第 49 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 6
2021 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200601

尖晶石型 $Li_{1.02}Ni_{0.05}Mn_{1.93}O_4$ 正极材料的合成及电化学性能

梁其梅[1,2,3]，刘　清[1,2,3]，郭俊明[1,2,3]，白　玮[1,2,3]，向明武[1,2,3]，刘晓芳[1,2,3]，白红丽[1,2,3]

(1. 云南民族大学化学与环境学院，昆明 650500；
2. 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；
3. 云南省高校绿色化学材料重点实验室，昆明 650500)

摘　要：采用无焰燃烧法在 500 ℃燃烧反应 3 h 并在 700 ℃二次焙烧 3、6、9 h 和 12 h 合成了尖晶石型 $Li_{1.02}Ni_{0.05}Mn_{1.93}O_4$(LNMO)正极材料，研究了焙烧时间对 LNMO 正极材料结构、形貌、电化学性能以及动力学性能的影响。制备的所有样品均具有 $LiMn_2O_4$ 的尖晶石型结构，并且随着焙烧时间的延长，样品的颗粒尺寸逐渐增大，结晶性逐渐增强。焙烧时间为 6 h 样品(LNMO-6)展现出较为优异的电化学性能，在 1 C，该样品的首次放电比容量为 118.7 mA·h/g，经 200 次充放电循环后其容量保持率为 87.0%，甚至在 5 C 和 10 C 高倍率下循环 1 000 次后仍具有 76.3%和 75.5%容量保持率。循环伏安和电化学阻抗测试结果表明：样品 LNMO-6 具有最大的 Li^+扩散系数(3.74×10^{-15} cm^2/s)以及最低的表观活化能(22.72 kJ/mol)。

关键词：锰酸锂；锂镍共掺杂；无焰燃烧法；焙烧时间；正极材料；锂离子电池
中图分类号：O646; TM912　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1048–08
网络出版时间：2021–04–06



Synthesis and Electrochemical Properties of Spinel $Li_{1.02}Ni_{0.05}Mn_{1.93}O_4$ Cathode Materials

LIANG Qimei[1,2,3], *LIU Qing*[1,2,3], *GUO Junming*[1,2,3], *BAI Wei*[1,2,3], *XIANG Mingwu*[1,2,3], *LIU Xiaofang*[1,2,3], *BAI Hongli*[1,2,3]
(1. School of Chemistry and Environment, Kunming 650500, China;
2. Yunnan Minzu University; National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Biobased Materials, Kunming 650500, China;
3. Yunnan Provincial Higher Educational Key Laboratory of Green-chemical Materials, Kunming 650500, China)

Abstract: $Li_{1.02}Ni_{0.05}Mn_{1.93}O_4$(LNMO) cathode materials were synthesized *via* liquid flameless combustion at 500 ℃ for 1 h and subsequent calcination at 700 ℃ for 3, 6, 9 h and 12 h. The effect of calcination time on the structure, morphology, electrochemical and kinetic properties of the LNMO samples was investigated. The results show that all the samples synthesized have a spinel structure of $LiMn_2O_4$, and the particle size and crystallinity increase with the increase of calcination time. The LNMO-6 sample has a superior electrochemical performance (*i.e.*, the first discharge specific capacity of 118.7 mA·h/g and the capacity retention rate of 87.0% after 200 cycles at 1 C). At high rates of 5 C and 10 C, the LNMO-6 sample still maintains capacity retention rates of 76.3% and 75.5% after 1 000 cycles. Based on the results by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, the LNMO-6 sample has the maximum diffusion coefficient (*i.e.*, 3.74×10^{-15} cm^2/s) and the minimal apparent activation energy (*i.e.*, 22.72 kJ/mol).

Keywords: lithium manganite; lithium–nickel dual-doping; flameless combustion method; calcination time; cathode materials; lithium-ion battery

尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 具有成本低、毒性小，热稳定性强和安全性能好等特点，是目前最有潜力的正极材料之一[1–4]。但 $LiMn_2O_4$ 正极材料的循环性能差，容量衰减快，尤其在 50 ℃及以上的高温下容量损失更为严重[5–6]。通常认为，造成上述问题的其中一个主要因素是：在电化学循环过程中 Mn^{3+}会产生

收稿日期：2020–08–16。　修订日期：2020–09–17。
基金项目：国家自然科学基金(U1602273，51972282)。
第一作者：梁其梅(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：郭俊明(1962—)，男，硕士，教授。

Received date: 2020–08–16.　**Revised date:** 2020–09–17.
First author: LIANG Qimei (1996–), female, Master candidate.
E-mail: 3286049631@qq.com
Correspondent author: GUO Junming (1962–), male, Master, Professor.
E-mail: guojunming@tsinghua.org.cn

Jahn-Teller 效应，使 $LiMn_2O_4$ 的尖晶石结构从立方相向更稳定的四方相转变，同时晶格发生收缩或膨胀，导致晶格塌陷引起容量衰减[7–9]。

为了提高尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 晶体结构稳定性，达到减缓电池容量衰减的目的，研究者们尝试了很多方法，而离子掺杂是目前使用较为广泛的方法，它是指在合成 $LiMn_2O_4$ 时掺入少量化合价和半径均与 Mn^{3+}相接近的金属离子，如 Li^+、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cr^{3+}、Al^{3+}、Cu^{2+}等[10–11]。掺杂又可分为单元掺杂和多元复合掺杂，其中由 2 个或 2 个以上元素参与的复合掺杂对提高尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 结构稳定性具有协同效应，能够有效改善材料的综合电化学性能[12–14]。Shin 等[15]采用固相法制备了 $LiMn_2O_4$、$LiMn_{1.95}Li_{0.05}O_4$、$LiMn_{1.9}Li_{0.05}Ni_{0.05}O_4$ 正极材料，其初始放电比容量分别为 119.0、122.0 mA·h/g 和 114.0 mA·h/g，经过 50 次充放电循环后容量分别衰减 39.4%、9.6%和 3.2%。秦毅红等[16]采用固相法制备了 $Li_{1.005}Mn_{1.995-x}Ni_xO_4$($x\leqslant0.1$)，电化学测试结果表明：未掺杂的 $LiMn_2O_4$ 与 Li–Ni 共掺 $Li_{1.005}Mn_{1.99}Ni_{0.005}O_4$ 的首次放电比容量分别为 98.72、98.99 mA·h/g，经过 50 次充放电循环后的容量保持率分别为 90.89%、97.97%。因此，Li–Ni 协同共掺 $LiMn_2O_4$ 正极材料能够有效抑制 Jahn-Teller 效应，使得材料的电化学性能得到提升。

本工作以硝酸锂、醋酸锰、醋酸镍为试验原料，采用成本低廉、反应时间短、节约能源的无焰燃烧法[17–18]，其中原料中以醋酸根为燃料，合成 Li–Ni 共掺杂尖晶石型 $Li_{1.02}Ni_{0.05}Mn_{1.93}O_4$ 正极材料，探究了不同焙烧时间对 $Li_{1.02}Ni_{0.05}Mn_{1.93}O_4$ 正极材料的晶体结构、微观形貌、电化学性能以及动力学性能产生的影响。

1　实验

1.1　样品制备

按照 $Li_{1.02}Ni_{0.05}Mn_{1.93}O_4$ 化学式中各元素的计量比称取硝酸锂($LiNO_3$)、醋酸锰[$Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$]、醋酸镍[$Ni(CH_3COOH)_2{\cdot}4H_2O$]，外加 9 mol/L 的浓硝酸($HNO_3$)于 300 mL 坩埚中作为辅助氧化剂，目标产物为 3 g。在 105 ℃烘箱中预熔至原料完全溶解(溶液呈清澈的淡黄色)，然后放入 500 ℃马弗炉中无焰燃烧反应并保温 3 h，得到反应产物，冷却、研磨至没有颗粒感，再在 700 ℃马弗炉中分别焙烧保温 3、6、9 h 和 12 h，冷却至室温后得到最终产物 $Li_{1.02}Ni_{0.05}Mn_{1.93}O_4$(LNMO)正极材料。根据焙烧时间的不同，将制备的 LNMO 样品分别标记为样品 LNMO-3、样品 LNMO-6、样品 LNMO-9 和样品 LNMO-12。

1.2　电极制备及电池组装

1) 电极制备：按 8:1:1 的质量比分别称取活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)于球磨罐中，滴加适量 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂使其混合均匀，放到行星式球磨机中混合 30 min 得到黑色糊状浆料。采用涂膜法将浆料均匀涂在干净的铝箔上，在 80 ℃鼓风干燥箱中干燥 4 h 后裁剪、切片成直径为 16 mm 的正极膜片，活性物质载量约为 1.0 mg/cm^2。

2) 电池组装：以聚丙烯微孔膜(Celgard2032)为隔膜，以 1 mol/L 的 LiPF6[体积比为碳酸乙烯酯(EC):1，2-二甲基碳酸酯(DMC):碳酸甲乙酯(EMC)=1:1:1]溶液为电解液，以金属锂片为负极，在充满高纯 Ar 的手套箱中，组装成型号为 CR2032 扣式半电池。

1.3　测试与表征

采用德国 Bruker 公司的 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD，Cu K_α 辐射源，λ=0.154 05 nm，扫描范围：10°~70°)对材料的晶体结构进行分析。采用美国 FEI 公司的 Nova NanoSEM-450 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的颗粒形貌。采用上海辰华仪器有限公司的 CH1604D 型电化学工作站在 25 ℃对电池进行循环伏安和电化学阻抗测试，测试电压范围为 3.6~4.5 V，频率范围为 0.1 Hz~100 kHz。采用武汉蓝电电子有限公司的 CT2001A 型电池测试系统进行恒电流充放电性能测试，充放电电压范围为 3.0~4.5 V。采用美国热电公司的 iCAP-6300 Radial 型等离子体发射光谱仪检测样品中 Li、Ni、Mn 的含量。

2　结果与讨论

2.1　结构、形貌与组成分析

图 1 为 500 ℃无焰燃烧反应并保温 3 h，然后在 700 ℃二次焙烧 3、6、9 h 和 12 h 样品的 XRD 谱。从图 1 可见，4 个样品的衍射峰均与标准尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 谱(JCPDS 35-0782)的 8 个特征衍射峰(111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440)和(531)对应，都归属于立方晶系 *Fd*3*m* 空间群[19]，且未出现明显的杂质峰，均为单一的尖晶石结构，表明二次焙烧时间的改变并不会使 $LiMn_2O_4$ 所固有的立方尖晶石结构受到影响。但不同焙烧时间下制备的 LNMO 的衍射峰强度和半高峰宽不同，随着二次

焙烧时间的增加，衍射峰强度逐渐增强，半高峰宽逐渐减弱，说明延长二次焙烧时间可促进样品的晶粒发育，从而提高样品的结晶性，晶体结构更完整。

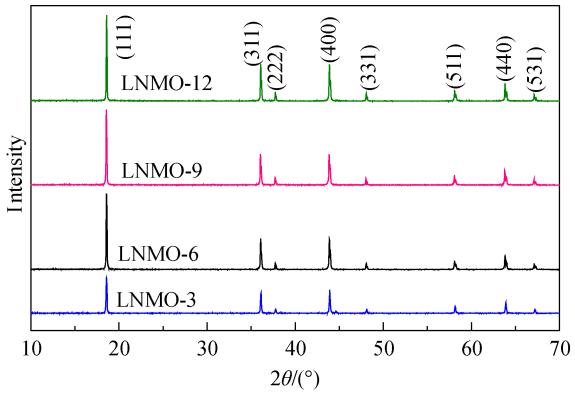


图 1 LNMO 样品的 XRD 谱

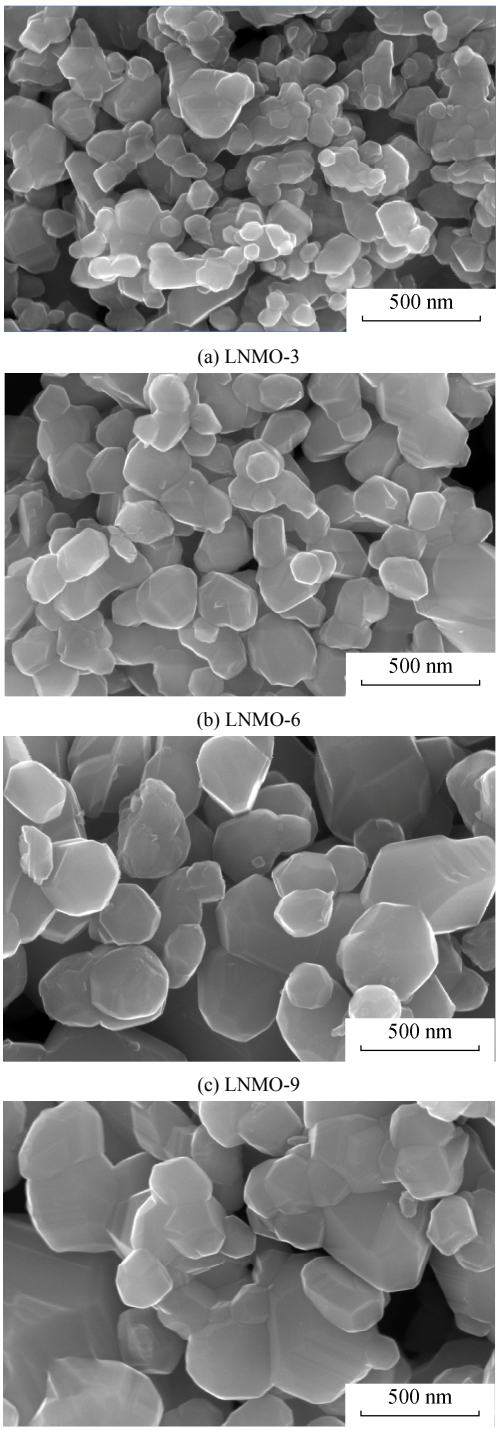
Fig. 1 XRD patterns of LNMO samples

图 2 分别为在 700 ℃，不同焙烧时间 LNMO 正极材料的 SEM 照片。从图 2 可见，所有样品颗粒尺寸分布在 60~450 nm，并且随着焙烧时间的延长，样品的颗粒逐渐增大，其晶界、形貌也逐渐清晰，棱角分明，结晶性增强。焙烧 3 h 的样品 LNMO-3 大部分由小尺寸颗粒构成，颗粒轮廓模糊且形貌不规则，团聚较为严重且结晶性较差，颗粒粒径约为 60 nm(图 2a)。样品 LNMO-6 的颗粒进一步发育，尺寸也随之增大，颗粒尺寸分布变得较均匀且轮廓清晰，结晶性较好，粒径约为 200 nm(图 2b)。图 2c 和图 2d 为焙烧时间为 9 h 和 12 h 的样品的 SEM 照片，颗粒具有多面体类球形形貌，结晶性提高，颗粒尺寸增加，样品 LNMO-9 和样品 LNMO-12 的颗粒粒径分别为 350 nm 和 450 nm。

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定元素含量，结果表明：样品 LNMO-6 中的 Li、Ni、Mn 元素的实际摩尔比为 1.018:0.049:1.930，与 LNMO 的理论化学计量比 1.02:0.05:1.93 一致。

2.2 电化学性能

图 3 为在 700 ℃，不同焙烧时间样品的电化学性能图。图 3a 为样品在 1 C 下的首次充放电曲线，所有样品的充放电曲线均具有尖晶石锰酸锂所固有的 2 个放电平台，对应于 Li^+的嵌入过程中 λ-MnO_2→$Li_{0.5}Mn_2O_4$ 和 $Li_{0.5}Mn_2O_4$→$LiMn_2O_4$ 的相变，意味着在不同的二次焙烧时间下制备 LNMO 不会改变 $LiMn_2O_4$ 在 Li^+脱嵌过程中的本质结构，该结论与上述 XRD 分析结果相一致[20]。由图 3b 和图 3c 可见，样品 LNMO-3、样品 LNMO-6、样品 LNMO-9 和样品 LNMO-12 的首次放电比容量分别



(a) LNMO-3

(b) LNMO-6

(c) LNMO-9

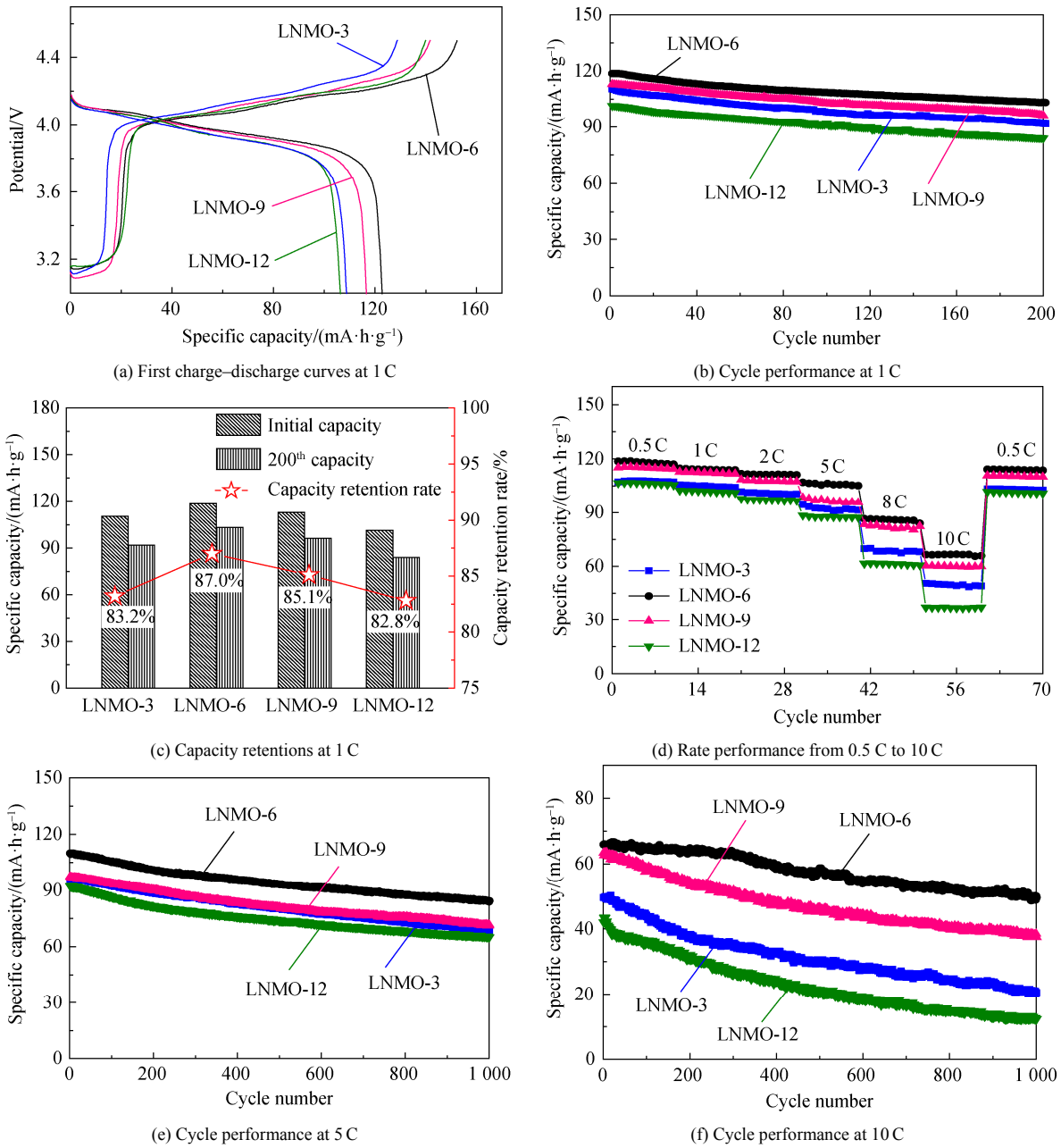
(d) LNMO-12

图 2 LNMO 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of LNMO samples

为 110.4、118.7、113.1 mA·h/g 和 101.5 mA·h/g，循环 200 次后的容量保持率分别为 83.2%、87.0%、85.1%和 82.8%。4 个样品 1 C 下循环性能相差不大。图 3d 为 4 个样品的倍率性能，充放电倍率范围为 0.5~10.0 C，电压范围为 3.0~4.5 V。由图 3d 可见，随着充放电倍率从 0.5 C 增大到 10.0 C，所有样品的放电比容量均呈现出阶梯式下降的趋势，主要原因

是随着电流密度的增大，Li^+在电极中迁移时所受到的极化作用增强，使得 Li^+迁移速率减小。样品 LNMO-12 在不同电流密度下均表现出较低的放电比容量，在 8、10 C 时仅为 61.5、37.1 mA·h/g，而样品 LNMO-6 即使在 8、10 C 时仍然具有较高的放电比容量分别为 86.5、66.5 mA·h/g，表明样品 LNMO-6 具有良好的倍率容量。样品 LNMO-6 经过 10 C 放电后，再返回到 0.5 C 倍率时，其容量恢复到 114.3 mA·h/g，说明该样品 LNMO-6 具有较强的电化学可逆性。



(a) First charge–discharge curves at 1 C

(b) Cycle performance at 1 C

(c) Capacity retentions at 1 C

(d) Rate performance from 0.5 C to 10 C

(e) Cycle performance at 5 C

(f) Cycle performance at 10 C

图 3　LNMO 样品在 25 ℃的循环性能

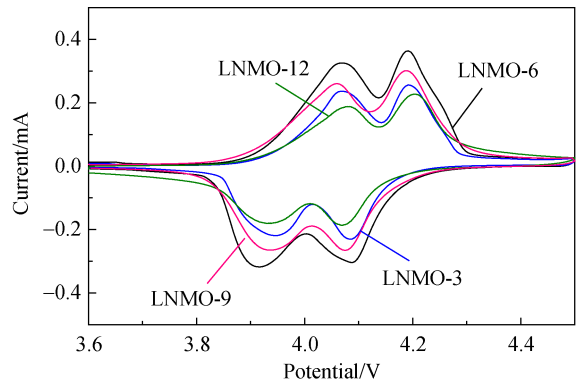
Fig. 3　Cycle properties of LNMO samples at 25 ℃

为了进一步研究焙烧时间对 LNMO 正极材料循环稳定性的影响，对其进行高倍率 5、10 C 条件下的长循环性能测试。如图 3e 所示，样品 LNMO-3、样品 LNMO-6、样品 LNMO-9、样品 LNMO-12 在 25 ℃、5 C 条件下的首次放电比容量分别为 95.5、110.0、97.6 mAh/g 和 92.2 mAh/g，在 1 000 次循环后，容量保持率分别为 71.7%、76.3%、72.9%和 70.6%。由图 3f 可见，4 个样品在 10 C 倍率的首次放电比容量依次为 50.7、66.2、62.3 mA·h/g 和 41.1 mA·h/g，1 000 次循环后的容量保持率分别为

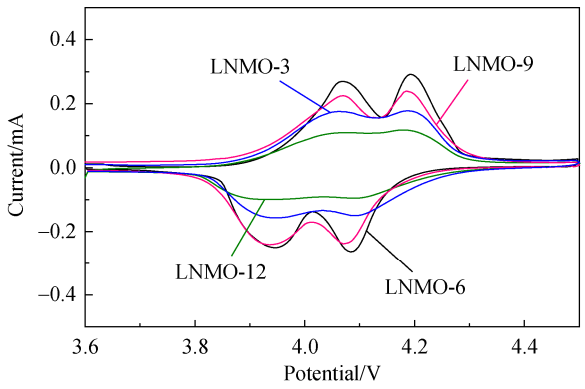
40.4%、75.5%、61.8%和 29.7%。样品 LNMO-6 在高倍率循环时表现出的放电比容量和容量保持率明显要优于其他 3 个样品，意味着样品 LNMO-6 具有较高的能量密度。基于以上分析，可以得出 6 h 的焙烧时间有利于制备结构稳定的 LNMO 正极材料，同时抑制 Jahn-Teller 效应。另外，样品 LNMO-6 的颗粒尺寸为 200 nm，属于亚微米级颗粒尺寸，其较小的颗粒尺寸减小了锂离子和电子在颗粒内部的扩散路程，从而提高其倍率性能及容量保持率[21]。

2.3 动力学性能

图 4 为在 700 ℃，不同焙烧时间 LNMO 样品的循环前和循环 1 000 次后的循环伏安曲线，扫描速率为 0.1 mV/s，工作电压为 3.6~4.5 V。从图 4a 和图 4b 可见，所有样品均具有 2 对明显的氧化还原峰，对应于图 3a 的首次充放电曲线上的 2 个充放电平台，揭示了 $LiMn_2O_4$ 材料在充放电循环过程中 Li^+ 的两步脱/嵌机理[22]，并且随着二次焙烧时间的延长，峰电流和峰面积总体上呈现出先增加后减小的趋势。所有样品 1 000 次循环后的循环伏安曲线，如图 4b 所示，在所有合成样品的电极中，样品



(a) Before cycle



(b) After 1 000 cycles at 5 C

图 4 LNMO 样品在扫速 0.1 mV/s 下的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetric curves of LNMO samples with scanning rate 0.1 mV/s

LNMO-12 的 2 对氧化还原峰相对模糊，峰形较差，峰电流相对较低，峰电位差(ΔE_p)较大。相比之下，样品 LNMO-6 具有相对完整的循环伏安曲线峰形，2 对氧化还原峰仍然清晰，具有较高的峰电流，且 ΔE_p 小，极化较弱，意味着其长循环过程中优异的循环性能，这进一步证实了样品 LNMO-6 较好的循环稳定性。

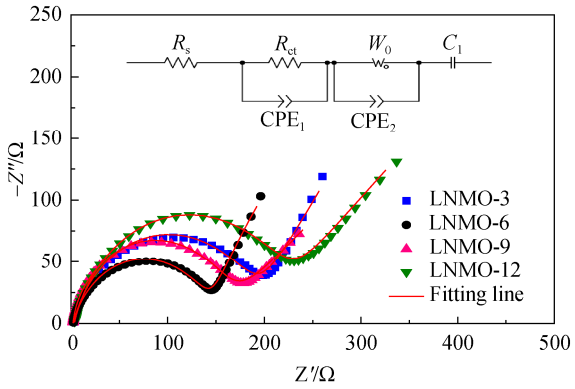
为了了解样品 LNMO-6 产物具有优良电化学性能的原因，对 4 个样品进行了循环前和循环 1 000 次后的电化学阻抗谱(EIS)测试，如图 5a 和图 5b，高中频区的半圆代表了电荷转移阻抗(R_{ct})，它与电极的电化学性能紧密关联[23]，低频区的斜线归属于 Warburg 阻抗(W_0)，它能够反映 Li^+在电极中体相扩散[24]。表 1 为各阻抗的拟合数值。无论是循环前还是循环后，所有样品的 R_{ct} 随着焙烧时间的延长均呈现先减小后增大的趋势，其中样品 LNMO-12 循环前后均具有最大的 R_{ct}，分别为 230.8、349.0 Ω，而样品 LNMO-6 在循环前后具有最低的 R_{ct}，分别为 145.0、161.9 Ω。由此可以判断，样品 LNMO-6 较优异的循环稳定性可能归因于 6 h 焙烧时间下合成的 LNMO 具有较低的极化率，而对于样品 LNMO-12，在高倍率下充放电循环时，容量衰减较为严重则与其具有较高的电荷转移电阻有关[25]，这与上述恒电流充放电循环结果一致。

图 5c 是实部阻抗 Z'与其角频率 $\omega^{-0.5}$ 在低频区的关系.从图 5c 可见，Z'与 $\omega^{-0.5}$ 呈良好的线性关系。Li^+扩散系数(D)可由式(1)~式(2)求得[26–27]：

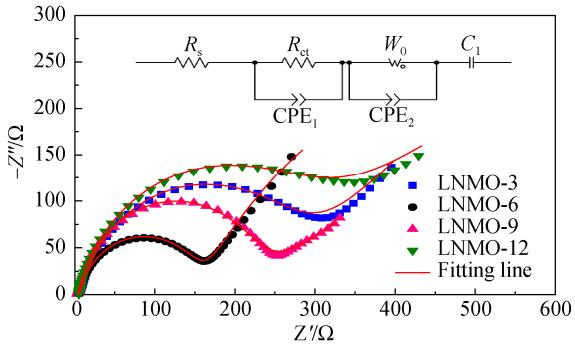
$$Z'=R_s+R_{ct}+\delta_w\omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$D=R^2T^2/2A^2n^4F^4C^2\delta_w^2 \quad (2)$$

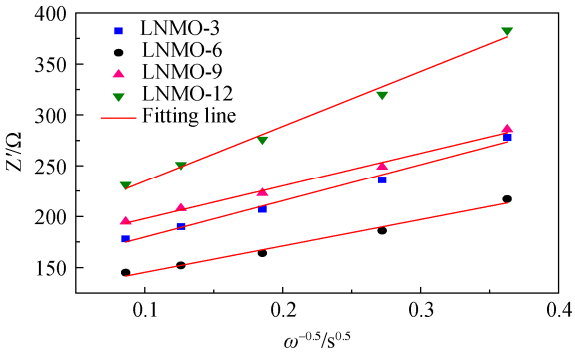
其中：δ_w 为 Warburg 系数，其值取的是图 5c 中斜线的斜率；D 为 Li^+扩散系数，cm^2/s；R 为气体常数，8.314 J/(mol·K)；T 为绝对温度，即 298.15 K；A 为电极的活性表面积，cm^2；n 为电极反应中的电子转移数目；F 为 Faraday 常数，即 96 484.5 C/mol；C 为 Li^+在电极中的体积浓度，即 0.023 78 mol/cm^3。由式(2)计算得样品 LNMO-3、样品 LNMO-6、样品 LNMO-9、样品 LNMO-12 的 D 值呈现先增大后减小的趋势，分别为 3.01×10^{-15}、3.74×10^{-15}、2.72×10^{-15} cm^2/s 和 1.80×10^{-15} cm^2/s，如图 5d 所示，其中样品 LNMO-6 具有最大 Li^+扩散系数，表明样品 LNMO-6 受到的 Li^+扩散阻力最小。这一结果更有力地说明了优化合成 LNMO 的二次焙烧时间可以有效地降低 Li^+在电极界面转移的阻力，从而使其具有更好的电化学循环性能。



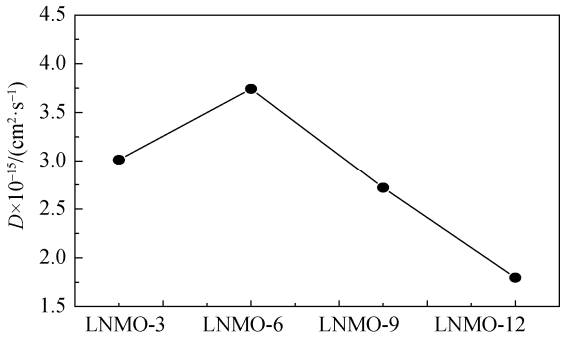
(a) Before cycle



(b) After 1 000 cycles at 5 C



(c) Fitting curves according with electrochemical impedance spectroscopy of samples



(d) Li^+ diffusion coefficients

R_s is the solution resistance; R_{ct} represents the charge transfer resistance; W_0 is the Warburg impedance; CPE_1 and CPE_2 are the double-layer capacitors and C_1 is blocking capacitor.

图 5　LNMO 样品的 Nyquist 图和 Li^+扩散系数

Fig. 5　Nyquist plots and Li^+ diffusion coefficient of LNMO samples

表 1　LNMO 样品在循环前和 1 000 次循环后的电荷转移阻抗(R_{ct})

Table 1　Charge transfer resistant (R_{ct}) of LNMO samples before cycle and after 1 000 cycles

Sample No.	Before	After
LNMO-3	198.3	308.1
LNMO-6	145.0	161.9
LNMO-9	178.3	254.0
LNMO-12	230.8	349.0

图 6a~图 6d 为 4 个样品在不同温度的 Nyquist 图。由图 6a~图 6d 可见，所有样品的 R_{ct} 均随着温度的升高而逐渐减小。根据交换电流与表观活化能之间的公式计算电极反应的表观活化能(E_a，kJ/mol)[28–29]：

$$i_0=RT/nFR_{ct} \quad (3)$$

$$i_0=B\exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

其中：i_0 为交换电流(A)；n 为电子转移数，对于 $LiMn_2O_4$，$n\approx1$；B 为与温度无关的常数。图 6e 为 $\lg i_0$ 与 $1\,000/T$ 的关系图，k 为拟合曲线的斜率。通过式(5)可求出 E_a：

$$E_a=-Rk\ln10 \quad (5)$$

由此计算得到样品 LNMO-3、样品 LNMO-6、样品 LNMO-9 和样品 LNMO-12 的 E_a 分别为 25.11、22.72、23.04 kJ/mol 和 29.47 kJ/mol。由文献[28,30]可知，E_a 越低，电极反应速率越快，表明 Li^+更容易进入到 $LiMn_2O_4$ 晶格内。样品 LNMO-6 具有最低的 E_a，即 Li^+在尖晶石晶格中脱出与嵌入时具有最低的反应能垒，即 Li^+在迁移和扩散过程中受到的阻碍也相应较小，Li^+扩散速率也就提高了。这主要归功于该焙烧条件下合成的 LNMO 具有的较高的离子电荷传导率和较短的 Li^+离子扩散路径[31]，这与图 3d 中样品 LNMO-6 表现出优异的倍率性能相对应。

2.4　循环后的结构分析

图 7 为不同焙烧时间下 LNMO 正极材料于 5 C 循环 1 000 次后的 XRD 谱。所有样品的 XRD 谱中除含有集流体铝片的衍射峰外，其余均为立方尖晶石 $LiMn_2O_4$ 的特征衍射峰，表明经过多次循环后所有样品仍具有 $LiMn_2O_4$ 立方尖晶石结构。并且，样品 LNMO-6 的(111)衍射峰较强，其晶体结构较为稳定，因此可以在经过 1 000 次循环后仍能较好地保持 Li^+扩散的三维通道；而样品 LNMO-12 的衍射峰强度最弱，表明该样品晶体稳定性较差，在电循环过程中晶体结构坍塌，破坏了晶格中 Li^+扩散的三维通道，从而导致容量衰减[32]。

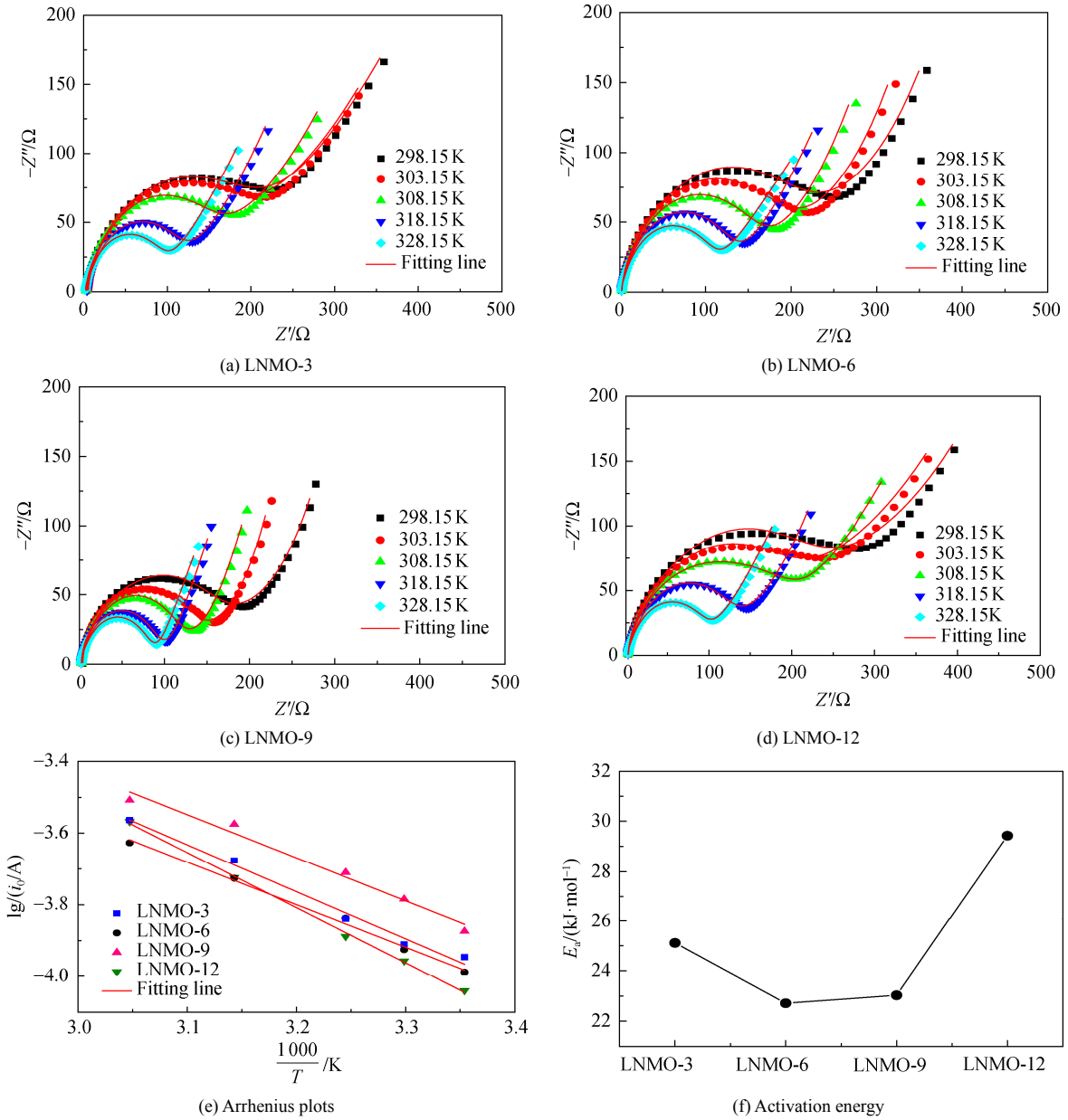


图 6 LNMO 样品在不同温度下的 Nyquist 图和表观活化能

Fig. 6 Nyquist plots at different temperatures and activation energy of LNMO samples

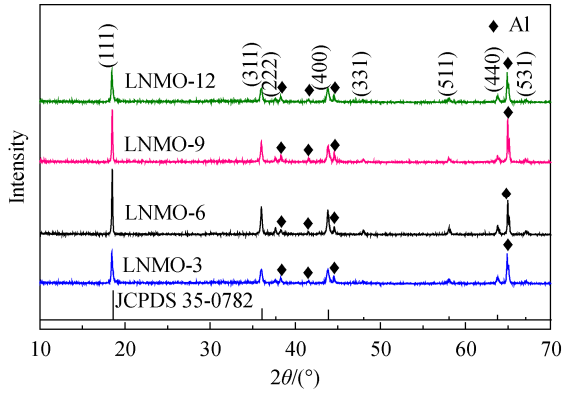


图 7 LNMO 样品在 5 C 循环 1 000 次后的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of LNMO samples after 1 000 cycles at 5 C

3 结论

采用无焰燃烧法成功地合成了不同焙烧时间的立方尖晶石型 Li–Ni 共掺 LNMO 正极材料。在 700 ℃，随着焙烧时间的延长，样品颗粒尺寸约从 60 nm 增大到 450 nm，其中样品 LNMO-6 粒径为 200 nm，具有优异的电化学性能，在 1 C 条件下首次放电比容量为 118.7 mA·h/g，200 次循环后，容量保持率为 87.0%；在 5、10 C 的高倍率下，1 000 次循环后的容量保持率分别为 76.3%和 75.5%。样品 LNMO-6 具有较好的循环可逆性、最大的 Li^+ 扩散系数 3.74×10^{-15} cm^2/s 和最低的表观活化能 22.72 kJ/mol。

因此选择 6 h 焙烧时间制备 LNMO 正极材料能够有效削弱 Jahn-Teller 畸变带来的晶格坍塌，提高材料的晶体结构稳定性。

参考文献:

[1] DENG B, NAkAMURA H, YOSHIO M. Improved cycleability of oxygen stoichiometric $Li_{1+x}Mg_yMn_{2-x-y}O_{4+\delta}$ at elevated temperature[J]. Chem Lett, 2003, 32(10): 942–943.

[2] DENG B, NAkAMURA H, YOSHIO M. Comparison and improvement of the high rate performance of different types of $LiMn_2O_4$ spinels[J]. J Power Sources, 2005, 141(1): 116–121.

[3] TERADA N, YANAGI T, ARAI S, et al. Development of lithium batteries for energy storage and EV applications[J]. J Power Sources, 2001, 100(1/2): 80–92.

[4] HORIBA T, HIRONAKA K, MATSUMURA T. Manganese type lithium ion battery for pure and hybrid electric vehicles[J]. J Power Sources, 2001, 97: 719–721.

[5] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2010, 195(4): 939–954.

[6] WEI Y, KIM K B, CHEN G. Evolution of the local structure and electrochemical properties of spinel $LiNi_xMn_{2-x}O_4$($0\leqslant x\leqslant 0.5$)[J]. Electrochim Acta, 2006, 51(16): 3365–3373.

[7] ARUNKUMAR T A, MANTHIRAM A. Influence of chromium doping on the electrochemical performance of the 5 V spinel cathode $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$[J]. Electrochim Acta, 2005, 50(28): 5568–5572.

[8] GUMMOW R J, KOCK A D, THACKERAY M M. Improved capacity retention in 4 V lithium/lithium-manganese oxide cells[J]. Solid State Ionics, 1994, 69(1): 59–67.

[9] 吕东生, 李伟善, 刘煦, 等. 一些金属阳离子的掺杂对尖晶石 $LiMn_2O_4$的结构和电化学性质的影响[J]. 中国锰业, 2002, 20(2): 1002–4336.
LV Dongsheng, LI Weishan, LIU Xu, et al. Chin Manganese Ind (in Chinese), 2002, 20(2): 1002–4336.

[10] 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]. J Colloid Interf Ence, 2019, 555: 64–71.

[11] 段玉珍, 朱金玉, 郭俊明, 等. 尖晶石型锰酸锂正极材料 $LiNi_{0.01}Co_{0.03}Mn_{1.96}O_4$的合成及电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(12): 2574–2582.
DUAN Yuzhen, ZHU Jinyu, GUO Junming, et al. Chem J Chin Univ (in Chinese), 2019, 40(12): 2574–2582.

[12] LI G H, IKUTA H, UCHIDA T, et al. The spinel phases LiM_yMnO_4(M=Co, Cr, Ni) as the cathode for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(1): 178–182.

[13] XIA J L, ZHAO S X, ZHANG R G, et al. Structure and electrochemical properties of $LiMn_2O_{4-x}F_x$[J]. J Wuhan Univ Technol-Mater Sci, 2003, 18(1): 47–51.

[14] HON Y M, FUNG K Z, LIN S P, et al. Effects of metal ion sources synthesis and electrochemical performance of spinel $LiMn_2O_4$ using tartaric acid gel process[J]. J Solid State Chem, 2002, 163(1): 231–238.

[15] SHIN Y, MANTHIRAM A. Influence of microstructure on the electrochemical performance of $LiMn_{2-y-z}Li_yNi_zO_4$ spinel cathodes in rechargeable lithium batteries[J]. J Power Sources, 2004, 126(1/2): 169–174.

[16] 秦毅红, 马尚德, 张云河. 锂镍复合掺杂尖晶石$LiMn_2O_4$的制备及电化学性能[J]. 电源技术, 2008, 32(5): 293–295.
QIN Yihong, MA Shangde, ZHANG Yunhe. Chin J Power Sources (in Chinese), 2008, 32(5): 293–295.

[17] ZHU J Y, LIU Q, XIANG M W, et al. Facile synthesis of truncated octahedron $LiNi_{0.10}Mn_{1.90}O_4$ for high-performance Li-ion batteries[J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 14516–14522.

[18] LUO X Y, XIANG M W, LI Y, et al. Surface-orientation for boosting the high-rate and cyclability of spinel $LiNi_{0.02}Mn_{1.98}O_4$ cathode material[J]. Vacuum, 2020, 179: 109505.

[19] WANG F X, XIAO S Y, SHI Y, et al. Spinel $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries[J]. Electrochim Acta, 2013, 93: 301–306.

[20] HUANG Y D, JIANG R R, JIA D Z, et al. Preparation, microstruc-ture and electrochemical performance of nanoparticles $LiMn_2O_{3.9}Br_{0.1}$[J]. Mater Lett, 2011, 65(23/24): 3486–3488.

[21] 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 Lett, 2012, 12(12): 6358–6365.

[22] WU Y, CAO C B, ZHANG J T, et al. Hierarchical $LiMn_2O_4$ hollow cubes with exposed {111} planes as high-power cathodes for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(30): 19567–19572.

[23] XIONG L L, XU Y L, TAO T, et al. Synthesis and electrochemical characterization of multi-cations doped spinel $LiMn_2O_4$ used for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2012, 199: 214–219.

[24] XIANG M W, SU C W, FENG L L, et al. Rapid synthesis of high-cycling performance $LiMg_xMn_{2-x}O_4$($x\leqslant 0.20$) cathode materials by a low-temperature solid-state combustion method[J]. Electrochim Acta, 2014, 125: 524–529.

[25] 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]. J Mater Chem A, 2015, 3(7): 3633–3640.

[26] WANG J L, LI Z H, YANG J, et al. Effect of Al-doping on the electrochemical properties of a three-dimensionally porous lithium manganese oxide for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2012, 75(4): 115–122.

[27] 王同振, 曹骏, 杨则恒, 等. $AlPO_4$包覆改性$Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$锂离子电池正极材料及循环性能调控[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1–9.
WANG Tongzhen, CAO Jun, YANG Zeheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1–9.

[28] CHOU S L, WANG J Z, LIU H K, et al. Rapid synthesis of $Li_4Ti_5O_{12}$ microspheres as anode materials and its binder effect for lithium-ion battery[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(32): 16220–16227.

[29] CHOU S L, WANG J Z, SUN J Z, et al. High capacity, safety, and enhanced cyclability of lithium metal battery using a V_2O_5 nanomaterial cathode and room temperature ionic liquid electrolyte[J]. Chem Mater, 2008, 20(22): 7044–7051.

[30] XU J T, CHOU S L, GU Q F, et al. The effect of different binders on electrochemical properties of $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}C_{1/3}O_2$ cathode material in lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2013, 225: 172–178.

[31] MA H, ZHANG S Y, JI W Q, et al. α-CuV_2O_6 nanowires: Hydrothermal synthesis and primary lithium battery application[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(15): 5361–5367.

[32] WANG C Y, LU S G, KAN S R, et al. Enhanced capacity retention of Co and Li doubly doped $LiMn_2O_4$[J]. J Power Sources, 2009, 189(1): 607–610.