

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



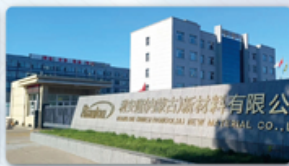
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



Cr/Al 改性 LiMn_2O_4 正极材料 制备及电化学性能

郭昱娇^{1,2}, 梁其梅³, 林 杰^{2*}, 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 云南省高校绿色化学材料重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘要: 以 Li_2CO_3 、 MnCO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 为原料, 采用固相燃烧法和 Cr/Al 共掺杂优化暴露晶面取向策略, 制备了不同 Al 掺杂量 (x) $\text{LiCr}_{0.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{1.98-x}\text{O}_4$ (LCAMO- x , $x=0.03$ 、 0.05 、 0.08 和 0.10 , 与总金属物质的量之比, 下同) 正极材料。采用 XRD、SEM、TEM、XPS 对 LCAMO- x 进行了表征; 通过恒电流放电、循环伏安和电化学阻抗实验, 考察了在 Cr 低掺杂量时, 不同 Al 掺杂量对 LCAMO- x 电化学性能的影响。结果表明, Cr/Al 共掺杂未改变 LiMn_2O_4 的晶体结构, 促进了材料晶粒及(111)、(100)和(110)晶面的生长, 形成了截角八面体单晶颗粒形貌; LCAMO-0.05 形成的单晶截角八面体颗粒形貌最完整, 颗粒数量最多。由 LCAMO-0.05 制备的电极, 在 1 C 倍率下的初始放电比容量为 121.1 mA·h/g, 1000 次循环后容量保持率为 72.6%; LCAMO-0.05 电极在 15 C 和 20 C 的高倍率下, 首次放电比容量分别为 89.1 和 78.1 mA·h/g, 循环 1500 次后容量保持率分别为 71.6%和 76.7%; 在 55 °C 和 1 C 倍率条件下, LCAMO-0.05 电极初始放电比容量为 113.6 mA·h/g, 250 次循环后容量保持率为 65.6%; LCAMO-0.05 电极的 Li^+ 扩散系数为 $5.85 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, 表观活化能为 29.09 kJ/mol; 5 C 倍率下循环 1000 次后, LCAMO-0.05 的晶体结构和截角八面体颗粒形貌变化较小, 表现出结构稳定性。

关键词: 尖晶石型锰酸锂; Cr/Al 共掺杂; 高倍率性能; 正极材料; 功能材料

中图分类号: TM912 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 08-1745-11

Preparation and electrochemical properties of Cr/Al modified LiMn_2O_4 cathode material

GUO Yujiao^{1,2}, LIANG Qimei³, LIN Jie^{2*}, NING Ping^{1*}, GUO Junming^{3*}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China; 2. Eco-environment Monitoring Station of Wuhua Branch, Kunming Eco-environment Bureau, Kunming 650031, Yunnan, China; 3. Key Laboratory of Green-Chemistry Materials in University of Yunnan Province, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, Yunnan, China)

Abstract: $\text{LiCr}_{0.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{1.98-x}\text{O}_4$ with different doping amounts of Al (x) (LCAMO- x , $x=0.03$, 0.05 , 0.08 and 0.10 , the molar ratio of Al to the amount of substance of total metallic, the same below) cathode materials were prepared by solid-state combustion method and Cr/Al co-doping optimization of exposed crystal orientation strategy using Li_2CO_3 , MnCO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ as raw materials, and characterized by XRD, SEM, TEM and XPS. The effect of different Al doping amount on the electrochemical performance of LCAMO- x at low Cr doping level was analyzed by constant current charge/discharge, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy experiments. The results showed that Cr/Al co-doping, did not change the crystal structure of LiMn_2O_4 , while promoted the growth of crystal grains and (111), (100) and (110) crystal faces, and formed truncated octahedral single

收稿日期: 2024-09-03; 定用日期: 2024-10-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240673

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51972282, U1602273)

作者简介: 郭昱娇 (1988—), 女, 博士生, E-mail: guoyujiao1988@163.com。联系人: 林 杰 (1979—), 男, 高级工程师, E-mail: 55255507@qq.com; 宁 平 (1958—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: ningping58@sina.com; 郭俊明 (1962—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: guojunming@tsinghua.org.cn。

crystal particles, with the single-crystal truncated octahedral particles formed by LCAMO-0.05 having the most complete morphology and the largest number of particles. The initial discharge specific capacity of the electrode prepared by LCAMO-0.05 at 1 C was 121.1 mA·h/g, and the retention rate was 72.6% after 1000 cycles. The first discharge specific capacities of LCAMO-0.05 electrode at 15 and 20 C were 89.1 and 78.1 mA·h/g, respectively, and the capacity retention rates after 1500 cycles were 71.6% and 76.7%, respectively. The initial discharge specific capacity of LCAMO-0.05 electrode was 113.6 mA·h/g at 55 °C and 1 C, and the capacity retention rate was 65.6% after 250 cycles. The Li^+ diffusion coefficient of LCAMO-0.05 electrode was $5.85 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, and the apparent activation energy was 29.09 kJ/mol. After 1000 cycles at 5 C, the crystal structure and the morphology of the truncated octahedral particles of LCAMO-0.05 showed little change, indicating structural stability.

Key words: spinel LiMn_2O_4 ; Cr/Al co-doping; high-rate performance; cathode materials; functional materials

将锂离子电池应用于高性能电动汽车、电子产品及储能等,可以优化能源体系的构成,是实现“碳达峰、碳中和”战略的重要组成部分^[1]。商用锂离子电池正极材料主要包括层状 LiCoO_2 、尖晶石型 LiMn_2O_4 、橄榄石 LiFePO_4 和 Ni-Co-Mn 等三元材料^[2]。其中,具有三维锂离子迁移隧道的尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料具有成本低、安全性高、环境友好以及电压高(约 4.0 V vs Li/Li^+)等优点^[2],然而, LiMn_2O_4 在使用过程中由于高自旋 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变、 Mn^{3+} 溶解等问题会导致其晶格损坏和容量快速下降,制约了其商业化应用^[3-4]。Jahn-Teller 畸变主要引起尖晶石结构由立方相向四方相转变, Mn 在 LiMn_2O_4 中的平均价态低于理论值+3.5^[2-3,5]; Mn 溶解主要包括 Mn^{3+} 的歧化反应及与电解质中微量 HF 的反应等^[6]。

通过其他元素离子取代 LiMn_2O_4 晶格中部分 Mn^{3+} ,可以提高 Mn 元素价态,稳定其晶体结构,提升其电化学性能的循环稳定性,有效抑制 Jahn-Teller 畸变^[2,7-8],如 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子^[2,4,7-9]。减缓 LiMn_2O_4 中 Mn 溶解的主要方法是包覆、暴露单晶特定晶面或特殊形貌以及优化工艺等^[2,10-16]。在众多掺杂元素离子中, Cr^{3+} (离子半径 0.0615 nm)和 Al^{3+} (离子半径 0.0535 nm)电荷与 Mn^{3+} (高自旋态 0.0645 nm)相同,离子半径相近,且 Cr—O 键能(461 kJ/mol)和 Al—O 键能(501 kJ/mol)均大于 Mn—O 键能(362 kJ/mol)。CHEN 等^[17]采用 Zn/Al 共掺杂和单晶截断八面体形貌策略制备了 $\text{LiZn}_{0.03}\text{Al}_x\text{Mn}_{1.97-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.08$)材料,结果表明,Zn/Al 双掺杂有利于截断八面体(110)和(100)晶面的形成及 LiMn_2O_4 的晶粒生长,Zn/Al 掺杂量对其影响较大。其中, $\text{LiZn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 材料有最佳的单晶截断八面体形貌和电化学性能,在 1 C 倍率下的首次放电比容量为 113.1 mA·h/g,循环 300 次后容量衰减率为 9.9%;在 10 C 倍率下,首次放电比容量为 86.6 mA·h/g,

循环 2000 次后容量保持率为 72.1%。YANG 等^[18]采用 Cr/Al 共掺杂和单晶截断八面体策略,制备了相同 Cr 掺杂量、不同 Al 掺杂量的一系列 $\text{LiCr}_{0.04}\text{Al}_x\text{Mn}_{1.96-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$)正极材料。结果表明,Cr/Al 共掺杂有利于材料的晶粒生长和晶面的择优生长,Al 掺杂量对其影响较大。其中,具有完整截断八面体形貌的 $\text{LiCr}_{0.04}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 有最优的电化学性能。在 10 C 倍率下,首次放电比容量为 103.0 mA·h/g,循环 2000 次后容量保持率为 67.0%;30 C 倍率下,首次放电比容量为 61.8 mA·h/g,1000 次循环后保持率为 78.0%。罗学英等^[19]采用熔盐燃烧法制备了 Ni 和 Cr 共掺杂尖晶石 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Cr}_x\text{Mn}_{1.99-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.07$)正极材料,在固定 Ni 低掺杂量时,研究了不同 Cr 掺杂量对 LiMn_2O_4 结构和电化学性能的影响。结果表明, $\text{LiNi}_{0.01}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 具有优良的电化学性能,在 1 C 倍率下首次放电比容量为 114.3 mA·h/g,循环 500 次后的容量保持率为 74.8%,即使在 20 C 和 30 C 的高倍率下,经过 1000 次长循环后,容量保持率分别为 51.9%和 43.1%。在上述研究中,元素共掺杂制备的 LiMn_2O_4 材料中,Cr 掺杂量相对较高,而与之共掺杂元素(Al、Ni)的量较低,未考察较低 Cr 掺杂量对 LiMn_2O_4 材料结晶性、形貌、电化学性能等的影响。

本文拟采用 Cr/Al 共掺杂优化暴露晶面取向策略,制备了截角八面体形貌 $\text{LiCr}_{0.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{1.98-x}\text{O}_4$ ($x = 0.03 \sim 0.10$)正极材料,考察在 Cr 低掺杂量时,不同 Al 掺杂量对材料物性和电化学性能的影响。以期为低 Cr 掺杂量改性 LiMn_2O_4 正极材料的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

Celgard 2320 型聚丙烯多孔膜,北京兴亚神源科贸有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF),电池级,厦门中物投进出口有限公司;导电乙炔黑,电池级,

上海汇普工业化学品有限公司; 金属锂片 (质量分数 99.5%), 电池级, 天津中能锂业有限公司; LiPF_6 电解液 [1 mol/L, 溶剂由碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 按照体积比 1 : 1 : 1 配制], 电池级, 广州天赐高新材料股份有限公司。

Li_2CO_3 、 MnCO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、浓 HCl (质量分数 36.5%)、浓 HNO_3 (质量分数 68%), AR, 国药集团化学试剂有限公司。

D8 Advance A25 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM), 日本 JEOL; K-Alpha+型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、iCAP-6300 Radial 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CHI604D 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; Super 1220/750 型手套箱, 米开罗那 (中国) 有限公司; CH2001A 型 LAND 电池测试系统, 上海武汉市蓝电电子股份有限公司。

1.2 制备方法

按照 $\text{LiCr}_{0.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{1.98-x}\text{O}_4$ (LCAMO- x , $x = 0.03$ 、 0.05 、 0.08 和 0.10) 化学式中金属元素的化学计量比, 称取原料 Li_2CO_3 、 MnCO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 总质量为 20 g。以 Al 掺杂量 (x)=0.05 为例, 将 2.6191 g (0.03544 mol) Li_2CO_3 、15.7264 g (0.1368 mol) MnCO_3 、1.3297 g (0.003545 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.3248 g (0.001418 mol) $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 加至球磨罐中, 然后加入 1.0 g 柠檬酸作为燃料。以适量无水乙醇为球磨混合介质, 球 (氧化锆球直径 1.0 cm) 磨混合 10 h 后, 于 60 °C 干燥箱中烘干 1 h, 得到原料粉体。将 5.0 g 原料粉体加入 60 mL 瓷坩埚中, 置于马弗炉中升温至 500 °C, 燃烧反应 1 h, 冷却至室温后, 研磨至面粉状, 得到燃烧产物。最后, 将燃烧产物置于 700 °C 马弗炉中焙烧 6 h, 研磨, 得到黑色粉状正极材料, 标记为 LCAMO-0.05。通过改变原料中 Al 掺杂量, 制备了 LCAMO-0.03、LCAMO-0.08 和 LCAMO-0.10。

采用 LCAMO- x 同样的步骤和方法, 制备了 Cr 单掺样品 $\text{LiCr}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 及未掺杂 Cr 和 Al 的 LiMn_2O_4 , 分别记为 LCMO 和 LMO。

1.3 表征和测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_α 射线, $\lambda=0.1541$ nm, 扫描速率 12 (°)/min, 扫描范围 10°~80°。SEM 测试: 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。TEM

测试: 工作电压 300 kV。XPS 测试: Al K_α 射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。ICP-OES 测试: 向 50 mg 样品中加 5 mL 王水 (浓 HCl 和浓 HNO_3 体积比为 3 : 1), 在 25 °C 下使样品完全消解, 转移溶液, 并用二次去离子水定容至 100 mL, 稀释一定倍数后进行测试。

1.4 电化学性能测试

组装纽扣电池: 将正极材料、导电乙炔黑和 PVDF 按质量比 80 : 10 : 10 分散于适量 NMP 中, 混匀成浆料后均匀地涂布在铝箔上, 于 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 4 h。用切电极片机将其加工为直径 14 mm 的正极圆片, 其活性物质负载量约 1 mg/cm^2 。将正极圆片放入 120 °C 真空干燥箱中干燥 12 h。以聚丙烯多孔膜为隔膜, 直径 15.8 mm 的金属锂片为负极, LiPF_6 溶液为电解液, 在充满高纯氩气的手套箱中组装为 CR2032 型扣式电池。

恒电流充放电测试: 采用 LAND 电池测试系统进行不同电流密度的恒电流充放电测试, 测试温度为 25、55 °C, 电压为 3.0~4.5 V(vs. Li^+/Li), 其中 1 C=148 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。

循环伏安 (CV) 和电化学阻抗 (EIS) 测试: 采用电化学工作站进行测试, 扫描速率 0.1 mV/s , 频率 1~100 kHz。

将循环后的纽扣电池拆开, 取出极片用无水乙醇清洗后烘干、压平, 进行 XRD 表征。然后, 用 NMP 浸泡极片, 将涂覆正极材料与集流体 Al 箔分开, 取出 Al 箔后, 再继续浸泡、清洗 2~3 次, 烘干, 得到循环后电极片的涂覆正极材料粉体, 然后进行 SEM 表征。

在电化学测试中, LMO、LCMO、LCAMO- x 分别表示其制备的电极。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 LMO、LCMO 和 LCAMO- x 的 XRD 谱图。

从图 1 可以看出, LMO、LCMO、LCAMO- x 的 XRD 衍射峰与标准卡片 (JCPDS No. 35-0782) 中的 10 个特征峰对应, 衍射峰强度较大, 且没有杂质峰, 说明 6 种样品均为 *Fd-3m* 空间群尖晶石结构的单相物质, 结晶性较好。与 LMO 相比, LCMO 和 LCAMO- x 的 XRD 衍射峰强度较大, 半高峰宽较小且峰形较尖锐, 而 LCAMO- x 比 LCMO 具有更小的半高峰宽和更尖锐的衍射峰, 在 LCAMO- x 样品中, 不同 Al 掺杂量样品之间的半高峰宽和峰形峰尖锐度差异不明显。表明 Cr 单掺杂 (LCMO) 或 Cr/Al 共掺杂 (LCAMO- x) 都提高了样品的结晶性,

LCAMO- x 的结晶性比 LCMO 样品的结晶性更好, 但不同 Al 掺杂量的 LCAMO- x 样品间结晶性差别较小。

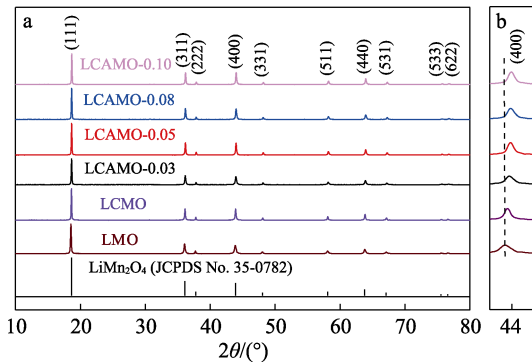


图 1 样品的 XRD 谱图 (a) 及其 (400) 衍射峰放大图 (b)
Fig. 1 XRD patterns of samples (a) and their enlarged view of (400) diffraction peaks (b)

通过 Jade 5.0 软件计算得到, LMO、LCMO、LCAMO-0.03、LCAMO-0.05、LCAMO-0.08 和 LCAMO-0.10 样品的晶格常数分别为 0.824585、0.824087、0.823536、0.823057、0.822884 和 0.822763 nm, 由此可知, Cr 单掺杂和 Cr/Al 共掺杂均使样品的晶格常数减小。在 LCAMO- x 样品中, 随 Al 掺杂量的增加, LCAMO-0.03、LCAMO-0.05、LCAMO-0.08 和 LCAMO-0.10 的晶格常数逐渐减小, 晶格收缩。这是因为, 掺杂离子 Cr³⁺ 和 Al³⁺ 的半径均小于 Mn³⁺ 的半径, 且 Cr³⁺ 和 Al³⁺ 掺杂后会导致样品中 Mn⁴⁺ 的比例相对增加^[18,20-22], 而 Mn⁴⁺ 的半径小于 Mn³⁺。另外, Cr—O 和 Al—O 的键能均比 Mn—O 的键能大, 键长缩短也会导致晶格收缩。(400)晶面衍射峰随 Al 掺杂量的增加向大角度偏移 (图 1b), 这是由于晶格收缩所致, 表明 Cr³⁺ 和 Al³⁺ 成功地掺入 MnO₆ 八面体晶格位置^[2,9]。

经 ICP-OES 测定 LCAMO-0.05 中金属元素的物质的量比, $n(\text{Li}) : n(\text{Cr}) : n(\text{Al}) : n(\text{Mn}) = 0.997 : 0.020 : 0.052 : 1.932$, 与设计的 LiCr_{0.02}Al_{0.05}Mn_{1.93}O₄ 化学计量比一致。

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 为 LCMO 和 LCAMO- x 的 SEM 图。

从图 2 可以看出, LCMO 和 LCAMO- x 的结晶性有较大差别, LCMO 颗粒分布不均匀, 团聚较严重, 大颗粒基本具有截角八面体形貌的框架, 粒径约为 220 nm, 同时有许多形貌不规整的小颗粒, 结晶性较差 (图 2a), 具有明显截角八面体形貌框架颗粒约占 45%。LCAMO- x 颗粒大小分布较均匀, 分散性较好, 其棱、角规整和清晰, 颗粒结晶性较好, 颗粒单晶形貌均为包含 (111)、(100) 和 (110) 晶面的截角八面体, 而不规则形貌的小颗粒很少。

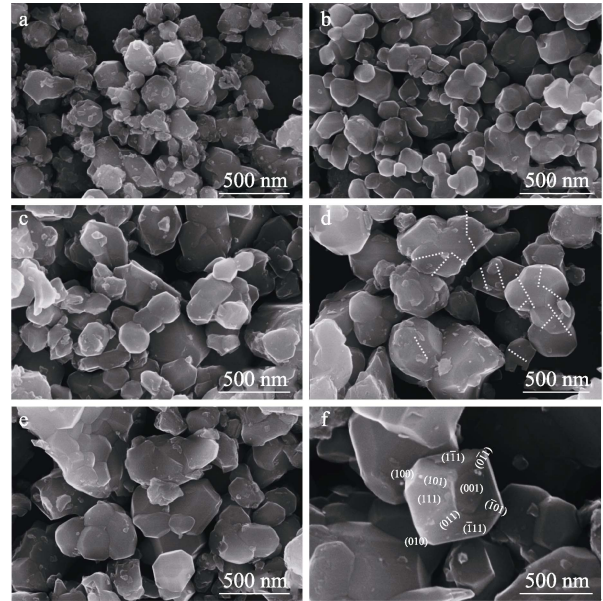


图 2 LCMO 和 LCAMO- x 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of LCMO and LCAMO- x

其中, LCAMO-0.03 颗粒边缘较圆滑, 颗粒较小 (图 2b); LCAMO-0.05 颗粒的截角八面体形貌最完整, 颗粒结晶性较好 (图 2c), 单晶晶面明显 (图 2f), 晶面的标识是根据八面体面心立方模型的面取向确定^[10,15]。LCAMO-0.08 颗粒团聚较严重, 大多数较大颗粒基本是由 2~3 颗较小颗粒团聚而成 (图 2d); LCAMO-0.10 的颗粒团聚也较严重, 但颗粒间界限较清晰, 易辨认单个颗粒 (图 2e)。LCAMO-0.03、LCAMO-0.05、LCAMO-0.08 和 LCAMO-0.10 颗粒平均粒径分别约为 150、160、240 和 250 nm, LCAMO-0.08 和 LCAMO-0.10 的颗粒尺寸均显著大于 LCAMO-0.05 样品颗粒。随着 Al 掺杂量的增加, 颗粒逐渐增大、团聚增加, 颗粒粒径的增大将会增加电子、离子的迁移路径及降低与电解液接触的面积, 可能导致其电化学性能较差。经计算, LCAMO-0.03、LCAMO-0.05、LCAMO-0.08 和 LCAMO-0.10 的颗粒百分比 (即可辨别单晶截角八面体晶粒的数量占 SEM 图中总颗粒数量的百分比) 分别为 75%、85%、70% 和 67%。结果表明, LCAMO-0.05 中颗粒百分比最高。截角八面体高暴露 (111) 晶面 Mn 原子排布紧密、表面能低, 可减缓 Mn 溶解, 而小面积 (100) 和 (110) 晶面取向与 Li⁺ 的传输方向一致, 可增加 Li⁺ 传输通道^[23], 因此, 单晶截角八面体颗粒数量的增加既可提高其结构稳定性, 又可提高其倍率性能, 推测 LCAMO-0.05 具有较好的电化学性能。

从以上结果可看出, 采用固相燃烧合成法可以简易快速地制备 Cr/Al 共掺杂的截角八面体 LiMn₂O₄ 晶粒形貌材料, 这是因为, 截角八面体 3 个晶面的

表面能量 (E) 大小为: $E(110) > E(100) > E(111)$ ^[10,23], 根据表面能与晶面形成的关系, (111)晶面在较低温度可形成, 而(100)和(110)晶面需在较高温度才能形成^[10]。燃烧反应过程中产生的较高温度促进了截断晶面(100)和(110)的形成。另一方面, Cr/Al 共掺杂促进了样品的晶粒生长及(111)、(100)和(110)晶面的择优生长, 形成了完整的单晶截角八面体形貌晶粒^[18]。相比其他样品, 可预期 LCAMO-0.05 会较大幅度提高其电化学倍率性能和长循环寿命。

图 3 为 LCAMO-0.05 的 TEM 图、HRTEM 图和 EDS 元素分布图。

从图 3a 可以看出, LCAMO-0.05 的大颗粒粒径约为 200 nm, 其棱、角和面规整清晰, 结晶性较好, 为完整的截角八面体形貌, 同时有少数形貌较不规则的小颗粒, 与 SEM 结果一致 (图 2c、f)。从图 3b 可以看出, 晶面间距 0.475 和 0.292 nm 分别对应于尖晶石 LiMn_2O_4 的(111)和(220)晶面; SAED 斑点衍射分析 (内插图) 标识的衍射斑点对应于尖晶石 LiMn_2O_4 的(311)、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 和(400)晶面, 索引晶带轴为 $[0\bar{1}1]$, 斑点明亮、规整, 说明样品结晶性较好。从 LCAMO-0.05 的 EDS 元素分布图可以看出, 其 O、Mn、Cr 和 Al 的元素分布均匀。

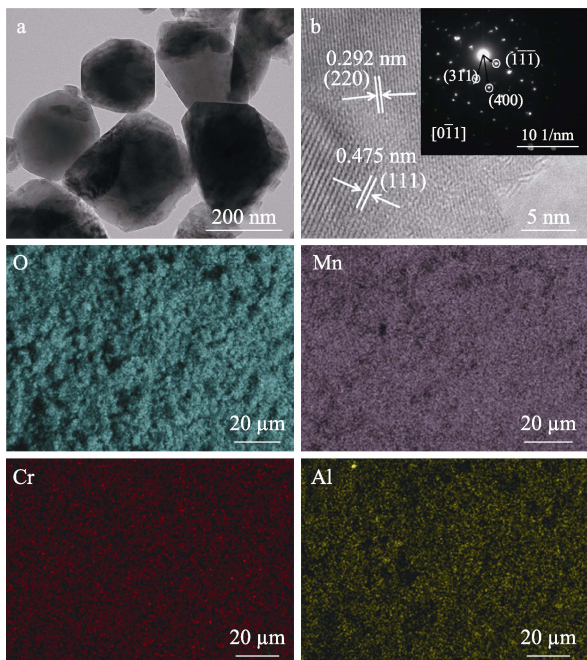


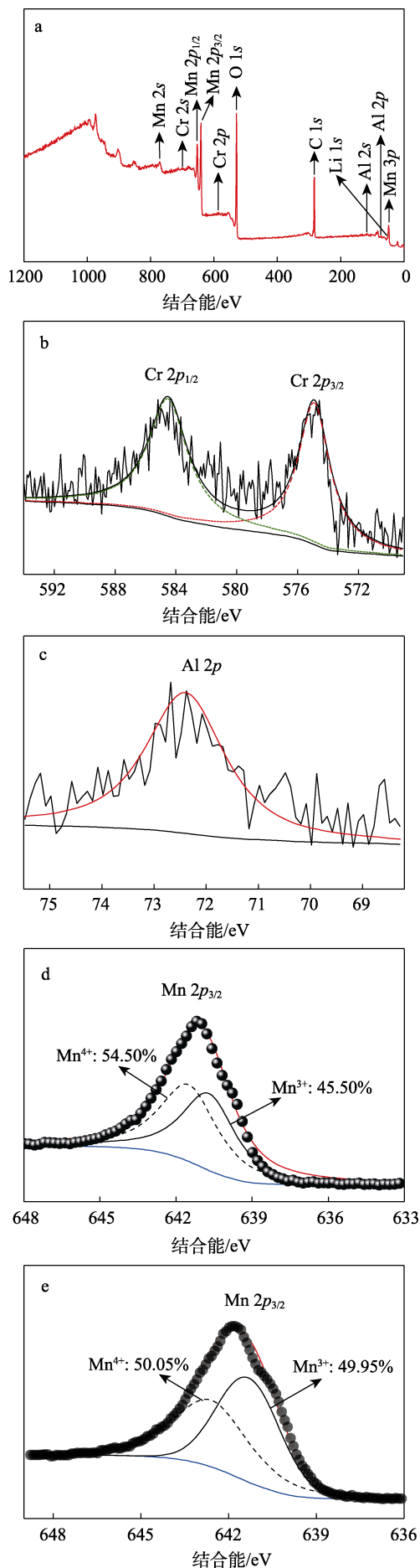
图 b 中插图为 SAED 图

图 3 LCAMO-0.05 的 TEM 图 (a)、HRTEM 图 (b) 和 EDS 元素分布图

Fig. 3 TEM image (a), HRTEM image (b) and EDS elemental mapping of LCAMO-0.05

2.3 XPS 分析

图 4 为 LCAMO-0.05 的 XPS 谱图。



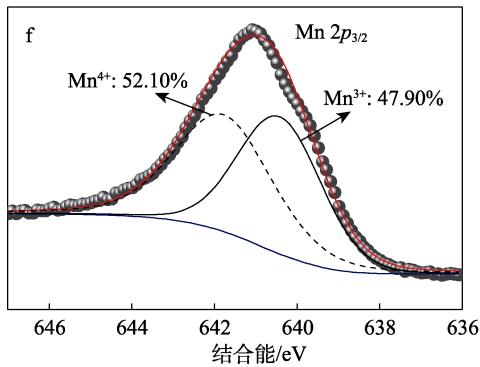


图 4 LCAMO-0.05 的 XPS 全谱 (a); LCAMO-0.05 的 Cr 2p (b)、Al 2p (c) 和 Mn 2p_{3/2} (d) 高分辨 XPS 谱图; LMO (e) 和 LCMO (f) 的 Mn 2p_{3/2} 高分辨 XPS 谱图

Fig. 4 XPS full spectrum of LCAMO-0.05 (a); High-resolution XPS spectra of Cr 2p (b), Al 2p (c) and Mn 2p_{3/2} (d), of LCAMO-0.05; High-resolution XPS spectra of Mn 2p_{3/2} of LMO (e) and LCMO (f)

从图 4a 的 XPS 全谱可以看出, LCAMO-0.05 含有 Li、Mn、O、Al 和 Cr 元素^[24]。

从图 4b 和 c 的 Cr 2p 和 Al 2p 高分辨 XPS 谱图可以看出, Cr 2p_{1/2}、Cr 2p_{3/2} 和 Al 2p 的结合能分别为 586.38、575.78 和 72.50 eV, 表明掺杂 Cr 元素和 Al 元素均以 +3 价存在^[24-26]。

从图 4d 的 Mn 2p_{3/2} 的高分辨 XPS 谱图可以看出, 经拟合分析, Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的相对摩尔分数分别为 45.50% 和 54.50%, 据此计算 Mn 元素的平均化合价为 +3.545。

从图 4e 和 f 的 LMO 和 LCMO 的 Mn 2p_{3/2} 的高分辨 XPS 谱图可以看出, LMO 的 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 相对摩尔分数分别为 49.95% 和 50.05%, LCMO 的 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 相对摩尔分数分别为 47.90% 和 52.10%, 计算得到 LMO 和 LCMO 的 Mn 元素平均化合价分别为 +3.5005 和 +3.521。结果表明, LMO 的 Mn 平均化合价与理论值基本相同, 但 Cr 单掺杂 LCMO 和 Cr/Al 双掺杂 LCAMO-0.05 样品的 Mn 平均化合价都大于其理论值 +3.50, 表明掺杂元素 Cr 和 Al 已经进入 LiMn₂O₄ 的晶格中, 可抑制样品的 Jahn-Teller 效应^[4,9,18], 有利于尖晶石结构的稳定。

2.4 电化学性能分析

对掺杂和未掺杂样品进行电化学性能测试, 结果如图 5 所示。图 5a 为 LMO、LCMO 和 LCAMO-x 在 1 C 倍率下的首次充放电曲线。

从图 5a 可以看出, LMO、LCMO 和 LCAMO-x 的充放电曲线均与尖晶石型 LiMn₂O₄ 正极材料 Li⁺ 嵌入和脱出过程的电压平台 (3.9/4.0 V 和 4.1/4.2 V) 相符。另外, 可计算出 LMO、LCMO 和 LCAMO-x 首次充放电库仑效率 (即放电比容量与充电比容量的百分比, 下同) 都相对较小, LMO 仅 68.9%, LCMO

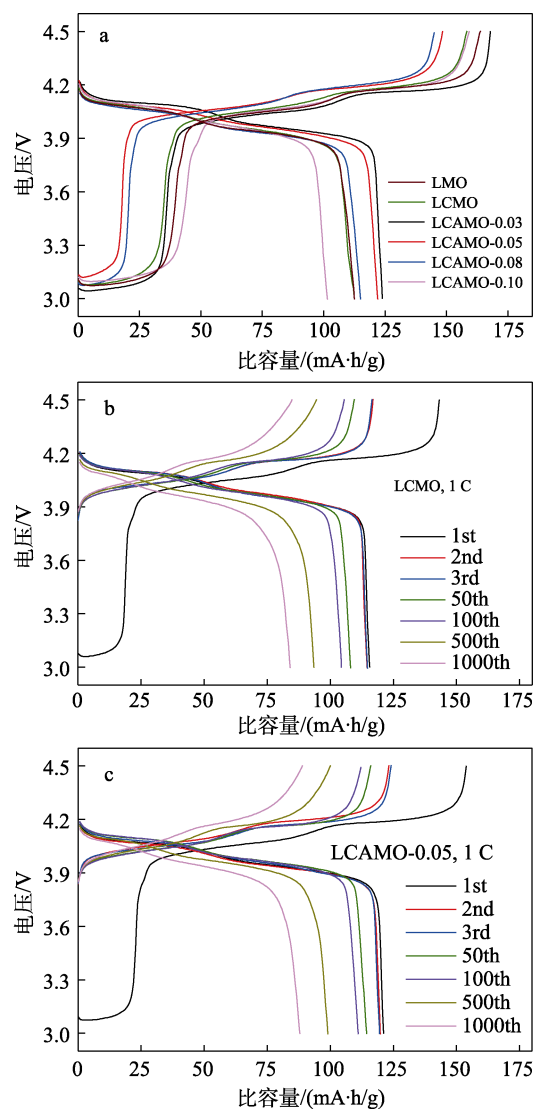
和 LCAMO-x 均接近 80%。这是因为, 在第 1 次充放电过程中没有形成稳定的固体电解质界面层 (SEI) 及正极电解质相 (CEI), 电极表面副反应显著。

图 5b 和 c 分别为 LCMO 和 LCAMO-0.05 样品在 1 C 倍率下, 第 1、2、3、50、100、500 和 1000 次循环的充放电曲线。

从图 5b 和 c 可计算出, 从第 2 次循环起, LCMO 和 LCAMO-x 充放电库仑效率均达到 97% 及以上, 第 50 次接近或达到 99%。结果表明, 尖晶石型 LiMn₂O₄ 材料掺杂后可显著提升首次库仑效率。随着循环次数的增加, 未掺杂的 LMO 样品呈现较大的极化作用, 掺杂样品的极化作用较小, 其中 LCAMO-0.05 既有较高的放电比容量, 又有优良的容量保持率。

图 5d 为 LMO、LCMO 和 LCAMO-x 在 0.5~10 C 倍率区间的倍率性能曲线。

从图 5d 可以看出, 随着倍率的增加, 样品放电比容量逐渐减小, 这是电化学极化增大所致。在初始 0.5 C 倍率阶段, 除 LCAMO-0.10 外, 其余样品的放电比容量数值相差不大, 在 113~124 mA·h/g 之间。



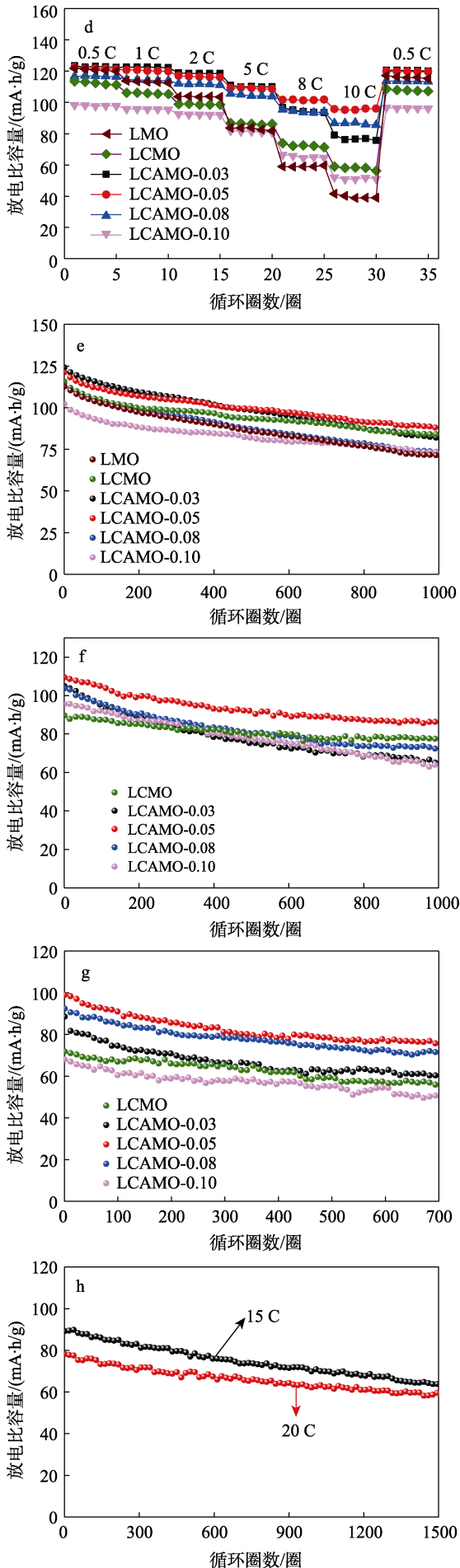


图 5 LMO、LCMO 和 LCAMO- x 电极在 1 C 倍率下的首次充放电曲线 (a); LCMO (b) 和 LCAMO-0.05 (c) 电极在 1 C 倍率下不同循环次数的充放电曲线; LMO、LCMO 和 LCAMO- x 电极在 0.5~10 C 倍率区间的倍率性能曲线 (d); LMO、LCMO 和 LCAMO- x 电极在 1 C (e)、5 C (f) 和 10 C (g) 倍率下的循环性能; LCAMO-0.05 电极在 15 和 20 C 的高倍率循环性能 (h); 55 °C、1 C 倍率下, LCMO 和 LCAMO-0.05 电极的循环性能 (i)

Fig. 5 First charge and discharge curves of LMO, LCMO and LCAMO- x electrodes at 1 C (a); Charge and discharge curves of LCMO (b) and LCAMO-0.05 (c) electrodes with different cycles at 1 C; Rate performance curves of LMO, LCMO and LCAMO- x electrodes in the magnification range of 0.5~10 C (d); Cyclic performance of LMO, LCMO and LCAMO- x electrodes at 1 C (e), 5 C (f) and 10 C (g); High-rate cycle performance of LCAMO-0.05 electrodes at 15 and 20 C (h); Cycle performance of LCMO and LCAMO-0.05 electrodes at 1 C and 55 °C (i)

随着倍率的继续增加, 放电比容量差距逐渐增大。在 10 C 倍率下, LMO 的放电比容量最低 (41.1 mA·h/g), LCMO 为 59.0 mA·h/g, Cr/Al 共掺杂的 LCAMO- x 有较高的放电比容量, LCAMO-0.05 的放电比容量最高。说明 Cr/Al 共掺杂可减小材料的电化学极化作用, 提高电子、离子电导率。当降低至初始的 0.5 C 倍率时, LCAMO- x 均能基本回到初始时相当的放电比容量, 证明其循环可逆性较好。

图 5e 为 LMO、LCMO 和 LCAMO- x 在 1 C 倍率下的循环测试结果。从图 5e 可以看出, LMO、LCMO、LCAMO-0.03、LCAMO-0.05、LCAMO-0.08 和 LCAMO-0.10 首次放电比容量分别为 112.5、115.6、123.9、121.1、115.0 和 102.1 mA·h/g, 1000 次循环后容量保持率分别为 63.3%、72.8%、66.1%、72.6%、63.8%和 71.8%。表明 LMO 的放电比容量随充放电次数增加下降很快, 循环至第 1000 次时, 其放电比容量 (71.1 mA·h/g) 和容量保持率 (63.3%) 均最低。虽然 LCAMO-0.05 的初始放电比容量 (121.1 mA·h/g) 略低于 LCAMO-0.03 (123.9 mA·h/g), 但在第 444 次循环后, LCAMO-0.05 的放电比容量

始终高于 LCAMO-0.03, 表明 LCAMO-0.05 的长循环稳定性更好, 这与该样品有最多较完整截角八面体颗粒和高暴露(111)晶面及较小截面(100)、(110)晶面有关^[10,13,17]。另外, LCMO 的放电比容量和容量保持率均比 LMO 高。

图 5f、g 为在 5 C 和 10 C 倍率时, LCMO 和 LCAMO-x 的电化学放电循环性能。从图 5f 可以看出, LCAMO-0.03 的放电比容量均比 LCAMO-0.05 低, LCAMO-0.05 展现出最高的初始放电比容量 (109.3 mA·h/g), 而 LCMO 仅为 89.5 mA·h/g。1000 次循环后, LCAMO-0.05 和 LCMO 的放电比容量分别为 86.2 和 77.2 mA·h/g, LCAMO-0.05 容量保持率为 78.9%, 而 LCAMO-0.10 的放电比容量最低, 仅为 64.0 mA·h/g。在更高的 10 C 倍率下 (图 5g), LCAMO-0.05 始终展现出最高的放电比容量, LCAMO-0.05 和 LCMO 首次放电比容量分别为 98.8 和 71.7 mA·h/g, 第 700 次循环时的放电比容量分别为 75.6 和 56.1 mA·h/g, 而 LCAMO-0.10 的放电比容量均处于最低。LCAMO-0.05 ($\text{LiCr}_{0.02}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$) 与文献^[9,18]报道的 $\text{LiCr}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 和 $\text{LiCr}_{0.04}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 相比, 其首次放电比容量和容量保持率均较高。

图 5h 为 LCAMO-0.05 在 15 C 和 20 C 高倍率下的循环性能。从图 5h 可以看出, 在 15 C 和 20 C 倍率下, LCAMO-0.05 首次放电比容量分别为 89.1 和 78.1 mA·h/g, 循环 1500 次后容量保持率分别为 71.6% 和 76.7%。表明 LCAMO-0.05 具有优异的倍率性能和长循环寿命。

图 5i 为 LCMO 和 LCAMO-0.05 在 1 C 和 55 °C 时的高温循环性能结果。从图 5i 可以看出, LCMO 和 LCAMO-0.05 首次放电比容量分别为 118.2 和 113.6 mA·h/g。虽然 LCMO 样品的首次放电比容量比 LCAMO-0.05 略高, 但在第 40 次循环后, LCAMO-0.05 的容量始终高于 LCMO; 250 次循环后, LCAMO-0.05 容量保持率 65.6%, 明显高于 LCMO 的 53.3%, 表明 LCAMO-0.05 具有较好的高温电化学性能。

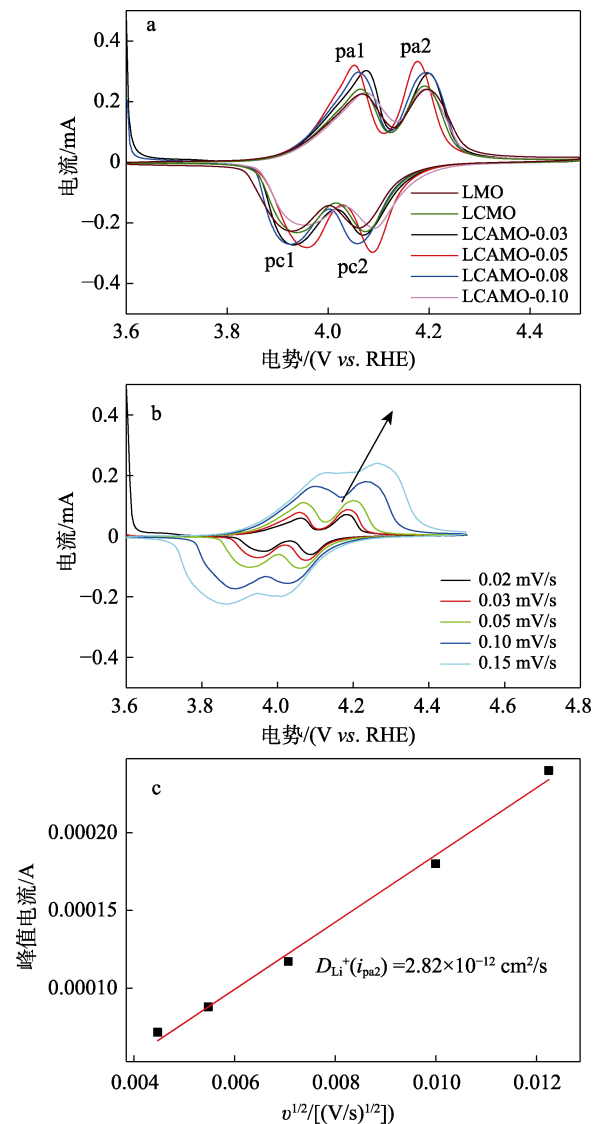
以上电化学性能测试结果表明, LCAMO-0.05 具有优越的倍率性能和长循环稳定性。这是因为, Cr/Al 共掺杂有效抑制了材料的 Jahn-Teller 效应, 稳定了晶体结构; Cr/Al 共掺杂促进了样品的晶粒生长和晶面择优生长, 形成了数量更多的完整截角八面体形貌晶粒, 其高暴露(111)晶面减缓了 Mn 溶解, 小面积的(100)和(110)晶面增加了 Li^+ 的迁移通道数量, 增加了倍率性能; Cr—O 和 Al—O 键能大于 Mn—O 键能, 也提高了尖晶石型 LiMn_2O_4 的晶体结

构稳定性。此外, LCAMO-x 随着 Al 掺杂量增加, 在低倍率 (电流密度较小) 时, 循环稳定性差异不大, 而高倍率下, 其循环稳定性差异显著。这是因为, 随着 Al 掺杂量的增加, LCAMO-x 的电化学极化作用首先逐渐减小, 当 Al 掺杂量为 0.05 时, 极化作用最小, 之后随 Al 掺杂量的增加, 极化作用又增强。另一方面, 材料的电化学极化作用随电流密度的增加而增加。因此, 低倍率时 LCAMO-x 的循环稳定性差异较小, 而高倍率时差异较大。

2.5 动力学性能分析

图 6a 和 d 是 LMO、LCMO 和 LCAMO-x 电极在 3.6~4.5 V 区间和 0.1 mV/s 扫描速率下, 循环前和在 5 C 倍率下循环 1000 次后的 CV 测试结果。其中, pa 表示氧化峰, pc 表示还原峰。

从图 6a 和 d 可以看出, 所有电极均在 3.9/4.1 V 和 4.0/4.2 V 附近出现了两对氧化还原峰, 分别对应尖晶石型 LiMn_2O_4 中 Li^+ 在充放电过程中可逆的两步脱/嵌过程。



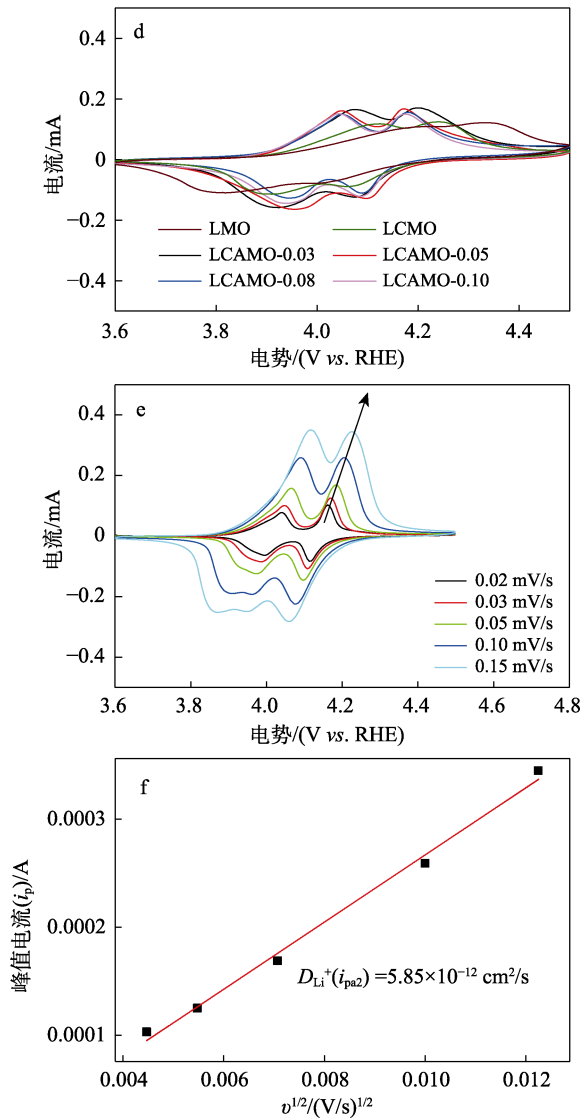


图 6 LMO、LCMO 和 LCAMO- x 电极循环前(a)、在 5 C 循环 1000 次后(d)的 CV 曲线; LCMO (b) 和 LCAMO-0.05 (e) 电极不同扫描速率下的 CV 曲线; LCMO (c) 和 LCAMO-0.05 (f) 电极的 i_p 和 $v^{1/2}$ 关系

Fig. 6 CV curves of LCMO and LCAMO electrodes before (a) and after 1000 cycles at 5 C (d); CV curves of LCMO (b) and LCAMO-0.05 (e) electrodes at different scanning rates; Relationship between i_p and $v^{1/2}$ of LCMO (c) and LCAMO-0.05 (f) electrodes

LCAMO-0.05 具有最大的峰电流和峰面积, 其峰电位差 ($\Delta E_{p2} = E_{pa2} - E_{pc2}$) 为 0.089 V, 比 LMO (0.134 V) 和 LCMO (0.119 V) 的峰电位差都小, 其峰对称性更好 (图 6a), 表明 LCAMO-0.05 具有最大的放电比容量和最小的电极极化及更好的电化学可逆性^[27-28]。

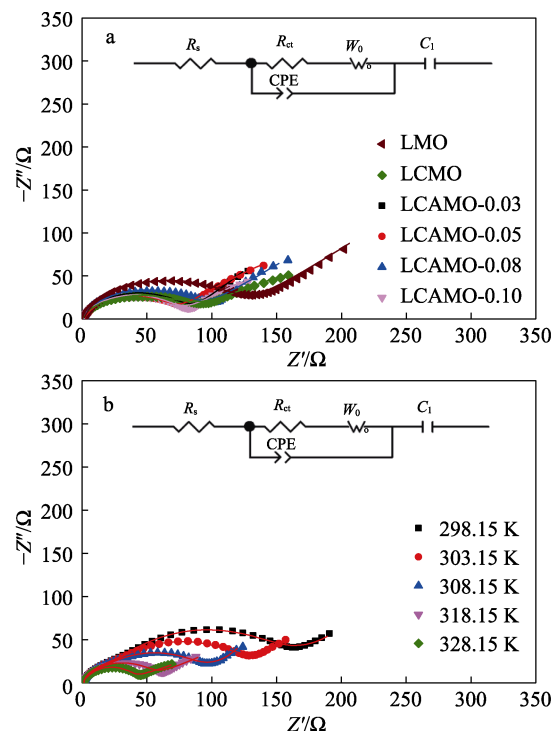
5 C 倍率下充放电循环 1000 次后, 电极材料的峰电流和峰面积及峰对称性都变差 (图 6d), 其中, LMO 最差, 其峰形平缓、双峰不明显, LCMO 稍好,

表明 LMO 和 LCMO 电极的电化学可逆性差。LCAMO-0.05 仍有尖锐和对称性好的氧化还原峰, 其峰面积、峰电流仍然最大, 表明其具有较大的放电比容量和更好的电化学可逆性。另外, 1000 次循环后, LCAMO-0.05 氧化电位略向低电位移动, 还原电位略向高电位移动, 表明充放电循环过程促进了电极反应, 有利于电子、电荷的迁移, 此结果与电性能测试结果一致。

图 6b 和 e 为 LCMO 和 LCAMO-0.05 在不同扫描速率下的 CV 测试结果。

Li^+ 离子扩散速率大小是材料倍率性能的关键, Li^+ 扩散速率越快, 倍率性能越好。因此, 可以通过计算 Li^+ 扩散系数 (D_{Li^+}), 探索电极材料具有更好倍率性能的原因。根据 Randles-Sevcik 公式^[29]: $i_p = 2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times S \times (D_{\text{Li}^+})^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2}$ (i_p 为峰值电流, A; n 是电极反应的电子转移数; S 是电极的表面积, cm^2 ; C_0 是 Li^+ 在电极中的浓度, 理论值为 0.02378 mol/cm^3 ; v 是扫描速率, mV/s), 利用 i_p 与 $v^{1/2}$ 的拟合线性关系 (图 6c 和 f) 分别计算 D_{Li^+} , LCMO 和 LCAMO-0.05 的 $D_{\text{Li}^+}(i_{pa2})$ 分别为 2.82×10^{-12} 和 $5.85 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, 表明 LCAMO-0.05 具有更大的 Li^+ 扩散速率, 证实其具有更优异的倍率性能和循环性能。

图 7a 和 d 为 LMO、LCMO 和 LCAMO- x 分别在循环前和 5 C 倍率下循环 1000 次后的 EIS 图。图中曲线的截距是溶液电阻 (R_s), 半圆为电荷转移电阻 (R_{ct}), 斜线是 Warburg 阻抗 (与锂离子扩散有关)。



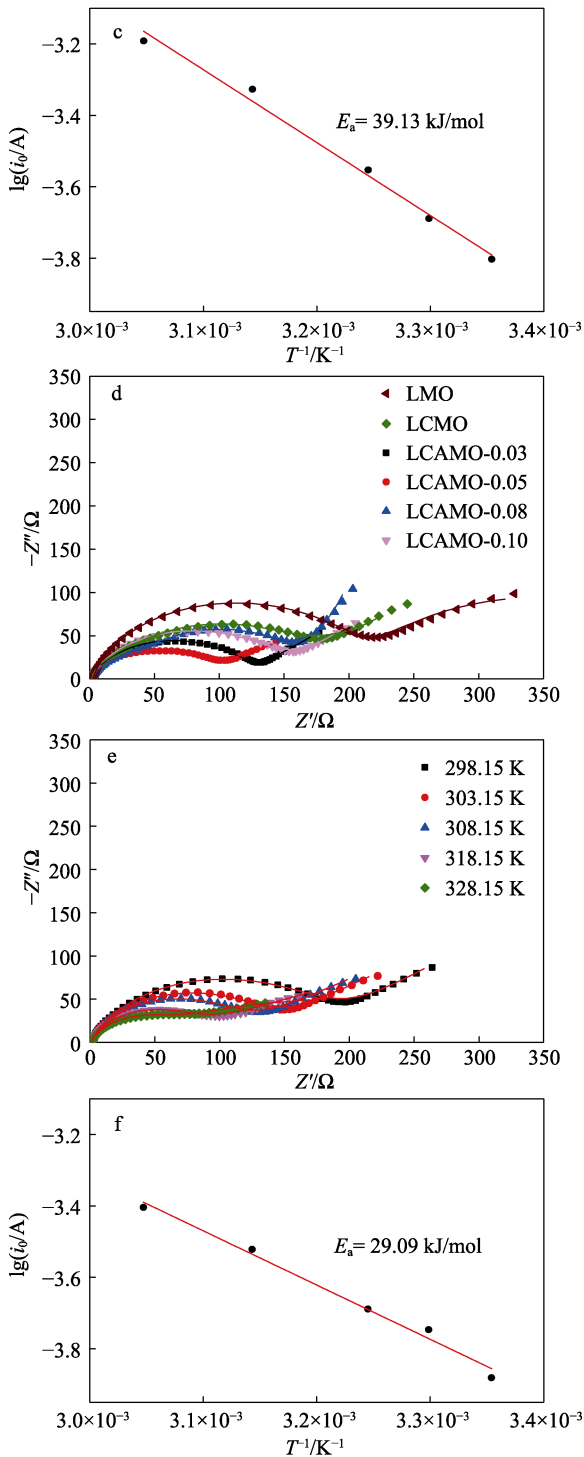


图 7 LMO、LCMO 和 LCAMO-x 电极样品循环前 (a) 和 5 C 倍率下循环 1000 次后 (d) 的 Nyquist 图; LCMO (b) 和 LCAMO-0.05 (e) 电极在不同温度下的 Nyquist 图; LCMO (c) 和 LCAMO-0.05 (f) 电极的 $\lg i_0$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 7 Nyquist plots of LMO, LCMO and LCAMO-x electrodes before (a) and after 1000 cycles at 5 C (d); Nyquist plots of LCMO (b) and LCAMO-0.05 (e) electrodes at different temperatures; Relationship between $\lg i_0$ and T^{-1} of LCMO (c) and LCAMO-0.05 (f) electrodes

从图 7a 和 d 可以看出, 循环前 LMO 的 R_{ct} 值

(130.0 Ω) 最大, LCAMO-0.05 的 R_{ct} 值 (77.7 Ω) 最小, LCMO 样品的 R_{ct} 值 (91.7 Ω) 大于 LCAMO-x 的 R_{ct} 值 (77.7~83.3 Ω), 显著小于 LMO。5 C 倍率下循环 1000 次后, 所有电极的 R_{ct} 值均有不同程度的增大, LMO 的 R_{ct} 值 (222.3 Ω) 仍为最大, LCMO 次之 (179.0 Ω), LCAMO-x 的 R_{ct} 值 (101.0~159.0 Ω) 较小, 其中 LCAMO-0.05 的 R_{ct} 值 (101.0 Ω) 最小。

从循环前后的 R_{ct} 值变化 (ΔR_{ct}) 看, 最大的为 LMO (92.3 Ω), LCMO (87.3 Ω) 次之, LCAMO-0.05 (23.3 Ω) 最小。表明 Cr/Al 共掺杂降低了材料的电荷转移电阻, 其中, LCAMO-0.05 样品具有最小的 Li^+ 脱/嵌电荷转移电阻, 暗示材料有更好的锂离子扩散能力, 这与其 Li^+ 扩散系数更大的计算结果一致。

为探索电极材料 Li^+ 的迁移能垒大小, 对 LCMO 和 LCAMO-0.05 在不同温度 (298.15~328.15 K) 下进行 EIS 测试 (图 7b 和 e)。

根据公式^[30]: $i_0 = RT/(nFR_{ct})$ 和 $i_0 = A \exp[-E_a/(RT)]$ [i_0 为交换电流, A; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为 298.15 K; n 为电子转移数; F 为法拉第常数, 96484.5 C/mol; R_{ct} 为电荷转移电阻, Ω ; A 是与温度无关的常数; E_a 为 Li^+ 迁移表观活化能, kJ/mol] 得到 $\lg i_0$ 与 T^{-1} 拟合直线关系 (图 7c 和 f), 由拟合直线斜率 (k) 可得 E_a , 经计算, LCMO 和 LCAMO-0.05 的 E_a 分别为 39.13 和 29.09 kJ/mol, LCAMO-0.05 表现出较低的表现活化能, 暗示其 Li^+ 扩散过程中的能垒较小, 具有更好的电化学性能。

2.6 循环前后表征分析

图 8a 和 b 为 LCMO 和 LCAMO-0.05 循环前和 5 C 倍率下循环 1000 次后的 XRD 谱图。

从图 8a 和 b 可以看出, LCMO 和 LCAMO-0.05 在循环前、后均保持尖晶石型 LiMn_2O_4 所固有的 10 个特征衍射峰, 循环后样品的 XRD 衍射峰强度均有不同程度减弱, 这是由于 Jahn-Teller 畸变、 Mn^{3+} 溶解以及电化学循环过程中 Li^+ 反复脱/嵌、电极材料与电解液之间的副反应等引起材料晶格损坏。但 LCAMO-0.05 在循环前、后均具有较强的 XRD 衍射峰, 表明其晶体结构稳定性较好。而 LCMO 循环后的 XRD 衍射峰强度较大幅度减弱, 表明在循环后 LCMO 的晶体结构发生了坍塌。

图 8c 和 d 为 LCMO 和 LCAMO-0.05 在 5 C 倍率下循环 1000 次后的 SEM 图。

从图 8c 和 d 可以看出, LCMO 有许多细碎的小颗粒, 颗粒的棱、角较为模糊 (图 8c), 而 LCAMO-0.05 晶体颗粒棱、角清晰规整, 形貌较为完整, 保持了截角八面体形貌特征 (图 8d), 说明其具有稳定的晶体结构, 与其具有优良的倍率性能和长循环稳定性一致。

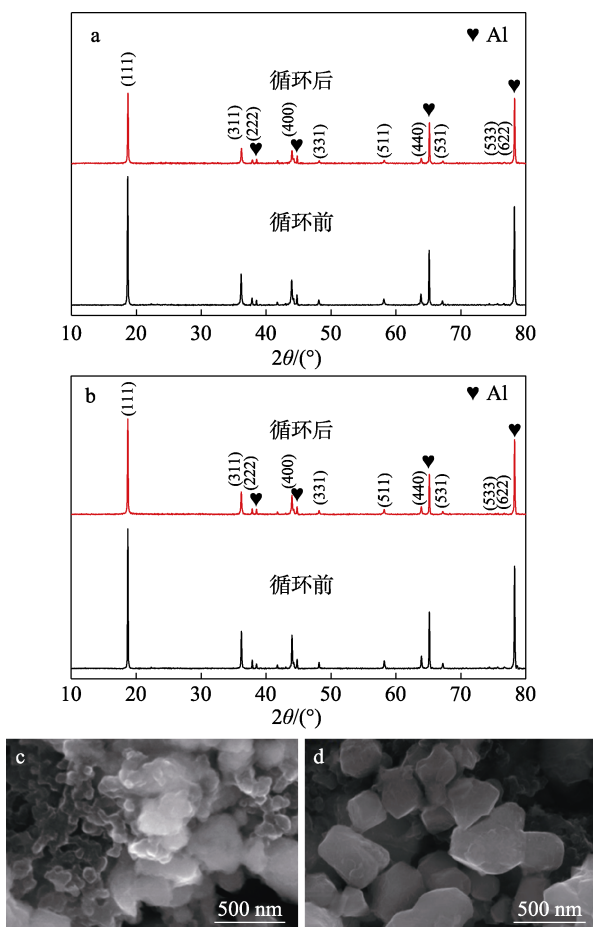


图 8 LCMO (a) 和 LCAMO-0.05 (b) 循环前和 5 C 倍率下循环 1000 次后的 XRD 谱图; 5 C 倍率下循环 1000 次后 LCMO (c) 和 LCAMO-0.05 (d) 的 SEM 图
Fig. 8 XRD patterns of LCMO (a) and LCAMO-0.05 (b) before and after 1000 cycles at 5 C; SEM images of LCMO (c) and LCAMO-0.05 (d) after 1000 cycles at 5 C

3 结论

采用固相燃烧法成功制备了 LCAMO- x 正极材料。

(1) Cr/Al 共掺杂促进了材料晶粒和晶面(111)、(100)、(110)的生长, 颗粒尺寸较均匀, LCAMO- x 样品中单晶截角八面体形貌颗粒数量随着 Al 掺杂量(0.03~0.10)的增加先增多后减少。LCAMO-0.05 形成的单晶截角八面体形貌最完整、颗粒数量最多。

(2) 掺杂后的 Cr 和 Al 元素均以+3 价存在, LCAMO-0.05 样品的 Mn 平均价态为+3.545, 显著大于 Mn 平均理论价态+3.5。

(3) LCAMO-0.05 具有更好的倍率性能和长循环寿命, 在 5 C 倍率下首次放电比容量为 109.3 mA·h/g, 循环 1000 次后容量保持率为 78.9%; 在 20 C 高倍率下首次放电比容量为 78.1 mA·h/g, 循环 1500 次后容量保持率仍高达 76.7%。CV 和 EIS 结果表明, LCAMO-0.05 材料具有较好的电化学可逆性、较高

的 Li^+ 离子迁移速率和较小的 Li^+ 离子迁移能垒。

(4) Cr/Al 共掺杂有效抑制了尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的 Jahn-Teller 效应, 截角八面体形貌减缓了 Mn 的溶解和增加了 Li^+ 离子的迁移通道, 稳定了其晶体结构, 提高了电化学倍率性能和长循环稳定性。

本文为制备高性能尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料提供可行的解决思路。

参考文献:

- [1] YANG Y F (杨延风), GE X Q (葛新旗). Research on the innovation and development of China's new energy automobile industry under the background of "dual carbon"[J]. Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术), 2022, 11(7): 2406-2407.
- [2] ZHANG S, DENG W T, MOMEN R, *et al.* Element substitution of a spinel LiMn_2O_4 cathode[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(38): 21532-21550.
- [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 & Environmental Science, 2018, 11(2): 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, 10(34): 2000363.
- [5] WANG N (王念), LI M (李萌), JI Y (吉颖), *et al.* Synthesis and electrochemical properties of truncated octahedral $\text{LiZn}_{0.08}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ cathode material by solid-state combustion method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2023, 39(6): 1042-1052.
- [6] TESHAMHRET Y, LIU H, CHAI Z, *et al.* On the manganese dissolution process from LiMn_2O_4 cathode materials[J]. ChemElectroChem, 2021, 8(8): 1516-1523.
- [7] SHMATOK Y V, GLOBAL N I, SIROSH V A, *et al.* $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ as a high-rate cathode material for lithium-ion batteries[J]. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 2024, 155(3/4): 281-287.
- [8] GUO Y J, YU Y, NING P, *et al.* Enhanced high-rate and long-cycle performance of Mg^{2+} - Al^{3+} co-doped spinel LiMn_2O_4 cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1005: 176000.
- [9] LIANG Q M, WANG Z L, BAI W, *et al.* Stimulative formation of truncated octahedral LiMn_2O_4 by Cr and Al co-doping for use in durable cycling Li-ion batteries[J]. Dalton Transactions, 2021, 50: 17052.
- [10] KIM J S, KIM K, CHO W, *et al.* A truncated manganese spinel cathode for excellent power and lifetime in lithium-ion batteries[J]. Nano Letters, 2012, 12: 6358-6365.
- [11] CHEN Z H, QIN Y, AMINE K, *et al.* Role of surface coating on cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(36): 7606-7612.
- [12] ZHU Q (朱琴), MA J (马姣), QIAN Z H (钱志慧), *et al.* Preparation and electrochemical properties of LiMn_2O_4 cathode by Zn-Al co-doping and morphology control[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(6): 1246-1253, 1269.
- [13] HOU P Y, LIN Z Z, LI F, *et al.* General synthesis of single-crystal spinel cathodes with the tailored orientation of exposed crystal planes for advanced lithium-ion batteries[J]. Small, 2023, 19: 2304482.
- [14] PARK H, GUO Z, MANTHIRAM A. Effect of oxidative synthesis conditions on the performance of single-crystalline $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Al, Fe, and Ni) spinel cathodes in lithium-ion batteries[J]. Small, 2024, 20: 2303526.

(下转第 1840 页)