

Li_{1.104}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ 富锂锰基材料 Al³⁺ 掺杂研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.04.004

石仁吉 余林玉 邓浩杰
谢涛雄 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: 针对富锂锰基材料容量保持率不高, 倍率性能不好等问题, 以 Al₂O₃ 作为 Al 源, 通过高温固相法制备 Al³⁺ 掺杂的 Li_{1.104-3x}Al_xMn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ (0 ≤ x ≤ 0.01) 正极材料。XRD 结果表明掺杂的 Al³⁺ 成功代替部分 Li⁺ 进入到富锂锰基正极材料的晶格中。电化学性能测试表明 Al³⁺ 掺杂抑制了 Li_{1.104}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ 材料在循环过程中电压衰减, 同时提高了它的循环性能和倍率性能。Li_{1.0965}Al_{0.0025}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ 材料在 0.2 C 电流密度下循环 100 次后, 放电比容量为 234.42 mA·h/g, 其容量保持率高达 86.32%, 而未掺杂的 Li_{1.104}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ 材料容量保持率仅为 67.27%。

关键词: Al³⁺ 掺杂; 电化学性能; 固相法; 富锂锰基正极材料

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)04-0028-08

引文格式: 石仁吉, 余林玉, 邓浩杰, 等. Li_{1.104}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ 富锂锰基材料 Al³⁺ 掺杂研究 [J]. 包装学报, 2022, 14(4): 28-35.

1 研究背景

现有的锂离子电池正极材料容量偏低, 如锰酸锂正极材料理论比容量只有 148 mA·h/g^[1], 这远远无法满足新能源汽车高续航里程的需求, 因此开发高容量、高循环次数^[2-4]的锂离子电池正极材料成为研究重点之一。富锂锰基正极材料在高电压下能发挥出 250 mAh/g 以上的放电比容量, 其工作电压可达到 4.5 V^[5-7], 并且具有热稳定性好、价格低廉、环保等优点, 市场前景广阔。

富锂锰基正极材料的高容量归因于晶格氧的额外利用。较高的工作电压提高了晶格氧的活性, 但是在活化过程中晶体结构中容易产生锂氧空位、过渡金属迁徙、边缘错位等问题, 从而导致首次不可逆结构转变及循环过程中的电压衰减^[8-11]。此外, 富锂锰基

正极材料在充放电时, 受 Jahn-Teller 效应影响会导致结构破坏^[12], 严重制约其大规模应用。

理想情况下, 锂离子电池充放电过程中的 Li⁺ 占据 3b 位, 过渡金属 Ni、Co、Mn 随机占据 3a 位^[13-16], 但由于离子半径相近, 往往会互相占据对方的位置, 形成阳离子混排, 导致电池的电化学性能降低。研发人员发现, 当正极材料中引入新的阳离子时, 可以有效提升材料的稳定性, 一定程度上减缓阳离子混排, 降低正极材料阻抗, 提升电子导电率, 从而提高正极材料的循环性能及倍率性能。Jin X. 等^[17]对 Li[Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}]O₂ 进行 Mg 掺杂, 结果表明掺杂 Mg 后材料的电化学性能有所改善, 在电流密度为 40 mA/g 时, 其初始放电容量可达 275.8 mA·h/g。Kang S. H. 等^[18]利用 F 掺杂得到了 Li[Li_{0.2}Ni_{0.15+0.5z}Co_{0.10}Mn_{0.55-0.5z}]O_{2-z}F_z。经过

收稿日期: 2022-03-25

作者简介: 石仁吉 (1996-), 男, 湖北孝感人, 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: 2466775624@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材料及应用研究,
E-mail: jjbcu2011@163.com

F 离子掺杂后, 材料在首次循环过程中不可逆容量的损失得到明显改善, 当 $z=0.05$ 时, 经过 40 次循环后, 材料剩余的可逆容量依旧能达到 311 mA·h/g, 容量保持率几乎达到 100%, 而未掺杂的材料仅仅只有 79%。

铝作为电化学惰性元素, 其离子半径 (5.35 nm) 与 Mn⁴⁺ 半径 (5.30 nm) 较为接近, 因此可以用 Al³⁺ 掺杂替代部分 Li⁺, 来改善正极材料中阳离子混排现象。本研究采用共沉淀法制备前驱体 Mn_{0.56}Ni_{0.24}(OH)₂, 并以 Li₂CO₃ 作为锂源, Al³⁺ 作为掺杂离子, 利用高温固相法进行掺杂改性研究。通过研究 Al³⁺ 掺杂量对 Li_{1.104}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ 材料结构、倍率性能及其他电化学性能的影响^[19-20], 为富锂锰基材料实现商业化提供参考依据。

2 实验部分

2.1 实验材料、设备与仪器

1) 实验材料

碳酸锂 (Li₂CO₃)、氧化铝 (Al₂O₃)、无水乙醇 (CH₃CH₂OH), 上海麦克林生化科技有限公司; 一水硫酸锰 (MnSO₄·H₂O)、六水合硫酸镍 (NiSO₄·6H₂O), 济南明启化工有限公司; 氢氧化钠 (NaOH)、氨水 (NH₃·H₂O), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙炔黑 (C), 西陇化工股份有限公司; 聚偏氟乙烯 (PVDF), 国药控股北京有限公司; N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 郑州东润化工有限公司; 金属锂片 (Li), 太原力之源科技有限公司; 电解液 (LiPF₆, n_{EC}:n_{DMC}=1:1), 国泰华荣化工新材料公司; 泡沫镍 (Ni), 昆山富汇立电子有限公司; 导电碳 (Super-P), 天津亿博瑞化工有限公司; 去离子水, 实验室自制。

2) 实验设备与仪器

电子分析天平, AS 220.R2 PLUS 型, Radwag Wagi Elektroniczne 公司; 超声清洗机, SB-3200 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司; 鼓风干燥箱, 101-0AB 型, 天津泰斯特仪器有限公司; 电力搅拌机, LC-OES-60 型, 上海力辰仪器科技有限公司; 封口机, MSK-110 型, 深圳科晶智达科技有限公司; 电池测试系统, BTS-5V10mA 型, 深圳新威新能源技术有限公司; 电化学工作站, CHI660E 型, 上海辰华仪器有限公司; 马弗炉, SRJX-8-13 型, 上海力辰仪器科技有限公司; 电感耦合等离子体光谱仪,

Icp2060T 型, 深圳仁瑞电子科技有限公司; 激光粒度仪, Mastersizer 2000 型, 英国马尔文仪器有限公司; 振实密度测试仪, FZS4-4B 型, 宁波海曙瑞柯仪器有限公司; 真空干燥箱, DZF-6090AB 型, 上海力辰仪器科技有限公司; 全自动 X 射线衍射仪, Minflex 型, 日本理学株式会社; 扫描电子显微镜, JSM-5600LV 型, 日本电子株式会社。

2.2 前驱体材料的制备

采用共沉淀法制备 Mn_{0.56}Ni_{0.24}(OH)₂ 前驱体材料。以浓度为 2 mol/L 的 NaOH 溶液作为沉淀剂, 2 mol/L 的氨水溶液作为络合剂, MnSO₄ 和 NiSO₄ 按浓度 3:1 配成浓度为 2 mol/L 的金属混合溶液, 用计量泵将金属混合溶液、沉淀剂和络合剂匀速加入到反应釜中, 反应过程温度控制在 55 °C, pH 值控制在 12.0 ± 0.2, 匀速搅拌速度为 1500 r/min, 保持反应釜为密封体系, 通入氮气进行气体保护, 以防止反应过程中产物的氧化。反应时间为 12 h, 将反应得到的沉淀清洗、过滤、最后将滤饼置于 120 °C 恒温干燥箱内干燥 24 h, 得到 Mn_{0.56}Ni_{0.24}(OH)₂ 前驱体。

2.3 正极材料制备

将制备的 Mn_{0.56}Ni_{0.24}(OH)₂ 前驱体材料和适量的 Al₂O₃、Li₂CO₃ 进行充分混合, 研磨均匀后将混合物进行焙烧处理 (950 °C, 24 h)。此过程中, Al₂O₃ 作为体相掺杂改性材料, 通过调整 Al₂O₃ 的用量, 得到不同 Al³⁺ 掺杂量的 Li_{1.104-3x}Al_xMn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$), 分别标记为 LA-0、LA-1, LA-2, LA-3, LA-4。

2.4 表征与测试

利用 X 射线衍射仪对晶体结构进行分析, 测试条件为: Cu K_α 射线, 扫描角度 2θ 范围 10° ~ 90°, 步长 0.02°; 利用扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行研究; 在新威电池测试系统上对材料进行充放电测试, 充电终止电压为 4.8 V, 放电终止电压为 2.0 V; 将充放电测试结束后的电池静置 24 h, 再采用电化学工作站进行电化学交流阻抗谱 (EIS) 测试, 交流幅值的变化范围是 5 mV, 频率范围是 10 mHz~100 kHz。

3 结果与讨论

3.1 SEM 分析

图 1 为 Mn_{0.56}Ni_{0.24}(OH)₂ 前驱体的 SEM 图。由图可知, Mn_{0.56}Ni_{0.24}(OH)₂ 前驱体是由一次细小颗粒经

过团聚得到的二次类球形颗粒。

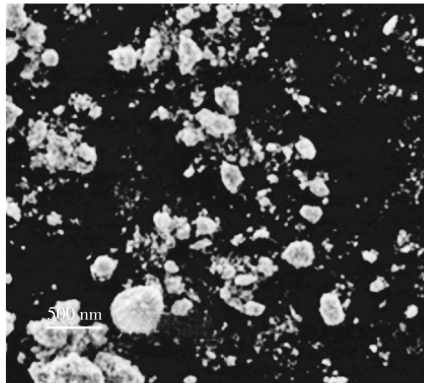
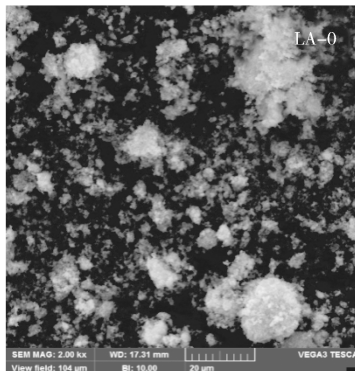
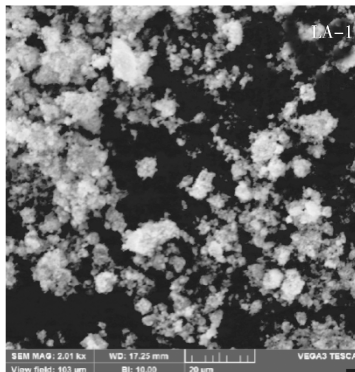


图1 前驱体 $\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}(\text{OH})_2$ SEM图
Fig. 1 SEM images of $\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}(\text{OH})_2$

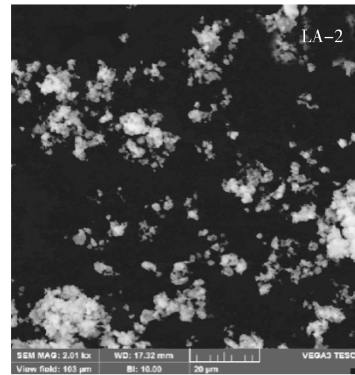
图2为 $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 材料的SEM图。由图可以看出, 所有LA样品的形貌和前驱体的类似, 都是由一次颗粒团聚成二次颗粒的类球形颗粒。对比LA-0, 发现掺杂 Al^{3+} 后的LA-1~LA-4样品的二次颗粒形貌更加清晰、规则, 离子表面更加光滑, 可能是经过高温烧结后, Al^{3+} 掺杂使材料受热更加均匀, 从而提高了材料颗粒的规整性。



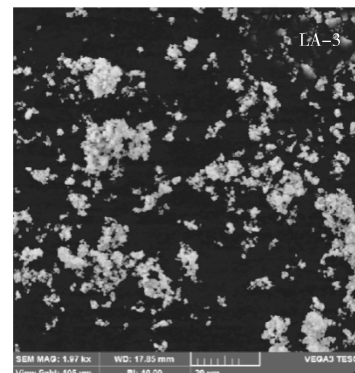
a) $x=0$



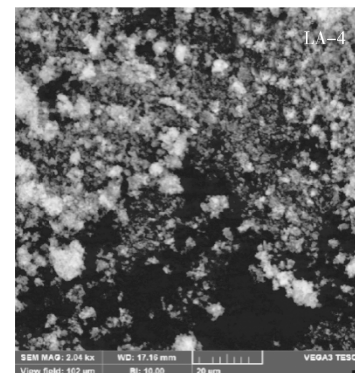
b) $x=0.0025$



c) $x=0.005$



d) $x=0.0075$



e) $x=0.01$

图2 $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$
($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 的SEM
Fig. 2 SEM curves of $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$
($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$)

3.2 XRD 分析

图3是 $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 材料的XRD图谱。由图可知, 所有LA样品均具有层状结构, 属于六方晶系的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 属 $R\text{-}3m$ 空间群^[4], 同时, 谱图中没有其他杂质峰, 表明Al代替部分Li进入富锂锰基正极材料晶

格。富锂锰基正极材料的特征衍射峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 表明该材料中阳离子混排程度, 其值越大说明阳离子混排程度越低^[12-14]。

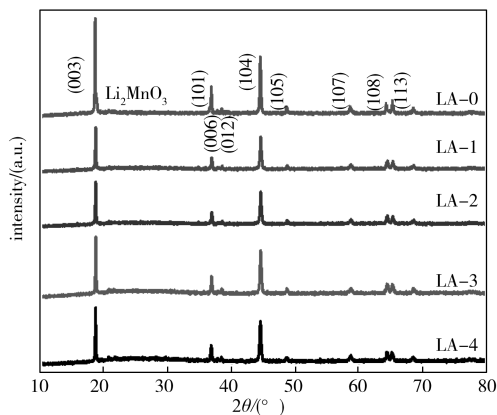


图3 Li_{1.104-3x}Al_xMn_{0.56}Ni_{0.24}O₂

($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 的 XRD 图

Fig. 3 XRD curves of Li_{1.104-3x}Al_xMn_{0.56}Ni_{0.24}O₂
($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$)

表1列出了 Li_{1.104-3x}Al_xMn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 材料的晶胞参数和特征衍射峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 。

表1 Li_{1.104-3x}Al_xMn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 晶格参数及特征峰强度比

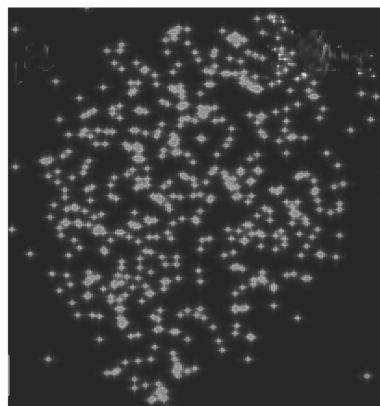
Table 1 Lattice and characteristic peak intensity ratios of Li_{1.104-3x}Al_xMn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$)

样品	a/nm	c/nm	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
LA-0	0.284 32	1.413 36	4.971 019	1.4511
LA-1	0.284 32	1.413 25	4.970 632	1.4822
LA-2	0.284 81	1.410 61	4.952 811	1.4724
LA-3	0.284 29	1.409 32	4.958 172	1.4782
LA-4	0.284 22	1.408 62	4.953 236	1.4613

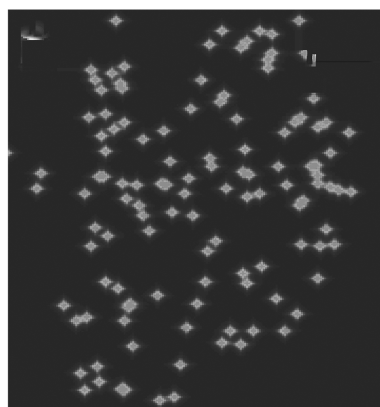
由表1可知, 随着 Al³⁺ 掺杂量的增加, c 逐渐减小, 表明 Al³⁺ 掺杂减小了材料的晶胞体积, 同时所有 LA 样品中 c/a 值均大于密堆六方的理想值 4.899; 随着 Al³⁺ 掺杂量的增加, LA 样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值呈现先增大后减小的趋势, 样品 LA-1 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值最大, 达到 1.4822, 表明 Al³⁺ 掺杂有利于改善 LA 材料中阳离子混排现象, 从而改善材料的电化学循环性能。

3.3 EDS 分析

图4为样品 LA-1 的 EDS 图。由图可知, 掺杂元素 Al 在 LA-1 材料内部均匀分布。结合样品 LA-1 的 EDS 图、XRD 图与表1可知, 经过高温烧结, 掺杂元素 Al 成功代替部分 Li 元素均匀分布在晶格中。



a) Mn



b) Ni



c) Al

图4 LA-1 的 EDS 图

Fig. 4 EDS curves of LA-1

3.4 电化学性能分析

图5为 Li_{1.104-3x}Al_xMn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 材料在 0.1 C (25 mA/g) 的电流密度下的首次充放电曲线。

由图5可以看出, 所有 LA 样品具有相似的电化学充放电曲线, 均有两个明显的充电平台。样品 LA-0、LA-1、LA-2、LA-3、LA-4 的首次放电比容量

分别为 270.52, 260.80, 245.84, 239.04, 219.84 mA·h/g, 首次充电比容量分别为 352.00, 324.74, 290.70, 289.07, 246.89 mA·h/g, 首次库伦效率分别约为 76.85%、80.31%、84.57%、82.69%、89.04%。数据表明, 随着 Al³⁺ 掺杂量的增加, 样品的首次放电比容量逐渐降低, 而首次充放电效率有所提高, 这是由于 Al³⁺ 没有电化学活性, 致使材料的首次放电比容量降低, 但从 XRD 结果可知, Al 稳定了材料的结构, 改善了材料的阳离子混排, 是提高材料首次库伦效率的主要原因。

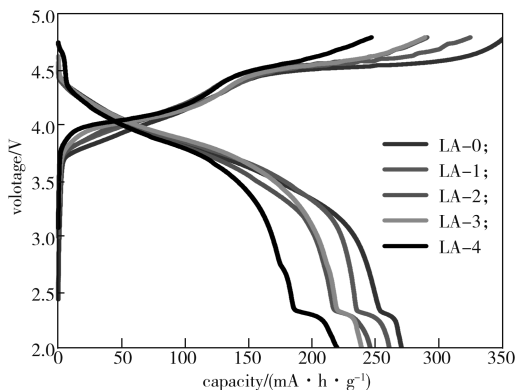


图 5 $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 的首次充放电曲线
Fig. 5 Initial charge-discharge curves of $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$)



彩图

图 6 为 $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 材料的倍率循环曲线。

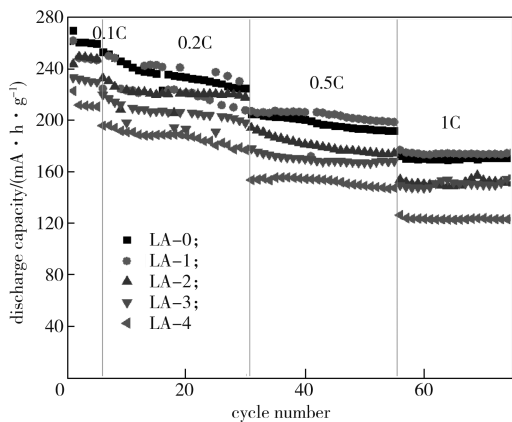


图 6 $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 的倍率性能曲线
Fig. 6 Rate performance of $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$)



彩图

由图 6 可以看出, 随着倍率的增加, 所有 LA 材料的放电比容量都降低。当倍率小于 0.2 C 时, 随着 Al³⁺ 掺杂量的增加, 材料放电比容量逐渐降低; 当电流密度增大到 0.5 C、1 C 时, LA-1 材料的放电比容量明显提升, 成为具有最高放电比容量的样品。这是由于随着铝离子掺杂量增加, 晶体内部的锂层间距增大, 这有利于锂离子嵌入和脱嵌, 也有利于抑制锰离子迁入 Li 位而造成原材料向尖晶石相转变的不可逆相变^[18], 提高了 Li⁺ 的导电性, 让更多的 Li⁺ 参与电化学反应, 提高了材料的倍率性能, 因此在较大的倍率下拥有较高的放电比容量^[20]。但当 Al³⁺ 掺杂量过大 (LA-2~LA-4) 时, 可能会导致材料晶格畸变, 使正极材料电化学性能降低。

图 7 为 $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 样品材料在 0.2 C 电流密度下的循环性能图。

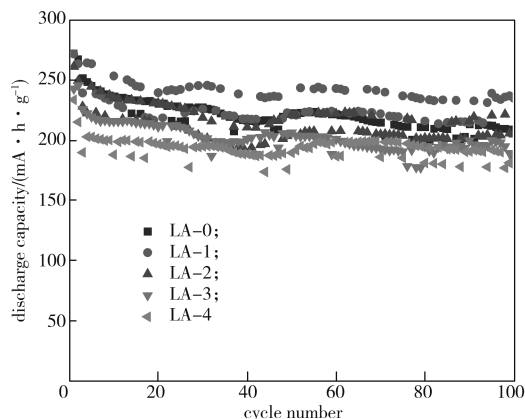


图 7 $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 的循环曲线
Fig. 7 Cycling curves of $\text{Li}_{1.104-3x}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.24}\text{O}_2$ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$)

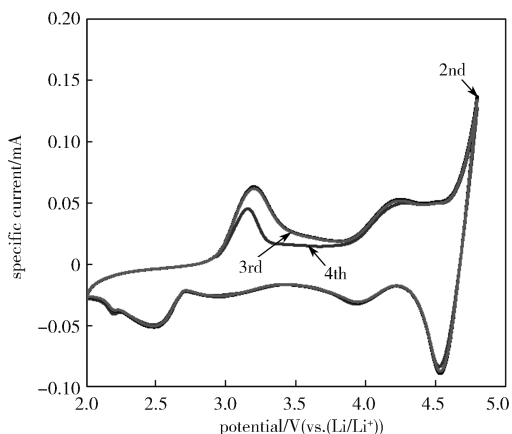


彩图

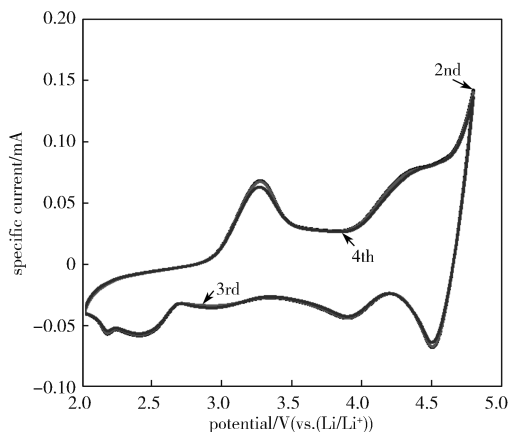
由图 7 可以看出, LA-0、LA-1、LA-2、LA-3、LA-4 样品首次放电比容量分别为 271.99, 271.56, 260.84, 242.55, 233.31 mA·h/g, 100 次循环后, 放电比容量分别为 182.99, 234.42, 204.52, 186.47, 178.47 mA·h/g, 对应的放电比容量保持率分别为 67.27%、86.32%、78.41%、76.88%、76.49%。由此可以得出, Al³⁺ 掺杂可以有效改善材料的循环性能, 特别是 LA-1 样品经过 100 次循环后, 放电比容量保持率依然高达 86.32%。这是由于 Al³⁺ 掺杂减小了材料的晶胞体积, 改善了材料中阳离子混排现象, 稳定了材料在充放电过程中的结构, 因此提高了材料的循环性

能。LA-2~LA-4 样品的容量保持率相比 LA-1 样品的有所降低, 可能是由于 Al³⁺ 半径较大, 过量 Al³⁺ 难以完全进入晶格。

图 8 为样品 LA-0 和 LA-1 在 2.0~4.8 V 电压范围, 以 0.5 mV/s 扫描速率的第 2~4 次循环 CV 曲线 (在 0.1 C 进行首次循环激活)。



a) LA-0



b) LA-1

图 8 样品 LA-0 与 LA-1 的循环伏安曲线

Fig. 8 Cyclic voltammetry curves of sample LA-0 and LA-1



彩图

由 LA-0 样品的 CV 曲线可以看出, 未进行 Al³⁺ 掺杂包覆的材料在第 2 次循环中, 氧化峰在 3.2 V 左右, 对应着 Ni²⁺ 被氧化成 Ni⁴⁺。在还原过程中, 2.7 V 左右对应着 Ni⁴⁺ 被还原, 并且在之后的循环中, 该还原峰逐渐变得明显, 表明材料由层状结构向尖晶石状转变, 产生相变, 导致锂离子传输通道受阻, 从而产生电压衰减, 这是富锂锰基材料放电平台电压衰减的主要原因^[20-22]。对比发现, LA-1 样品第 2~4 次循环 CV 曲线中所有氧化还原峰基本重合在一起, 这表明材料具有优良的循环性能, 从而进一步验证了

Al³⁺ 掺杂可以改善 LA 材料的循环性能。

图 9 为样品 LA-0 和 LA-1 进行 100 次循环后的电化学交流阻抗拟合图谱。在拟合所选择的等效电路中, R_{el} 代表电路中的电阻, R_s 对应高频区的半圆环, 代表 SEI 膜的电阻, R_{ct} 对应中频区的半圆环, 代表材料截面和电解液间的电荷转移电阻。 Z_w 对应 Warburg 阻抗^[23]。

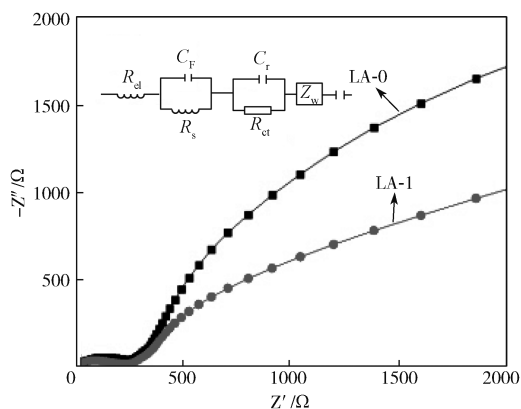


图 9 样品 LA-0 与 LA-1 的交流阻抗图谱

Fig. 9 AC impedance spectra of sample LA-0 and LA-1

由图 9 可以看出, 两个样品的交流阻抗图谱都是由高频区的半圆环部分和低频区的直线部分组成, 且 LA-1 样品的半圆环直径小于 LA-0 的。由此说明 Al³⁺ 掺杂减小了材料的阻抗, 提高了材料的电子电导率, 阻抗的减小有利于克服电极过程中的离子扩散和电子转移的动力学限制, 从而提高材料的比容量和改善材料的循环性能, 进一步验证了 Al³⁺ 掺杂可有效改善材料电化学循环。

4 结论

本研究采用高温固相法制备了不同 Al³⁺ 掺杂量的 Li_{1.104-3x}Al_xMn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ ($x=0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01$) 富锂锰基正极材料, 研究不同 Al³⁺ 掺杂量对正极材料结构、倍率性能及电化学性能的影响, 得到以下结论。

1) 电化学测试结果表明, Al³⁺ 掺杂虽然降低了材料的放电比容量, 但是提高了材料的首次充放电效率, 改善了材料的循环性能。

2) 当掺杂量 $x=0.0025$ 时, 材料的电化学性能最佳, 0.2 C 电流密度下, Li_{1.0965}Al_{0.0025}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ 的首次放电比容量为 271.56 mA·h/g, 在循环 100 次后, 放电比容量为 234.42 mA·h/g, 容量保持率高达 86.32%。

3) XRD 结果表明, Al^{3+} 掺杂未改变材料层状结构属性, 但是减小了材料的晶胞体积, 改善了材料阳离子混排, 从而稳定了材料的结构。

4) EIS 结果表明, Al^{3+} 掺杂减小了材料的阻抗, 提高了材料的电子电导率, 从而提高材料的比容量, 改善了材料的循环性能。

参考文献:

- [1] 李卫, 田文怀, 其鲁. 锂离子电池正极材料技术研究进展 [J]. 无机盐工业, 2015, 47(6): 1-5.
LI Wei, TIAN Wenhui, QI Lu. Technology Research Progress of Cathode Material of Lithium Ion Battery[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(6): 1-5.
- [2] 徐茶清, 田彦文, 翟玉春. 锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的研究现状 [J]. 材料与冶金学报, 2002, 1(4): 243-251, 257.
XU Chaqing, TIAN Yanwen, ZHAI Yuchun. Research Status of LiMn_2O_4 Cathode Material for Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2002, 1(4): 243-251, 257.
- [3] 吕祥鸣, 黄长保, 宋玉谨. 化学电源 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1992: 300-309.
LÜ Xiangming, HUANG Changbao, SONG Yujin. Chemical Power Source[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1992: 300-309.
- [4] 高凯. 富锂锰基正极材料的制备与性能研究 [D]. 北京: 清华大学, 2016.
GAO Kai. Preparation and Performance Research on the Li-Rich Mn-Based Cathode Material[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [5] LI W Y, ZHAO B C, BAI J, et al. Rate Performance Modification of a Lithium-Rich Manganese-Based Material Through Surface Self-Doping and Coating Strategies[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2021, 37(10): 3223-3230.
- [6] ZAGHIB K, CHAREST P, GUERFI A, et al. Safe Li-Ion Polymer Batteries for HEV Applications[J]. Journal of Power Sources, 2004, 134(1): 124-129.
- [7] BROUSSELY M, BIENSAN P, BONHOMME F, et al. Main Aging Mechanisms in Li Ion Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1/2): 90-96.
- [8] 汪继强. 化学与物理电源: 信息化武器装备的动力之源 [M]. 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2008: 10-15.
WANG Jiqiang. Chemical and Physical Power Sources: The Power Source of Information Weapons and Equipment[M]. 2nd ed. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 10-15.
- [9] ATWATER T B, CYGAN P J, LEUNG F C. Man Portable Power Needs of the 21st Century: I. Applications for the Dismounted Soldier. II. Enhanced Capabilities Through the Use of Hybrid Power Sources[J]. Journal of Power Sources, 2000, 91(1): 27-36.
- [10] PASSERINI S, OWENS B B, COUSTIER F. Lithium-Ion Batteries for Hearing Aid Applications: I. Design and Performance[J]. Journal of Power Sources, 2000, 89(1): 29-39.
- [11] PASSERINI S, COUSTIER F, OWENS B B. Lithium-Ion Batteries for Hearing Aid Applications: II. Pulse Discharge and Safety Tests[J]. Journal of Power Sources, 2000, 90(2): 144-152.
- [12] 任旭强, 李东林, 赵珍珍, 等. 铝掺杂及钨酸锂表面包覆双效提升富锂锰基正极材料的循环稳定性 [J]. 化学学报, 2020, 78(11): 1268-1274.
Ren Xuqiang, Li Donglin, Zhao Zhenzhen, et al. Dual Effect of Aluminum Doping and Lithium Tungstate Coating on the Surface Improves the Cycling Stability of Lithium-Rich Manganese-Based Cathode Materials[J]. Acta Chimica Sinica, 2020, 78(11): 1268-1274.
- [13] 李娜. 电流馈入式半桥光伏储能的研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.
LI Na. Research on the Photovoltaic Energy Storage Based on Current-Fed Half-Bridge Converter[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2018.
- [14] 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.
- [15] MARTHA S K, MARKEVICH E, BURGEL V, et al. A Short Review on Surface Chemical Aspects of Li Batteries: A Key for a Good Performance[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 288-296.
- [16] 周伟, 陈彦道, 郭孝东, 等. 铝掺杂富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的研究 [J]. 无机盐工业, 2021, 53(6): 128-133.
ZHOU Wei, CHEN Yanxiao, GUO Xiaodong, et al. Study on Aluminum-Doped Lithium-Rich Manganese-Based Cathode Materials of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(6): 128-133.
- [17] JIN X, XU Q J, LIU H M, et al. Excellent Rate Capability of Mg Doped $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ Cathode

- Material for Lithium-Ion Battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 136: 19–26.
- [18] KANG S H, Amine K. Layered Li[Li_{0.2}Ni_{0.15+0.5z}Co_{0.10}Mn_{0.55-0.5z}]O_{2-Fz} Cathode Materials for Li-Ion Secondary Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 654–657.
- [19] 张新河, 汤春微, 马小林, 等. 富锂锰基 Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ 正极材料的制备及电化学性能研究 [J]. *电源技术*, 2017, 41(11): 1513–1515.
ZHANG Xinhe, TANG Chunwei, MA Xiaolin, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ Cathode Material for Lithium Ion Battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2017, 41(11): 1513–1515.
- [20] 李 钊. 富锂锰基正极材料的表面改性及其性能研究 [D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2020.
LI Zhao. Surface Modification and Properties of Li- and Mn-Rich Cathode Materials[D]. Beijing: Beijing Nonferrous Metal Research Institute, 2020.
- [21] WEI Z, XIA Y G, QIU B, et al. Correlation Between Transition Metal Ion Migration and the Voltage Ranges of Electrochemical Process for Lithium-Rich Manganese-Based Material[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 281: 7–10.
- [22] PENG Z D, MU K C, CAO Y B, et al. Enhanced Electrochemical Performance of Layered Li-Rich Cathode Materials for Lithium Ion Batteries via Aluminum and Boron Dual-Doping[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(4): 4184–4192.
- [23] JAFTA C J, OZOEMENA K I, MATHE M K, et al. Synthesis, Characterisation and Electrochemical Intercalation Kinetics of Nanostructured Aluminium-Doped Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ Cathode Material for Lithium Ion Battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 85: 411–422.

(责任编辑: 李玉华)

Study on Al³⁺ Doping of Li_{1.104}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ Li-Rich Manganese-Based Materials

SHI Renji, YU Linyu, DENG Haojie, XIE Taoxiong, REN Pengwen, JIANG Jianbing

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

Abstract: Aiming at the problems of low capacity retention rate and poor rate performance of Li-rich manganese-based materials, Al₂O₃ was used as the Al source, and Al³⁺ doped Li_{1.104-3x}Al_xMn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ (0 ≤ x ≤ 0.01) positive electrode material was prepared by high temperature solid phase method. XRD showed that doped Al³⁺ successfully replaced part of Li⁺ into the lattice of Li-rich manganese-based cathode materials. Electrochemical performance tests showed that Al³⁺ doping inhibited the voltage decay of Li_{1.104}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ material during cycling, while improving its cycle performance and rate performance. After 100 cycles of Li_{1.0965}Al_{0.0025}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ material at 0.2 C current density, the discharge specific capacity was 234.42 mA·h/g, and its capacity retention rate was as high as 86.32 %, while the material capacity retention rate of undoped Li_{1.104}Mn_{0.56}Ni_{0.24}O₂ was only 67.27 %.

Keywords: Al³⁺ doping; electrochemical performance; solid phase method; Lithium-rich manganese-based cathode material