

B 和 Al 复合掺杂对尖晶石型 LiMn_2O_4 单晶形貌及电化学性能的影响

时 龙¹, 杨永胜¹, 罗宇旭², 郭俊明¹, 王开坤³

(1. 昭通学院化学化工学院, 云南 昭通 657000; 2. 云南民族大学化学与环境学院, 昆明 650500;

3. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 为改善尖晶石 LiMn_2O_4 的循环稳定性, 抑制其容量衰减, 采用固相燃烧法合成了 B—Al 共掺截断八面体形貌 $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_y\text{Mn}_{1.92-y}\text{O}_4$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ 和 0.08) 正极材料。结果表明, B—Al 复合掺杂没有改变 LiMn_2O_4 的立方尖晶石结构, 但可显著影响其晶面生长速率, 促进材料的晶体生长和晶面的择优生长, 且颗粒尺寸增大。在 B—Al 共掺杂中随 Al 掺杂量增加, 颗粒形貌由包含(111)和(100) 2 个晶面的截断八面体逐渐形成包含(111)、(100)和(110) 3 个晶面的单晶截断八面体, $y(\text{Al}) \geq 0.04$ 时形成类球形颗粒, 其中, $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 样品形成 3 个晶面的完整单晶截断八面体形貌颗粒, 具有优良的倍率性能和长循环稳定性。在室温 1.0、10.0、15.0 C 倍率和高温(55 °C) 1.0 C 倍率下, 其初始放电比容量分别为 114.7、86.3、82.6 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 114.7 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$; 1.0 C 倍率 200 次循环、10.0 C 和 15.0 C 倍率 500 次循环以及高温(55 °C) 1.0 C 倍率 200 次循环后, 容量保持率分别为 84.7%、81.9%、90.3%和 70.0%。 $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 电极材料具有较大的锂离子扩散系数($3.14 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)以及相对较小的表观活化能(24.76 kJ/mol)和电荷转移阻抗(114.2 Ω), 有利于锂离子的输运。B—Al 共掺杂和单晶截断八面体形貌抑制了 Jahn-Teller 畸变并缓解 Mn 的溶解, 提高了尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的晶体结构稳定性, 增强了材料的高倍率性能和长循环稳定性。

关键词: 尖晶石锰酸锂; 硼铝共掺杂; 正极材料; 截断八面体; 晶面调控

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3339-13

网络出版时间: 2025-09-23



锂离子电池(LIBs)具有优越的能量密度、高功率密度、热稳定性和环境友好等, 被认为是有吸引力的高效电能存储系统, 在智能手机、电动汽车、混合动力汽车等各种电动设备中都有着不可或缺的应用^[1]。目前, 已经商业化应用的正极材料主要有 4 大类, 即尖晶石型 LiMn_2O_4 、橄榄石结构 LiFePO_4 、层状结构 LiCoO_2 和三元 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) 材料等, 其中, 尖晶石 LiMn_2O_4 因其环境友好、安全性好、成本相对较低而被认为是一种极具吸引力的正极材料^[2-4]。然而, LiMn_2O_4 的大规模应用受到充放电过程中容量快速衰减的阻碍, 特别是在大电流密度和高温(55 °C)下容量衰减更严重, 这是由于 Jahn-Teller (J-T)畸变、 Mn^{3+} 的歧化溶解以及氧缺陷等^[5-8]造成的。因此, 要提高 LiMn_2O_4 的充放电循环性能, 须克服上述固有的局限性。

目前, 抑制尖晶石型 LiMn_2O_4 的 J-T 畸变最广泛和最经济的策略是在 LiMn_2O_4 晶格中引入适当的客体元素取代部分 Mn^{3+} , 以提高尖晶石型 LiMn_2O_4 中 Mn 的理论平均氧化数(+3.5), 从而稳定其晶体结构^[9-11], 如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 B^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 等元素^[12-16]。缓解 Mn 溶解的主要策略主要是表面包覆^[17]和晶面调控^[18-19], 晶面调控主要是制备高暴露(111)晶面及小面积(100)、(110)晶面的截断八面体单晶形貌 LiMn_2O_4 颗粒。(111)晶面表面能低、Mn 原子排列紧密, 可显著减缓 Mn 溶解^[20], 而(100)和(110)晶面上有较多 Li 原子, 且其晶面取向与 Li^+ 迁移通道一致, 可增加其倍率性能^[18, 21-23]。目前, 联合元素复合掺杂和晶面调控等策略进行改性尖晶石型 LiMn_2O_4 材料已成为研究的热点^[24-25]。在众多掺杂元素中, B^{3+} (离子半径 0.0400 nm)和 Al^{3+} (离子半径 0.0535 nm)

收稿日期: 2025-02-19。 修订日期: 2025-03-09。

基金项目: 国家自然科学基金(51972282); 云南省院士(专家)工作站项目(202405AF140034); 昭通学院博士科研启动经费项目。

第一作者: 时 龙(1984), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 杨永胜(1971), 男, 博士, 副教授;

郭俊明(1962), 男, 硕士, 教授。

Received date: 2025-02-19. Revised date: 2025-03-09.

First author: SHI Long (1984-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: shilong198408@163.com

Correspondent author: YANG Yongsheng (1971-), male, Ph.D., Associate Professor.

GUO Junming (1962-), male, Master, Professor.

E-mail: 943873392@qq.com; guojunming@tsinghua.org.cn

因其离子半径与 Mn^{3+} (离子半径 0.0654 nm, 高自旋) 相近、离子电荷相同, 且 B 和 Al 含量丰富、价格低廉等优点, 被认为是 LiMn_2O_4 正极材料较为理想的掺杂元素。刘清等^[26]采用 B 掺杂制备了包含 3 个晶面的单晶截断八面体 $\text{LiMn}_{1.96}\text{B}_{0.06}\text{O}_4$ 材料, 表明 B 掺杂促进了材料颗粒的晶体发育生长和晶面择优生长, 在 5.0 C 和 10.0 C 下初始放电比容量分别为 $110.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $103.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 2000 次后容量保持率分别为 51.8% 和 57.7%, 而纯 LiMn_2O_4 初始放电比容量和保持率仅分别为 $95.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (50.7%) 和 $70.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (44.3%)。Tao 等^[27]研究了固定 Ni 基础上, 不同 B 掺杂对 LiMn_2O_4 单晶截断八面体形貌及电化学性能的影响, 表明 Ni 单掺杂 $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 样品呈现出 (111)、(100) 和 (110) 3 种晶面, Ni—B 掺杂后 $\text{LiNi}_{0.08}\text{B}_x\text{Mn}_{1.92-x}\text{O}_4$ ($x \geq 0.02$) 仅有 (111) 和 (100) 晶面, 且其单晶颗粒结晶性更好, 晶面更清晰, B^{3+} 掺杂抑制了 (110) 晶面的生成, 促进了 (111) 和 (100) 晶面的优先生长, 其优化的 $\text{LiNi}_{0.08}\text{B}_{0.06}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 在 5.0 C 下的初始比容量为 $103.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 2000 次长循环后的容量保持率为 70.6%。Guo 等^[15]制备 Mg—Al 共掺杂 3 个晶面截断八面体 $\text{LiMg}_{0.03}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 正极材料, 在 10.0 C 下初始放电比容量为 $102.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 1000 次后容量保持率为 76.2%, 即使在 20.0 C 的高倍率下循环 1000 次后容量保持率仍然高达 73.8%。王念等^[28]制备的 (111)、(100) 和 (110) 晶面的单晶截断八面体形貌 $\text{LiZn}_{0.08}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 正极材料, 在 5.0 C 和 10.0 C 下的首次放电比容量分别为 $92.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $76.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 2000 次循环后的容量保持率分别为 70.4% 和 74.8%。以上结果表明, 元素掺杂可影响和促进 LiMn_2O_4 的晶体发育生长及晶面的不同生长速率, 形成完整的单晶截断八面体形貌材料颗粒, 稳定其晶体结构和提高电化学性能。

基于以上分析, 本工作采用 B—Al 复合掺杂和晶面调控策略, 通过固相燃烧法合成 $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_y\text{Mn}_{1.92-y}\text{O}_4$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ 和 0.08) 正极材料, 探究不同 Al 掺杂量对尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的晶体结构、晶面取向、微观形貌以及电化学性能等的影响。不同 Al 掺杂量显著影响 LiMn_2O_4 材料的晶面生长速率和晶粒形貌, 随 Al 掺杂量增加样品颗粒形貌由 (111) 和 (100) 2 个晶面的截断八面体演变成 (111)、(100) 和 (110) 3 个晶面的单晶截断八面体, 最后形成类球形颗粒。

1 实验

1.1 正极材料的制备

分别按照摩尔比 $n(\text{Li}) : n(\text{B}) : n(\text{Mn}) = 1.00 : 0.08 : 1.92$ (n 为物质的量) 和 $n(\text{Li}) : n(\text{B}) : n(\text{Al}) : n(\text{Mn}) = 1.00 : 0.08 : y : 1.92-y$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ 和 0.08), 以 30 g 总原料质量计算, 分别称取分析纯 Li_2CO_3 、 H_3BO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 MnCO_3 , 并加入 1.5 g 柠檬酸作为燃剂, 用无水乙醇为原料混合介质, 球磨混合 10 h, 烘干备用。首先将马弗炉升温至 500 °C, 然后称取 5 g 混合原料粉体于瓷坩锅中, 并置于预先恒温 500 °C 的马弗炉中加热燃烧反应 1 h, 研细后在 650 °C 煅烧 6 h, 分别获得 $\text{LiB}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 和 $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_y\text{Mn}_{1.92-y}\text{O}_4$ 产物, $\text{LiB}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 产物记为样品 B_{0.08}, $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_y\text{Mn}_{1.92-y}\text{O}_4$ 产物分别记为样品 B_{0.08}Al_y ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ 和 0.08)。

1.2 正极片的制备及电池的组装

将制备的黑色粉末 (活性物质)、炭黑 (导电剂) 及聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照质量比 8 : 1 : 1, 准确称量于玛瑙球磨罐内, 然后用滴管滴入适量的溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 最后经球磨混匀 30 min 后得到黑色浆料。使用刮刀将黑色浆料涂覆于洁净的铝箔上, 并在 80 °C 干燥 4 h, 切成直径 14 mm 圆形正极片备用, 活性物质的载量约为 $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。以 1.0 mol/L 的 LiPF_6 (EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1, 体积比) 为电解液, 选用 Celgard 2320 型聚丙烯微孔膜为隔膜, 以金属锂片为负极, 制备好的圆形正极片为正极, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池, 在室温静置 24 h 后进行电化学性能测试。

1.3 样品表征

用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射 (XRD) 仪确定合成材料的相组成和结构, 测试条件: Cu 靶, 扫描速率 $12 (^\circ)/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 工作电压 40 kV, 管电流 40 mA。用 NOVA NANOSEM-450 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品颗粒的表面形貌和尺寸, 工作电压 15 kV。用 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品形状、晶格条纹和衍射斑点, 工作电压 300 kV。用 K-Alpha+ 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定样品表面的成分和化学价态, 测试条件: Al K_α 辐射源, 束斑 $400 \mu\text{m}$, 管电压 12 kV, 管电流 6 mA。用 Land CT2001A 型多通道电池循环系统在 3.0~4.5 V 范围内对组装好的纽扣电池进行循环性能 (25 °C 及 55 °C) 和倍率性能 (25 °C) 测试, 充放电模式为恒电流充放电。用 CHI604D 型电化学工作

站进行循环伏安(CV)测试和电化学阻抗(EIS)测试, 振幅 10 mV, 频率范围 $1\sim 10^5$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 XRD 分析了样品的晶体结构, 如图 1a 所示。从样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_y$ 的 XRD 测试分析结果可知, 所有样品 XRD 衍射峰均尖锐、强度大, 表明样品结晶良好, 并且所有样品衍射峰都可索引为空间群 $Fd\bar{3}m$ 的尖晶石型 LiMn_2O_4 (PDF No.35-0782), 没有检测来自杂质的其他峰, 证实制备样品为纯相 LiMn_2O_4 物质。B—Al 复合掺杂样品的特征衍射峰明显增强, 并随 Al 掺杂量增加, 样品的 XRD 衍射峰增强, 但 $y(\text{Al}) \geq 0.06$ 后, 样品 XRD 衍

射峰有降低, 说明 B—Al 复合掺杂使材料的结晶度提高, 并随 Al 掺杂量增加样品结晶性先增加后降低。由图 1b 可以看出, (400)晶面峰向大角度偏移, 且掺杂量越多向大角度偏移越大, 表明掺杂后样品的晶格发生收缩, 且 Al 掺杂量越多, 晶格收缩越大, 这是由于: 一是 B^{3+} 半径和 Al^{3+} 取代了尖晶石型锰酸锂中的部分 Mn^{3+} , 导致其中的 Mn^{4+} 含量相对增多, 而 Mn^{4+} 半径(0.0530 nm)小于 Mn^{3+} 半径(0.0645 nm), 且 B^{3+} (0.0400 nm)和 Al^{3+} 的半径(0.0535 nm)也小于 Mn^{3+} 的半径; 二是 B—O 和 Al—O 键长都小于 Mn—O 键长, 致使 Mn—O 平均键长缩短^[26-27]。结果表明 B—Al 复合掺杂发生晶格收缩, 有效抑制了尖晶石 LiMn_2O_4 的 J-T 畸变, 提高了其晶体结构稳定性。

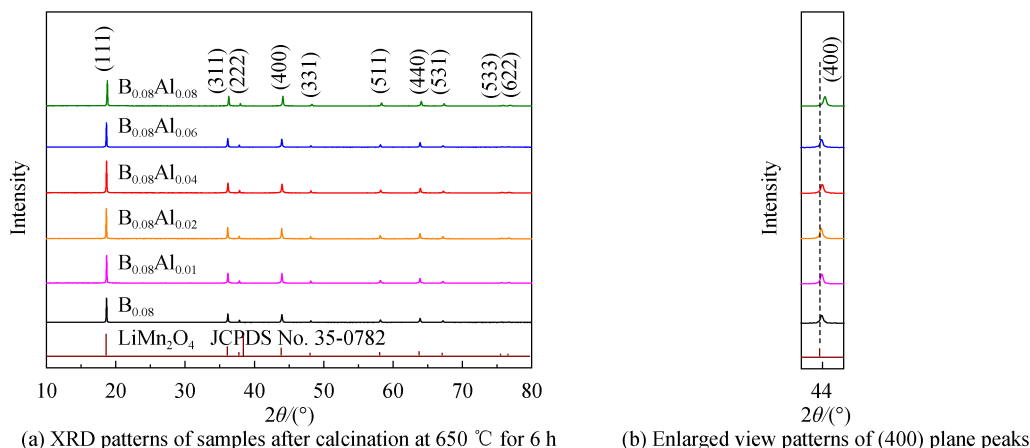


图 1 650 °C 煅烧 6 h 后样品的 XRD 谱和(400)晶面峰的放大图

Fig. 1 XRD patterns and enlarged view patterns of (400) plane peaks of samples after calcination at 650 °C for 6 h

2.2 微观形貌分析

图 2 为样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_y$ 的 SEM 照片。由图 2a 可见, 样品 $\text{B}_{0.08}$ 颗粒尺寸大小不均匀, 大颗粒的棱、角不规整, 晶面较模糊, 颗粒发育较差, 但已形成截断八面体颗粒的基本框架形貌, 粒径约 150~250 nm, 同时存在较多形貌不规则小颗粒及类似片层物。与较低 B 掺杂量 $\text{LiB}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 样品相比^[26], $\text{LiB}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 的截断八面体颗粒数量较多, 颗粒结晶发育较好, 颗粒的晶面更清晰, 说明不同 B 掺杂量对 LiMn_2O_4 材料颗粒的结晶发育生长影响较大。B—Al 复合掺杂样品颗粒粒径大小较均匀, 颗粒的棱、角和面规整、清晰, 样品颗粒结晶性较好。样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.01}$ 中部分颗粒形成了包含(111)和(100)晶面的截断八面体单晶颗粒, 粒径为 200~450 nm(见图 2b), 但部分颗粒的晶面发育生长不完整(见图 2b 中白色箭头指示晶面), 颗粒形貌不规则、

小颗粒很少。由图 2c 可见, 样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 颗粒棱、角和面规整、清晰, 颗粒结晶性好, 单晶颗粒均为包含(111)、(100)和(110)晶面的截断八面体形貌颗粒, Al 元素掺杂促进了样品颗粒(110)晶面的生长速率, 颗粒尺寸大小为 210~450 nm, 约 400 nm 颗粒较多, 不规则小颗粒数量极少。由图 2d 可以看出, 样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.04}$ 的大多数颗粒未出现(100)或(110)晶面, 八面体框架颗粒的顶角和棱均为曲面, 为类球形多面体颗粒, 只有极少数的颗粒为包含(111)、(100)和(110)晶面的截断八面体形貌, 粒径为 200~400 nm, 样品中存在未发育生长完整的聚集颗粒(见图 2d 中虚线所示), 不规则小颗粒数量很少。以上单晶截断八面体颗粒晶面取向是根据八面体面心立方框架的面取向确定^[12,18]。样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.06}$ 与 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.04}$ 相似, 大多数八面体框架颗粒的顶角和棱均为曲面, 其颗粒形貌为类球形多面体, 不同的是未分离颗粒数量

尖晶石型 LiMn_2O_4 的 $(\bar{1}11)$ 、 (311) 和 (222) 晶面, 索引为 $[01\bar{1}]$ 晶带轴。

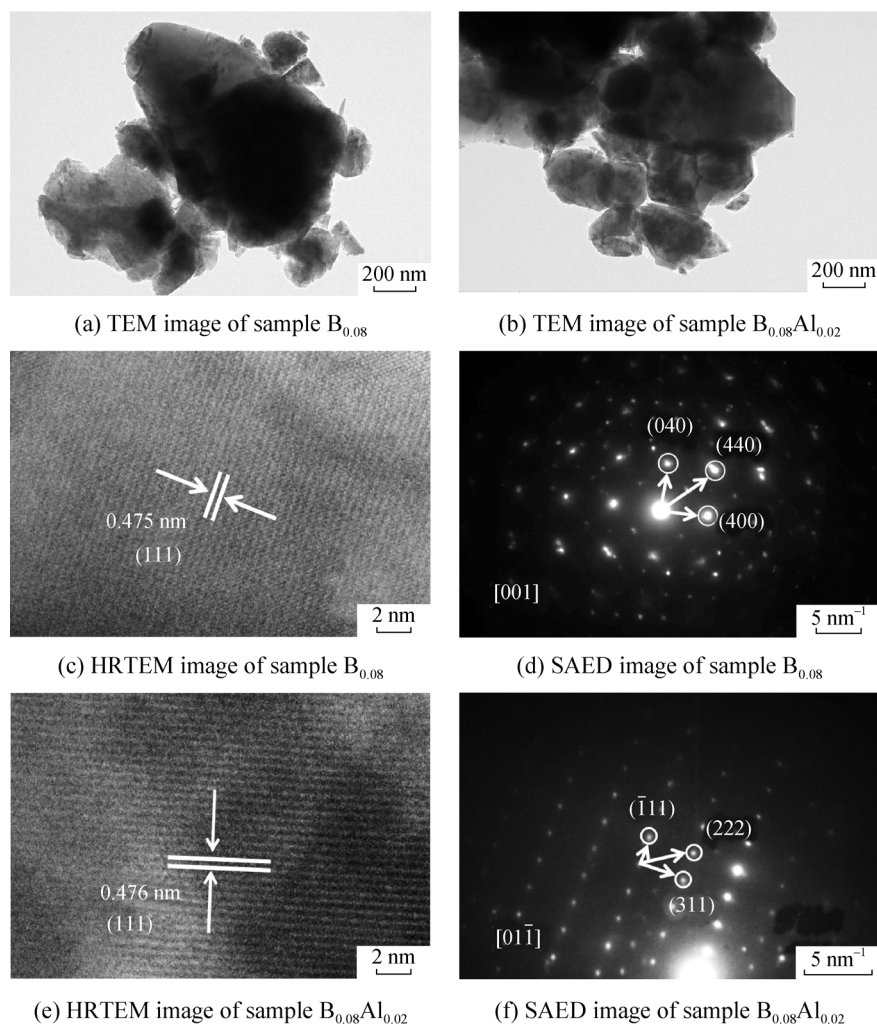


图 3 样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的 TEM、HRTEM 和 SAED 照片

Fig. 3 TEM, HRTEM and SAED images of samples $\text{B}_{0.08}$ and $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$

2.3 XPS 分析

分析记录样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的 XPS, 以确定样品表面化学元素、掺杂元素价态及 Mn 的相对物质的量分数等。图 4 为样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的 XPS 谱。由图 4a 可见, 单掺样品 $\text{B}_{0.08}$ 中只检出 Li、Mn、O、B 元素。由图 4b 可见, 样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 除了检测出以上元素外, 还检出了 Al 元素。图 4c 和图 4d 中的 B 1s 和 Al 2p 高分辨 XPS 图分别出现在 191.6 eV 和 73.2 eV, 证实 B 和 Al 的价态均为 +3^[29-30]。为了更好地揭示复合掺杂对 Mn 元素价态的影响, 对样品 $\text{B}_{0.08}$ 和 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的 Mn 2p_{3/2} 峰进行拟合, 复合掺杂样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的 Mn(III) 与 Mn(IV) 的拟合峰面积分别为 46.86% 和 53.14%, B 单掺样品 $\text{B}_{0.08}$ 的分别为 47.29% 和 52.71%, 表明样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的 Mn(III) 相对物质的量分数减小(见图 4e 和图 4f),

由此计算得到样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 和 $\text{B}_{0.08}$ 的 Mn 平均价态分别为 +3.5314 和 +3.5271, 2 个样品的 Mn 平均价态均大于其理论平均价态 +3.5, 证实 B—Al 复合掺杂或 B 单掺均可不同程度抑制材料的 J-T 畸变, 同时也证实掺杂元素已进入尖晶石型 LiMn_2O_4 晶格中。

2.4 电化学性能分析

图 5 为样品的 1.0 C 首次充放电曲线和倍率性能图。由图 5a 可见, 有 2 个明显的电压平台, 表明 2 种材料都具有典型的尖晶石 LiMn_2O_4 电化学行为, 符合锂插入-提取两步氧化还原过程。由图 5b 可见, 当电流密度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、8.0 C 和 10.0 C 时, 2 种材料的放电比容量随着电流密度的增加都以不同的幅度下降, 当倍率增加到 8.0 C 及 10.0 C 时, 容量衰减更加严重。其原因是在大电流的充放电条件下, 电化学反应受 Li^+ 扩散控制, Li^+ 扩散不

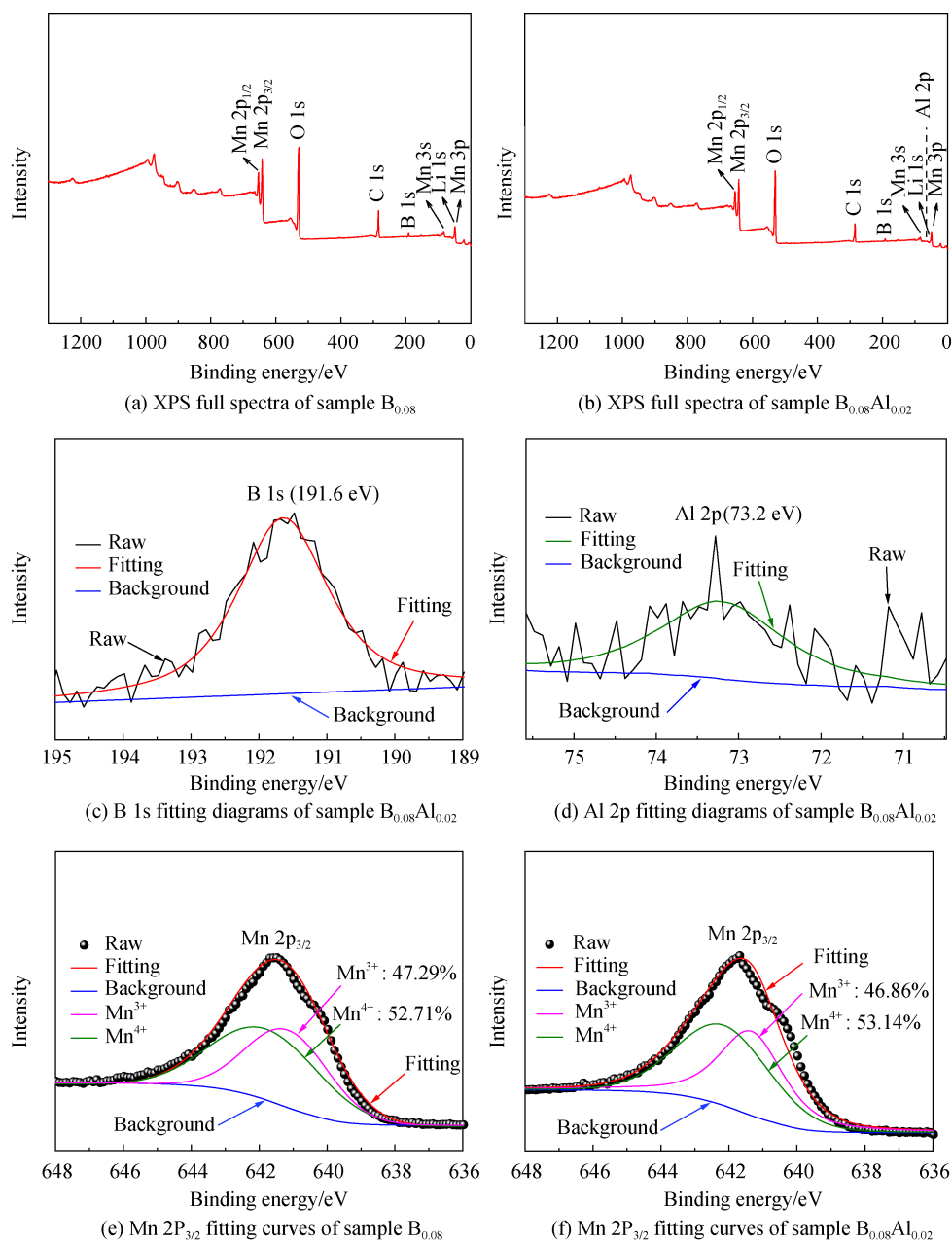


图 4 样品 $B_{0.08}$ 和样品 $B_{0.08}Al_{0.02}$ 的 XPS 谱
Fig. 4 XPS spectra of samples $B_{0.08}$ and $B_{0.08}Al_{0.02}$

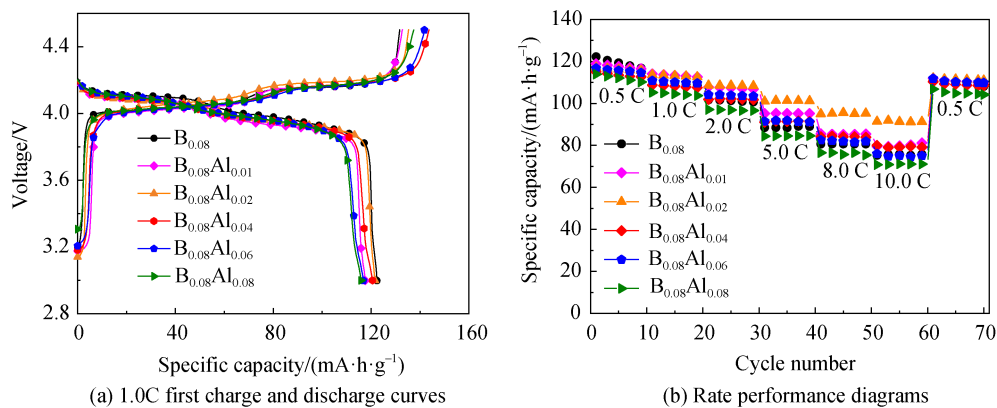


图 5 样品的 1.0C 首次充放电曲线和倍率性能图
Fig. 5 1.0C first charge and discharge curves and rate performance diagrams of samples

足以补偿从负极流入正极活性物质内部的电子,产生极化作用,导致放电比容量大幅降低。在 0.5 C 下,单掺样品 $\text{B}_{0.08}$ 的容量优于其余双掺样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_y$,而在 1.0 、 2.0 、 5.0 、 8.0 、 10.0 C 倍率下,样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的倍率性能均优于其他样品。尽管放电比容量随着电流密度的增加而下降,但电流从 10.0 C 变为 0.5 C 时,2 个电极的放电比容量几乎恢复到初始水平,表明其具有良好的循环稳定性。

图 6 为 6 个电极材料在 1.0 、 5.0 C 和 10.0 C 不同倍率下的长循环充放电能力。由图 6a 可见,样品 $\text{B}_{0.08}$ 、样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.01}$ 、样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 、样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.04}$ 、样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.06}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.08}$ 在 1.0 C 的初始放电比容量分别为 117.2 、 117.6 、 114.7 、 113.3 、 $116.9\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $115.9\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,200 次循环后容量保留率分别为 75.3% 、 77.9% 、 84.7% 、 83.8% 、 77.8% 和 77.1% ,其中,样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 有最高的容量保留率。由图 6b 可见,样品 $\text{B}_{0.08}$ 、样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.01}$ 、样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 、样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.04}$ 、样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.06}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.08}$ 的首次放电比容量分别为 92.3 、 94.3 、 102.8 、 97.9 、 $102.5\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $84.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,500 次循环后,容量保留率分别为 71.3% 、 77.1% 、

83.9% 、 79.5% 、 74.5% 和 80.3% ,仍以样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 有最高的放电比容量和容量保留率,虽然样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.08}$ 容量保留率较高,但其放电比容量在所有样品中最低。在 10.0 C 下,按照前述样品顺序其初次放电容量分别为 75.4 、 86.1 、 86.3 、 74.2 、 $76.7\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $84.1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,在 500 次循环后,容量保留率分别为 78.5% 、 75.5% 、 81.9% 、 85.6% 、 79.5% 和 74.7% ,当充放电循环延长至 2000 次时,各样品容量仍分别有 37.6 、 41.4 、 54.1 、 46.5 、 43.0 、 $40.9\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,表现较高的容量(见图 6c)。样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.04}$ 虽然容量保留率最高,但其初始放电比容量最低,且在充放电循环过程中其放电比容量均处于较低,而样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的初始放电比容量最高,且在循环第 61 次后其放电比容量始终保持最高,综合以上,样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的电化学性能更好。继续将测试扣式电池样品循环至 2000 次,样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 容量保留率分别为 50.7% 和 62.5% 。在 5.0 C 和 10.0 C 倍率下样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的容量衰减得到明显改善,其优异的容量保留率和高倍率性能归因于 B 和 Al 的复合掺杂和特殊的单晶截断八面体形貌及 B—O、Al—O 键能大于 Mn—O 键能。

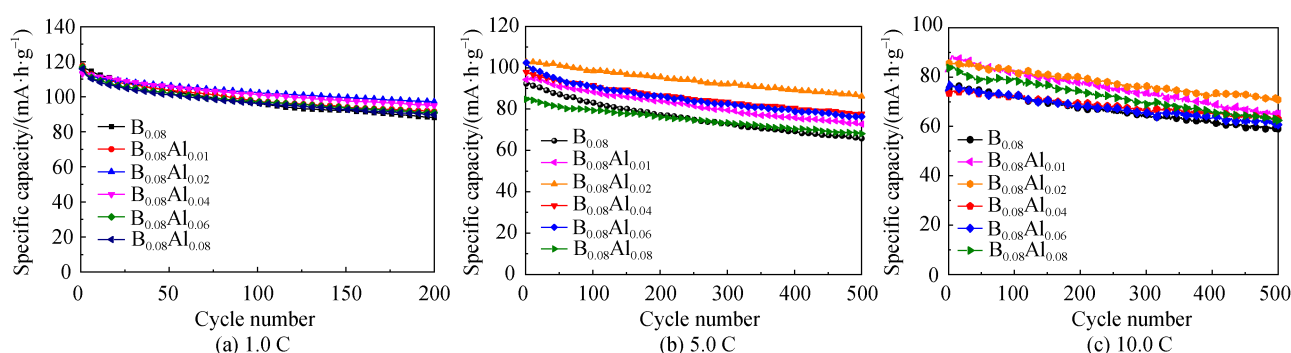


图 6 在 1.0 C 、 5.0 C 和 10.0 C 下样品的循环性能曲线
Fig. 6 Cycling performance diagrams of the samples at 1.0 C , 5.0 C and 10.0 C

图 7 为样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的循环性能图。由图 7a 和图 7b 可见,样品的放电比容量都是随着循环次数的增加,前几次或几十次先略微增加后逐渐降低,这是由于样品在超高倍率下没有完全活化所引起。不管是在 15.0 C 还是 20.0 C 下,样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 都显示出较高的首次放电比容量,分别为 $82.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (15.0 C) 和 $75.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (20.0 C),经 500 次充放电循环后有优异的循环性能 (90.3% 、 77.2%),而样品 $\text{B}_{0.08}$ 的放电比容量分别仅为 $73.7\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (15.0 C) 和 $54.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (20.0 C),其容量保持率也分别仅为 65.3% 和 58.2% 。与 B—Ni

共掺样品 $\text{LiNi}_{0.08}\text{B}_{0.06}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 在不同倍率的初始放电比容量相比^[27],其与样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的初始放电比容量相差不大,但样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 在 20.0 C 时的初始放电比容量 ($75.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 比样品 $\text{LiNi}_{0.08}\text{B}_{0.06}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ ($68.1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 高得多,从循环稳定性看,样品 $\text{LiNi}_{0.08}\text{B}_{0.06}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 总体比样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的稍好。样品 $\text{LiNi}_{0.08}\text{B}_{0.06}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的电化学性能与 B—Fe 掺杂样品 $\text{LiFe}_{0.03}\text{B}_{0.08}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ 相比均略差^[31],与 Mg—Al 共掺样品 $\text{LiMg}_{0.02}\text{Al}_{0.08}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 的初始放电比容量相差不大,但 Mg—Al 共掺样品的循环稳定相对略低^[32]。以上结果表明, B 和 Al 双掺

样品在超高倍率的快速充放电过程中显示出高倍率容量和卓越的循环稳定性。不仅是因为 B、Al 的掺杂抑制了 J-T 畸变, 而且样品 $B_{0.08}Al_{0.02}$ 具有(111)、

(100)和(110) 3 个晶面的特殊形貌, 在减少电解液对 Mn 溶解的同时增加了锂离子传输通道, 增强了材料的结构稳定性。

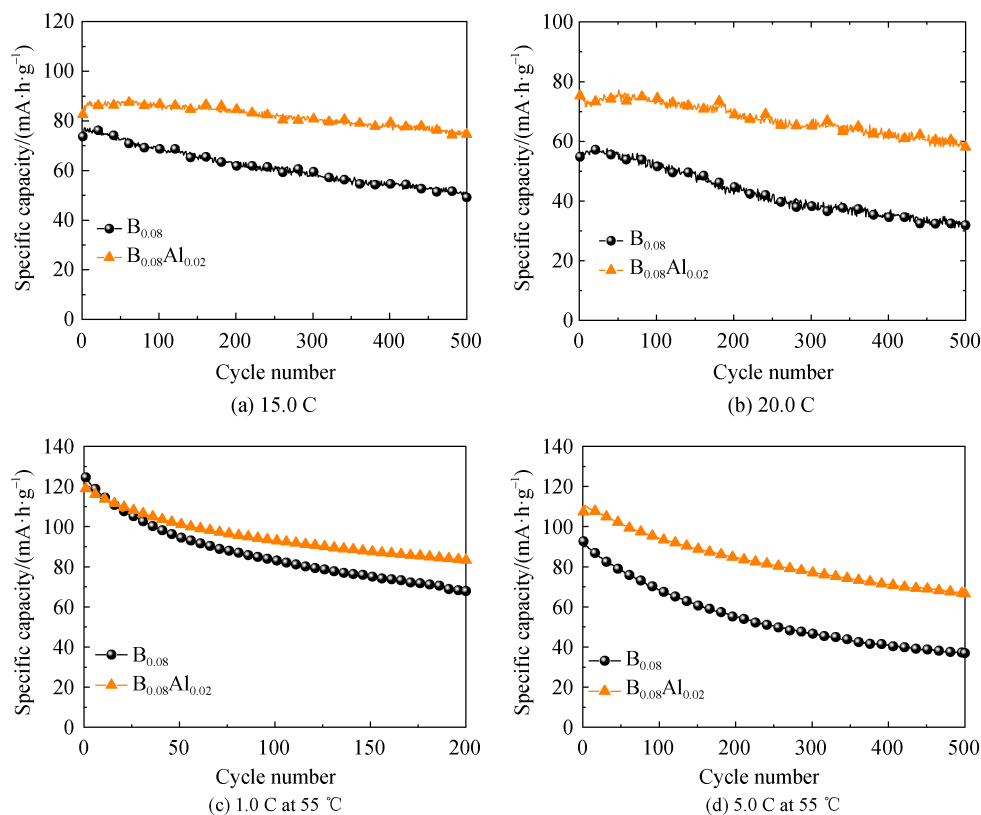


图 7 在室温和 55 °C 不同倍率下样品 $B_{0.08}$ 和 $B_{0.08}Al_{0.02}$ 的循环性能曲线

Fig. 7 Cyclic performance diagrams of samples $B_{0.08}$ and $B_{0.08}Al_{0.02}$ at different rate under room temperature and 55 °C

对样品 $B_{0.08}$ 和样品 $B_{0.08}Al_{0.02}$ 进行高温下(55 °C)的充放电性能测试(见图 7c), 由于在高温下电极材料的活性更高, 2 个样品的初始放电容量都增加, 分别为 $124.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $119.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 明显高于室温下 1.0 C 的初始放电比容量($117.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $114.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 虽然样品 $B_{0.08}$ 的初始放电比容量高于样品 $B_{0.08}Al_{0.02}$, 但循环第 14 次后样品 $B_{0.08}Al_{0.02}$ 的容量始终保持最高。在高温循环 200 次后样品 $B_{0.08}$ 和 $B_{0.08}Al_{0.02}$ 容量保持率分别为 54.5% 和 70.0%, 明显低于其在室温时的容量保持率(58.96%、74.80%)^[22], 这是由于高温导致电极材料与电解质之间发生明显的副反应并加速 Mn 溶解等, 使样品容量衰退更快。在 55 °C、5.0 C 循环时, 见图 7d, 样品 $B_{0.08}Al_{0.02}$ 电极材料的容量衰减较快, 但其容量显著高于 $B_{0.08}$ 材料, 样品 $B_{0.08}$ 和样品 $B_{0.08}Al_{0.02}$ 初始放电比容量分别为 $92.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $107.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 500 次循环后保持率分别为 39.9% 和 62.0%。总之, 在高温条件下, 样品 $B_{0.08}Al_{0.02}$

也具有更高的放电比容量和更优异的充放电循环稳定性。

2.5 动力学性能分析

图 8 分别为样品 $B_{0.08}$ 和样品 $B_{0.08}Al_y$ 电极的循环伏安(CV)曲线。图 8a 和图 8b 分别记录了样品 $B_{0.08}Al_y$ 在 3.6~4.5 V 的电压窗口、10.0 C 循环前后于 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线, 为观察循环后样品的 CV 曲线变化, 取 10.0 C 下充放电循环 2000 次扣式电池测试样品进行 CV 测试。由图 8a 和图 8b 可以看出, 2 个样品都有 2 对明显的氧化还原峰, 对应于尖晶石型 LiMn_2O_4 中 Li^+ 的 2 个可逆脱插/插层反应, 循环前 B 单掺样品较大的峰面积对应于图 8a 中较高的首次放电比容量, 而循环后情况则为单掺样品最小, 说明 B—Al 双掺样品的容量衰减问题相较于单掺样品得到明显改善。CV 测试也是评价电极 D_{Li^+} 的有效方法。样品 $B_{0.08}$ 和样品 $B_{0.08}Al_{0.02}$ 在不同扫描速率下 CV 曲线如图 8c 和图 8d 所示。根据 Randles-Sevcik 方程^[27, 33–34]和拟合直线(图 8e 和图

8f 所示)计算出样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的 $D_{\text{Li}^+}(\text{ipa2})$ 分别为 $1.51 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $3.14 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

$\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 电极有较大的 D_{Li^+} , 表明其更有利于 Li^+ 的输运, 电化学性能更好。

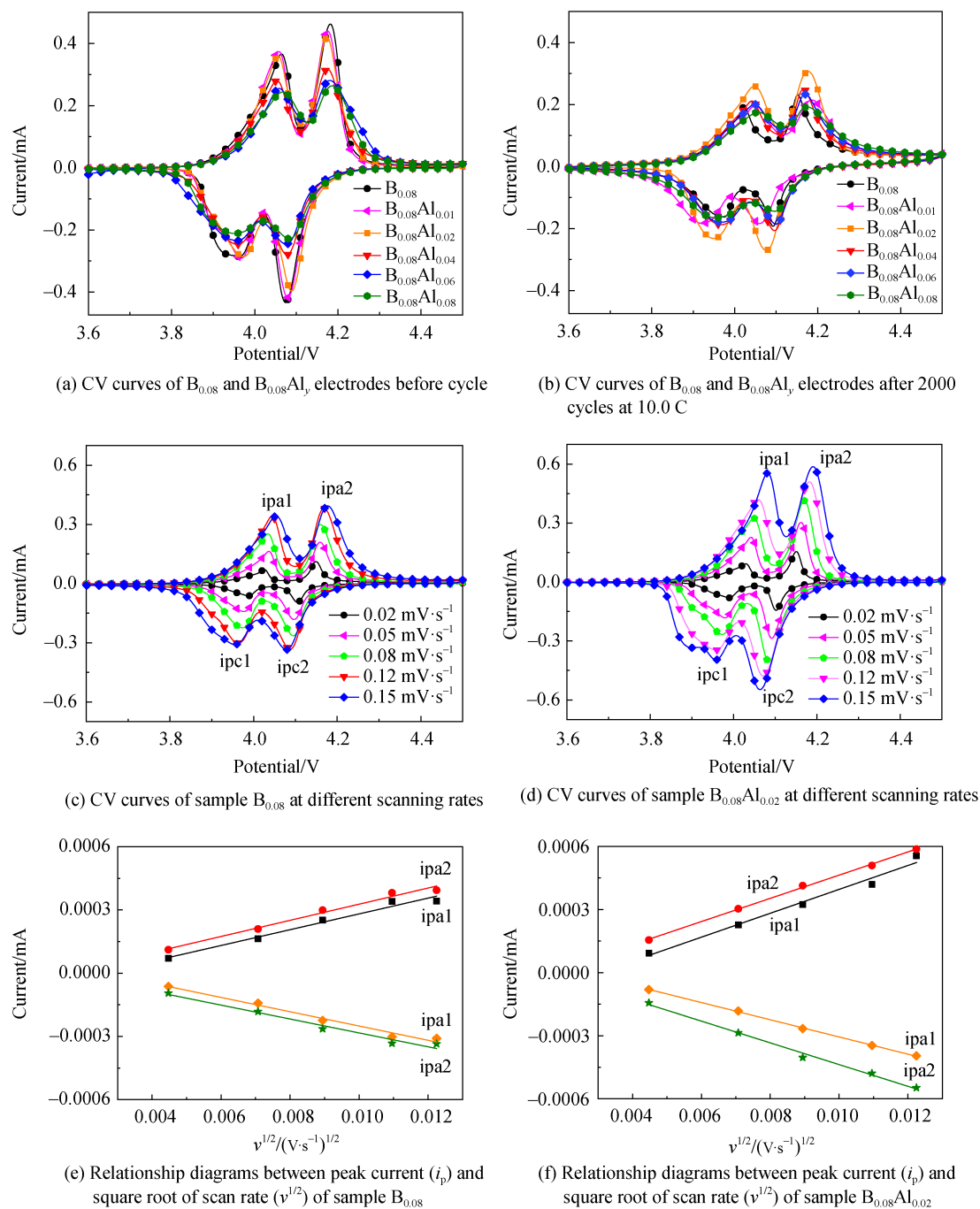


图 8 样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_y$ 电极在循环前后的 CV 曲线; $\text{B}_{0.08}$ 和 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 电极在不同扫速下的 CV 曲线以及峰电流(i_p)与扫描速率平方根($v^{1/2}$)的关系曲线

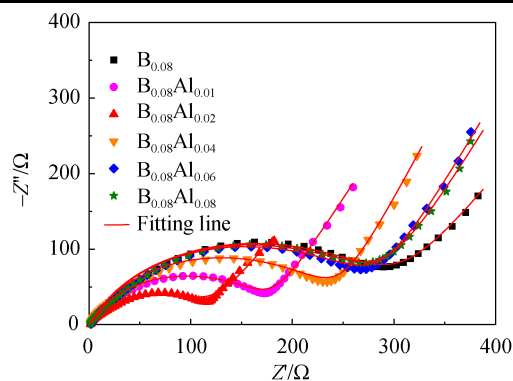
Fig.8 CV curves of samples $\text{B}_{0.08}$ and $\text{B}_{0.08}\text{Al}_y$ electrodes before and after cycle; CV curves of $\text{B}_{0.08}$ and $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ electrodes at different scanning rates and relationship diagrams between their peak current (i_p) and square root of the scan rate ($v^{1/2}$), respectively

图 9 为样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_y$ 电极的 EIS 图。图 9a 和图 9b 分别为样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_y$ 电极在 10.0 C 循环前后的 Nyquist 图, 同样取 10.0 C 充放电循环

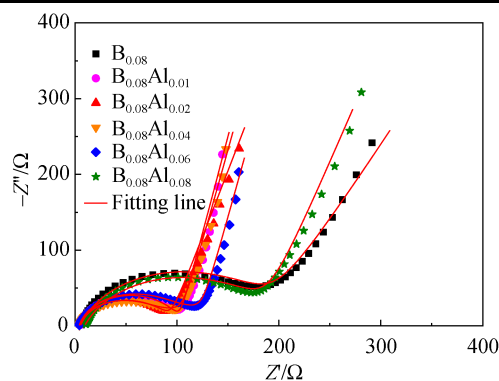
2000 次扣式电池测试样品进行 EIS 测试, 结果见表 1。由图 9a 和图 9b 以及表 1 可以看出, 单元素 B 掺杂样品 $\text{B}_{0.08}$ 电极在循环前和 2000 次循环后的

表 1 $B_{0.08}$ 和 $B_{0.08}Al_y$ 电极 10.0 C 循环 2000 次前后的电荷转移电阻(R_{ct})、溶液电阻(R_s)和 ΔR_{ct} ($\Delta R_{ct}=R_{ct}(\text{after cycles})-R_{ct}(\text{before cycle})$)
Table 1 Charge transfer resistance (R_{ct}), solution resistance (R_s) and ΔR_{ct} ($\Delta R_{ct}=R_{ct}(\text{after cycles})-R_{ct}(\text{before cycle})$) of $B_{0.08}$ and $B_{0.08}Al_y$ electrodes at 10.0 C before and after 2000 cycles

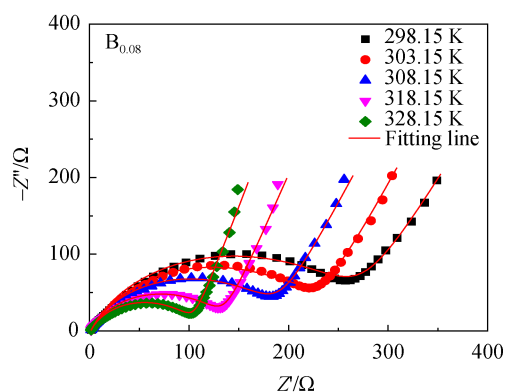
Electrodes	Before cycle		After 2000 cycles at 10.0 C		$\Delta R_{ct} / \Omega$
	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	
$B_{0.08}$	1.48	288.02	5.98	172.12	115.9
$B_{0.08}Al_{0.01}$	1.69	171.01	5.26	93.88	77.13
$B_{0.08}Al_{0.02}$	1.56	114.24	5.17	83.63	30.61
$B_{0.08}Al_{0.04}$	1.37	232.93	4.25	92.96	139.97
$B_{0.08}Al_{0.06}$	2.26	264.94	4.23	112.47	152.47
$B_{0.08}Al_{0.08}$	1.60	271.10	10.42	162.28	108.82



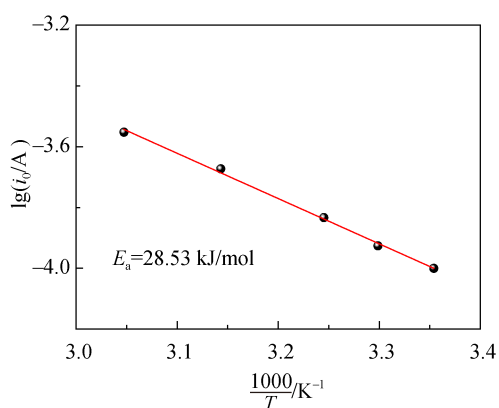
(a) EIS spectra of $B_{0.08}$ electrode before cycle



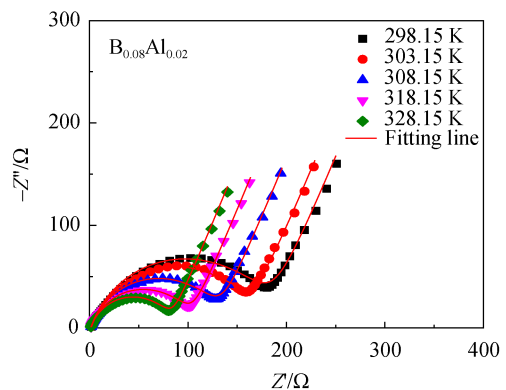
(b) EIS spectra of $B_{0.08}Al_y$ electrodes after 2000 cycles at 10 C



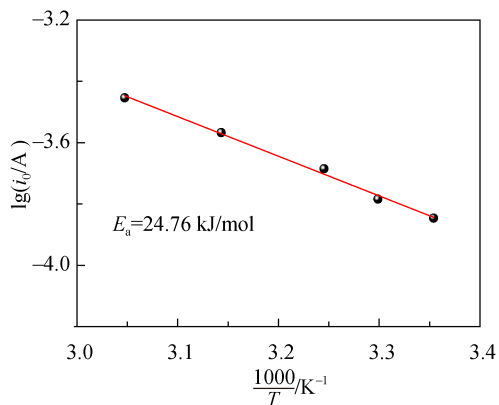
(c) EIS spectra of $B_{0.08}$ at different temperatures



(d) Corresponding $\lg i_0$ and Arrhenius plots of $1000/T$ of $B_{0.08}$



(e) EIS spectra of $B_{0.08}Al_{0.02}$ at different temperatures



(f) Corresponding Arrhenius plots between $\lg i_0$ and $1000/T$ of $B_{0.08}Al_{0.02}$

图 9 样品 $B_{0.08}$ 和样品 $B_{0.08}Al_y$ 电极在循环前后的 EIS 图; 样品 $B_{0.08}$ 和样品 $B_{0.08}Al_{0.02}$ 电极分别在不同温度下的 EIS 图及其对应的 $\lg i_0$ 与 $1000/T$ 的 Arrhenius 关系图

Fig. 9 EIS spectra of samples $B_{0.08}$ and $B_{0.08}Al_y$ electrodes before and after cycle; EIS spectra of samples $B_{0.08}$ and $B_{0.08}Al_{0.02}$ electrodes at different temperatures and their corresponding $\lg i_0$ and Arrhenius plots of $1000/T$, respectively

电荷转移电阻 R_{ct} 最大, 随 Al 掺杂量增加, 循环前和循环后的各电极的 R_{ct} 值均呈现先减小后增大的规律, 其中, 以样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 电极的 R_{ct} 值最小, 表明样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 电极有最低的电荷迁移阻力和更快的 Li^+ 扩散动力学, 这是样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 电极具有优良电化学性能的内在因素。为了更好地研究 2 个样品的反应动力学, 测量了样品 $\text{B}_{0.08}$ 和样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 电极的表观活化能(E_a), 图 9c 和图 9e 为 2 个电极在不同温度(298.15~328.15 K)下的 Nyquist 图。通过 E_a 的计算公式^[35-36]可知样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的 E_a 为 $24.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 小于样品 $\text{B}_{0.08}$ 的表观活化能 $28.53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见图 9d 和图 9f 中插图), 表明样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的反应能垒更低, 更有利于 Li^+ 的输运。

3 结论

1) 采用固相燃烧法合成了 B—Al 共掺 $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_y\text{Mn}_{1.92-y}\text{O}_4$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ 和 0.08) 正极材料。B—Al 复合掺杂促进了材料颗粒晶体的生长及晶面的生长速率, 随 Al 掺杂量增加, 颗粒形貌由 2 个晶面的截断八面体逐渐形成包含(111)、(100)和(110) 3 个晶面的截断八面体, $y(\text{Al}) \geq 0.04$ 时形成类球形颗粒。其中优化样品 $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ ($\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$) 的晶体发育好, 结晶度更高, 形成完整的单晶截断八面体形貌颗粒。

2) 优化样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 的倍率性能均优于其他样品, 在 1.0、5.0、10.0、15.0、20.0 C 倍率和高温(55 °C) 5.0 C 条件下, 其初始放电比容量分别为 114.7、102.8、86.3、82.6、75.3 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $107.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 5.0 C 和 10.0 C 倍率 500 次循环, 其容量保持率分别为 83.9%和 81.9%; 在更高倍率 15.0 C 和 20.0 C 倍率以及高温(55 °C) 5.0 C 倍率下均循环 500 次, 容量保持率分别为 90.3%、77.2%和 62.0%, 样品 $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 都表现出最优异的放电比容量和循环稳定性。

3) CV 和 EIS 测试结果表明, $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ 电极材料具有较大的锂离子扩散系数($3.14 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)以及相对较小的表观活化能($24.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和电荷转移阻抗(114.24Ω)。

参考文献:

- [1] LI J Y, LIU L L, WU J H, et al. Synergistic effect to unlock the activity and stability for oxygen evolution reaction in spinel LiMn_2O_4 via d-block metal substitution[J]. Appl Catal B Environ Energy, 2024, 357: 124331.
- [2] XU W Q, LI Q L, SUI F R, et al. Unveiling the role of Ni doping in the electrochemical performance improvement of the LiMn_2O_4 cathodes[J].

- Appl Surf Sci, 2023, 624: 157142.
- [3] LI Z, LI H, CAO S, et al. Reversible anionic redox and spinel-layered coherent structure enable high-capacity and long-term cycling of Li-rich cathode[J]. Chem Eng J, 2023, 452: 139041.
- [4] KONG F J, ZHANG G K, WU D J, et al. Insight into the cation migration and surface structural evolution of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2023, 451: 138708.
- [5] HARUNA A B, BARRETT D H, RODELLA C B, et al. Microwave irradiation suppresses the Jahn-Teller distortion in Spinel LiMn_2O_4 cathode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2022, 426: 140786.
- [6] AHUJA A, KUMAR A, SENGUPTA A, et al. Single-crystal spinel $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ octahedra cathode covered with Li-ion permeable robust NMC thin-layer protection for high voltage lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2022, 52: 169–179.
- [7] LUO X Y, XIANG M W, LI Y, et al. Surface-orientation for boosting the high-rate and cyclability of spinel $\text{LiNi}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ cathode material[J]. Vacuum, 2020, 179: 109505.
- [8] WANG X, WANG H, WEN J F, et al. Surface modification of LiMn_2O_4 cathode with LaCoO_3 by a molten salt method for lithium ion batteries[J]. Ceram Int, 2021, 47(5): 6434–6441.
- [9] SHI R J, JIANG J B. Study of the properties of LiAlO_2 -coated spinel LiMn_2O_4 prepared by a one-step liquid-phase method[J]. J Alloys Compd, 2024, 986: 174133.
- [10] HOU X D, LIU X G, WANG H, et al. Specific countermeasures to intrinsic capacity decline issues and future direction of LiMn_2O_4 cathode[J]. Energy Storage Mater, 2023, 57: 577–606.
- [11] TOMON C, SARAWUTANUKUL S, PHATTTHARASUPAKUN N, et al. Core-shell structure of LiMn_2O_4 cathode material reduces phase transition and Mn dissolution in Li-ion batteries[J]. Commun Chem, 2022, 5(1): 54.
- [12] 郭昱娇, 卢瑶, 宁平, 等. 单晶多面体 $\text{LiAl}_{0.08}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ 正极材料合成及电化学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(12): 4525–4533.
- GUO Yujiao, LU Yao, NING Ping, et al. Rare Met Mater Eng, 2021, 50(12): 4525–4533.
- [13] CAI Z F, MA Y Z, HUANG X N, et al. High electrochemical stability Al-doped spinel LiMn_2O_4 cathode material for Li-ion batteries[J]. J Energy Storage, 2020, 27: 101036.
- [14] LIU Q, ZHONG L, GUO Y J, et al. Facile flameless combustion synthesis of high-performance boron-doped LiMn_2O_4 cathode with a truncated octahedra[J]. J Alloys Compd, 2021, 874: 159912.
- [15] 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]. J Alloys Compd, 2024, 1005: 176000.
- [16] 陈奕妃, 杨梅, 向明武, 等. 固相燃烧法制备 $\text{LiMg}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 正极材料及电化学性能[J]. 材料与冶金学报, 2023, 22(6): 573–581.
- CHEN Yifei, YANG Mei, XIANG Mingwu, et al. J Mater Metall, 2023, 22(6): 573–581.
- [17] LIU H L, YANG F L, GUO J M, et al. Facile combustion synthesis of amorphous Al_2O_3 -coated LiMn_2O_4 cathode materials for high-performance Li-ion batteries[J]. New J Chem, 2021, 45(23): 10534–10540.
- [18] 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 Lett, 2012, 12(12): 6358–6365.
- [19] HOU P Y, TIAN Y H, LIN Z Z, et al. Understanding the key role of

- {100} exposed crystal facets on the electrochemistry of the spinel LiMn_2O_4 cathode[J]. *Inorg Chem Front*, 2023, 10(18): 5452–5461.
- [20] XIAO Y, ZHANG X D, ZHU Y F, et al. Suppressing manganese dissolution via exposing stable {111} facets for high-performance lithium-ion oxide cathode[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(13): 1801908.
- [21] HUANG B, LI X H, WANG Z X, et al. A novel carbamide-assistant hydrothermal process for coating Al_2O_3 onto $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ particles used for cathode material of lithium-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 583: 313–319.
- [22] ZHOU H, ZHANG Y R. Enhanced electrochemical performance of manganese dioxide spheres deposited on a titanium dioxide nanotube arrays substrate[J]. *J Power Sources*, 2014, 272: 866–879.
- [23] TRON A, PARK Y D, MUN J. AlF_3 -coated LiMn_2O_4 as cathode material for aqueous rechargeable lithium battery with improved cycling stability[J]. *J Power Sources*, 2016, 325: 360–364.
- [24] LEE S N, PARK D H, KIM J H, et al. Enhanced cycling performance of Fe-doped LiMn_2O_4 truncated octahedral cathodes for Li-ion batteries[J]. *Chem Electro Chem*, 2022, 9(11): e202200385.
- [25] YANG M, LIANG Q M, GUO Y J, et al. Boosting high-rate capacity and long-cycle stability of spinel LiMn_2O_4 by the Cr/Al co-doping strategy[J]. *J Energy Storage*, 2023, 72: 108528.
- [26] 刘清, 郭俊明, 刘晓芳, 等. B 掺杂尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的制备及长循环电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2021, 37(2): 276–284.
LIU Qing, GUO Junming, LIU Xiaofang, et al. *Chin J Inorg Chem*, 2021, 37(2): 276–284.
- [27] TAO Y, LIU Q, GUO Y J, et al. Regulation of morphology evolution and Mn dissolution for ultra-long cycled spinel LiMn_2O_4 cathode materials by B-doping[J]. *J Power Sources*, 2022, 524: 231073.
- [28] 王念, 李萌, 吉颖, 等. 固相燃烧法制备去顶角八面体 $\text{LiZn}_{0.08}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 正极材料及其电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2023, 39(6): 1042–1052.
WANG Nian, LI Meng, JI Ying, et al. *Chin J Inorg Chem*, 2023, 39(6): 1042–1052.
- [29] FENG Y, LI Y L, HOU F. Boron doped lithium trivanadate as a cathode material for an enhanced rechargeable lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2009, 187(1): 224–228.
- [30] CHEN M M, WU R Y, JU S G, et al. Improved performance of Al-doped LiMn_2O_4 ion-sieves for Li^+ adsorption[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 261: 29–34.
- [31] YANG M, MA J, XIA L, et al. Regulation of morphology and particle size of spinel LiMn_2O_4 induced by Fe-B co-doping for high-power lithium ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 986: 174122.
- [32] YU Y, GUO Y J, NING P, et al. A $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ dual-doped LiMn_2O_4 as high-performance cathode material for high-rate and long-cycle lithium-ion batteries[J]. *J Energy Storage*, 2025, 110: 115309.
- [33] XIA H, LUO Z T, XIE J P. Nanostructured LiMn_2O_4 and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Prog Nat Sci Mater Int*, 2012, 22(6): 572–584.
- [34] ZHANG S, CHEN H Y, CHEN J, et al. Mitigating the Jahn-Teller distortion driven by the spin-orbit coupling of lithium manganate cathode[J]. *J Energy Chem*, 2022, 72: 379–387.
- [35] LUO Y X, LIU Q, GUO Y J, et al. Improved long cycle performance of LiMn_2O_4 cathode material by Ni–B co-doping combined with truncated octahedron morphology[J]. *J Alloy Compd*, 2022, 924: 166537.
- [36] CAI Y J, HUANG Y D, WANG X C, et al. Facile synthesis of LiMn_2O_4 octahedral nanoparticles as cathode materials for high capacity lithium ion batteries with long cycle life[J]. *J Power Sources*, 2015, 278: 574–581.

Effect of B and Al co-Doping on Single-Crystal Morphology and Electrochemical Property of Spinel LiMn_2O_4

SHI Long¹, YANG Yongsheng¹, LUO Yuxu², GUO Junming¹, WANG Kaikun³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaotong University, Zhaotong 657000, Yunnan, China;
2. School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China; 3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Extended Abstract

Introduction Rechargeable lithium-ion batteries (LIBs) are critical energy storage devices widely used in smartphones, electric vehicles, and hybrid vehicles due to their high efficiency and versatility. Spinel LiMn_2O_4 stands out as a promising cathode material owing to its eco-friendliness, safety, and cost-effectiveness. However, its practical application is limited by rapid capacity fading during cycling, especially under high current densities or elevated temperatures (55 °C), caused by Jahn-Teller (J-T) distortion, Mn^{3+} dissolution, and oxygen defects. To address these issues, doping LiMn_2O_4 with elements like Al^{3+} , B^{3+} , Ni^{2+} , or Mg^{2+} is a common strategy to stabilize Mn's average oxidation state (+3.5) and suppress J-T distortion. Concurrently, crystal facet engineering optimizes performance: truncated octahedral particles with dominant (111) facets (low surface energy, dense Mn packing) minimize Mn dissolution, while (100)/(110) facets enhance Li^+ mobility for improved rate capability. Combining doping and facet control has emerged as a key research focus. For instance, B-doped $\text{LiMn}_{1.96}\text{B}_{0.06}\text{O}_4$ exhibited 110.3 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 5.0 C with 51.8% capacity retention after 2000 cycles, outperforming undoped LiMn_2O_4 . Ni–B co-doping further refined morphology and boosted retention to 70.6%. Similarly, Mg–Al co-doped $\text{LiMg}_{0.03}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ retained 76.2% capacity after 1000 cycles at 10.0 C, while Zn–Al doping achieved 70%–75% retention over 2000 cycles. These studies highlight how doping regulates crystal growth, favoring truncated octahedral morphologies with balanced stability and kinetics. Building on this, our work synthesizes $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_y\text{Mn}_{1.92-y}\text{O}_4$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) via solid-state combustion to study Al doping's impact. Results reveal that Al content modulates facet growth: low doping levels yield two-facet (111/100) truncated octahedrons, while higher doping introduces (110) facets, ultimately

leading to quasi-spherical particles. This controlled facet producing strategy is designed to optimize structural stability and electrochemical performance for advanced LIBs.

Methods $\text{LiB}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ and $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_y\text{Mn}_{1.92-y}\text{O}_4$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) were synthesized by stoichiometric mixing of Li_2CO_3 , H_3BO_3 , MnCO_3 , and $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (total 30 g) with 1.5 g citric acid as a combustion agent. The mixture was ball-milled in ethanol for 10 h, dried, and calcined at 500°C for 1 h. After grinding, it was sintered at 650°C for 6 h. Products were labeled as $\text{B}_{0.08}$ and $\text{B}_{0.08}\text{Al}_y$. Cathode slurry was prepared by blending active material, carbon black, and PVDF (8 : 1 : 1) with NMP solvent, followed by 30 min ball milling. The slurry was coated onto Al foil, dried at 80°C for 4 h, and cut into 14 mm discs (active material loading: about $1.0\text{ mg}/\text{cm}^2$). CR2032 coin cells were assembled in an Ar-filled glovebox using Li metal anode, LiPF_6 electrolyte (1.0 M in EC/DMC/EMC), and Celgard 2320 separator. Material phases were analyzed via XRD (Cu K_α , 10° – 80°). Morphology and microstructure were examined by FE-SEM and TEM. Surface composition and valence states were determined via XPS. Electrochemical tests (Land CT2001A) included cycling ($25/55^\circ\text{C}$, 3.0–4.5 V) and rate performance. CV and EIS were conducted using a CHI604D workstation.

Results and discussion XRD analysis confirmed that $\text{B}_{0.08}$ and B—Al co-doped samples crystallized in the spinel LiMn_2O_4 structure ($Fd\bar{3}m$). B—Al co-doping enhanced crystallinity, with diffraction peaks intensifying until $y(\text{Al}) \geq 0.06$, beyond which crystallinity declined. A lattice contraction was observed via (400) peak shifts, attributed to smaller $\text{B}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ ($0.0400/0.0535\text{ nm}$) replacing Mn^{3+} (0.0645 nm) and shorter B/Al—O bonds, suppressing J-T distortion. SEM revealed that B—Al co-doping refined particle uniformity and morphology: $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ exhibited truncated octahedral single-crystals with high (111) and minor (100)/(110) facets, while higher Al content ($y \geq 0.04$) led to spherical polyhedrons due to reduced facet growth rates. TEM/SAED confirmed improved crystallinity for $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$, with distinct lattice fringes (0.476 nm for (111)) and ordered diffraction patterns. XPS verified $\text{B}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ incorporation and a higher Mn^{4+} ratio ($\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}=47.29\%/52.71\%$), stabilizing the Mn—O framework. Electrochemical tests demonstrated superior performance for $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$: At 5.0 C, it retained 83.9% capacity after 500 cycles (vs. 71.3% for $\text{B}_{0.08}$) due to suppressed Mn dissolution and enhanced Li^+ transport from truncated octahedral morphology. High-rate testing (15.0 C, 20.0 C) showed $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ retained 77.2% capacity after 500 cycles, outperforming $\text{B}_{0.08}$ (58.2%). Elevated-temperature (55°C) cycling revealed $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ maintained 70% capacity retention (200 cycles), attributed to reduced side reactions and structural stability. CV and EIS confirmed faster Li^+ diffusion ($D_{\text{Li}}: 3.14 \times 10^{-11}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) and lower charge-transfer resistance for $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$. Kinetic analysis showed a lower activation energy ($24.76\text{ kJ}/\text{mol}$ vs. $28.53\text{ kJ}/\text{mol}$ for $\text{B}_{0.08}$), indicating an enhanced reaction kinetics.

Conclusions B—Al co-doped $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_y\text{Mn}_{1.92-y}\text{O}_4$ ($y=0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) cathode materials were synthesized via solid-phase combustion. B—Al co-doping enhanced crystal growth and facet evolution: particles transitioned from truncated octahedrons with two facets (111, 100) to those incorporating (111), (100), and (110) facets as Al content increased. At $y(\text{Al}) \geq 0.04$, spherical-like polyhedrons dominated. The optimized $\text{LiB}_{0.08}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ ($\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$) exhibited superior crystallinity and well-defined truncated octahedral single-crystals. $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$ demonstrated exceptional rate capability and cycling stability. At 1.0 C, 5.0 C, 10.0 C, 15.0 C, 20.0 C, and $55^\circ\text{C}/5.0\text{ C}$, initial discharge capacities reached 114.7, 102.8, 86.3, 82.6, 75.3, and $107.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. After 500 cycles, capacity retention rates were 83.9% (5.0 C), 81.9% (10 C), 90.3% (15.0 C), 77.2% (20.0 C), and 62.0% ($55^\circ\text{C}/5.0\text{ C}$), outperforming other samples. CV and EIS analyses demonstrated superior electrochemical properties for the $\text{B}_{0.08}\text{Al}_{0.02}$, including a higher Li^+ diffusion coefficient ($3.14 \times 10^{-11}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), a lower apparent activation energy ($24.76\text{ kJ}/\text{mol}$), and a reduced charge-transfer resistance (114.2Ω). These results indicate enhanced Li^+ transport kinetics and improved structural stability.

Keywords spinel lithium manganese oxide; boron–aluminum co-doping; cathode material; truncated octahedron; crystal plane regulation