

高电压 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 正极材料制备及其性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.01.006

谢涛雄 余林玉
李威 邓浩杰
任鹏文 江剑兵

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 通过共沉淀控制结晶法制备前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$, 再通过高温固相法制备 Al^{3+} 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 材料。XRD 和 SEM 结果表明 Al^{3+} 被均匀掺杂到了材料的晶格中, 替代了部分 Ni 和 Mn, 提升了材料的结晶度与结构稳定性。电化学测试结果表明掺杂 Al^{3+} 能有效提升材料的倍率性能与循环性能, $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 在 0.5 C 下常温循环 100 次后容量保持率为 96.75%, 在 0.5 C 下 55 °C 循环 100 次后容量保持率也能达到 93.24%; 常温下 10 C 放电容量达到 101.45 mA·h/g; 相比于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 掺杂 Al^{3+} 后的材料具有更好的可逆性与更高的锂离子导电率。

关键词: 锂离子电池; 共沉淀; 高温固相法; 铝掺杂

中图分类号: TQ131.1⁺1; TM912 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2022)01-0040-08

引文格式: 谢涛雄, 余林玉, 李威, 等. 高电压 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 正极材料制备及其性能 [J]. 包装学报, 2022, 14(1): 40-47.

0 引言

近年来, 新能源汽车的发展大幅提升了高能量密度锂离子电池的需求。尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) 是用 Ni 取代尖晶石型 LiMn_2O_4 中的部分 Mn^{4+} 而得到的锂离子电池正极材料, 因具有制备工艺简单、资源丰富、成本低、无毒和良好的安全性等优点而成为锂离子电池正极材料的研究热点^[1-3]。LNMO 除了存在一个 4.0 V (vs. Li/Li⁺) 对应 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的电压平台外, 还有 4.7 V (vs. Li/Li⁺) 对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的高电压平台, 理论容量可达 146.7 mA·h/g, 质量能量密度高达 650 W·h/kg^[4-5], 因而 LNMO 在高功率电池组上极具发展潜力^[6-8]。

LNMO 的空间结构有无序排列 $Fd-3m$ 空间群和有序排列 $P4_32$ 空间群两种。无序结构中, 镍、锰都占据 16d 位置, 部分 Mn 的化合价为 +3 价。Kim J. H. 等^[9] 发现无序 $Fd-3m$ 空间群有着更小的阻抗和更好的循环性能, 且三维结构在热力学上更为稳定, 这为锂离子的传输提供更为便捷的通道^[10-11]。然而在以 LNMO 为正极材料的锂离子电池充放电过程中, 其较高的工作电压使得电解液的反应更加剧烈, Jahn-Teller 效应进一步加速了 Mn^{3+} 的溶解以及电解液的挥发, 并且强氧化性的 Ni^{4+} 会使电池中的正极片表面发生电解液的氧化分解形成界面膜, 从而阻碍锂离子的脱嵌, 导致 LNMO 电池在循环过程中发生容量衰减^[12-15], 在较大电流密度下衰减更为严重。大量

收稿日期: 2021-08-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51604106); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (18C0492); 湖南省自然科学基金资助项目 (2019JJ40070); 中国博士后科学基金资助项目 (2016M602428)

作者简介: 谢涛雄 (1996-), 男, 湖南岳阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为锂离子电池正极材料, E-mail: 2762910039@qq.com

通信作者: 江剑兵 (1982-), 男, 江西新干人, 湖南工业大学副教授, 主要从事锂离子电池正极材料研究, E-mail: jjbcsu2011@163.com

文献表明, 通过金属阳离子掺杂和表面包覆可以改善 LNMO 循环性能。其原因是: 金属阳离子掺杂可以稳定材料结构; 表面包覆可以减少材料表面与电解液直接接触, 改善锰的溶解^[16-17]。

锂离子电池正极材料的电化学性能很大程度上取决于前驱体的理化性质, 故本研究拟采用共沉淀控制结晶法制得纯度高、均一性好的前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$, 且通过高温固相法得到铝掺杂改性 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$, 并对 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 的结构特性和电化学性能进行研究。

1 实验

1.1 材料和仪器

1) 材料

四水硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 江西睿达新能源科技有限公司; 六水硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 吉林吉恩镍业股份有限公司; 氢氧化钠 (NaOH), 南通润州化工有限公司; 氨水 ($\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 衡阳市凯信化工试剂股份有限公司; 碳酸锂 (Li_2CO_3), 赣锋锂业股份有限公司; 去离子水, 实验室自制; 氢氧化铝 ($\text{Al}(\text{OH})_3$), 分析纯, 无锡市晶科化工有限公司; 氮气、氩气, 体积分数为 99.999%, 浏阳市鑫荣气体有限公司; 导电炭 (Super-P), 重庆凯茵化工有限公司; 聚偏氯乙烯 (polyvinylidene chloride, PVDF), 深圳泰能新材料有限公司; N-甲基吡咯烷酮 (N-methyl pyrrolidone, NMP), 湖南永汇新材料有限公司; 铝箔, 上海鲁剑金属材料有限公司。

2) 仪器

X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), ARL EQUINOX 3000, 美国赛默飞世尔科技公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Sigma500, 德国卡尔蔡司集团; 电池测试系统, BTS-5 V 10 mA, 深圳新威电子有限公司; 电化学工作站, CHI660E, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 正极材料的制备

将 $n(\text{Mn}):n(\text{Ni})=3:1$ 的 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在去离子水中配置成 2 mol/L 的金属混合溶液待用。配置 4 mol/L 的 NaOH 溶液作为沉淀剂, 4 mol/L 的氨水溶液作为络合剂。用蠕动泵将金属混合溶液、沉淀剂和络合剂匀速加入到反应釜中, 反应过程中温度控制在 55 °C, 通过控制沉淀剂的加入速度使反应 pH 值控制在 11.5 ± 0.05 , 匀速搅拌, 并持

续通入高纯氮气控制氛围, 得到的浆料经过滤洗涤至其呈中性后, 放置于鼓风干燥箱中, 120 °C 干燥 24 h, 破碎过筛 (200 目), 得 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ 前驱体材料。

取 5 份前驱体 (每份 2 g), 按照 $n(\text{Li}):n(\text{Ni}):n(\text{Mn}):n(\text{Al})=1.08:(0.5-0.5x):(1.5-0.5x):x$ 加入 Li_2CO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, x 的取值分别为 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100。在玛瑙研钵中将 3 种粉末用研磨棒研磨 40~50 min, 使其充分混合均匀, 再移至坩埚中, 在升温速率为 3 °C/min 的马弗炉内, 空气氛围 870 °C 下高温煅烧 24 h, 冷却后破碎过筛 (200 目), 得到 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 材料。

1.3 锂电池的组装

称取质量比为 8:1:1 的镍锰酸锂材料、导电炭和聚偏氯乙烯, 在玛瑙研钵中研磨至充分混合后, 滴入适量的 N-甲基吡咯烷酮继续研磨至浆料无颗粒存在且具有良好的流动性。将得到的浆料均匀涂在 20 μm 厚的铝箔集流体上, 放入 120 °C 的鼓风干燥箱中烘烤 24 h。将干燥后的极片经辊压机压实后冲成直径为 10 mm 的圆形极片, 再放入真空干燥箱中 60 °C 烘烤 5 h 以去除制片时极片吸收的水分。在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 扣式电池。组装好的电池在 45 °C 烘箱中静置 24 h 陈化。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 样品的 XRD 谱图。

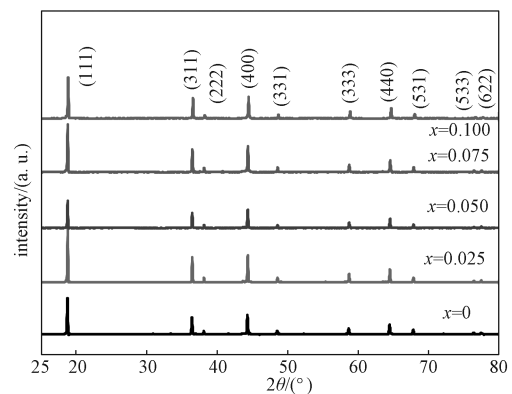


图 1 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 的 XRD 谱线

Fig. 1 XRD spectrum of $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$

由图 1 可以看出, 掺杂 Al^{3+} 样品的主衍射峰均与尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的峰位一致, 由此推测掺杂 Al^{3+} 没有改变材料的晶型, 仍为尖晶石结构, 空间群为 $Fd-3m$ 。未检测出 Al^{3+} 杂质相, 这说明 Al^{3+}

成功地掺杂到纯 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶格中。未发现峰的偏移和宽化现象，峰型尖锐，表明产物具有良好的结晶性。

2.2 SEM 与 EDS 分析

图2为 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 样品的 SEM 图。由图可知，各组材料均由小颗粒团聚而成的二级颗粒组成。掺杂 Al^{3+} 后的粒子表面更加光滑，当掺杂量 $x=0.050$ 时，颗粒粒径均在 $2.0\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 之间，颗粒大小的一致性得到提高，其原因可能是熔点为 $300\ \text{℃}$ 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 $870\ \text{℃}$ 高温烧结下会溶解在材料中，这有利于材料在烧结过程中更均匀的受热。相比于尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料，掺杂 Al^{3+} 后材料结晶度得到提高，颗粒之间的距离缩短，减少了锂离子的传输距离，有助于提升锂离子的脱出/入嵌速率，进而提高材料电化学性能。

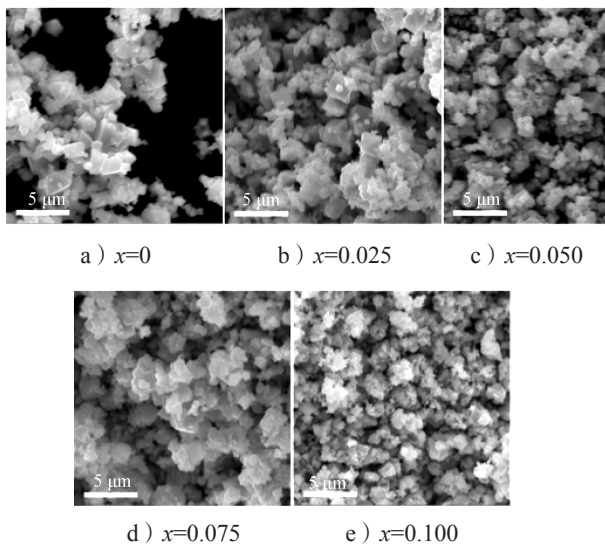
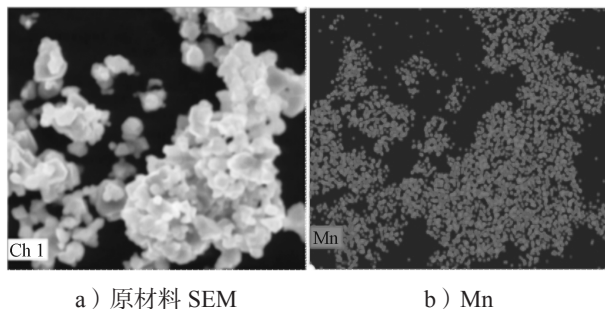
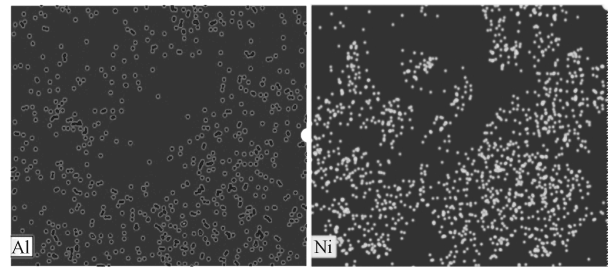


图2 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 的 SEM 图
Fig. 2 SEM image of $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$

图3为 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 材料的 EDS 测试结果。由图可知，材料中3种元素 Mn、Al 和 Ni 分布均匀，进一步说明 Al^{3+} 均匀地掺杂到晶格中。



a) 原材料 SEM b) Mn



c) Al d) Ni
图3 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的 EDS 图
Fig. 3 EDS diagram of $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$

2.3 电化学性能分析

常温下电压为 $3.0\sim 5.0\ \text{V}$ ，电流密度为 $0.1\ \text{C}$ ($14.7\ \text{mA/g}$) 时， $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 材料的首次充放电结果如图4和表1所示。由图4可知， Al^{3+} 掺杂量不同的材料均为显著的两段式充放电平台。放电时， Ni^{2+} 和 Ni^{4+} 发生氧化还原反应，产生 $4.7\ \text{V}$ 的电压平台， Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 发生氧化还原反应，产生 $4.0\ \text{V}$ 的电压平台。由于 Al 的掺杂， Al^{3+} 部分替代了 Ni 离子，Al 掺杂量的增加会导致 $4.7\ \text{V}$ 电压平台缩短，因而 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.45}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 的 $4.7\ \text{V}$ 电压平台缩短最为明显。

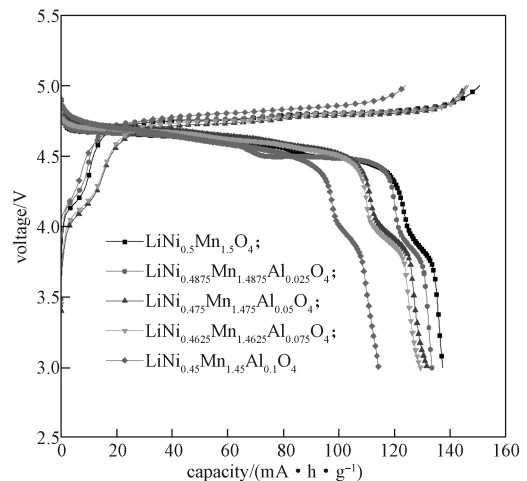


图4 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 在常温下 $0.1\ \text{C}$ 的首次充放电曲线图

Fig. 4 The first charge and discharge curve of $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ at $0.1\ \text{C}$ at room temperature

由表1可知， $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 材料随着 Al 掺杂量的增加，充放电容量都会略微降低，当掺杂量 $x=0.100$ 时降低幅度较大，这一现象与材料的 $4.7\ \text{V}$ 电压平台缩短相对应。掺杂材料的充放电效率均在 88% 以上，该正极材料的充放电电压较高，这会导致部分电解液在高电压时发生不可逆的分解反应，

从而使得材料的充放电效率不太理想。

表 1 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 在常温下 0.1 C 首次充放电容量

Table 1 First charge and discharge capacity of $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ at 0.1 C at room temperature

样品	首次充电容量 / 首次放电容量 / 充放电效率 / %	首次充电容量 / 首次放电容量 / 充放电效率 / %	充放电效率 / %
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	150.86	137.47	91.12
$\text{LiNi}_{0.4875}\text{Mn}_{1.4875}\text{Al}_{0.025}\text{O}_4$	146.79	133.68	91.06
$\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$	146.02	131.88	90.32
$\text{LiNi}_{0.4625}\text{Mn}_{1.4625}\text{Al}_{0.075}\text{O}_4$	146.20	129.50	88.58
$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.45}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	123.89	114.43	92.36

倍率性能是评价高能量密度锂离子电池正极材料性能的重要指标。故本研究测试了常温下电压为 3.0~5.0 V, 电流密度为 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 C 时 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 材料的倍率性能, 测试结果如图 5 所示。

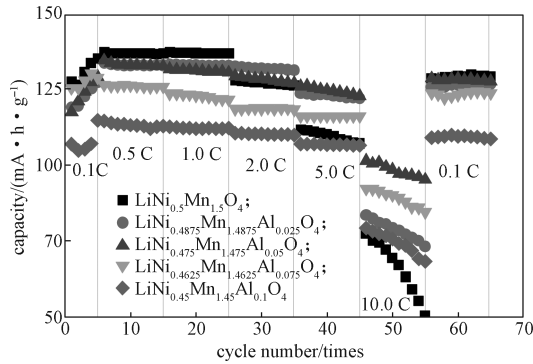


图 5 不同倍率下 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 的放电循环图
Fig. 5 Discharge cycle diagram of $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ at different rates

由图 5 可知, 第一次 0.1 C 的平均放电容量均较低, 这是因为电池刚启动还未完全激活。提升电流密度时, 电极材料的放电容量均有不同程度的下降, 而随着 Al 掺杂量的提升, 这一下降的趋势得到了明显的缓解, 说明 Al 掺杂能有效提升电极材料的倍率性能, 这是由于 Al^{3+} 部分替代了 Ni 和 Mn, 改善了材料的化合价平衡, 增加了材料大倍率放电时的结构稳定性^[18], Al^{3+} 一定程度上提高了电极材料的电导率。但是部分 Ni 和 Mn 被 Al 替代也会导致材料发生容量损失。综合来看, Al 掺杂量为 0.050 时, $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 材料的倍率性能最好。不同倍率下, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的平均放电容量分别为 130.61, 136.77, 136.88, 127.06, 109.56, 77.56 mA·h/g, $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的平均放电容量分别为 123.84,

133.07, 131.07, 128.18, 124.54, 101.45 mA·h/g, 可见当电流密度达到 2 C 后, $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的平均放电容量均高于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 并且随着电流密度的增加, 这一现象更加明显。经过不同电流密度测试之后, 电流密度从 10.0 C 回到 0.1 C 时 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的平均放电容量仍然达到 128.09 mA·h/g, 表明材料具有良好的电化学可逆性。

循环性能是影响正极材料应用的重要因素。由于正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有高达 4.7 V 的工作电压, 在长循环的过程中电解液会在材料表面形成越来越厚的固体电解质界面膜 (solid electrolyte interface, SEI), 阻碍了锂离子在充放电过程中的传输, 从而导致容量快速衰减。为研究 Al^{3+} 掺杂对材料循环性能的影响, 对常温下电压为 3.0~5.0 V, 电流密度为 0.5 C 时循环 100 次 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 材料的循环性能进行测试, 结果如图 6 所示。

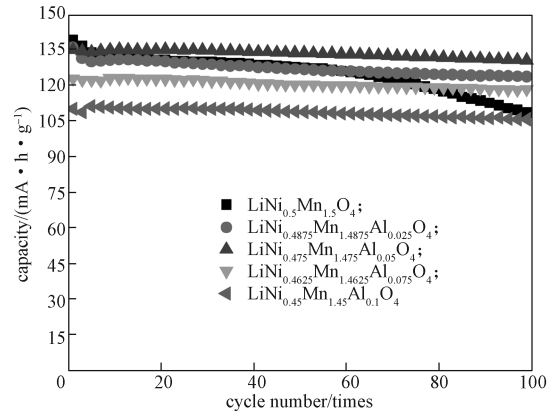


图 6 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 在 0.5 C 下的放电循环图
Fig. 6 Discharge cycle diagram of $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ at 0.5 C

由图 6 可知, Al^{3+} 掺杂能显著提升材料的循环稳定性能, 这是由于 Al^{3+} 部分替代了 Ni 和 Mn 金属离子, 形成的 Al—O 键键能为 512 kJ/mol, 高于 Ni—O 键 (382 kJ/mol) 和 Mn—O 键 (402 kJ/mol) 的, 有助于提高材料的稳定性^[19]。

表 2 为常温下 0.5 C 时 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 材料的循环放电容量。由表可知, 经过 100 次 0.5 C 循环后 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的放电容量从 139.10 mA·h/g 衰减为 107.96 mA·h/g, 容量保持率为 69.95%; Al^{3+} 掺杂后的材料容量保持率得到了显著提高, 经过 100 次 0.5 C 循环后 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的容量保持率仍达到 96.75%, 相同条件下 $\text{LiNi}_{0.4625}\text{Mn}_{1.4625}\text{Al}_{0.075}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.45}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 容量保持率也达到了 96% 以上,

但是首次放电容量仅为 122.81, 111.77 mA·h/g。综合考虑, $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 具有最好的循环性能。

表 2 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 在常温下 0.5 C 循环 100 次的放电容量

Table 2 Specific discharge capacity of $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ at 0.5 C 100 cycles at room temperature

样 品	首次放电容量 / 100 次循环放电容量 / (mA·h·g ⁻¹)	容量保持率 / %
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	139.10 107.96	69.95
$\text{LiNi}_{0.4875}\text{Mn}_{1.4875}\text{Al}_{0.025}\text{O}_4$	135.91 123.62	90.96
$\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$	134.88 130.50	96.75
$\text{LiNi}_{0.4625}\text{Mn}_{1.4625}\text{Al}_{0.075}\text{O}_4$	122.81 118.10	96.16
$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.45}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	111.77 105.66	96.00

图 7 为 55 °C 下, 电压范围为 3.0~5.0 V, 电流密度为 0.5 C 时, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的循环测试结果。

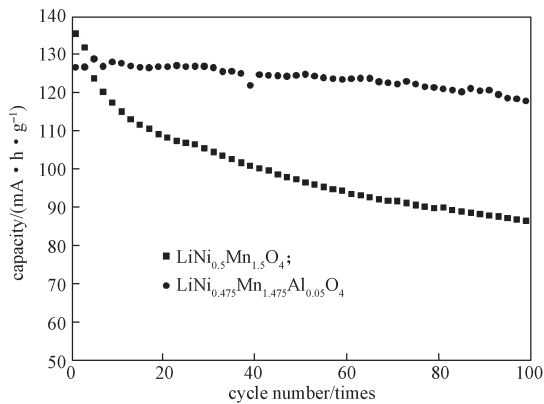


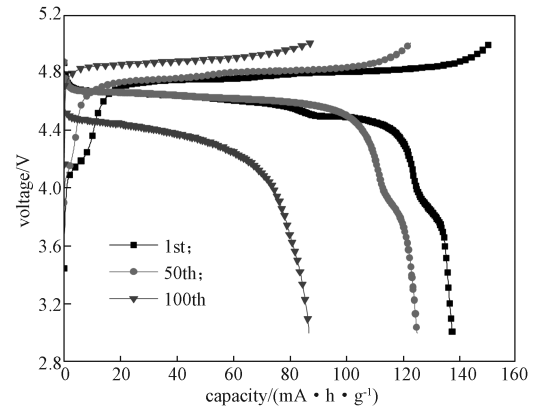
图 7 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 在 0.5 C, 55 °C 的放电循环图

Fig. 7 Discharge cycle diagram of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ at 0.5 C and 55 °C

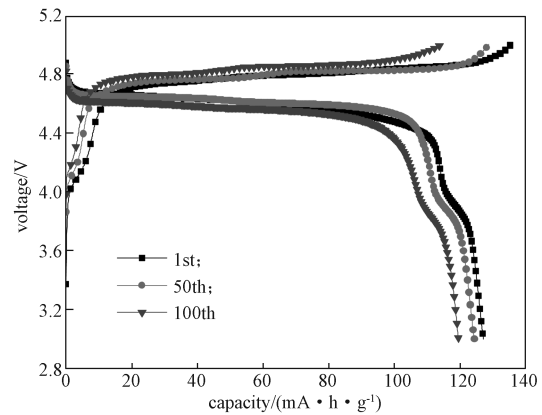
由图 7 可知, $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的高温循环性能更好, 经 100 次循环后, 其放电容量由 126.54 mA·h/g 下降到 117.98 mA·h/g, 容量保持率为 93.24%; 而 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的放电容量从 135.27 mA·h/g 下降到 86.55 mA·h/g, 容量保持率仅为 63.98%。

图 8 为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 在 55 °C 下循环第 1 次、第 50 次和第 100 次的充放电曲线。由图可知, 随着循环次数的增加, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的放电平台变短, 甚至在第 100 次循环时仅有一个放电平台, 这说明电极材料在充放电反应过程中, 电解液的侵蚀现象较为严重, Mn^{3+} 含量增加进而破坏材

料的结构; $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 具有良好的稳定性, 放电平台变短的幅度较小, 这得益于 Al—O 键的键能较大, 改善了材料的高温循环性能。



a) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$



b) $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$

图 8 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 在 0.5 C, 55 °C 下循环第 1, 50, 100 次的充放电曲线

Fig. 8 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ at 0.5 C, 55 °C the 1st, 50th, 100th charge and discharge

扫描速率为 0.02 mV/s, 电压为 3.0~5.1 V 时, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的 CV 曲线如图 9 所示。由图可知, 两种材料均具有两个氧化还原峰, 分别是 3.9~4.1 V 对应 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原, 4.6~4.8 V 对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原, 这也与图 4 中充放电曲线存在两个放电平台相对应。还原峰电流 (I_{pc}) 与氧化峰电流 (I_{pa}) 的比值越接近于 1, 则该体系的可逆程度越高。 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的 I_{pc}/I_{pa} 为 1.2589, 小于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 (1.2694), 这证明 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 具有更好的可逆性。

图 10a 为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的交流阻抗图, 图中 R_{im} 为虚部阻抗, R_{re} 为实部阻抗。

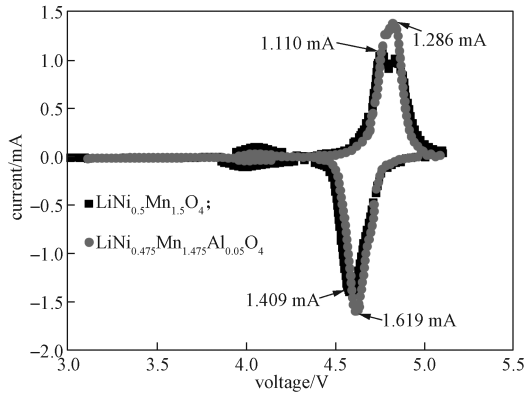
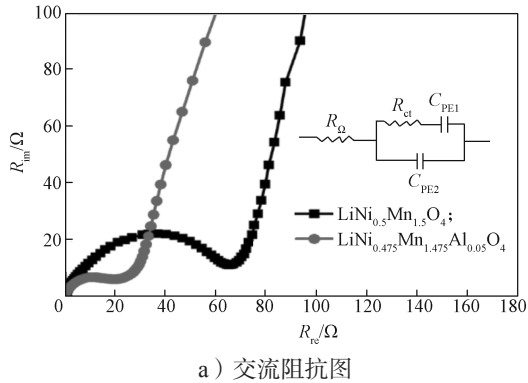
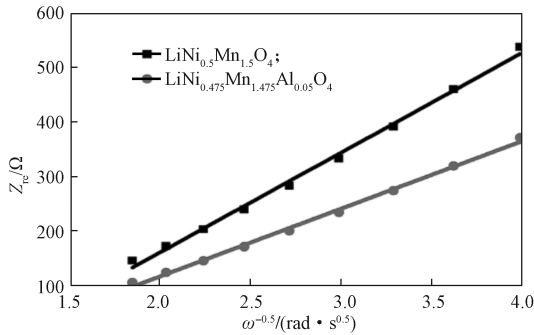


图9 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的循环伏安曲线

Fig. 9 Cyclic voltammetry curves of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$



a) 交流阻抗图



b) $Z_{re}-\omega^{-0.5}$ 关系图

图10 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的交流阻抗图和 $Z_{re}-\omega^{-0.5}$ 关系图

Fig. 10 AC impedance diagram and $Z_{re}-\omega^{-0.5}$ relationship diagram of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$

等效电路中, R_{Ω} 为电池的欧姆电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{PE1} 为高频半圆表面膜电容, C_{PE2} 为低频线路中对应的双层电容。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 R_{ct} 为 68.75Ω , 而 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的 R_{ct} 仅为 29.68Ω , 这是因为 Al—O 键能抑制复杂的相变, 提高锂离子传

导率。利用电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 中低频率点可计算锂离子传导率 (D_{Li}), 公式如下^[20]:

$$Z_{re}=R_{ct}+R_s+\sigma\omega^{-0.5}, \quad (1)$$

$$D_{Li}=(R^2T^2)/(2A^2n^4F^4C_{Li}^2\sigma^2). \quad (2)$$

式中: R 为气体常数;

T 为热力学温度;

A 为电极面积;

n 为反应过程中转移的电子数;

F 为法拉第常数;

C_{Li} 为锂离子浓度;

σ 为直线拟合 $Z_{re}-\omega^{-0.5}$ 的斜率, 如图 10b 所示。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的 $Z_{re}-\omega^{-0.5}$ 斜率分别为 182.89 和 124.01, 代入式 (2) 可得 D_{Li} 分别为 1.828×10^{-16} , $2.5731 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, 这说明 Al^{3+} 掺杂能有效帮助充放电过程中锂离子的传导, 提升材料的电化学性能。

3 结论

本研究通过共沉淀控制结晶法和高温固相法制备 $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 材料。XRD 和 SEM 结果表明: Al^{3+} 被均匀地掺杂到晶格中, 材料依然为原来的尖晶石结构, 并且结晶度得到提高, 颗粒间的堆积更加紧密。电化学性能测试也表明 Al^{3+} 掺杂能有效提升材料高倍率电流放电能力与循环寿命。 $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 在 10 C 时放电容量仍然有 $101.45 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 而 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的放电容量仅为 $77.56 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$; $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 在 0.5 C 下循环 100 次后放电容量由 $134.88 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 衰减至 $130.50 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 容量保持率为 96.75%, 即使在 55 °C 时 0.5 C 循环 100 次的容量保持率仍达到 93.24%。循环伏安测试和交流阻抗测试结果表明: $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的 I_{pc}/I_{pa} 为 1.2589, 相比于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (1.2694) 具有更好的可逆性; $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 的电荷转移电阻明显小于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的, 而且具有较高的锂离子传导率 ($2.5731 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$), Al^{3+} 掺杂减少了材料充放电过程中锂离子传输的阻碍。

参考文献:

[1] 卢瑶, 刘晓芳, 邵苗苗, 等. 硼族元素掺杂尖晶

- 石型锰酸锂改性的研究进展 [J]. 电源技术, 2019, 43(2): 344-347.
- LU Yao, LIU Xiaofang, SHAO Miaomiao, et al. Research Progress on Modification of Boron Family Elements Doped Spinel Lithium Manganate[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019, 43(2): 344-347.
- [2] WEN W C, YANG X K, WANG X Y, et al. Improved Electrochemical Performance of the Spherical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Particles Modified by Nano- Y_2O_3 Coating[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2015, 19(4): 1235-1246.
- [3] 高平平, 潘云, 陈爽, 等. 锂电池 PACK 包 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金 CMT 焊接组织与性能研究 [J]. 包装学报, 2020, 12(1): 9-16.
- GAO Pingping, PAN Yun, CHEN Shuang, et al. Study on Microstructure and Properties of Lithium Battery Pack of Al-Zn-mg-Cu Aluminum Alloy Welded by CMT[J]. Packaging Journal, 2020, 12(1): 9-16.
- [4] 罗英. 高电压尖晶石镍锰酸锂材料改性及界面优化 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- LUO Ying. Modification and Interface Optimization of High Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Material[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [5] ZHONG G B, WANG Y Y, ZHANG Z C, et al. Effects of Al Substitution for Ni and Mn on the Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(18): 6554-6561.
- [6] WU F X, YUSHIN G. Conversion Cathodes for Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(2): 435-459.
- [7] YIN C, ZHOU H, YANG Z, et al. Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for Li-Ion Batteries by the Metal-Organic Framework Method[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(16): 13625-13634.
- [8] GAO J, LI J J, SONG F, et al. Strategy for Synthesizing Spherical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Material for Lithium Ion Batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 152: 177-182.
- [9] KIM J H, MYUNG S T, YOON C S, et al. Comparative Study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathodes Having Two Crystallographic Structures: $Fd\bar{3}m$ and $P4_321$ [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(5): 906-914.
- [10] LI Q Y, ZHANG J W, GONG C H, et al. Spinel LiMn_2O_4 Cathode Materials for Lithium Storage: The Regulation of Exposed Facets and Surface Coating[J]. Ceramics International, 2019, 45(10): 13198-13202.
- [11] 陈垒, 邱永华, 樊俊豪, 等. 机械研磨和包覆改性制备高性能镍锰酸锂材料 [J]. 化工新型材料, 2020, 48(2): 148-151, 162.
- CHEN Lei, QIU Yonghua, FAN Junhao, et al. Mechanical Grinding and Coating Modification to Prepare High Performance LNMO[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(2): 148-151, 162.
- [12] 邓春晓, 刘文静, 王国冬, 等. 镍锰酸锂高电压电解液及界面电化学研究进展 [J]. 电源技术, 2016, 40(11): 2249-2252.
- DENG Chunxiao, LIU Wenjing, WANG Guodong, et al. Research Progress on High Voltage Electrolyte and Interface Electrochemical of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Based Batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2016, 40(11): 2249-2252.
- [13] 李玲霞, 李世友, 净洁, 等. 镍锰酸锂形貌与电化学性能的研究 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 231-233.
- LI Lingxia, LI Shiyu, JING Jie, et al. Research on Morphology and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. New Chemical Materials, 2015, 43(3): 231-233.
- [14] QIN Y P, LIN H, LIU Y, et al. Investigation of Electrolytes Utilized for High-Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Batteries[J]. AIP Conference Proceedings, 2017, 1890(1): doi.org/10.1063/1.5005204.
- [15] 周应华, 胡亚冬, 徐旭荣, 等. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的高电压锂离子电池电解液研究进展 [J]. 电源技术, 2018, 42(9): 1390-1392.
- ZHOU Yinghua, HU Yadong, XU Xurong, et al. Recent Development of Electrolytes Matched with High-Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Lithium Ion Batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2018, 42(9): 1390-1392.
- [16] KIM J W, KIM D H, OH D Y, et al. Surface Chemistry of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Particles Coated by Al_2O_3 Using Atomic Layer Deposition for Lithium-Ion Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 1254-1262.
- [17] 陈垒, 邱永华, 樊俊豪, 等. 机械研磨和包覆改性制备高性能镍锰酸锂材料 [J]. 化工新型材料, 2020, 48(2): 148-151, 162.
- CHEN Lei, QIU Yonghua, FAN Junhao, et al. Mechanical Grinding and Coating Modification to Prepare High Performance LNMO[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(2): 148-151, 162.
- [18] WU H M, BELHAROUAK I, ABOUIMRANE A, et al. Surface Modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZrP_2O_7

- and ZrO_2 for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 2909–2913.
- [19] 王丹凤, 李益孝, 王伟立, 等. 锂离子电池高镍正极材料掺铝的作用及掺铝方法的研究 [J]. *电化学*, 2019, 25(6): 660–668.
WANG Danfeng, LI Yixiao, WANG Weili, et al. Effects of Al-Doping on Properties of Ni-Rich Cathode Materials Employing Different Aluminum Sources[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019, 25(6): 660–668.
- [20] DENG J C, XU Y L, XIONG L L, et al. Improving the Fast Discharge Performance of High-Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel by Cu^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} Tri-Doping[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 677: 18–26.
- (责任编辑: 邓 彬)

Preparation and Property Study of High Voltage $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ Cathode Material

XIE Taoxiong, YU Linyu, LI Wei, DENG Haojie, REN Pengwen, JIANG Jianbing

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The precursor $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ was prepared by co-precipitation controlled crystallization method, and then Al^{3+} -doped $\text{LiNi}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{Al}_x\text{O}_4$ material was prepared by high temperature solid phase method. XRD and SEM results show that Al^{3+} is uniformly doped into the crystal lattice of the material to replace part of Ni and Mn, which improves the crystallinity and structural stability of the material. Electrochemical test results show that doping with Al^{3+} can effectively improve the rate performance and cycle performance of the material. The capacity retention rate of $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ is 96.75% after 100 cycles at 0.5 C at room temperature, and 93.24% after 100 cycles at 55 °C at 0.5 C, the discharge specific capacity is 101.45 mA·h/g at 10 C at room temperature. Compared with $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, the material doped with Al^{3+} has better reversibility and higher lithium ion conductivity.

Keywords: lithium ion battery; co-precipitation; high temperature solid phase method; Al^{3+} doping