

# Ni-Fe 共掺 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料的合成及电化学性能研究

王紫林<sup>1</sup>, 刘红雷<sup>1</sup>, 郭昱娇<sup>2</sup>, 吉颖<sup>1</sup>, 向明武<sup>1</sup>, 刘晓芳<sup>1</sup>, 郭俊明<sup>1\*</sup>

(1. 云南民族大学云南省高校绿色化学材料重点实验室, 云南 昆明 650500;

2. 昆明市生态环境局五华分局生态环境监测站, 云南 昆明 650031)

**摘要:**采用固相燃烧法快速合成了  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1.92-x}\text{O}_4$  ( $x \leq 0.08$ ) 正极材料, 并探究了正极材料样品的结构、形貌、电化学性能及动力学性能。结果表明, Ni-Fe 共掺没有改变  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的立方尖晶石结构, 促进了其晶体发育和  $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{100\}$  晶面的择优生长, 部分颗粒形成了以高暴露  $\{111\}$  晶面为主和少量  $\{110\}$ 、 $\{100\}$  晶面的截断八面体形貌。  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  样品在较低倍率 ( $\leq 5\text{ C}$ ) 时, 其倍率性能和长循环寿命得到显著提高, 在  $25^\circ\text{C}$  下,  $1\text{ C}$  的首次放电比容量为  $106.1\text{ mAh/g}$ ,  $1\,000$  次循环后容量保持率为  $82.0\%$ ;  $5\text{ C}$  的首次放电比容量为  $100.1\text{ mAh/g}$ ,  $2\,000$  次循环后容量保持率为  $72.8\%$ 。  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  材料的锂离子扩散系数和表观活化能分别为  $1.75 \times 10^{-15}\text{ cm}^2/\text{s}$  和  $26.52\text{ kJ/mol}$ , 表明其有较好的  $\text{Li}^+$  迁移动力学性能。

**关键词:**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; Ni-Fe 共掺杂; 截断八面体; 固相燃烧法; Jahn-Teller 畸变; Mn 溶解; 正极材料

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)08-0126-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.025

## Synthesis of Ni-Fe co-doped $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cathode material and its electrochemical performance

WANG Zi-lin<sup>1</sup>, LIU Hong-lei<sup>1</sup>, GUO Yu-jiao<sup>2</sup>, JI Ying<sup>1</sup>, XIANG Ming-wu<sup>1</sup>,  
LIU Xiao-fang<sup>1</sup>, GUO Jun-ming<sup>1\*</sup>

(1. Yunnan Provincial Higher Educational Key Laboratory of Green-chemical Materials, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China; 2. Ecology and Environment Monitoring Station, Wuhua Branch, Kunming Municipal Ecology and Environment Bureau, Kunming 650031, China)

**Abstract:**  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1.92-x}\text{O}_4$  ( $x \leq 0.08$ ) cathode material is rapidly synthesized via solid-state combustion method. The structure, morphology, electrochemical performance, and kinetic performance of the material samples are investigated. The results show that  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  cathode material has a cubic spinel structure, which promotes the crystal development of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and the preferential growth of  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  and  $\{100\}$  crystal planes. Some particles form a truncated octahedron shape with highly exposed  $\{111\}$  crystal planes and a small amount of  $\{110\}$  and  $\{100\}$  crystal planes, which significantly improves the rate capability and long cycle life of the material at lower rates ( $\leq 5\text{ C}$ ). At  $25^\circ\text{C}$ , the material has an  $106.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  of  $1\text{ C}$  initial discharge specific capacity, and a  $82.0\%$  of capacity retention rate after  $1,000$  cycles. At  $5\text{ C}$ , it has a  $100.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  of initial discharge specific capacity and a  $72.8\%$  of capacity retention rate after  $2,000$  cycles. The lithium ion diffusion coefficient and apparent activation energy of  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  material are  $1.75 \times 10^{-15}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  and  $26.52\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively, representing a good  $\text{Li}^+$  migration kinetics.

**Key words:**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; Ni-Fe co-doping; truncate octahedron; solid-state combustion method; Jahn-Teller distortion; Mn dissolution; cathode material

锂离子电池具有工作电压高、原料成本低、循环性能稳定、工作寿命长等优点, 在便携式电子产品、电动工具和混合动力/纯电动汽车中应用广泛。尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料凭借 Mn 资源丰富、环境友好、合成工艺简单等特点得到了研究者青睐<sup>[1]</sup>。

但是尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  充放电过程中容量衰减快, 且高温 ( $\geq 55^\circ\text{C}$ ) 时稳定性更差, 主要归因于 Jahn-Teller 畸变、Mn 的溶解和氧缺陷等<sup>[1-2]</sup>。解决这些问题的主要方法有元素掺杂、表面包覆、形貌控制和制备工艺优化等<sup>[3-4]</sup>。

收稿日期: 2022-09-30; 修回日期: 2023-06-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51972282)

作者简介: 王紫林 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为新型化学电源正极材料, 1982313433@qq.com; 郭俊明 (1962-), 男, 硕士, 教授, 硕士生导师, 主要从事新型化学电源正极材料研究, 通讯联系人, guojunming@tsinghua.org.cn。

元素掺杂主要是替代  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  结构中部分活性  $\text{Mn}^{3+}$ , 增加  $\text{Mn}^{4+}$  的相对物质的量分数, 提高 Mn 的平均氧化态, 以抑制 Jahn-Teller 畸变, 稳定晶体结构<sup>[4-5]</sup>。常见掺杂元素有 B<sup>[4]</sup>、Al<sup>[6]</sup>、Ni<sup>[7-8]</sup>、Fe<sup>[9]</sup> 等。Kebede 等<sup>[10]</sup> 制备的  $\text{LiNi}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  样品在 0.2 C 下首次放电比容量分别为 116.4 mAh/g 和 122 mAh/g, 经过 100 次循环后保持率分别为 99% 和 60%。杨梅等<sup>[9]</sup> 制备的  $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$  材料在 5 C 下首次放电比容量为 92.4 mAh/g, 1 000 次循环后容量保持率为 75.2%, 显著高于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  样品的 54.2%。Ji 等<sup>[11]</sup> 通过固相燃烧法合成的  $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$  在 5 C 倍率下首次放电比容量为 102.6 mAh/g, 显著高于  $\text{LiNi}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$  的 89.7 mAh/g, 2 000 次循环后 Ni-Fe 共掺样品放电比容量为 69.5 mAh/g, 仍然显著高于 Fe 单掺样品 59.6 mAh/g。从上述结果可知, Ni-Fe 元素共掺杂比 Ni 或 Fe 单元元素掺杂更能够有效抑制尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 Jahn-Teller 畸变, 稳定晶体结构, 提高其电化学性能。

为降低  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料中 Mn 的溶解, 研究者通过形貌调控开发了具有特定晶面的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料, 以减少 Mn 的溶解和增加  $\text{Li}^+$  的扩散通道。Kim 等<sup>[1]</sup> 最早合成主要包含  $\{111\}$  晶面和少部分  $\{100\}$  和  $\{110\}$  晶面的截断八面体形貌  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料, 其中, 占大部分的  $\{111\}$  晶面 Mn 原子排列最紧密, 具有最低的表面能, 因此能显著减少材料中 Mn 的溶解, 稳定晶体结构; 而少数截断的  $\{110\}$  和  $\{100\}$  晶面的面取向与  $\text{Li}^+$  的扩散通道一致, 可以提高材料的倍率性能。Ji 等<sup>[11]</sup> 采用 Ni-Fe 共掺与形貌控制相结合的方法, 合成的具有  $\{111\}$ 、 $\{100\}$  和  $\{110\}$  晶面的截断八面体形貌  $\text{LiNi}_{0.02}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$  材料能抑制 Jahn-Teller 畸变和降低 Mn 的溶解, 其倍率性能和长循环寿命得到显著提高。结果表明, 包含  $\{111\}$ 、 $\{100\}$  和  $\{110\}$  晶面的截断八面体形貌  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料, 可以减少 Mn 溶解, 增加  $\text{Li}^+$  扩散通道, 提高材料的长循环寿命和倍率性能。

笔者通过联合元素共掺杂和截断八面体形貌的策略, 以固相燃烧法合成了部分具有  $\{111\}$ 、 $\{110\}$  和  $\{100\}$  晶面的截断八面体形貌  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1.92-x}\text{O}_4$  ( $x \leq 0.08$ ) 正极材料<sup>[9]</sup>, 探究了样品正极材料的结构、形貌、电化学性能及动力学性能。并选取 Ni 单元元素掺杂  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  材料与  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1.92-x}\text{O}_4$  进行比较研究。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备与表征

以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{MnCO}_3$  为原料,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  分别为 Ni 和 Fe 掺杂剂 (均为分析纯), 按  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1.92-x}\text{O}_4$  ( $x$  分别为 0、0.02、0.05 和 0.08) 化学计量比配料, 以总原料质量分数 5% 的固体柠檬酸为燃料、无水乙醇为介质, 球磨混匀、干燥后得混合原料, 称取 5.0 g 混合原料于瓷坩埚中, 在 500℃ 马弗炉中燃烧反应 1 h 后, 再于 650℃ 下焙烧 6 h, 得到 4 个正极材料样品。

利用 Bruker D8 ADVANCE A25X 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测量材料的晶体结构。利用 NOVA NANOSEM-450 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的微观形态。利用 K-Alpha<sup>+</sup> 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析确定材料元素组成及元素价态。利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Aglient 7800) 测定样品中的金属元素含量。

### 1.2 电池组装与测试

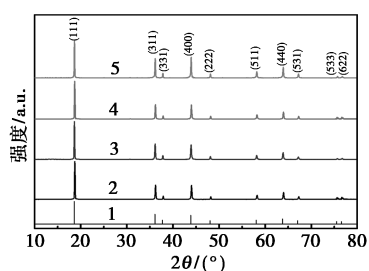
将活性正极材料、炭黑和聚偏氟乙烯按质量比 80:10:10 加入 *N*-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中, 混匀后涂在铝箔上, 剪裁得到正极圆片。以 Celgard 2320 型聚丙烯多孔膜为隔膜、纯金属锂片为负极, 电解液为 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6$  [ $V$ (碳酸乙烯酯): $V$ (1,2-二甲基碳酸酯): $V$ (碳酸甲乙酯) = 1:1:1], 在氩气氛围 super1220/750 型手套箱 (MIKROUNA) 中组装为 CR 2032 型扣式电池。以武汉产 CT2001A 型 Land 测试系统在 3.0 ~ 4.5 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 之间和 1 C = 148 mAh/g 的充放电电流密度下, 对扣式电池进行恒电流充放电测试。利用上海产 CHI604D 型电化学工作站, 在 0.1 mV/s 的扫描速率和 1 Hz ~ 100 kHz 的频率下分别测试扣式电池的循环伏安 (CV) 和电化学阻抗 (EIS)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌表征

4 个样品归一化后的 XRD 图如图 1 所示。

由图 1 可知, 所有样品的特征衍射峰与尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (JCPDS No.35-0782) 一致, 无杂质峰, 峰形尖锐、半峰宽窄。表明 Ni-Fe 掺杂未改变其立方尖晶石结构, 4 个样品结晶性较好。jade 5.0 计算  $x$  (Fe) 分别为 0、0.02、0.05 和 0.08 样品的晶格常数



1—JCPDS No.35-0782; 2— $x(\text{Fe})=0$ ; 3— $x(\text{Fe})=0.02$ ;  
4— $x(\text{Fe})=0.05$ ; 5— $x(\text{Fe})=0.08$

图 1 样品的 XRD 图

分别为 0.823 4、0.823 2、0.823 0 nm 和 0.822 9 nm。晶格常数随 Fe 掺杂量增加而减小,这是因为 Ni—Fe 掺杂元素取代了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  晶体结构中部分离子半径较大的  $\text{Mn}^{3+}$ ,基于电荷平衡, $\text{Mn}^{3+}$ 的减少会使离子半径较小的  $\text{Mn}^{4+}$ 相对增加<sup>[12]</sup>。另一方面,Ni—O 键能 382 kJ/mol 和 Fe—O 键能 409 kJ/mol 均大于 Mn—O 键能 362 kJ/mol<sup>[13]</sup>,结果 Mn—O 键键长缩短。对  $x(\text{Fe})=0$  和 0.05 材料进行了基于立方尖晶石结构的 Rietveld 精修,结果  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  样品 Mn—O 键和 Li—O 键平均键长分别为 0.196 9 nm 和 0.194 3 nm,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  样品 Mn—O 键和 Li—O 键平均键长分别为 0.197 1 nm 和 0.193 8 nm。可见,Ni—Fe 共掺杂样品的  $\text{MnO}_6$  八面体结构收缩和  $\text{LiO}_4$  四面体结构膨胀,说明 Ni—Fe 共掺杂可以稳定材料晶体结构和提高材料  $\text{Li}^+$  扩散能力<sup>[11]</sup>。

样品的 SEM 照片如图 2 所示。

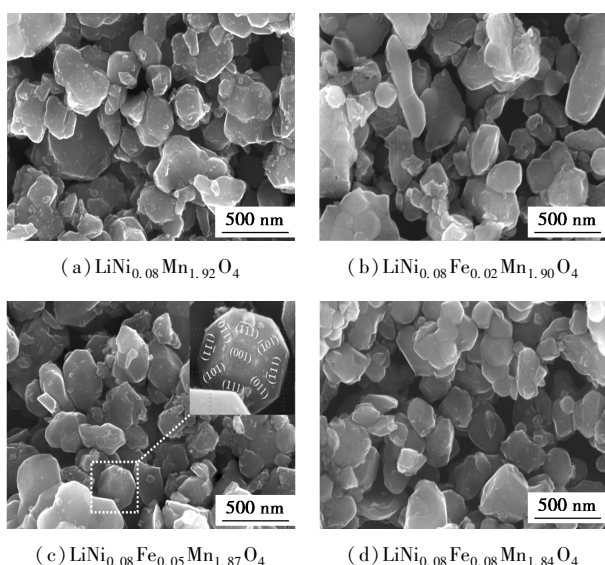


图 2 样品的 SEM 照片

从图 2(a)中可以看出, $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  样品颗粒上有较多小颗粒,颗粒的棱、角和晶面较模糊,大

部分颗粒是发育不完整的类球形亚微米级颗粒,仅有极少部分为形貌不完整的截断八面体颗粒。从图 2(b)、图 2(c) 和图 2(d) 及图 2(c) 中插图可以看出,Ni—Fe 掺杂样品颗粒的棱、角和晶面较清晰,部分颗粒形成了包括  $\{111\}$ 、 $\{110\}$  和  $\{100\}$  晶面的截断八面体形貌,且随 Fe 掺杂量升高其颗粒结晶性增加,其中  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  样品具有最多  $\{111\}$  暴露面和少部分  $\{110\}$  和  $\{100\}$  面的截断八面体形貌的亚微米级颗粒。截断八面体形貌颗粒的晶面取向是根据八面体面心立方结构的晶面取向确定的<sup>[11]</sup>。通过 ICP—OES 测试样品  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  的金属元素含量,结果表明,Li: Ni: Fe: Mn 元素摩尔比为 1.001: 0.079: 0.052: 1.868,与其设计的元素摩尔比匹配。

$\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  样品的 TEM 照片和 HRTEM 照片及 SAED 图如图 3 所示。

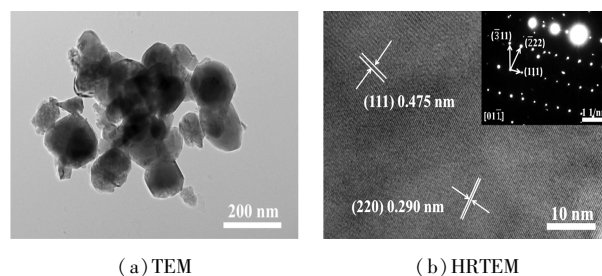


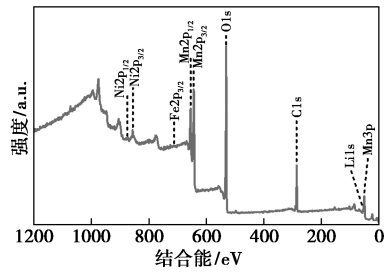
图 3  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  样品的 TEM 照片和 HRTEM 照片及 SAED 图

从图 3(a)中可看出, $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  样品的截断八面体形貌颗粒与 SEM 表征结果一致,属于亚微米颗粒。从图 3(b)中可以看出, $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  样品呈现出晶格条纹,晶面间距 0.475 nm 和 0.290 nm 分别对应尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 (111) 晶面和 (220) 晶面。另外,从图 3(b)插图 SAED 中清晰明亮、规则的晶格斑点表明其结晶性较好,这些衍射斑点归属于立方尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 (111)、 $(\bar{2}22)$  和  $(\bar{3}11)$  晶面。

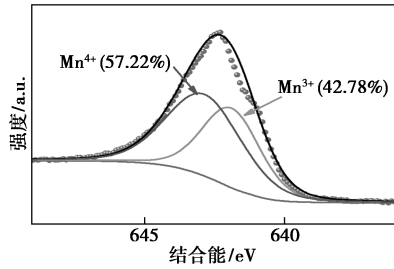
## 2.2 X 射线光电子能谱图分析

为了确定样品  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  的表面化学组成、元素价态和  $\text{Mn}^{3+}$  相对质量分数,对其进行了 XPS 分析,结果如图 4 所示。

从图 4(a)中可以看出,样品中含有 Li、Ni、Fe、Mn 和 O 元素;  $\text{Ni}2p_{1/2}$ 、 $\text{Fe}2p_{3/2}$  和  $\text{Ni}2p_{3/2}$  的结合能分别为 872.28、854.68 eV 和 712.58 eV,表明 Ni 和 Fe 掺杂元素以  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  形式存在<sup>[14-15]</sup>。从图 4(b)



(a) XPS 全谱峰



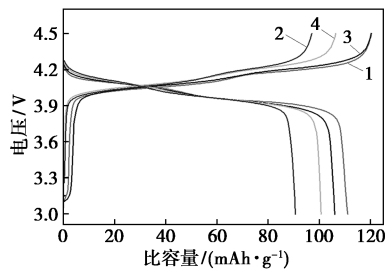
(b)  $\text{Mn}2p_{3/2}$  峰

图4  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  样品的 XPS 图

中可以看出,通过  $\text{Mn}2p_{3/2}$  的精细拟合曲线图计算  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  相对物质的量分数分别为 42.78% 和 57.22%。据文献 [16] 报道,当材料  $r$  值 ( $[\text{Mn}^{4+}]/[\text{Mn}^{3+}]$ )  $\geq 1.18$  时,可有效抑制 Jahn-Teller 畸变,样品的  $r$  值为 1.34, Mn 的平均氧化态从 3.50 提高到 3.57。表明 Ni-Fe 共掺杂降低了样品发生 Jahn-Teller 畸变的概率。

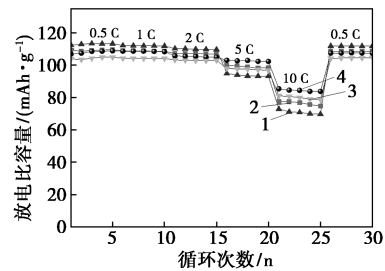
### 2.3 材料的电化学性能分析

样品的电化学性能图如图 5 所示。



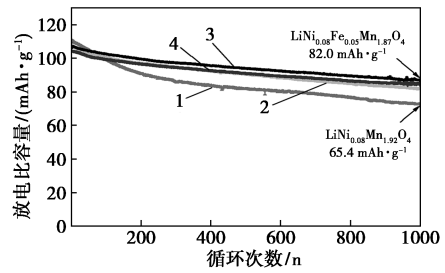
1— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ ; 2— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ ;  
3— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ ; 4— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$

(a) 首次充放电曲线



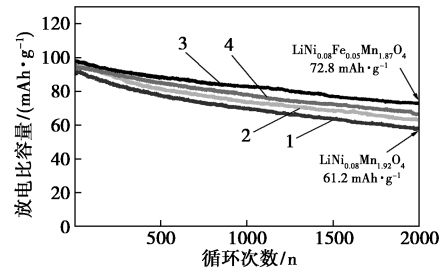
1— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ ; 2— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ ;  
3— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ ; 4— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$

(b) 0.5 C 到 10 C 的倍率性能



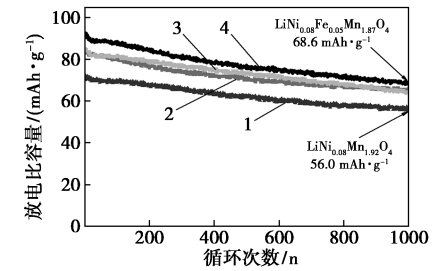
1— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ ; 2— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ ;  
3— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ ; 4— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$

(c) 1 C 循环性能图



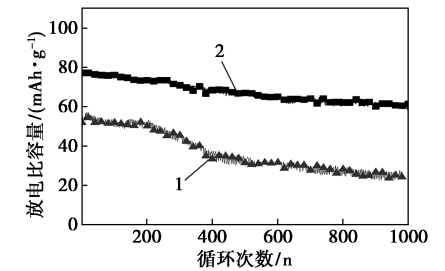
1— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ ; 2— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ ;  
3— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ ; 4— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$

(d) 5 C 循环性能图



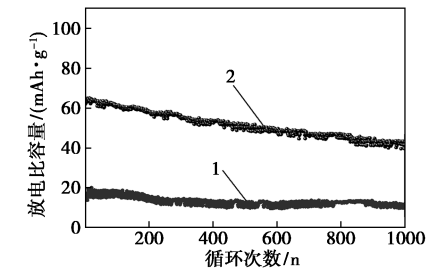
1— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ ; 2— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ ;  
3— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ ; 4— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$

(e) 10 C 循环性能图



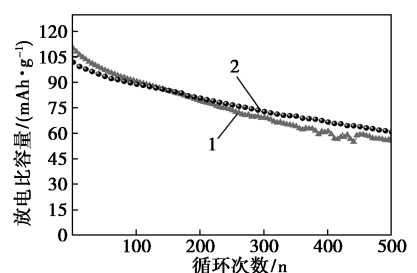
1— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ ; 2— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$

(f) 15 C 循环性能图

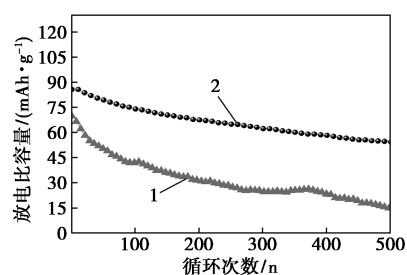


1— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ ; 2— $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$

(g) 20 C 循环性能图

1—LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>; 2—LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub>

(h) 55°C 和 1 C 循环性能图

1—LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub>; 2—LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub>

(i) 55°C 和 5 C 循环性能图

图 5 样品的电化学性能图

由图 5(a) 可知, 4 个样品在 1 C 倍率下的首次充放电曲线中展现出 2 个充放电平台, 对应于 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在充放电过程中 Li<sup>+</sup> 的两步嵌/脱过程<sup>[4]</sup>。由图 5(b) 中可以看出, 在 0.5 C 到 10 C 倍率下, 4 个样品放电比容量随着电流密度增大都呈下降趋势, 且电流密度增幅越大, 放电比容量下降越多, 这是因为 Li<sup>+</sup> 在迁移过程中随电流密度的增大而加剧极化作用, 导致其迁移速率减小。由图 5(c) 可知, 1 C 下, LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品的首次放电比容量 110.8 mAh/g 都比 Ni-Fe 掺杂样品的高, 3 个 Ni-Fe 掺杂样品的首次放电比容量随 Fe 掺杂量增加而依次降低 (107.4、106.1 mAh/g 和 103.9 mAh/g), 但是循环到第 60 次时 LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品容量 (104.0 mAh/g) 已高于 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品 (103.8 mAh/g), 而 LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.02</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 和 LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品容量则分别第 79 次 (101.5 mAh/g) 和 97 次 (99.6 mAh/g) 循环后才高于 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品 (分别为 101.4 mAh/g 和 99.4 mAh/g), 且随着循环次数的增加, LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品容量衰减较慢, LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品容量衰减较快。由图 5(d) 可知, LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品 1 000 次循环后容量保持率高达 82.0%, 远高于 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品的 65.4%。当倍率 ≥ 5 C 时, LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品的容量始终最大, 而 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 的最小。LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品

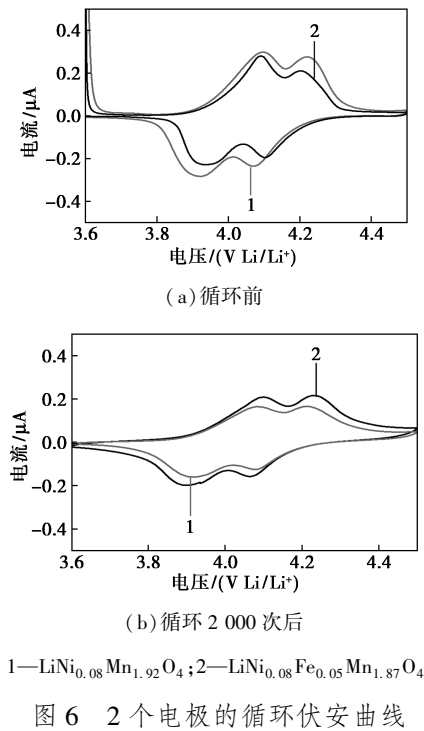
5 C 时的首次放电比容量和经 2 000 次循环后容量保持率 (100.1 mAh/g 和 72.8%) 明显大于 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品 (94.4 mAh/g 和 61.2%)。由图 5(e) 可知, 在 10 C 经 1 000 次循环后 LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品容量为 68.6 mAh/g, 而 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品仅有 56.0 mAh/g。为深入研究样品在更高倍率的电化学性能, 测试了 15 C 和 20 C 时的充放电性能。从图 5(f) 中可以看出, LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品在 15 C 高倍率下首次放电比容量为 76.8 mAh/g, 经 1 000 次循环后容量保持率高达 78.8%, 显著高于 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品 (50.1 mAh/g 和 50.9%)。由图 5(g) 可知, 在更高倍率 20 C 下, LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品仍有较高的首次放电比容量为 64.7 mAh/g, 1 000 次循环后保持率为 62.7%, 而 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品首次放电比容量仅有 11.5 mAh/g。

从图 5(h) 中可以看出, LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品在 55°C、1 C 下首次放电比容量为 101.8 mAh/g, 低于 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品的 109.9 mAh/g, 但循环到第 145 次时, LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品放电比容量 85.7 mAh/g 已高于 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品 (85.6 mAh/g), 500 次后, 其容量保持率 59.6% 高于 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 样品的 50.7%, 与 25°C 下 1 C 测试结果一致。由图 5(i) 可知, 在 55°C 和 5 C 下, LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 样品的首次放电比容量为 85.7 mAh/g, 第 500 次循环后, 其容量保持率为 63.9%, 远高于 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> (69.7 mAh/g 和 20.5%), 揭示了 Ni-Fe 共掺杂 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料显著增强了材料的高温电化学性能。

从电化学性能可知, Ni-Fe 共掺显著提升了尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的倍率性能和长循环寿命, 较高 Ni 掺杂 LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 材料与较低 Ni 掺杂 LiNi<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.93</sub>O<sub>4</sub> 材料相比<sup>[11]</sup>, 虽然其首次放电比容量略低, 但在较低倍率 (≤ 5 C)、常温和高温 55°C 时, 较高 Ni 掺杂的 Ni-Fe 共掺 LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 材料具有更优的长循环稳定性, 而高倍率 (> 5 C) 时, 较低 Ni 掺杂 LiNi<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.93</sub>O<sub>4</sub> 材料长循环稳定性更好<sup>[11]</sup>。

## 2.4 材料动力学性能分析

LiNi<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 和 LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 电极材料在循环前和 1 C 下循环 2 000 次后的循环伏安 (CV) 图如图 6 所示, 扫速为 0.1 mV/s, 电压范围为 3.6~4.5 V。



从图 6 中可以看出, 2 个电极的 CV 曲线都呈现 2 对氧化还原峰, 对应于  $\text{Li}^+$  两步的脱出和嵌入<sup>[6]</sup>。由图 6(a) 可知, 循环前  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  电极氧化还原峰的峰电流和峰面积均略小于  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  电极, 这是因为 Ni-Fe 共掺杂取代了部分活性  $\text{Mn}^{3+}$ , 所以初始放电比容量会降低, 与其电化学性能结果一致。由图 6(b) 中可以看出, 1 C 下循环 2 000 次后,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  电极氧化还原峰的峰电流和峰面积均大于  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  电极, 意味着  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  电极经 2 000 次循环后极化作用增加, 循环可逆性相对较差, 而  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  电极循环 2 000 次后仍具有较好的电化学活性和循环可逆性, 其比容量大于  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  电极, 这是  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  电极极化作用较小、 $\text{Li}^+$  快速扩散可逆性好的表现。

2 个电极的 EIS 图和活化能如图 7 所示。

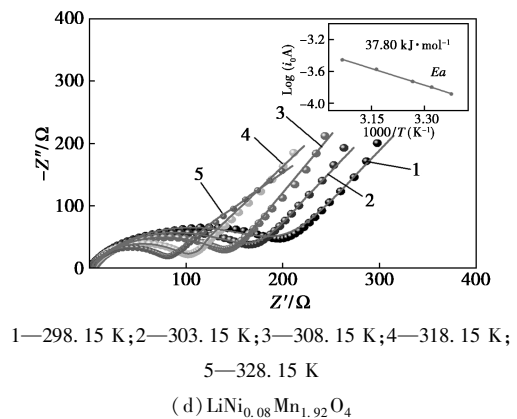
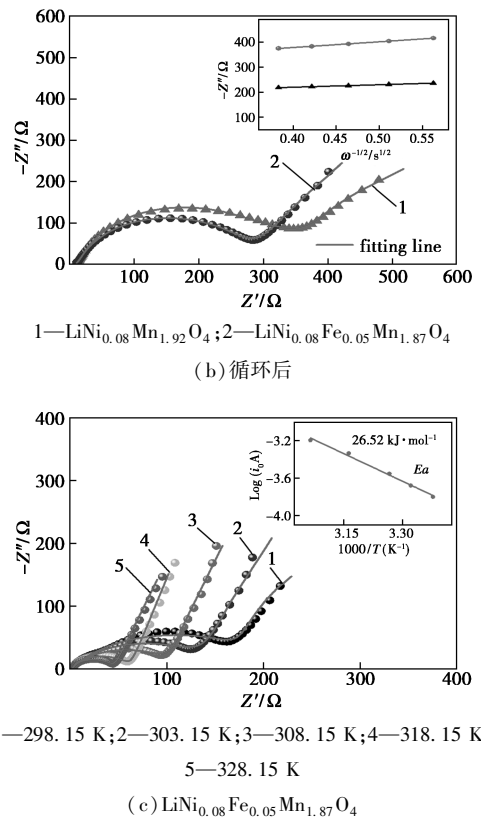
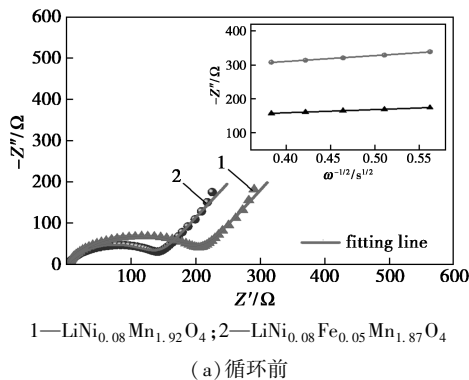


图 7 2 个电极循环前、后和不同温度下的 EIS 图

$\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  电极在循环前和 1 C 下循环 2 000 次后的 EIS 图如图 7(a) 和图 7(b) 所示, 频率为 1 Hz~100 kHz。从图 7(a) 和图 7(b) 中可以看出, 高频弧(半圆区域)对应于电荷转移过程, 反映电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), 低频线(斜线区域)对应  $\text{Li}^+$  在样品中的固相扩散<sup>[8]</sup>。 $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  电极循环前、后  $R_{ct}$  分别为 136.7  $\Omega$  和 285.6  $\Omega$ ,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  电极循环前、后  $R_{ct}$  分别为 205.7  $\Omega$  和 344.96  $\Omega$ 。表明 Ni-Fe 共掺杂降低了电极材料的  $R_{ct}$ , 揭示了  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  电极具有更快的电荷转移速率和更优异的倍率性能。

为进一步探索电极内部锂离子扩散速率和表现

活化能,按照文献[8]中所述的方法计算得到  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  电极的锂离子扩散系数  $D_{\text{Li}^+}$  分别为  $1.75 \times 10^{-15} \cdot \text{cm}^2/\text{s}$  和  $1.52 \times 10^{-15} \cdot \text{cm}^2/\text{s}$ , 见图 7(a) 插图, 可见  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  电极中  $\text{Li}^+$  离子具有更高的传输速率。从图 7(c) 和图 7(d) 中可以看出, 依据文献[4]中所述方法计算电极材料的表观活化能  $E_a$ , 得到  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  电极的  $E_a$  分别为 26.52 kJ/mol 和 37.80 kJ/mol。  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  具有更低的  $E_a$ , 表示  $\text{Li}^+$  在尖晶石晶格中脱出与嵌入时具有更低的反应能垒。以上结果与电化学性能一致。

### 3 结论

(1) 采用固相燃烧法成功合成了  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  正极材料。XRD 测试表明, Ni-Fe 共掺未改变  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的尖晶石结构。SEM 表征结果表明, Ni 和 Fe 掺杂元素促进了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料晶体发育和  $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{100\}$  晶面的择优生长, 形成了部分具有高暴露  $\{111\}$  晶面和少部分  $\{110\}$ 、 $\{100\}$  晶面的截断八面体形貌晶粒。

(2) 恒电流充放电测试结果表明,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  正极材料在 25℃、1 C 下首次放电比容量为 106.1 mAh/g, 1 000 次循环后容量保持率为 82.0%, 在 5 C 时, 放电比容量为 100.1 mAh/g, 循环 2 000 次后容量保持率为 72.8%; 在 55℃ 下, 1 C 和 5 C 首次放电比容量分别为 101.8 mAh/g 和 85.7 mAh/g, 循环 500 次后容量保持率分别为 59.6% 和 63.9%。

(3) CV 与 EIS 测试结果表明,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  样品具有较大的锂离子扩散系数  $1.75 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  以及较小的表观活化能 26.52 kJ/mol, 材料的倍率性能和长循环寿命得到增强。

### 参考文献

[1] 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 Letters*, 2012, 12(12): 6358-6365.  
 [2] Sun X R, Xiao R J, Yu X Q, *et al.* First-principles simulations for the surface evolution and Mn dissolution in the fully delithiated spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [J]. *Langmuir*, 2021, 37(17): 5252-5259.  
 [3] 朱金玉, 刘清, 向明武, 等. Ni-Cu 双掺  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料的制

备及电化学性能研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(5): 104-108.

- [4] Tao Y, Liu Q, Guo Y J, *et al.* Regulation of morphology evolution and Mn dissolution for ultra-long cycled spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials by B-doping [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 524: 231073.  
 [5] Choi A, Kim T, Kim M H, *et al.* Mitigating Jahn-Teller effects by fast electrode kinetics inducing charge redistribution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(19): 2111901.  
 [6] 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.  
 [7] 梁其梅, 郭昱娇, 郭俊明, 等. 亚微米去顶角八面体  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  正极材料制备及高温电化学性能 [J]. *化学学报*, 2021, 12(79): 1526-1533.  
 [8] Zhu J Y, Liu Q, Xiang M W, *et al.* Facile synthesis of truncated octahedron  $\text{LiNi}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$  for high-performance Li-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 14516-14522.  
 [9] 杨梅, 陈奕妃, 刘红雷, 等. 去顶角八面体  $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$  正极材料制备及电化学性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(7): 1865-1874.  
 [10] Kebede M A, Kunjuzwa N, Jafta C J, *et al.* Solution-combustion synthesized nickel-substituted spinel cathode materials ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ;  $0 \leq x \leq 0.2$ ) for lithium ion battery: Enhancing energy storage, capacity retention, and lithium ion transport [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 128: 172-177.  
 [11] Ji Y, Liu H L, Guo Y J, *et al.* Improved capacity retention and ultralong cycle performance of Ni-Fe co-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material at high current densities [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129259.  
 [12] Robinson D M, Go Y B, Mui M, *et al.* Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: Structural requirements for catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(9): 3494-3501.  
 [13] Jiang C H, Tang Z Y, Wang S T, *et al.* A truncated octahedral spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as high-performance cathode material for ultrafast and long-life lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 144-148.  
 [14] Duan Y Z, Guo J M, Xiang M W, *et al.* Single crystalline polyhedral  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  as high-performance cathodes for ultralong cycling lithium-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 326: 100-109.  
 [15] Liu H Q, Tian R Y, Jiang Y, *et al.* On the drastically improved performance of Fe-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by a facile solution-gelation route [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 138-146.  
 [16] Yang Z R, Wang Y J, Chen X C, *et al.*  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  co-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as lithium-ion battery cathode [J]. *Chemistry Select*, 2019, 33(4): 9583-9589. ■