

# Al 掺杂尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料的性能

王永龙, 王文阁, 张 倩, 王 昕, 曹建胜, 叶世海\*

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

**摘要:** 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  作为锂离子电池正极可大电流放电, 且成本低、环境友好. 采用溶胶-凝胶法制备尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及 Al 掺杂材料. 使用 X-射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)观察材料结构与形貌. 结果表明, 复合材料颗粒尺寸 300 ~ 500 nm, 呈类球形. 电化学恒流充放电测试表明, Al 掺杂尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极的循环性明显提高, Al 掺杂 5%  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (by mass, 下同) 正极在 1C 倍率充放电 100 周期循环后的容量保持率为 98.2%, 1C 倍率充电、5C 倍率放电下, 100 周期循环后其容量保持率为 99.0%, 表现出较优的电化学循环性能.

**关键词:** 锂离子电池; 正极; 尖晶石结构; Al 掺杂; 循环性能

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

目前, 锂离子电池的正极材料主要有层状的  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等<sup>[1-2]</sup>. 其中, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  安全性好、电压高、价格低廉且无毒, 是一种非常有应用前景的锂离子电池正极材料.

尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的理论比容量为  $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平台电压约 4.0 V. 该电极在充放电过程中会发生容量衰减, 高温下的容量衰减尤为严重. 一般认为其容量衰减的主要原因是: (1) 锰的溶解. 循环过程中, 在电解液的作用下,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  表面的  $\text{Mn}^{3+}$  发生歧化反应:  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ , 生成的  $\text{Mn}^{2+}$  溶入电解液中, 致使循环性能下降<sup>[3]</sup>. (2) 尖晶石结构  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在循环过程中发生 Jahn-Teller 效应, 导致尖晶石晶格发生畸变, 并伴随着很大的体积变化, 从而引起容量衰减<sup>[4-5]</sup>. (3) 电解液分解. 其较高的充放电电压平台(对锂电压在 4 V 左右)使电解液不稳定, 易发生分解反应<sup>[6]</sup>. 电解液易与痕量水发生反应产生 HF, 生成的 HF 又与  $\text{Mn}^{3+}$  反应消耗电极活性物质<sup>[7]</sup>.

目前一般采用在材料表面包覆一层其它化合物的方法以缓解锰的溶解. 包覆材料有  $\text{LiCoO}_2$ 、碳、磷酸盐及各种金属氧化物等<sup>[8-12]</sup>, 并取得了较好效果.  $\text{Mn}^{3+}$  高自旋导致 Jahn-Teller 畸变, 可通过掺杂来抑制其结构的变化. 阳离子掺杂对改善  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极的电化学性能已取得了较好的效果,

掺杂元素有 Co、Ni、La 等<sup>[13-14]</sup>. 阴离子掺杂也是改善  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极性能的一种有效的途径, 如  $\text{F}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等离子<sup>[19-21]</sup>.

本文采用溶胶-凝胶法制备尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及再经 Al 掺杂材料, 并研究其结构、形貌和电化学性能等.  $\text{Al}^{3+}$  与氧结合能大, 能抑制  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在充放电过程的结构畸变, 以期改善其电化学循环的稳定性.

## 1 实 验

### 1.1 材料制备

将 1.05 g  $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (AR,  $\geq 99.0\%$ ) 和 4.70 g  $\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (AR,  $\geq 99.0\%$ ) 溶解在 50 mL 的蒸馏水中均匀混合, 然后取一定量所制备的  $\gamma\text{-AlOOH}$  纤维加入上述溶液中, 超声均匀分散 30 min. 加入与金属离子的总摩尔比为 1:1 的己二酸, 该溶液在 80 °C 水浴蒸发, 形成粉红色干凝胶. 将该凝胶研磨转入刚玉坩埚, 马弗炉中 350 °C 烧结 4 h 除去反应物中的有机物, 而后 800 °C 高温煅烧反应 10 h, 自然冷却、研磨即得最终产物. Al 掺杂量为 1%、3% 和 5%.

### 1.2 材料的表征

采用 X-射线衍射(XRD, 日本理学 Rigaku MiniFlex II 型,  $\text{Cu K}\alpha$  射线、管压 30 kV、管流 15 mA、扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . 材

料用扫描电镜(SEM、日本 HITACHI S-4800)观察材料形貌。

1.3 电池组装与测试

正极材料、乙炔黑和 PTFE 按质量比 80:12:8 混匀,加少量乙醇(分散剂)搅拌成浆状,滚压成膜,冲压为极片( $\phi = 8\text{ mm}$ )。该极片置于烘箱  $50\text{ }^\circ\text{C}$  烘干即可。由工作电极、金属锂负极、多孔聚丙烯膜(Celgard 2400)隔膜和  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{LiPF}_6$ (碳酸乙烯酯(EC):碳酸二甲酯(DMC)=3:7,by volume)在充满氩气的干燥手套箱中组装成模拟电池。采用 LAND CT-2001A 测试系统测量电池充放电曲线,电位区间  $3.0\sim 4.3\text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )。采用电化学工作站(Zahner IM6ex)测试电极材料的循环伏安曲线,电压范围为  $3.0\sim 4.3\text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图 1 是  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和 Al 掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 XRD 谱图。从谱图看出,据 JCPDS 35-0782 卡片可以确定其为立方尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料,空间群  $Fd\bar{3}m$ 。Al 掺杂材料的 XRD 谱图均未呈现  $\gamma\text{-AlOOH}$  的特征峰,这说明  $\text{Al}^{3+}$  已进入尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的晶格中。

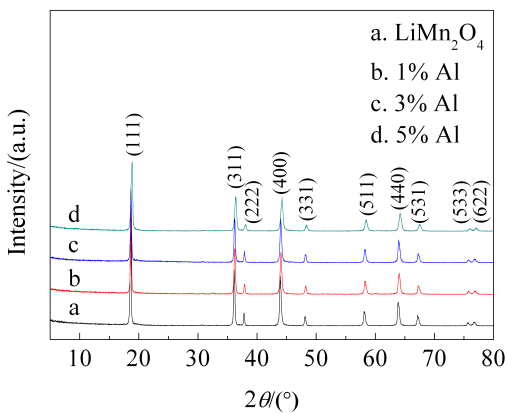


图 1 Al 掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the as-prepared  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  samples without and with Al doping

表 1 列出 Al 掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  尖晶石材料的晶胞参数和晶胞体积。材料晶胞参数可据其 XRD 数据计算得到。可以看出,材料的晶胞参数和晶胞体积随  $\text{Al}^{3+}$  掺杂量的增加而减小。这表明  $\text{Al}^{3+}$  进入到尖晶石材料的晶格当中,掺杂样品中半径较小的  $\text{Al}^{3+}$ ( $0.0521\text{ nm}$ ) 取代了半径较大的  $\text{Mn}^{3+}$ ( $0.0641\text{ nm}$ )。锂离子的嵌入和脱出引起的晶格的膨胀和收缩可能导致尖晶石结构的破坏,Al 掺杂后形成了键能较大的 Al—O 键,使尖晶石材料的结构更加稳定。

图 2 给出尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (A)和掺杂 5%Al 的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (B)材料的 SEM 形貌照片。材料由  $300\sim 500\text{ nm}$  大小的类球形颗粒组成,掺杂 Al 后材料形貌无明显变化。

2.2 电极电化学性能

图 3 为  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和 Al 掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极室温下前 3 周的循环伏安曲线。从图 3 中可以看到,各电极第 1 周循环伏安曲线的氧化、还原峰电位差值较大,且氧化、还原峰值均较小。这是由于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极需有一活化过程,1 周期循环后,第 2 和第 3 周期的循环伏安曲线氧化峰电位向低电位方向移动,还原峰电位向高电位方向移动,氧化、还原峰值增强,说明材料经过第 1 周期循环后电化学反应逐渐趋于稳定。

图 4 为  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和不同 Al 量掺杂的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

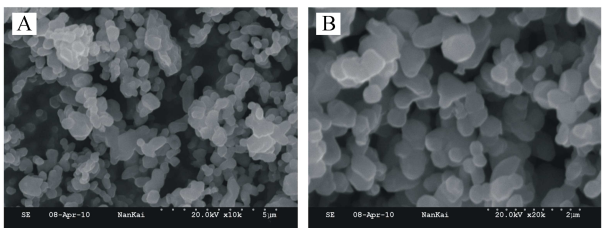


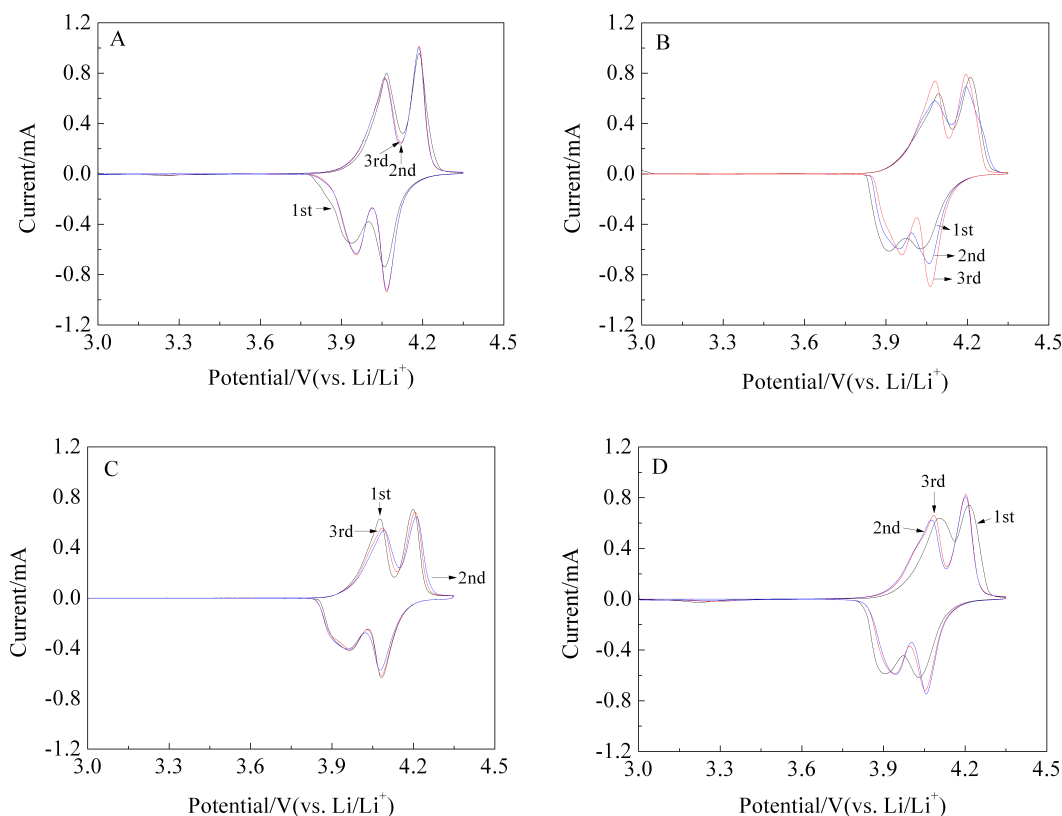
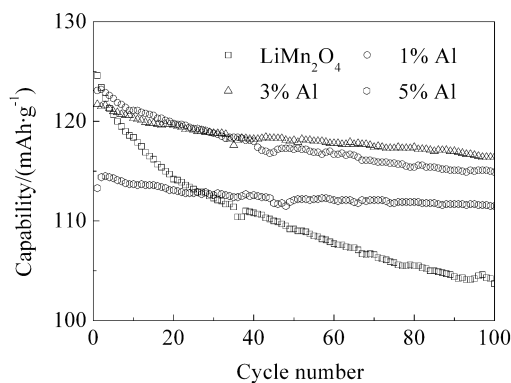
图 2 纯尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料(A)和掺杂 5%Al 的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料(B)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the pristine (A) and 5% Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (B)

表 1 Al 掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料的晶胞参数

Tab. 1 Lattice parameters and unit cell volumes of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  samples without and with Al doping

Sample	Lattice parameter/nm	Unit cell volume/ $\text{nm}^3$
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	0.8240	0.5595
Al-doped $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (1% Al)	0.8237	0.5588
Al-doped $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (3% Al)	0.8235	0.5584
Al-doped $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (5% Al)	0.8231	0.5576

图 3 不同 Al 量掺杂的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极循环伏安曲线A. 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; B. 1%Al; C. 3%Al; D. 5%AlFig. 3 CVs of the as-prepared  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  samples without and with different Al-doping contentsA. Pristine  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; B. 1%Al; C. 3%Al; D. 5%Al图 4 Al 掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极的电化学循环寿命曲线Fig. 4 Cycling performances of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  samples without and with Al doping at room temperature

电极在室温下的电化学循环寿命曲线图,充放电倍率为 1C.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极的首次放电比容量为  $124.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 100 周期循环后,其放电比容量为  $103.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率为 83.2%. Al 掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电

极的初始比容量都低于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极的比容量分别为  $123.1(1\%)$ 、 $121.7(3\%)$  和  $113.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}(5\%)$ . 但经  $\text{AlOOH}$  掺杂处理的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极的电化学循环性能均有改善. Al 掺杂 1%、3% 和 5% 的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极 100 周期循环后的放电比容量分别为  $114.9$ 、 $116.4$  和  $111.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率分别为 93.3%、95.6% 和 98.4%. 其容量保持率明显提高,说明  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  经  $\text{AlOOH}$  掺杂改性可提高材料结构的稳定性.

图 5 为 Al 掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极的首次充放电曲线,充放电倍率为 1C. 从图 5 中可以看到,各条充放电曲线均出现了两个平台,分别位于 4.1 V 和 4.0 V 附近,表现尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极充放电的明显特征,掺杂并没有改变尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的结构. Al 掺杂 1% 和 3% 的电极充放电容量与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极容量相近. 而 Al 掺杂 5% 的电极充放电容量显著降低,因  $\text{Al}^{3+}$  渗入尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的晶格中,取代了  $\text{Mn}^{3+}$  的点. 参与  $\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  间可逆反应

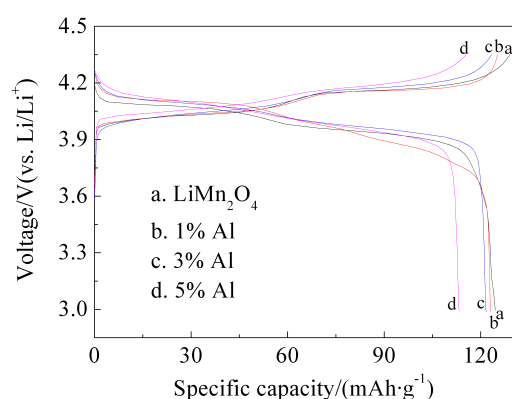
图5 Al 掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极的首次充放电曲线

Fig. 5 The initial charge-discharge curves of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  samples without and with Al doping at room temperature

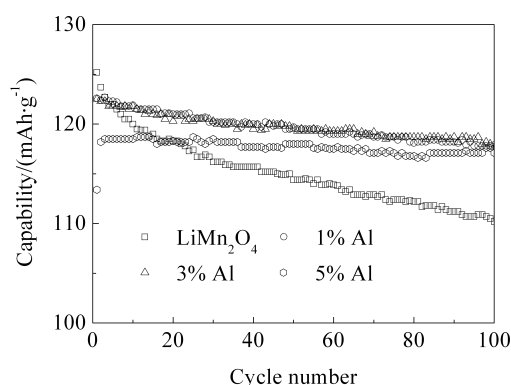
图6 Al 掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极的5C循环寿命曲线

Fig. 6 Cycling performances of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  samples without and with Al doping at the rates of 5C discharge and 1C charge

的Mn含量降低,从而导致材料比容量降低.

图6表示Al掺杂 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极的循环寿命曲线,充电倍率为1C,放电倍率为5C,该充放过程类似于电池实际应用的慢充快放.从图6中可以看出,3种不同Al掺杂量的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极性能明显优于 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极的首次放电比容量为 $125.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,100周期循环后其放电比容量降至 $110.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,衰减了12%,Al掺杂 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极的初始放电比容量分别为 $122.6 (1\%)$ , $122.5 (3\%)$ 和 $118.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} (5\%)$ .100周期循环后其放电比容量为 $117.9$ , $117.7$ 和 $117.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,衰减率为3.9%,3.9%和1%,掺杂后电极的容量保持率也明显提高.

### 3 结 论

应用溶胶-凝胶法制得了Al掺杂尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

锂离子电池正极材料.该电极在1C倍率下放电比容量均达 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上.5%Al掺杂 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极在1C倍率下充放电100周期循环后其容量保持率98%以上,以1C充电、5C放电,100周期循环后其容量保持率达到99%,表明Al掺杂能有效稳定尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 材料结构,明显提高了电极电化学循环寿命.

### 参考文献(References):

- [1] Cao Y J(曹艳军), Long X Y(龙翔云), Cheng Y F(程云峰). Research development of cathode electrode material for lithium-ion batteries[J]. Technology & Development of Chemical Industry(化工技术与开发), 2007, 36(3): 16-18.
- [2] Ohzuku T, Brodd R J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 449-456.
- [3] Aoshima T, Okahara K, Kiyohara C, et al. Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature[J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 377-380.
- [4] Tang S B, Lai M O, Lu L. Electrochemical studies of low-temperature processed nano-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode at  $55^\circ\text{C}$ [J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(1): 372-378.
- [5] Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S. Jahn-Teller distortion and electronic structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474(1/2): 370-374.
- [6] Aurbach D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2000, 89(2): 206-218.
- [7] Xiao L F, Zhao Y Q, Yang Y Y, et al. Enhanced electrochemical stability of Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized by a polymer-pyrolysis method[J]. Electrochimica Acta, 2008, 54(2): 545-550.
- [8] Lee C W, Kim H S, Moon S I. Effects on surface modification of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  material for lithium-ion batteries[J]. Materials Science and Engineering: B, 2005, 123(3): 234-237.
- [9] Liu Z L, Wang H B, Fang L, et al. Improving the high-temperature performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel by micro-emulsion coating of  $\text{LiCoO}_2$  [J]. Journal of Power Sources, 2002, 104(1): 101-107.
- [10] Skapin A S, Gaberscek M, Dominko R, et al. Detection of highly conductive pathways in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -carbon black

- composites for Li ion batteries by microcontact impedance spectroscopy[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 167 (3/4): 229-235.
- [11] Arumugam D, Kalaigann G P. Synthesis and electrochemical characterizations of nano-SiO<sub>2</sub>-coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 624 (1/2), 197-204.
- [12] Liu D Q, Liu X Q, He Z Z. Surface modification by ZnO coating for improving the elevated temperature performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 436(1/2): 387-391.
- [13] Chung K Y, Ryu C W, Kim K B. Onset mechanism of Jahn-Teller distortion in 4 V LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its suppression by LiM<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni) coating[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(4): A791-A795.
- [14] Zhou D Q(周大桥). Preparation and performance of Co and La Co-doped Li-rich lithium manganate [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2009, 15(1): 74-78.
- [15] He X M, Li J J, Cai Y. Fluorine doping of spherical spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(35/36): 2571-2576.
- [16] Molenda M, Dziembaj R, Podstawka E. Influence of sulphur substitution on structural and electrical properties of lithium-manganese spinels[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(5/6): 1347-1350.
- [17] Ye S H, Bo J K, Li C Z, et al. Improvement of the high-rate discharge capability of phosphate-doped spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by a hydrothermal method[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(8): 2972-2977.

## Electrochemical Performance of Al-Doped Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode Material for Li-Ion Batteries

WANG Yong-long, WANG Wen-ge, ZHANG Qian, WANG-Xin, CAO Jian-sheng, YE Shi-hai\*  
(*Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

**Abstract:** Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a cathode material for Li-ion batteries, is featured as good high-rate performance, low cost and environmental friendly. The pristine and Al-doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples were prepared by sol-gel method. The structure and micromorphology of the as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results demonstrated that the as-prepared LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples had a typical cubic spinel structure and were composed of sphere-like particles with a diameter range of 300 ~ 500 nm. Galvanostatic charge-discharge tests showed that the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples doped with Al element exhibited an enhanced cycling performance. Especially, in the case of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with 5% Al-doped, the discharge capacity retention was about 98.2% at the rate of 1C discharge and was 99% at the rate of 5C discharge, based on the same charge rate of 1C.

**Key words:** Li-ion batteries; cathode; spinel structure; Al-doping; cycling performance