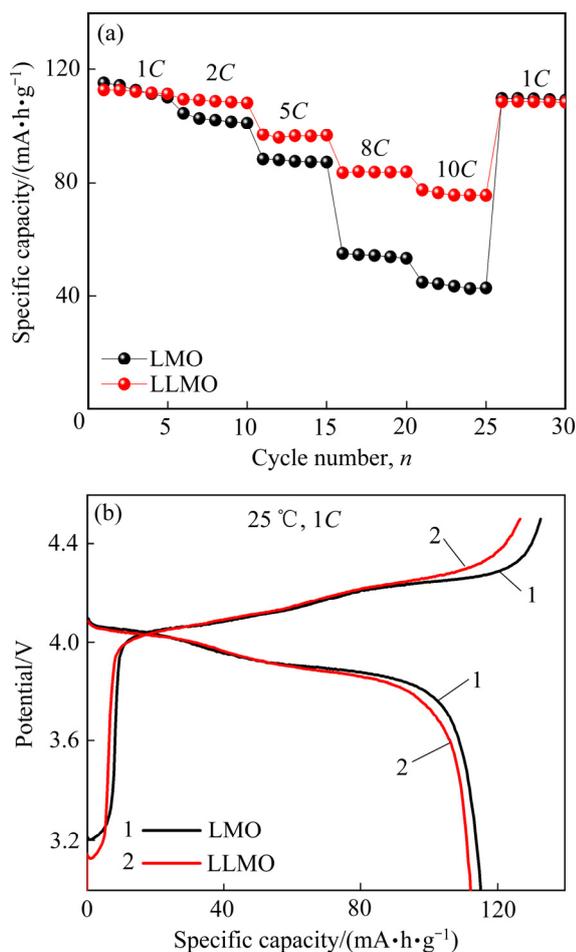


图 6 LMO 和 LLMO 样品的倍率性能图和 1C 倍率下首次充放电曲线

Fig. 6 Rate performance of LMO and LLMO samples(a) and initial charge-discharge curves of LMO and LLMO at 1C(b)

容量(94.5 mA·h/g)和容量保持率(81.48%), 明显优于 ARUMUGAM 等^[30]采用固相法合成的 $\text{LiLa}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极材在 5C 倍率循环 50 次容量保持率 85.23%。为了探究更高材料在更高倍率下的电化学性能。测试了更高倍率 10C 下的高倍率性能和循环性能, 探究掺杂样品的循环稳定性如图 7(c)所示, 从图 7(c)中看出, LLMO 样品的初始放电比容量明显高于未掺杂样品, 其首次放电比容量为 73.5 mA·h/g, 在循环 500 次后, 仍然有 59.6 mA·h/g, 而 LMO 样品的首次放电比容量仅为 44.7 mA·h/g, 循环 500 次后, 容量仅有 37.9 mA·h/g。基于以上研究, 可以看出, 掺杂适量的 La^{3+} 能有效提高其容量保持率, 这是由于 La^{3+} 取代尖晶石 LMO 结构中八面体 16d 位置上的部分 Mn^{3+} , 通过降低 Mn^{3+} 含量来提高锰的平均价态, 以抑制 Jahn-Teller 效应、稳定晶

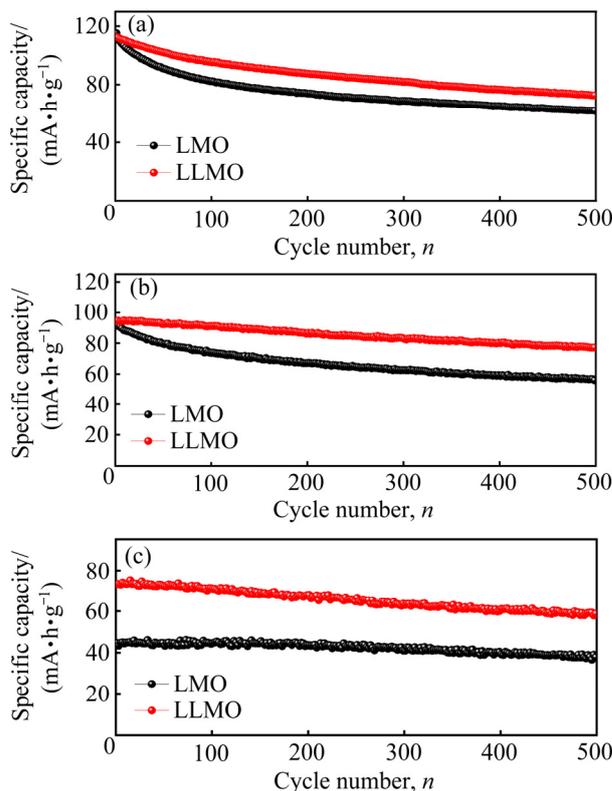


图 7 LMO 和 LLMO 样品在 1C、5C、10C 的循环性能图
Fig. 7 Cyclic performances of LMO and LLMO samples at different discharge rates: (a) 1C; (b) 5C; (c) 10C

体结构, 减小材料中的迁移内阻, 从而改善电化学性能。

2.5 动力学性能分析

图 8 所示为 LMO 和 LLMO 电极在 25 °C、5C 倍率下充放电循环前和 2000 次循环后的 CV 曲线, 扫描电压为 3.6~4.5 V (vs Li/Li^+), 扫描速度为 0.1 mV/s。从图中可发现, 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。LMO 电极首次 CV 曲线的峰值电流大于 LLMO, 这与图 7(a)中 LMO 的初始放电比容量略高于 LLMO 结果相符, 但是经过 2000 次超长循环后, LLMO 材料与循环前相比, 氧化还原峰对称, 峰电位差小, 峰值电流、峰面积变化不大, 表明其具有较小的电极极化和较高的比容量, 而 LMO 样品的氧化还原峰出现明显的位移, 电位差较大, 峰面积显著减小, 表明 LMO 正极材料的极化程度大, 循环可逆性较差。结果表明, La^{3+} 掺杂降低了材料的电化学极化率, 提升了材料的电化学可逆性, 从而提高了样品的循环稳定性。

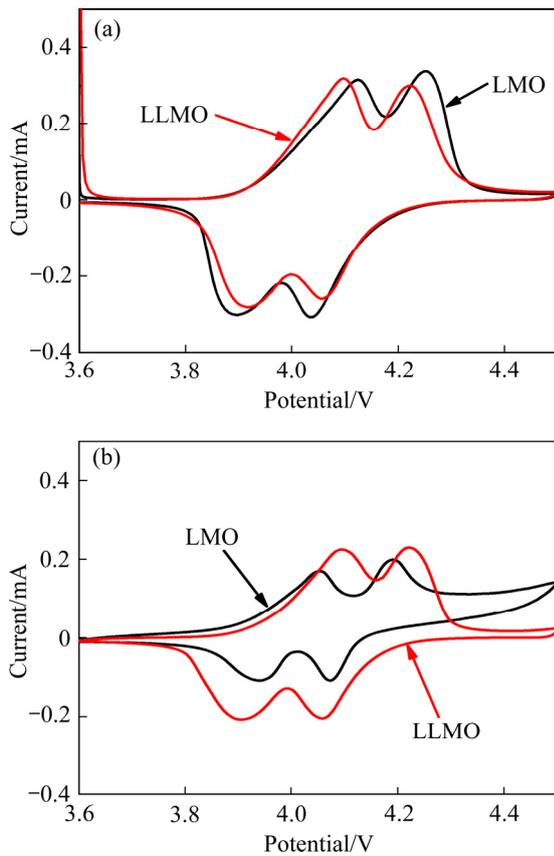


图8 LMO样品和LLMO样品5C倍率下循环2000次的循环伏安曲线

Fig. 8 CV curves of LMO and LLMO samples before cycle(a) and after 2000 cycles at 5C(b)

为了更加深入探索 LLMO 材料的倍率性能以及循环性能优于 LMO 的原因,对合成样品进行了 EIS 测试(频率范围为 10 mHz~100 kHz)。图 9(a)和 (b)所示分别为 LMO 和 LLMO 样品未循环前和 5C 倍率下 2000 次超长循环后的 Nyquist 曲线。采用 Zview 对 LMO 和 LLMO 样品电化学阻抗进行拟合,劣弧左侧与横轴的交点到原点的距离表示溶液电阻 R_s ,半圆表示电荷转移电阻 R_{ct} 和双电层电容 CPE,低频区的直线则表示 Li^+ 在尖晶石 LMO 晶格结构中的扩散过程,即 Warburg 阻抗,其大小与 Li^+ 在材料中的扩散过程有关。如图 9 所示,分别计算了 LMO 和 LLMO 样品等效电路图中的电荷转移电阻(R_{ct})和溶液电阻(R_s)见表 2。从表 2 可以看出,循环前掺杂 La^{3+} 的样品 R_{ct} 值减小,表明掺杂可以减小 Li^+ 在电极-电极界面转移的阻碍,有利于 Li^+ 的嵌入与脱嵌,改善了电极动力学性能,使材料具有优异的高倍率性能^[31-32]。经过 2000 次长循环后,

LMO 和 LLMO 的 R_{ct} 值分别减小到 200.6 和 141.2 Ω ,这是由于循环后锂离子在电极中活化,导致 R_{ct} 减小^[33-34]。如表 2 所列,相较于 LMO 样品,LLMO 样品在循环前和 2000 次循环后均表现出更低的 R_{ct} 值和 ΔR_{ct} ,以及更小变化的 ΔR_s ,说明 LLMO

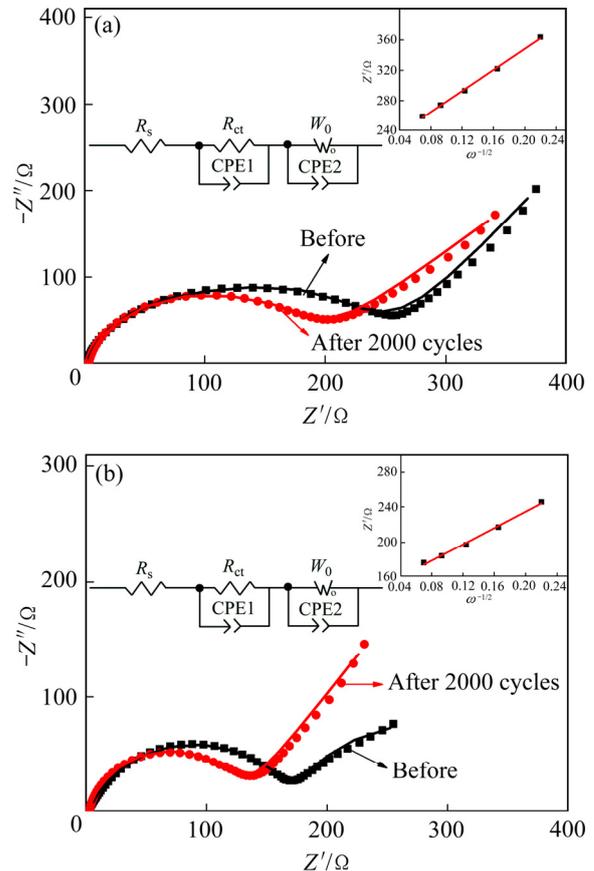


图9 25℃下LMO和LLMO样品循环前和5C倍率循环2000次的奈奎斯特图(插图是Nyquist图的等效电路图和 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 关系图)

Fig. 9 Nyquist plots of LMO(a) and LLMO(b) samples before cycle and after 2000 cycles at 5C and 25℃ (Inset figure is equivalent circuit model of EIS and Nyquist plots of relationship between Z' and $\omega^{-1/2}$)

表2 以等效电路图拟合得到的阻抗拟合参数

Table 2 Fitting parameters of electrochemical impedance obtained by fitting equivalent circuit diagram

Sample	Cycle number	R_{ct}/Ω	R_s/Ω	$\sigma_w/(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2})$
LMO	Before	252.9	1.36	217.0
	2000 cycles	200.6	3.46	404.3
LLMO	Before	169.6	2.54	162.2
	2000 cycles	141.2	1.94	279.8

电极电荷转移速率更快, 倍率性能更优异。

通过 EIS 在低频区的数据计算 Li^+ 的扩散系数 D_{Li^+} , 公式表达式为^[35]

$$D_{\text{Li}^+} = R^2 T^2 / (2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w^2) \quad (1)$$

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (2)$$

式中: R 为气体常数($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T 是绝对温度; A 是电极的表面积; n 是电子转移数; F 代表法拉第常数(96484.5 C/mol); Li^+ 在电极中的体积浓度表示为 $C(0.02378 \text{ mol/L})$; σ_w 为 Warburg 常数; Z' 为实部的阻抗(Ω); R_s 为电解液阻抗(Ω); R_{ct} 为电荷转移阻抗(Ω); ω 为在低频区的角频率。通过作 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 的关系如图 9 插图所示, 结合上述关系式就可计算得到 Li^+ 的扩散系数 D_{Li^+} 。计算得出 LMO 样品的 $D_{\text{Li}^+}=8.97 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$, 而 LLMO 样品的 $D_{\text{Li}^+}=1.04 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。这主要由两个方面的原因: 1) 合成具有(100)、(110)晶面的去顶角八面体, 以支持锂离子扩散; 2) La^{3+} 掺杂后能够稳定尖晶石 LMO 的晶体结构, 提高 Li^+ 在尖晶石型 LMO 内的扩散速率, 从而提高其倍率性能。

2.6 循环后结构、形貌分析

为了更进一步探究掺杂 La^{3+} 对正极材料结构稳定性的影响, 将两种正极材料进行 2000 次超长循环后, 与循环前的极片进行 XRD 对比分析, 如图 10 所示。将样品同一晶面循环后的衍射峰强度与循环前的衍射峰强度比值 R 列于表 3。可以看出, 在 5C 倍率下 2000 次循环后, LMO 样品的衍射峰强度大幅度减小。循环后的(111)晶面衍射峰强度降低到之前的 31%。而 LLMO 的正极材料, 经过 2000 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(311)和(400)晶面则基本不变。证明掺杂 La^{3+} 有效抑制了 Jahn-Teller 效应, 提高了材料的晶体结构稳定性, 从而改善了材料的电循环稳定性。

为进一步研究循环后正极材料颗粒形貌的变化情况, 对循环后的极片进行 SEM 分析。从图 11 中可看出, LMO 的颗粒大小不均一, 晶体形貌不清晰, 而 LLMO 样品仍具有清晰的多面体轮廓, 粒径分布较窄且颗粒尺寸与循环前相比变化较小, 与 XRD 结果相一致。这表明掺杂 La^{3+} 离子可以使尖晶石型 LMO 的晶体结构更加稳定, 有效地抑制

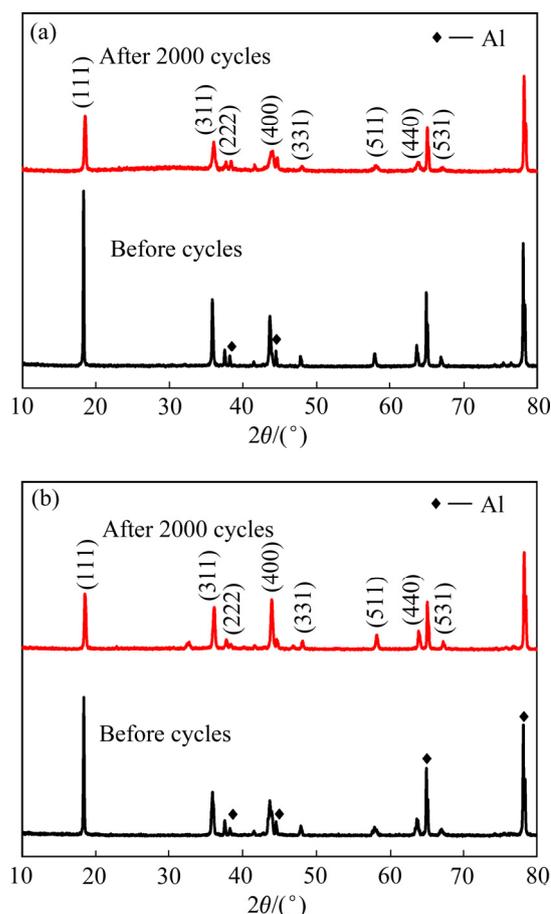


图 10 LMO 和 LLMO 样品在 5C 倍率下循环 2000 次的 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of LMO(a) and LLMO(b) samples after 2000 cycles at 5C

表 3 为循环前后不同晶面衍射峰强度比

Table 3 Ratio of diffraction peak intensity of crystal plane before and after cycles

Sample	$R(111)$	$R(311)$	$R(400)$
LMO	0.31	0.40	0.35
LLMO	0.39	0.94	1.40

Jahn-Teller 效应, 提高材料的电化学稳定性。

通过 XPS 测试了 5C 倍率下 2000 次循环后 LMO 和 LLMO 极片中的 Mn 化学价态的变化。对 LMO 和 LLMO 材料的 Mn $2p_{3/2}$ 进行分峰拟合如图 12(a)和(b)所示, LMO 样品中 Mn^{3+} 相对含量从循环前 50.15%减小至 36.81%, 而 LLMO 材料循环后 Mn^{3+} 含量仍有 45.33%, 其保持了较高的 Mn^{3+} 含量, LMO 材料 Mn^{3+} 的含量远小于 LLMO 的, 表明在循环过程中 LMO 材料的歧化反应导致的 Mn^{3+} 溶解更为严

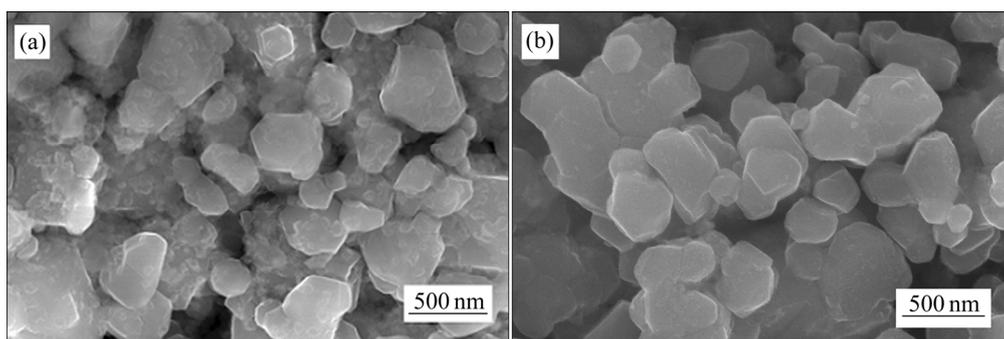


图 11 5C 倍率下循环 2000 次 LMO 和 LLMO 的 SEM 像

Fig. 11 SEM images of LMO(a) and LLMO(b) after 2000 cycles at 5C

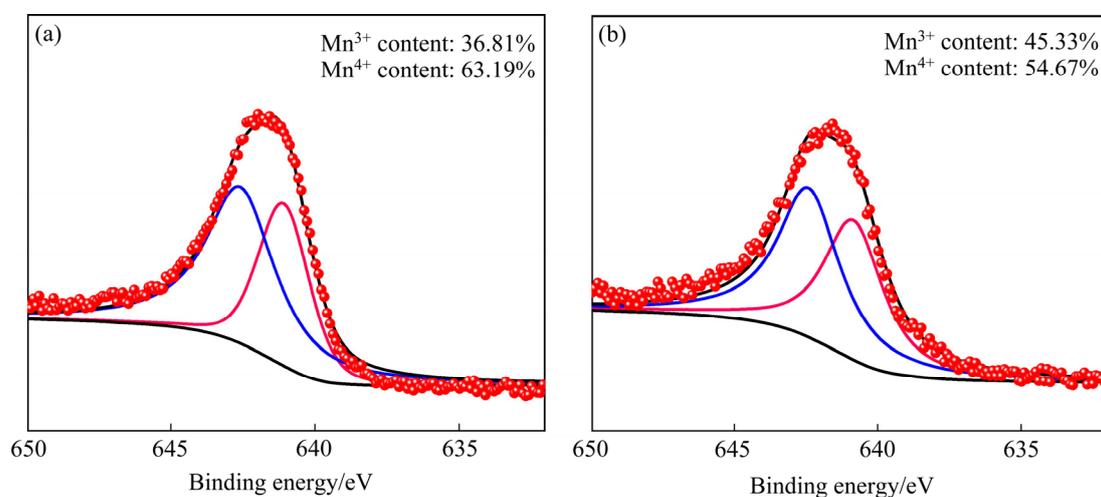


图 12 LMO 和 LLMO 样品在 5C 倍率循环 2000 次的 Mn 2p_{3/2} 峰的 XPS 拟合图谱

Fig. 12 XPS spectrum of Mn 2p_{3/2} peaks of LMO(a) and LLMO(b) after 2000 cycles at 5C

重, 因此后期的放电容量相对较低。Mn 2p_{3/2} 结合能在 2000 次循环后几乎保持不变, 表明掺杂 La³⁺ 稳定了 LMO 晶体结构, 抑制了 Mn 的溶解, 同时, 所合成的去顶角八面体 LLMO 具有最不易受锰溶解的(111)晶面, 暴露在电解液中形成 SEI 膜, 抵抗 Mn 溶解, 改善了 LMO 正极材料的电化学性能^[27]。

3 结论

1) 采用液相无焰燃烧法合成了立方尖晶石结构的 LiLa_{0.02}Mn_{1.98}O₄(LLMO)正极材料, 该材料具有{111}、{110}和{100}晶面的单晶去顶角八面体, 其颗粒粒径约 180 nm。相较于 LiMn₂O₄(LMO), 具有更加良好的结构稳定性和电化学性能。

2) 在(25 °C, 1C)时 LLMO 材料首次放电比容

量为 112.7 mA·h/g, 循环 500 次后容量保持率为 64.42%, 在 5C 和 10C 倍率下, 初始比容量分别为 94.5 和 73.5 mA·h/g, 经过 500 次循环后, 容量保持率分别为 81.4%和 81.09%, 倍率性能显著提高。CV 测试结果表明, LLMO 正极材料的极化程度更小, 循环可逆性更好。EIS 测试结果表明, 掺杂 La³⁺可以降低材料的 R_{ct}, 增大 Li⁺扩散系数, 改善电极动力学性能。

3) 对 5C 倍率下循环 2000 次后的极片进行表征, 其仍具有尖晶石型 LMO 的全部衍射峰, 且衍射峰强度比 LMO 强得多, 仍能观察到多面体颗粒形貌, 表明掺 La³⁺后尖晶石型 LMO 材料晶体结构稳定性增强, 有效缓解了 Jahn-Teller 效应, 抑制了 Mn 的溶解, 从而使材料具有良好的循环稳定性和倍率性能。

REFERENCES

- [1] CHEN Qi-chao, YAN Guan-jie, LUO Li-ming, et al. Enhanced cycling stability of Mg-F co-modified $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ for lithium-ion batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(7): 1397–1403.
- [2] 冯福山, 方海升, 杨斌, 等. 升温速率对高电正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶粒形貌及电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 347–353.
- FENG Fu-shan, FANG Hai-sheng, YANG Bin, et al. Effect of heating rate on crystal morphology and electrochemical performance of high voltage cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(2): 347–353.
- [3] ZHAN C, WU T P, LU J, et al. Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes a critical review[J]. Energy and Environmental Science, 2018, 11, 243–257.
- [4] ZUO C J, HU Z X, QI R, et al. Double the capacity of manganese spinel for lithium ion storage by suppression of cooperative Jahn-Teller distortion[J]. Advanced Energy Materials, 2020: 2000363
- [5] PENG C C, HUANG J J, GUO Y J, et al. Electrochemical performance of spinel $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ prepared rapidly by glucose-assisted solid-state combustion synthesis[J]. Vacuum, 2015, 120: 121–126.
- [6] ZHU J Y, LIU Q, XIANG M W, et al. Facile synthesis of truncated octahedron $\text{LiNi}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ for high-performance Li ion batteries[J]. Ceramics International, 2020, 46: 14516–14522.
- [7] SUN H B, CHEN Y G, XU C H, et al. Electrochemical performance of rare earth doped LiMn_2O_4 spinel cathode materials for Li-ion rechargeable battery[J]. Solid State Electrochem, 2012, 16: 1247–1254.
- [8] WANG S M, LIU H L, XIANG M W, et al. Improved electrochemical properties and kinetics of LiMn_2O_4 -based cathode co-modified via Cu-doping and truncated octahedron[J]. New Journal Chemistry, 2020, 44: 10569–10577.
- [9] HUANG J J, YANG F L, GUO Y J, et al. $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.10$) cathode materials with high rate performance prepared by molten-salt combustion at low temperature[J]. Ceramics International, 2015, 41(8): 9662–9667.
- [10] BI L N, LI X Y, LIU X Q, et al. Enhanced cycling stability and rate capability in La-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode for high-performance sodium ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(8): 7693–7699.
- [11] 汪涛, 彭文, 王启岁, 等. 基于 La 掺杂固相法合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 及其性能研究[J]. 稀土, 2017, 38(5): 8–14.
- WANG Tao, PENG Wen, WANG Qi-sui, et al. Effect of La doping on performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{La}_x\text{O}_4$ high volt materials[J]. Chinese Rare Earth, 2017, 38(5): 8–14.
- [12] ZHU C Y, LIU J X, YU X H, et al. Boosting the stable Li storage performance in one-dimensional $\text{LiLa}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ nanorods at elevated temperature[J]. Ceramics International, 2019, 45: 19351–19359.
- [13] ZHOU S Y, MEI T, WANG X B, et al. Crystal structural design of exposed planes: Express channels, high-rate capability cathodes for lithium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2013, 10: 1039.
- [14] KIM J S, KIM K S, CHO W, et al. A truncated manganese spinel cathode for excellent power and lifetime in lithium-ion batteries[J]. Nano Letters, 2012, 12(12): 6358–6365.
- [15] BENEDEK R, THACKERAY M M. Simulation of the surface structure of lithium manganese oxide spinel[J]. Physical Review B, 2011, 83(19): 195439.
- [16] HOSONO E, KUDO T, HONMA I, et al. Synthesis of single crystalline spinel LiMn_2O_4 nanowires for a lithium ion battery with high power density[J]. Nano Letters, 2009, 9(3): 1045–1051.
- [17] YANG C X, DENG Y F, GAO M, et al. High-rate and long-life performance of a truncated spinel cathode material with off-stoichiometric composition at elevated temperature[J]. Electrochimica Acta, 2017, 225: 198–206.
- [18] HUANG S S, WU H, CHEN P H, et al. Facile pH-mediated synthesis of morphology-tunable MnCO_3 and their transformation to truncated octahedral spinel LiMn_2O_4 cathode materials for superior lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(7): 3633–3640.
- [19] LI S Y, XIE J, ZHAO D N, et al. Morphological evolution of spinel disordered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries by modified solid-state method[J]. Ionics, 2019, 25(5): 1999–2006.

- [20] DUAN Y Z, GUO J M, XIANG M W, et al. Single crystalline polyhedral $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ as high-performance cathodes for ultralong cycling lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 326: 100–109.
- [21] 李实, 梁树全, 曹鑫鑫, 等. $x\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{LiVPO}_4/\text{C}$ 复合正极材料的合成及储锂性能[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(1): 91–99.
- LI Shi, LIANG Shu-quan, CAO Xin-xin, et al. Preparation and lithium storage properties of $x\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{LiVPO}_4/\text{C}$ composite cathode material[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(1): 91–99.
- [22] 唐致远, 冯季军. 锂电池阴极材料尖晶石型 $\text{LiMn}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 的研究[J]. *物理化学学报*, 2003, 11: 1025–1029.
- TANG Zhi-yuan, FENG Ji-jun. Studies on spinel $\text{LiMn}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2003, 11: 1025–1029.
- [23] LIANG L Q, XIANG M W, BAI W, et al. Electrochemical properties and kinetics of Li-Cu co-doping LiMn_2O_4 cathode materials[J]. *Journal of Materials Science (Materials in Electronics)*, 2020, 31: 286–297.
- [24] JIANG C H, TANG Z L, WANG S T, et al. A truncated octahedral spinel LiMn_2O_4 as high-performance cathode material for ultrafast and long-life lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 144–148.
- [25] GAO X F, SHA Y J, LIN Q, et al. Combustion-derived nanocrystalline LiMn_2O_4 as a promising cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 38–44.
- [26] WANG Y X, ZHOU L, DUAN X G, et al. Photochemical degradation of phenol solutions on Co_3O_4 nanorods with sulfate radicals[J]. *Catalysis Today*, 2015: 576–584.
- [27] YU Y, XIANG M W, GUO J M, et al. Enhancing high-rate and elevated-temperature properties of Ni-Mg co-doped LiMn_2O_4 cathodes for Li-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 555: 64–71.
- [28] BIESINGER M C, PAYNE B, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257: 2717–2730.
- [29] LUO X Y, XIANG M W, LI Y, et al. Surface-orientation for boosting the high-rate and cyclability of spinel $\text{LiNi}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ cathode material[J]. *Vacuum*, 2020, 179: 109509.
- [30] ARUMUGAM D, KALAIIGNAN G P. Electrochemical characterizations of surface modified LiMn_2O_4 cathode materials for high temperature lithium battery applications[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520: 338–343.
- [31] 陈伟, 张华, 张晓萍, 等. 锂离子电池正极材料 LiMnBO_3/C 的合成及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(3): 565–571.
- CHEN Wei, ZHANG Xiao-ping, LIU Jie-qun, et al. Synthesis and electrochemical properties of LiMnBO_3/C as cathode material for Li-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(3): 565–571.
- [32] SHI T, DONG Y, WANG CM, et al. Enhanced cycle stability at high rate and excellent high rate capability of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ -coated LiMn_2O_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 959–965.
- [33] 于月, 向明武, 白红丽, 等. 固相燃烧法快速合成 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 正极材料及电性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(4): 1437–1444.
- YU Yue, XIANG Ming-wu, LIU Xiao-fang, et al. Rapid synthesis of $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ cathode material by solid-state combustion method and its electrochemical properties[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(4): 1437–1444.
- [34] TIAN J Y, ZHAO F, XUE P, et al. An approach to improve the electrochemical performance of LiMn_2O_4 at high temperature[J]. *Ionics*, 2016, 23(6): 1357–1364.
- [35] HUANG Y, JIN F M, CHEN F J, et al. Improved cycle stability and high-rate capability of Li_3VO_4 -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ cathode material under different voltages[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 256: 1–7.

Synthesis and electrochemical performance of $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ cathode material for lithium ion battery

LI Yan^{1,2}, TAO Yang^{1,2}, BAI Hong-li^{1,2}, BAI Wei^{1,2}, XIANG Ming-wu^{1,2}, GUO Jun-ming^{1,2}

(1. National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Biobased Materials, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China;

2. Key Laboratory of Green-chemistry Materials in University of Yunnan Province, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

Abstract: $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ cathode material with a single crystal polyhedral morphology was prepared via a liquid flameless combustion method. The structure and morphology of the material were analyzed by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and transmission electron microscope (TEM). The electrochemical performance was characterized by galvanostatic charge-discharge test, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ do not change the spinel structure of LiMn_2O_4 , it delivers the initial discharge capacity of 112.7 and 94.5 mA·h/g with high capacity retention rate of 61.42% and 81.45% than that of the 53.69% and 56.9% in LiMn_2O_4 after 500 cycles at 1C and 5C under 25 °C, respectively. Especially, at a high current rate of 10C, the initial specific discharge capacity of $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ is 73.5 mA·h/g, however, the LiMn_2O_4 is only 44.7 mA·h/g. Passing 500 cycles, the capacity retention rate of $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ still maintain 81.09%. The CV and EIS test results also show that the La-doped material has good cycle reversibility and a larger lithium ion diffusion coefficient ($1.04 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$). In addition, the crystal structure and particle morphology of the $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ are basically unchanged after 2000 cycles, indicating the appropriate La doping can stabilize the crystal structure and effectively inhibit Jahn-Teller effect. Therefore, the cycle performance of the material is improved.

Key words: spinel LiMn_2O_4 ; La-doping; truncated octahedron; lithium-ion battery; cathode materials

Foundation item: Projects(51972282, U1602273) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2020Y0262) supported by the Scientific Research Fund of Yunnan Provincial Department of Education, China

Received date: 2020-08-07; **Accepted date:** 2021-01-14

Corresponding authors: BAI Hong-li; Tel: +86-13608713931; E-mail: bhl0873@163.com;

GUO Jun-ming; Tel: +86-13888046568; E-mail: guojunming@tsinghua.org.cn

(编辑 王 超)