

# Zn-Al 共掺杂和形貌调控制备 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料及其电化学性能

朱琴<sup>1</sup>, 马姣<sup>1</sup>, 钱志慧<sup>1</sup>, 李萌<sup>1</sup>, 郭昱娇<sup>2\*</sup>, 郭俊明<sup>1\*</sup>

(1. 云南民族大学 化学与环境学院 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:** 采用固相燃烧法在不同焙烧温度 (600、650、700 和 750 °C) 下制备了  $\text{LiZn}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  正极材料, 采用 XRD、SEM、XPS 对其进行了表征, 通过循环伏安 (CV) 和电化学阻抗 (EIS) 测试了其电化学性能。结果表明, Zn-Al 共掺杂和焙烧温度未改变  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的晶体结构, 正极材料的结晶性随焙烧温度 (<750 °C) 的升高而增加, 650 °C 及以上时形成了较多包含高暴露 (111) 晶面、小面积 (110)、(100) 晶面的截断八面体形貌晶粒, 但 750 °C 时正极材料发生部分分解。焙烧温度 650 °C 的样品 (LZAMO-650) 表现出最佳的电化学性能, 在 5 C 和 10 C 倍率下, 初始放电比容量分别为 101.3、99.9 mA·h/g, 循环 1000 圈后容量保持率分别为 81.5%、74.3%; LZAMO-650 样品极化作用较小, 有较好的循环可逆性, 具有较低的电荷转移阻抗 ( $R_{ct}=132.14 \Omega$ ) 和较大的锂离子扩散系数 ( $D_{\text{Li}^+}=3.65 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ )。Zn-Al 共掺杂和形貌调控改性  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料有效抑制了 Jahn-Teller 效应, 形成的截断八面体颗粒形貌降低了 Mn 的溶解, 同时提供了更多的  $\text{Li}^+$  迁移三维通道, 从而改善了材料的电化学性能。

**关键词:** 固相燃烧法; 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; Zn-Al 共掺; 形貌调控; 焙烧温度; Jahn-Teller 效应; Mn 溶解; 功能材料  
**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 06-1246-08

## Preparation and electrochemical properties of $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cathode by Zn-Al co-doping and morphology control

ZHU Qin<sup>1</sup>, MA Jiao<sup>1</sup>, QIAN Zhihui<sup>1</sup>, LI Meng<sup>1</sup>, GUO Yujiao<sup>2\*</sup>, GUO Junming<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Green-Chemistry Materials in University of Yunnan Province, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, Yunnan, China; 2. Eco-environment Monitoring Station of Wuhua Branch, Kunming Eco-environment Bureau, Kunming 650031, Yunnan, China)

**Abstract:**  $\text{LiZn}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  cathode material, synthesized from solid-state combustion at different calcination temperatures (600, 650, 700 and 750 °C), was characterized by XRD, SEM and XPS, and tested by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance (EIS) for evaluation on its electrochemical performance. The results showed that Zn-Al co-doping and calcination temperature did not change the crystal structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , while the crystallinity increased with the increase of calcination temperature. More truncated octahedral grains containing high exposure (111), small area (110) and (100) crystal faces were formed at 650 °C and higher but partial decomposition occurred at 750 °C. The sample prepared at 650 °C (LZAMO-650) exhibited the best electrochemical performance, with the initial discharge specific capacity of 101.3 and 99.9 mA·h/g and the capacity retention after 1000 cycles of 81.5% and 74.3% at 5 C and 10 C respectively. The LZAMO-650 sample had a relatively small polarization effect and good cyclic reversibility, with a lower charge transfer impedance ( $R_{ct}=132.14 \Omega$ ) and a larger lithium ion diffusion coefficient ( $D_{\text{Li}^+}=3.65 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). The Zn-Al co-doping and morphology control modified

收稿日期: 2023-06-24; 定用日期: 2023-08-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230510

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51972282, U1602273)

作者简介: 朱琴 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 2962354438@qq.com。联系人: 郭昱娇 (1988—), 女, 高级工程师, E-mail: guoyujiao1988@163.com; 郭俊明 (1962—), 男, 教授, 硕士生导师, E-mail: guojunming@tsinghua.org.cn。

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material could effectively inhibit Jahn-Teller effect, resulting in truncated octahedral particle morphology, which reduced Mn dissolution and provided more Li<sup>+</sup> migration three-dimensional channels, thus improving the electrochemical performance of the material.

**Key words:** solid-state combustion method; spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Zn-Al co-doping; morphology control; calcination temperature; Jahn-Teller effect; Mn dissolution; functional materials

尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料因 Mn 资源丰富、放电平稳、能量密度高、安全性好等, 已成为目前研究和应用较广泛的正极材料<sup>[1]</sup>, 但在循环过程中存在容量衰减严重及稳定性差的问题, 这主要是 Jahn-Teller 效应、Mn 溶解等原因造成的, 可以通过采用优化合成工艺、元素掺杂改性、表面包覆和颗粒形貌调控等方法克服上述问题<sup>[2]</sup>。

有效抑制 Jahn-Teller 效应的主要方法是掺杂改性, 通过引入 M—O 键合力较强的阳离子 (Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、B<sup>3+</sup>等) 来取代尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格中部分高自旋 Mn<sup>3+</sup><sup>[2-5]</sup>, 其中, Zn 和 Al 是常见的掺杂元素。对比研究者制备的各种经掺杂改性的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料的电化学性能<sup>[6-9]</sup>, 可以发现, Zn 或 Al 与其他元素 (Cr、Co) 复合掺杂比 Zn、Al 单掺杂更能显著地提升尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的电化学性能, 提高晶体的结构稳定性, 有效抑制 Jahn-Teller 效应。在 Zn-Al 共掺杂尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料方面, THIRUNAKARAN 等<sup>[10]</sup>采用溶胶-凝胶法合成 LiZn<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Mn<sub>2-x-y</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0.07\sim 0.10, y=0.15\sim 0.18$ ), 主要研究了材料的热重、差热、颗粒尺寸和形貌、能量色散 X 射线光谱及低倍率充放电 10 圈的电化学性能, 但没有系统研究较高倍率或高倍率下的长循环电化学性能及动力学性能等。王念等<sup>[11]</sup>通过固相燃烧法优化制备的 LiZn<sub>0.08</sub>Al<sub>0.01</sub>Mn<sub>1.91</sub>O<sub>4</sub> 材料在 1 C 和 5 C 倍率下的首次放电比容量分别为 102.5 和 92.6 mA·h/g, 在 5 C 的倍率下循环 2000 圈后的容量保持率为 70.4%, 但没有研究不同焙烧温度对合成材料颗粒尺寸、形貌、电化学性能及动力学性能的影响。

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料中 Mn 的溶解很大程度上与暴露于电解质表面的晶体结构和晶面取向有关, 因此合成特殊形貌有利于减小 Mn 溶解。KIM 等<sup>[12]</sup>首先合成了包含 (111)、(110) 和 (100) 晶面的截断八面体 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料, 其中 (111) 晶面表面能低, 有紧密的 Mn 原子排列, 可有效减缓 Mn 溶解, 提高循环稳定性, (110) 和 (100) 晶面取向同 Li<sup>+</sup> 传输通道取向相同, 可增加 Li<sup>+</sup> 传输通道, 提高 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的倍率性能。其他研究<sup>[13-14]</sup>也证实, 合成具有大面积 (111) 晶面、小面积 (110) 和 (100) 晶面的截断八面体正极材料, 可有效减缓 Mn 的溶解; JI 等<sup>[15]</sup>采用固相燃烧法合成了相同的截断八面体单晶形貌

的 LiFe<sub>0.05</sub>Cr<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 正极材料, 结合 V 形管装置的 ICP-OES 测试表明, LiFe<sub>0.05</sub>Cr<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.87</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的 Mn 溶出量仅为 LiFe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> 正极材料的 11.8%, 证明 Fe-Cr 共掺杂的截断八面体材料比 Fe 单掺杂材料具有更稳定的晶体结构, 可更有效减缓 Mn 的溶解。从以上结果可以看出, 联合元素掺杂和单晶形貌调控策略改性尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料, 可有效减缓 Jahn-Teller 效应和降低 Mn 溶解, 稳定其晶体结构, 显著提升材料的倍率容量和循环稳定性。

本研究拟结合 Zn-Al 共掺杂和形貌调控策略, 采用简单、快速的固相燃烧法, 通过控制焙烧温度合成具有 (111)、(110) 和 (100) 三类晶面的截断八面体正极材料, 进行相关表征和测试, 研究焙烧温度对材料的晶体结构、微观形貌、电化学性能及动力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

碳酸锰 (MnCO<sub>3</sub>)、碳酸锂 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、二水合乙酸锌 [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]、九水合硝酸铝 [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、N-甲基吡咯烷酮 (NMP), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 柠檬酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O), AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 聚偏氟乙烯 (PVDF), 电池级, 法国 Solef 公司; 导电炭黑, 电池级, 上海汇普工业化学品有限公司; 无水乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), AR, 广东光华科技股份有限公司; 1 mol/L 的六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>) {V [碳酸乙烯酯(EC)] : V [碳酸二甲酯(DMC)] : V [碳酸甲乙酯(EMC)] = 1 : 1 : 1} 电解液, 电池级, 广州天赐高新材料股份有限公司。

D8 Advance A25X 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; NOVA NANOSEM A25X 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; K-Alpha<sup>+</sup> 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、iCAP-6300 Radial 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Super 1220/750 型高纯氩气手套箱, 米开罗那(中国)有限公司; CH2001A 型 LANHE 蓝电电池测试系统, 上海武汉市蓝电电子股份有限公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

### 1.2 正极材料的制备

分别以  $MnCO_3$ 、 $Li_2CO_3$  为锰源和锂源， $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  和  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  为 Zn 和 Al 掺杂剂，以原料总质量为 30 g 计算，加入柠檬酸 1.5 g 作燃料，按  $n(Li) : n(Mn) : n(Zn) : n(Al) = 1.00 : 1.92 : 0.05 : 0.03$ ，准确称取 23.6571 g (0.2058 mol)  $MnCO_3$ 、3.9601 g (0.0536 mol)  $Li_2CO_3$  和 1.1765 g (0.0054 mol)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 、1.2063 g (0.0032 mol)  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  倒入聚四氟乙烯球磨罐中，加入适量无水乙醇作为分散介质，采用直径 15 mm 和 10 mm 的氧化锆球球磨混合 10 h，在 60 °C 干燥箱中烘干 0.5 h 得反应混合物，装袋备用。

取适量反应混合物粉体置于坩埚中，在 500 °C 马弗炉中燃烧 1 h，研磨后均分为 4 份，在 600、650、700 和 750 °C 下分别焙烧 6 h，得到目标产物  $LiZn_{0.05}Al_{0.03}Mn_{1.92}O_4$  (分别记为 LZAMO-*T*，*T* 为焙烧温度) 正极材料。

### 1.3 纽扣电池组装

按照  $m(\text{正极材料}) : m(\text{炭黑}) : m(\text{PVDF}) = 8 : 1 : 1$ ，准确称取 0.3200 g 正极材料、0.0400 g 炭黑、0.0400 g PVDF 于玛瑙球磨罐中，再加入 1.5 mL NMP 作为溶剂，球磨 30 min 得到混匀黑色浆料，将其涂敷在光面铝箔上，烘干后切成直径为 14 mm 的圆形正极片。以聚丙烯微孔膜 (Celgard2320) 为隔膜，1 mol/L 的  $LiPF_6$  为电解液，金属锂片作负极，在充满高纯氩气的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池，室温下静置 12 h 后进行各项性能测试。

### 1.4 表征和测试

采用 XRD 在扫描范围 10°~70°，工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA 及扫描速率 12 (°)/min 的条件下分析样品的物相和结构。采用 XPS 分析样品表面化学成分及元素价态。通过 SEM 分析样品微观结构形貌。通过 ICP-OES 检测样品中 Li、Mn、Zn 和 Al 的含量：取样量为 62.1 mg，定容体积为 500 mL，稀释系数为 100，利用 HCl-HNO<sub>3</sub> 体系溶解样品。采用 LANHE 蓝电电池测试系统进行恒电流充放电性能测试。通过电化学工作站进行循环伏安 (CV) 和电化学阻抗 (EIS) 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 Rietveld 精修分析

图 1a 为不同焙烧温度制备的 4 个 LZAMO-*T* 材料的 XRD 谱图，图 1b 是通过 Fullprof 软件对 LZAMO-650 样品进行 Rietveld 精修得到的谱图。

从图 1a 可见，4 个样品均与尖晶石型  $LiMn_2O_4$  标准图谱 (PDF No.35-0782) 的衍射峰对应，为立

方晶系  $Fd-3m$  空间群，表明 Zn-Al 共掺杂和焙烧温度没有破坏  $LiMn_2O_4$  尖晶石结构<sup>[16]</sup>。除 LZAMO-750 衍射峰出现  $Mn_2O_3$  峰外，其他 3 个样品并未发现杂质峰，说明焙烧温度  $\geq 750$  °C 后  $LiMn_2O_4$  样品发生分解，而其他 3 个样品均为纯相。随着焙烧温度的升高，样品衍射峰强度增强，峰形变尖锐，但 LZAMO-750 峰强度减弱，峰宽变宽。结果表明，升高焙烧温度有利于样品的晶粒发育<sup>[17]</sup>，但 LZAMO-750 结晶性略降低，部分样品发生分解。利用 Jade5.0 计算 LZAMO-600、LZAMO-650、LZAMO-700、LZAMO-750 样品晶格常数分别为 0.8228、0.8230、0.8242 和 0.8226 nm，均小于纯  $LiMn_2O_4$  的 0.8247 nm。随着温度的升高，样品的晶格常数增加，这归因于：第一，Zn-Al 共掺杂取代了部分  $Mn^{3+}$ ，降低了  $Mn^{3+}$  的相对含量，由于电荷平衡作用使  $Mn^{4+}$  的含量增加；第二， $Al^{3+}$  和  $Zn^{2+}$  的离子半径 (0.0530 和 0.0740 nm) 与  $Mn^{3+}$  的离子半径 (0.0645 nm，高自旋) 相近，Zn—O 键长 (0.193 nm) 和 Al—O 键长 (0.196 nm) 比 Mn—O 键长 (0.198 nm) 短，可以稳定  $[MnO_6]$  八面体  $MnO_6$  骨架，缩短平均 Mn—O 键长，从而发生晶格收缩<sup>[11]</sup>。但 LZAMO-750 的晶格常数突然变小，说明 750 °C 下样品发生分解，导致部分晶格粉化，因此，可以优化焙烧温度促进样品的结晶性，但不宜超过 750 °C。

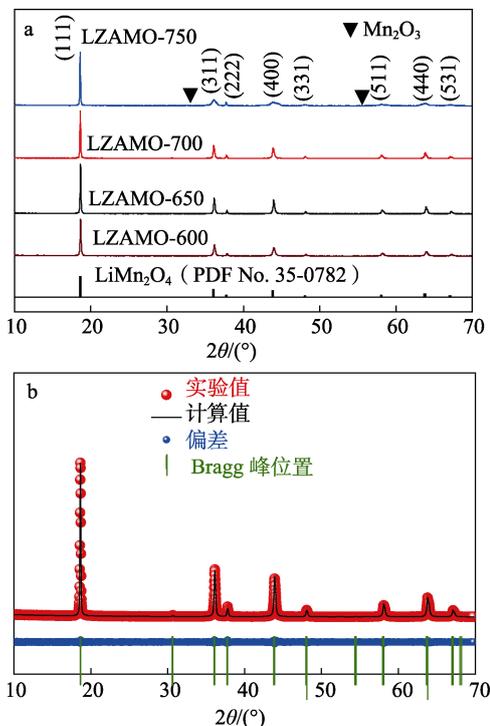


图 1 不同焙烧温度制备 LZAMO-*T* 样品的 XRD 谱图 (a) 和 LZAMO-650 样品 Rietveld 精修图 (b)  
Fig. 1 XRD patterns of LZAMO-*T* samples prepared at different sintered temperature (a) and Rietveld-refined of LZAMO-650 sample (b)

图 1b 显示, LZAMO-650 样品的可信赖因子 ( $R_{wp}$ ) 为 7.82 ( $R_{wp}$  值 $<10$ , 证明 Rietveld 精修拟合结果可靠<sup>[17]</sup>)。LZAMO-650 样品 Mn—O 键长和 Li—O 键长分别为 0.1943 和 0.1974 nm, 比未掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料中 Mn—O 键长 (0.1969 nm) 短, 比 Li—O 键长 (0.1946 nm) 长, 表明 Zn-Al 共掺杂后尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的  $[\text{MnO}_6]$  八面体骨架收缩, 同时也意味着  $n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+})$  的增加, 使 Mn 的平均化合价升高, 有效抑制尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 Jahn-Teller 效应, 稳定其晶体结构, 而其  $[\text{LiO}_4]$  四面体骨架膨胀, 有利于  $\text{Li}^+$  在晶格内的快速迁移, 从而改善材料的电化学性能<sup>[18]</sup>。

## 2.2 SEM 分析

图 2 是 LZAMO- $T$  样品的 SEM 图 (a~d) 及不同晶面的截断八面体示意图 (e)。

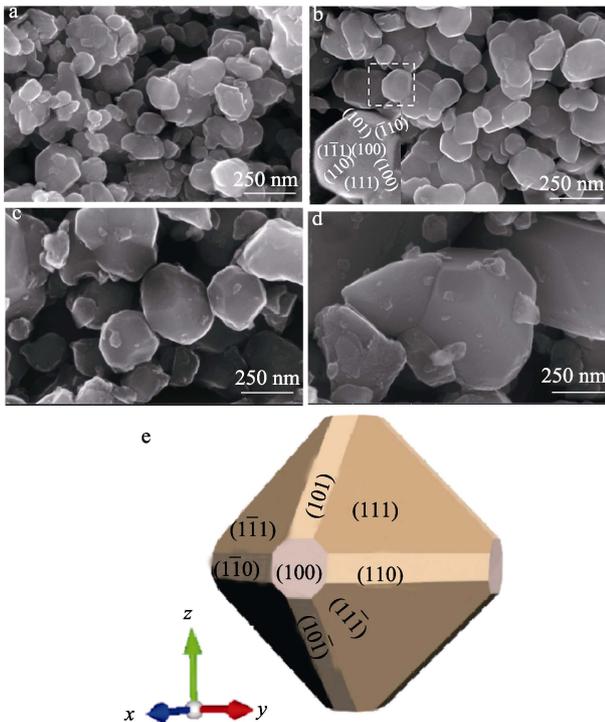


图 2 LZAMO-600 (a)、LZAMO-650 (b)、LZAMO-700 (c)、LZAMO-750 (d) 样品的 SEM 图和不同晶面的截断八面体示意图 (e)

Fig. 2 SEM images of LZAMO-600 (a), LZAMO-650 (b), LZAMO-700 (c), LZAMO-750 (d) samples and schematic diagram of truncated octahedron with different crystal faces (e)

从图 2a 可知, LZAMO-600 样品颗粒团聚较严重、大小分布较不均匀, 存在较多形貌不规则、结晶性较差的小颗粒, 较大颗粒具有八面体的基本形貌, 样品平均粒径约 120 nm。LZAMO-650 样品的颗粒尺寸增大、大小分布均匀, 平均粒径约为 170 nm, 其棱、角和晶界清晰, 晶粒发育完整, 形成高暴露

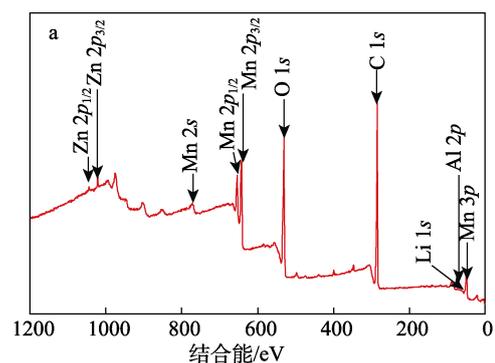
面 (111) 晶面和小面积 (110)、(100) 晶面的截断八面体形貌晶粒 (图 2b), 其晶粒的晶面取向是根据八面体面心立方框架的面取向而定<sup>[19-20]</sup> (图 2e)。

从图 2c 可见, LZAMO-700 样品颗粒突然变大, 其形貌为截断八面体, 结晶性良好, 平均粒径约 330 nm, 在大颗粒表面有极少量的形貌不规则小颗粒。LZAMO-750 样品大颗粒尺寸约 600 nm, 为截断八面体形貌, 其晶粒表面有较多的形貌不规则小颗粒 (图 2d), 结合 XRD 分析, 小颗粒是部分样品发生分解的结果。以上 SEM 结果表明, 随焙烧温度升高, 样品颗粒尺寸增大, 并促进了晶体发育和晶面生长, 焙烧温度 700 °C 是样品颗粒突然变大的突变温度, 750 °C 时部分样品发生了分解。

## 2.3 XPS 分析

图 3 为采用 XPS 对 LZAMO-650 样品的表面化学成分和元素价态进行测试分析的结果。

从 LZAMO-650 样品的全谱图中能够检测到 Mn 2p、C 1s、O 1s、Li 1s、Al 2p 和 Zn 2p 的特征谱线 (图 3a), 证实了 LZAMO-650 样品中含有 Zn、Al、Li、O 和 Mn 5 种元素。图 3b、c 是 LZAMO-650 样品 Zn 2p 和 Al 2p 的高分辨谱图, 其中 Zn 2p<sub>1/2</sub> 和 Zn 2p<sub>3/2</sub> 两峰的结合能分别为 1044.18 和 1021.38 eV<sup>[21]</sup>, Al 2p 峰的结合能为 73.18 eV<sup>[22]</sup>, 表明 LZAMO-650 样品中的 Zn 和 Al 的掺杂氧化态分别为 +2 和 +3。为更好地分析 LZAMO-650 样品中的 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 的相对含量, 采用 XPS PEAK 对 Mn 2p<sub>3/2</sub> 峰进行拟合 (图 3d), LZAMO-650 样品中  $n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+})=57.8:42.2$ , 计算出 LZAMO-650 样品中 Mn 的平均化合价为 +3.58, 高于纯  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的理论值 (+3.50)<sup>[23]</sup>。另外, 据文献<sup>[24]</sup>报道, 可用参数  $r=n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+})$  量化尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的畸变程度, 当  $r \geq 1.18$  时, 能有效降低 Jahn-Teller 畸变的概率。经计算, LZAMO-650 样品的  $r=1.37$ 。表明  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  已掺入尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  晶格结构中, 取代了部分  $\text{Mn}^{3+}$ , 使  $\text{Mn}^{4+}$  相对含量增加, 有效抑制了材料的 Jahn-Teller 效应, 提高了结构稳定性。



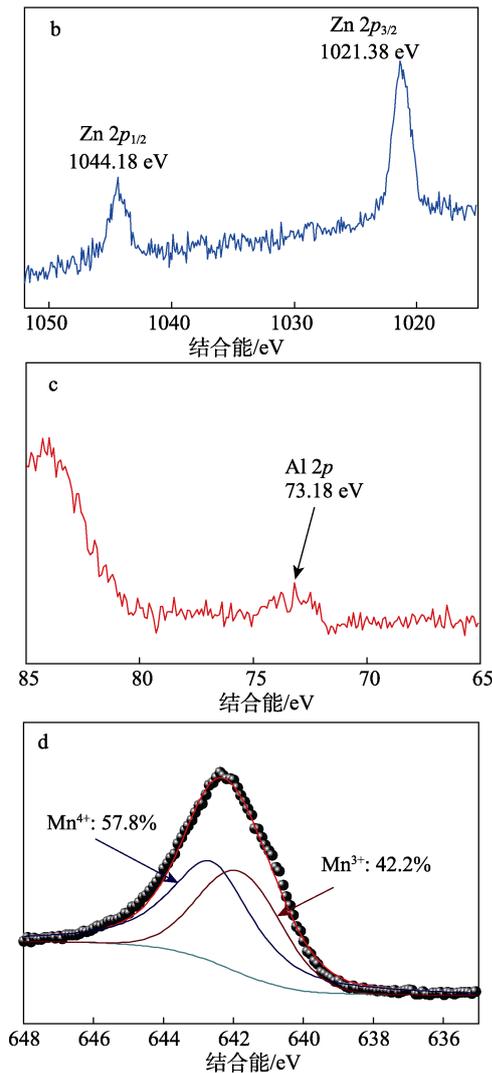


图 3 LZAMO-650 样品的 XPS 谱图  
Fig. 3 XPS spectra of LZAMO-650 sample

采用 ICP-OES 进一步测定 LZAMO-650 样品中的金属元素含量，得到样品中 Li、Mn、Zn 和 Al 元素的质量浓度分别为 3.0920、46.8818、1.3926 和 0.3712 mg/L。经计算，LZAMO-650 样品实际  $n(\text{Li}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Zn}) : n(\text{Al}) = 1.000 : 1.915 : 0.048 : 0.031$ ，与其理论值 (1.00 : 1.92 : 0.05 : 0.03) 基本一致。

### 2.4 电化学性能分析

图 4a 为 3.0~4.5 V 的电压范围内，LZAMO-*T* 样品在 0.5 C 下的首次充放电曲线。

从图 4a 中可看出，4 个样品在电压 3.9~4.0 V 和 4.0~4.1 V 均有两个充放电平台，对应于  $\text{Li}^+$  的两步脱/嵌机理，表明不同焙烧温度下 Zn-Al 共掺杂并没有改变原有的电化学氧化还原反应机理<sup>[25]</sup>。图 4b 中，不同焙烧温度 LZAMO-*T* 样品的放电比容量都会随倍率从 0.5 C 到 10 C 的增大而呈现阶梯式的下降，这是由于倍率越高，极化作用越强，电极材料的活性降低。在所有的充放电倍率中，LZAMO-600

样品的放电比容量都低于 LZAMO-650 和 LZAMO-700 样品的放电比容量，LZAMO-750 样品的放电比容量始终最低。当倍率  $\leq 2$  C 时，LZAMO-650 样品略低于 LZAMO-700 样品。但当倍率  $\geq 5$  C 后，LZAMO-650 样品的放电比容量超过 LZAMO-700 样品，且倍率越大，LZAMO-700 样品容量衰减越多，LZAMO-650 样品则展现出更高的倍率容量，这是由于 LZAMO-700 样品颗粒尺寸 (330 nm) 剧增，增加了电子、离子的迁移路程，导致其倍率性能降低<sup>[26]</sup>。当充放电倍率恢复至 0.5 C 时，所有样品的放电比容量基本恢复至初始水平，表明样品均具有较好的电化学可逆性。

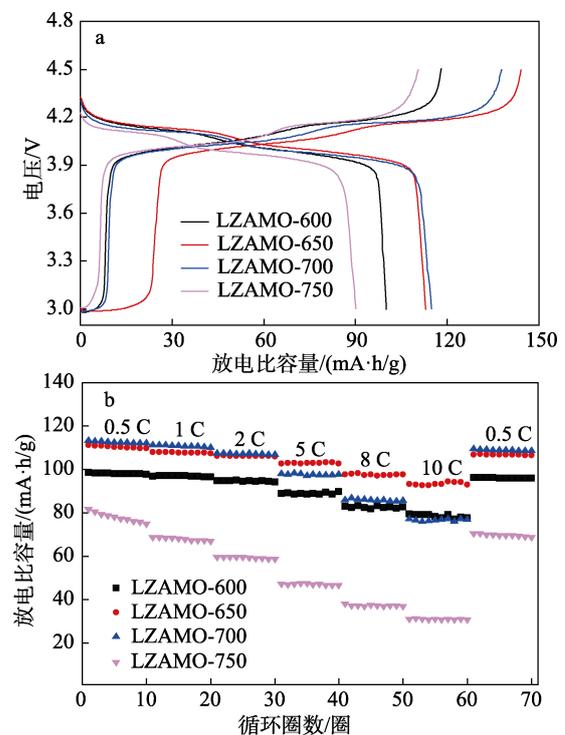


图 4 LZAMO-*T* 样品的 0.5 C 下的首次充放电曲线 (a) 和倍率性能 (b)  
Fig. 4 Initial charge/discharge curves (a) and rate performance (b) of LZAMO-*T* samples

图 5a 是 LZAMO-*T* 在 1 C 下的放电循环性能图。由图 5a 可知，LZAMO-600、LZAMO-650、LZAMO-700 和 LZAMO-750 样品的初始放电比容量分别为 101.7、110.8、110.2 和 87.2 mA·h/g，循环 400 圈后容量保持率分别为 84.8%、86.4%、84.2% 和 64.0%。其中 LZAMO-650 和 LZAMO-700 样品的初始放电比容量和容量保持率相近，而随焙烧温度升高至 750 °C 后，样品 LZAMO-750 的初始放电比容量下降极其明显。在 5 C 时，LZAMO-600、LZAMO-650、LZAMO-700 和 LZAMO-750 样品分别有 90.7、101.3、100.5 和 57.6 mA·h/g 的首次放电比容量，循环 1000 圈后有 71.9%、81.5%、75.0% 和 55.6% 的容量保持率 (图 5b)。在更高倍率 10 C 时，4 个样

品按焙烧温度从低到高首次放电比容量分别为 87.5、99.9、89.1 和 35.9  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 循环 1000 圈后容量保持率分别为 70.1%、74.3%、72.3%和 73.0%。随着循环圈数的增加, LZAMO-650 样品的容量比 LZAMO-700 样品衰减慢, 且两者的差别随倍率的增加更加明显, 而 LZAMO-750 样品的放电比容量仍然最低。

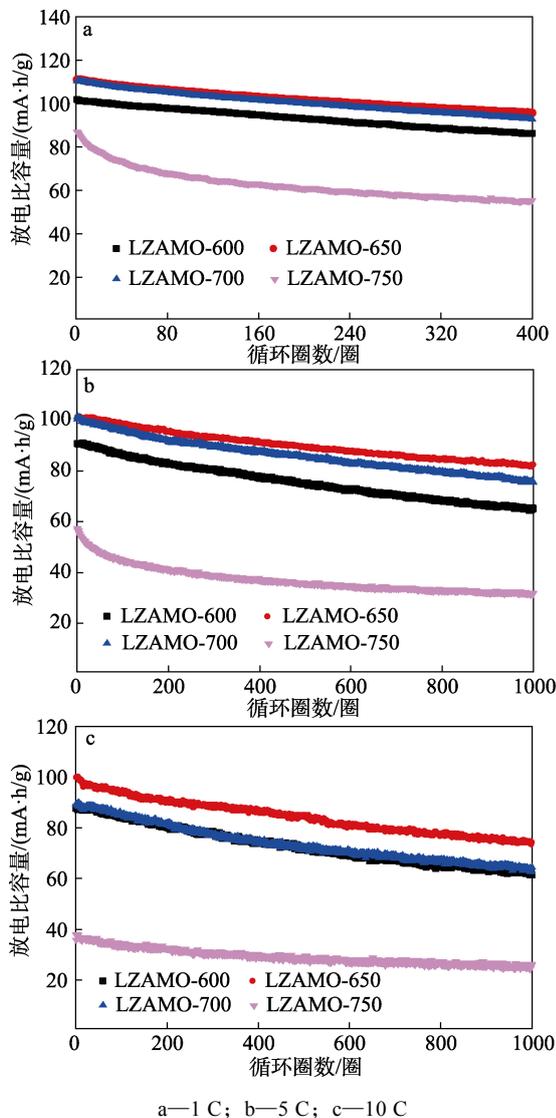


图 5 LZAMO- $T$  样品在不同倍率下的循环性能  
Fig. 5 Cyclic performances of LZAMO- $T$  samples at different rates

以上结果显示, LZAMO-650 样品展现出优良的倍率性能和循环稳定性, LZAMO-600、LZAMO-700 和 LZAMO-750 样品的电化学性能相对较差, 这是由于 LZAMO-650 样品形成较为完整的截断八面体形貌颗粒, (111) 晶面降低了 Mn 的溶解, (110) 和 (100) 晶面增加了锂离子扩散通道的数量, 且颗粒尺寸大小适中; LZAMO-600 样品有更小的颗粒尺寸 (120 nm), 会增加 Mn 的溶解, 导致容量衰减。而 LZAMO-700 样品和 LZAMO-750 样品容量较低, 虽然已形成较为完整的截断八面体形貌, 但其颗粒

粒径剧增, 使得电子、离子的迁移路程增加, 致使其电化学性能较差<sup>[26]</sup>; 另外, LZAMO-750 样品部分发生分解, 也是导致其电化学性能变差的因素。综合以上电化学性能结果, 材料的焙烧优化温度为 650  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2.5 循环伏安 (CV) 分析

图 6 是 LZAMO- $T$  样品在 0.10  $\text{mV/s}$  扫描速率和 3.6~4.5 V 工作电压范围内, 得到的循环前和 10 C 下 2000 圈循环后的 CV 曲线。

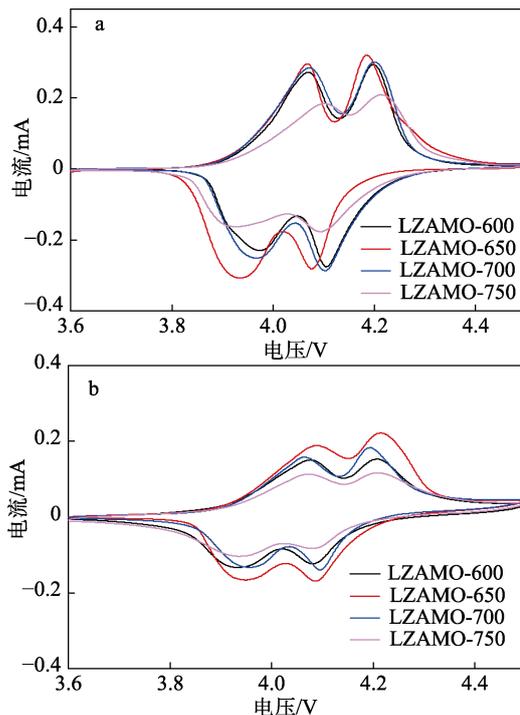


图 6 LZAMO- $T$  样品循环前 (a) 及 10 C 循环 2000 圈 (b) 的 CV 曲线  
Fig. 6 CV curves of before cycle (a) and after 2000 cycles at 10 C (b) of LZAMO- $T$  samples

从图 6 可见, 循环前 4 个样品均展现出两对明显的氧化峰与还原峰 (图 6a), 对应两个充放电平台, 符合  $\text{Li}^+$  的两步脱/嵌机制<sup>[26]</sup>。随着焙烧温度的升高, LZAMO- $T$  样品表现为峰电流与峰面积呈先增大后减小的变化趋势, 其中 LZAMO-650 样品有较大的峰电流和峰面积, 且对称性较好, 说明 LZAMO-650 样品的可逆性好, 极化作用小, 有最大的放电比容量。LZAMO-750 样品的峰面积最小, 且峰型较差, 对应于最小的放电比容量。循环 2000 圈后 (图 6b), 所有样品的峰电流和峰面积均减小, 其中仍以 LZAMO-650 样品的峰电流和峰面积最大, LZAMO-750 样品的最小, 表明 LZAMO-650 样品具有最小的电极极化作用和最大的比容量, 循环可逆性好。

## 2.6 电化学阻抗 (EIS) 分析

图 7 为 4 个样品循环前和 10 C 倍率循环 2000

圈后的 EIS 图, 通过 Zview 软件获得的等效电路图见图 7a、b 内插图。图中半圆弧左侧的横轴截距为电解液阻抗 ( $R_s$ ), 半圆表示电荷转移阻抗 ( $R_{ct}$ ), 其与电极的电化学性能相关, 倾斜直线代表  $\text{Li}^+$  在正极材料内部扩散所引起的 Warburg 阻抗 ( $W_0$ ), 大小与  $\text{Li}^+$  扩散过程有关<sup>[15]</sup>。

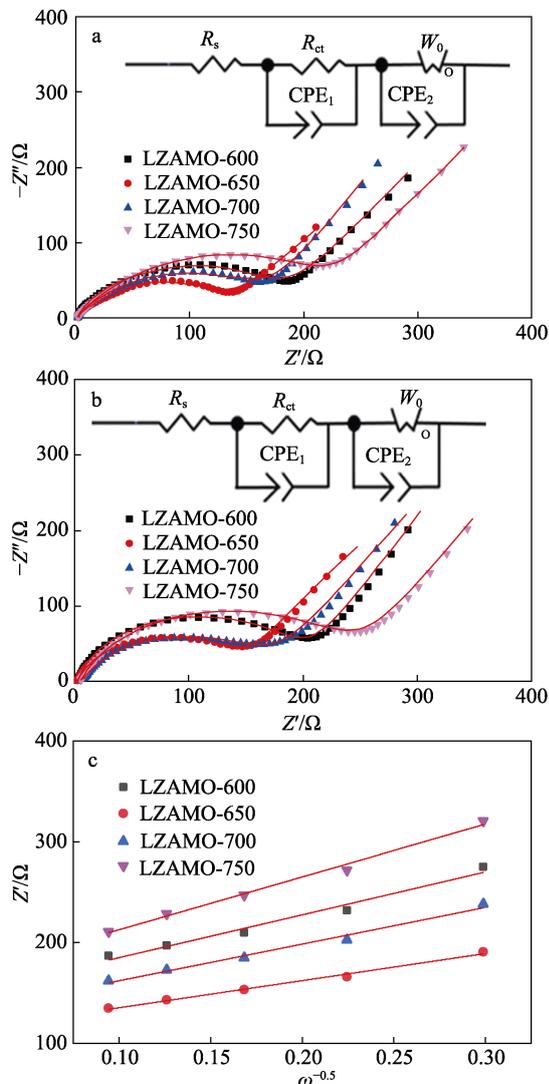


图 7 LZAMO- $T$  样品循环前 (a)、10 C 循环 2000 圈 (b) 的 EIS 图和循环前实部阻抗  $Z'$  与角频率  $\omega^{-0.5}$  的关系图 (c)

Fig. 7 EIS plots of before cycle (a) and after 2000 cycles at 10 C (b) of LZAMO- $T$  samples and fitting relation diagram of real impedance  $Z'$  and angular frequency  $\omega^{-0.5}$  before cycling (c)

由图 7 可知, LZAMO-600、LZAMO-650、LZAMO-700 和 LZAMO-750 样品循环前的  $R_{ct}$  分别为 184.90、132.14、160.39 和 209.29  $\Omega$ , 循环 2000 圈后分别为 201.20、144.30、158.85 和 239.77  $\Omega$ 。循环前、后 LZAMO- $T$  样品的  $R_{ct}$  均随焙烧温度的升高呈先减小后增大的变化趋势。其中, LZAMO-650 样品在循环前、后均具有最小的  $R_{ct}$ , 表明 LZAMO-

650 样品的电荷转移速率更快, 电化学性能更优, 这与上述的高倍率性能结果一致。

为了进一步探究温度对 LZAMO- $T$  样品的电化学性能的影响, 通过 EIS 图结果拟合不同样品的实部阻抗  $Z'$  与  $\omega^{-0.5}$  ( $\omega=2\pi f$ , 其中  $\omega$  为角频率;  $f$  为频率, 单位为 rad/s) 的关系图, 均呈线性关系 (图 7c), 通过公式可求得各样品锂离子扩散系数 ( $D_{\text{Li}^+}$ )<sup>[27]</sup>。

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma_\omega \omega^{-0.5} \quad (1)$$

$$D_{\text{Li}^+} = R^2 T^2 / (2n^4 S^2 F^4 \sigma_\omega^2 C^2) \quad (2)$$

式中:  $Z'$  为实部阻抗,  $\Omega$ ;  $\sigma_\omega$  为 Warburg 阻抗因子,  $(\text{rad/s})^{0.5} \cdot \Omega$ ;  $\omega$  为低频区的频率, rad/s;  $R$  是气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $T$  是实验环境绝对温度, 298.15 K;  $S$  是浸入电解液的电极表面积, 1.54  $\text{cm}^2$ ;  $n$  是电子转移数,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的  $n=1$ ;  $F$  是 Faraday 常数, 96484.5 C/mol;  $C$  是  $\text{Li}^+$  在电极中的浓度, 0.02378 mol/L。

通过计算 4 个样品的  $D_{\text{Li}^+}$ , 按焙烧温度由低到高分别为  $1.46 \times 10^{-16}$ 、 $3.65 \times 10^{-16}$ 、 $2.00 \times 10^{-16}$  和  $9.65 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 可以看出, LZAMO-650 样品具有最大的  $\text{Li}^+$  扩散系数, 而 LZAMO-750 样品的扩散系数最小, 表明 LZAMO-650 样品有最大的  $\text{Li}^+$  迁移速率, LZAMO-750 样品有最小的迁移速率, 这是因为, 虽然 LZAMO-700 和 LZAMO-750 样品具有较为完整的截断八面体形貌颗粒, 但其颗粒尺寸突然剧增, 使电子、离子的迁移路程增加, 导致锂离子迁移速率减小<sup>[26]</sup>。

### 2.7 循环后正极材料的 SEM 分析

图 8 为 LZAMO-650 在 10 C 循环 2000 圈后的 SEM 图。

从图 8 可以看出, LZAMO-650 样品循环后颗粒棱、角清晰, 仍为包含 (111)、(110) 及 (100) 晶面的截断八面体形貌颗粒, 颗粒尺寸分布均匀, 粒径大小与循环前基本一致, 无严重的晶体结构破坏或坍塌, 表明优化焙烧温度 650  $^\circ\text{C}$  的样品具有较优异的晶体结构稳定性。

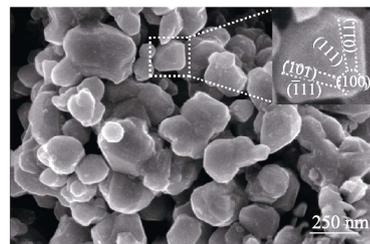


图 8 LZAMO-650 样品 10 C 下循环 2000 圈后的 SEM 图  
Fig. 8 SEM image of after 2000 cycles at 10 C of LZAMO-650 sample

### 3 结论

采用固相燃烧法, 在不同焙烧温度下合成了 4

个 LiZn<sub>0.05</sub>Al<sub>0.03</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> (LZAMO-*T*) 正极材料。

(1) XRD 结果表明, Zn-Al 共掺杂和焙烧温度未改变 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的晶体结构, LZAMO-*T* 样品结晶性随焙烧温度的升高而增加, 当焙烧温度为 750 °C 时, 样品 (LZAMO-750) 部分发生分解, 生成少量 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SEM 结果表明, 随焙烧温度的增加, LZAMO-*T* 样品的颗粒尺寸逐渐增大, 均为亚微米级颗粒, 其中 LZAMO-600 样品具有八面体的基本形貌, 同时还存在较多的小颗粒; LZAMO-650、LZAMO-700 和 LZAMO-750 样品晶粒发育完整, 结晶性较好, 都形成了包含 (111)、(110) 和 (100) 晶面的截断八面体形貌颗粒。但焙烧温度 700 °C 及以上时, 颗粒尺寸剧增, 焙烧温度 700 °C 是样品颗粒尺寸剧增的突变温度。

(2) 电化学性能测试结果表明, 焙烧温度对 LZAMO-*T* 样品的电化学性能影响较大, 随焙烧温度的升高, LZAMO-*T* 样品的电化学性能呈先增加后降低的趋势, 优化焙烧温度为 650 °C。LZAMO-650 样品在 1 C 下初始放电比容量为 110.8 mA·h/g, 循环 400 圈后容量保持率为 86.4%; 在 5 C 下有 101.3 mA·h/g 的放电比容量, 循环 1000 圈后有 81.5% 的容量保持率; 在更高倍率 10 C 时, 仍有高达 99.9 mA·h/g 的首次放电比容量, 1000 圈循环后容量保持率仍有 74.3%。CV 和 EIS 测试结果表明, LZAMO-650 样品极化作用较小, 有较好的循环可逆性, 具有较低的电荷转移阻抗 (132.14 Ω) 和较大的 Li<sup>+</sup> 扩散系数 (3.65 × 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>/s), 与其具有优良的电化学性能一致。

本文通过 Zn-Al 共掺杂制备了电化学性能优良的 LiZn<sub>0.05</sub>Al<sub>0.03</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> 锂离子电池正极材料, 为商业化动力电池提供了新的思路。

#### 参考文献:

- [1] YIN J P (尹金佩), WANG Y (王洋), ZHU L J (朱林剑), *et al.* Effect of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microstructure on solid-phase synthesis of mono-like lithium manganate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 608-613.
- [2] LLUSCO A, GRAGEDA M, USHAK S. Kinetic and thermodynamic studies on synthesis of Mg-doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(7): 1409.
- [3] LIU Q (刘清), GUO J M (郭俊明), LIU X F (刘晓芳), *et al.* Preparation and long cycle electrochemical properties of B-doped spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2021, 37(2): 276-284.
- [4] XU W Q, ZHENG Y H, CHENG Y, *et al.* Understanding the effect of Al doping on the electrochemical performance improvement of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material[J]. *ASC Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 45446-45454.
- [5] ZHENG H, WANG T, CHENG J S, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of Zn-doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as cathode material for lithium ion batteries[J]. *Materials Science and Engineering*, 2020, 772: 012039.
- [6] ARUMUGAM D, KALAIANAN G P, VEDIAPPAN K, *et al.* Synthesis and electrochemical characterizations of nano-scaled Zn doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8439-8444.
- [7] LI L, ZHENG W, ZHAO R F, *et al.* Effect of Al<sup>3+</sup> doping on the properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material[J]. *Earth and Environmental Science*, 2020, 440: 022076.
- [8] LIANG Q M, WANG Z L, BAI W, *et al.* Stimulative formation of truncated octahedral LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Cr and Al co-doping for use in durable cycling Li-ion batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(46): 17052-17061.
- [9] ŞAHAN H, GÖKTEPE H, PATAT Ş. Synthesis and cycling performance of double metal doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for rechargeable lithium ion batteries[J]. *Inorganic Materials*, 2008, 44(4): 420-425.
- [10] THIRUNAKARAN R, KIM T, YOON W S. Zinc and aluminium: Glutamic acid assisted dual-doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels *via* sol-gel method as cathode material for use in lithium rechargeable batteries[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, 73: 62-71.
- [11] WANG N (王念), LI M (李萌), JI Y (吉颖), *et al.* Synthesis and electrochemical properties of truncated octahedral LiZn<sub>0.08</sub>Al<sub>0.01</sub>Mn<sub>1.91</sub>O<sub>4</sub> cathode material by solid-state combustion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2023, 39(6): 1042-1052.
- [12] 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.
- [13] FU Y, JIANG H, HU Y, *et al.* Synergistic enhancement effect of Al doping and highly active facets of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(15): 3800-3805.
- [14] LEE S N, PARK D H, KIM J H, *et al.* Enhanced cycling performance of Fe-doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> truncated octahedral cathodes for Li-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(11): e202200385.
- [15] JI Y, WANG N, GUO Y J, *et al.* Preparation of long cycle lifespan spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material by a dual-modified strategy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 949: 169833.
- [16] XIAO Y G (肖雨刚), ZHU Z H (朱志红), ZHU Y F (朱永芳), *et al.* Low temperature self-propagating combustion synthesis and electrochemical properties of Li<sub>1.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1673-1678.
- [17] TAO Y, LU Y, GUO Y J, *et al.* Facile synthesis and electrochemical properties of truncated octahedral Al, Ni dual doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 904: 164027.
- [18] LIANG Q M (梁其梅), GUO Y J (郭昱娇), GUO J M (郭俊明), *et al.* Preparation and high temperature electrochemical performance of LiNi<sub>0.08</sub>Mn<sub>1.92</sub>O<sub>4</sub> cathode material of submicron truncated octahedron[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2021, 79(12): 1526-1533.
- [19] HUANG S, WU H, CHEN P, *et al.* Facile pH-mediated synthesis of morphology-tunable MnCO<sub>3</sub> and their transformation to truncated octahedral spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for superior lithium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3633-3640.
- [20] JIANG C H, TANG Z L, WANG S T, *et al.* A truncated octahedral spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as high-performance cathode material for ultrafast and long-life lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 144-148.
- [21] LIU D M, FAN X J, LI Z H, *et al.* A cation/anion co-doped Li<sub>1.12</sub>Na<sub>0.08</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>1.95</sub>F<sub>0.05</sub> cathode for lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 786-796.
- [22] ZHANG W J, ZHU S L, LI Y, *et al.* Photocatalytic Zn-doped TiO<sub>2</sub> films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2007, 82(3): 328-335.