

# Cr<sup>3+</sup>掺杂 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 材料的制备及性能

李 军, 李少芳, 李庆彪, 朱建新, 刘建军

(广东工业大学, 广东 广州 510006)

**摘 要:** 采用高温固相法合成了 Cr<sup>3+</sup>掺杂的 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 正极材料, 研究了掺杂量对材料物理性能和电化学性能的影响。利用 XRD、SEM 对材料的结构和形貌进行了表征。结果显示, 样品具有棱边清晰的尖晶石形貌。讨论了不同 Cr<sup>3+</sup>掺杂量对 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 正极材料性能的影响。充放电测试、循环伏安和交流阻抗测试结果表明: 当 Cr<sup>3+</sup>的掺杂量为 x=0.1 时 (LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub>) 正极材料的性能最好, 0.1、0.5、1、2 及 5 C 的首次放电容量依次为 131.54、126.84、121.28、116.49 和 96.82 mAh g<sup>-1</sup>, 1 C 倍率下循环 50 次, 容量保持率仍为 96.5%。

**关键词:** LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>; Cr<sup>3+</sup>掺杂; 正极材料; 倍率性能; 循环性能

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)11-3458-06

随着电动汽车、混合动力汽车和大容量储能电池的发展需求, 人们对锂离子电池的能量密度和功率密度提出了更高的要求<sup>[1,2]</sup>。正极材料是锂离子电池的关键材料之一, 研究开发具有高电位正极材料是提高锂离子电池能量密度的主要途径之一。尖晶石型 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 正极材料具有 4.7 V 放电电压平台、结构稳定、循环性能好、生产成本低等优点, 是目前备受关注的锂离子电池正极材料<sup>[3]</sup>。

然而, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 在充电过程中从富锂相到贫锂相的体积变化率为 4.7%, 进行少量元素掺杂或表面包覆可以有效的抑制材料在锂离子嵌/脱过程中的体积变化, 同时进行掺杂可改善材料的倍率性能和循环性能<sup>[4,5]</sup>。目前已报道应用被应用于 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 材料掺杂改性离子包括阳离子掺杂(如 Mg<sup>[6]</sup>、Nb<sup>[7]</sup>、Co<sup>[8]</sup>、Al<sup>[9]</sup>和 Mo<sup>[10]</sup>)和阴离子掺杂(如 F<sup>[11]</sup>)。选用与 Ni<sup>2+</sup> (0.069 nm) 和 Mn<sup>4+</sup> (0.0645 nm) 离子半径接近的 Cr<sup>3+</sup> (半径 0.069 nm), 且 Cr-O 键能强于 Ni-O、Mn-O, 更能稳定晶体结构, 进行阳离子掺杂改性, 优化了掺杂量, 并对样品的结构、形貌和电化学性能进行了测试和分析。掺杂 Cr<sup>3+</sup>的目的是稳定晶体结构, 减少电极极化程度, 提高材料的倍率性能, 同时可以消除 4.1 V 电压平台<sup>[12]</sup>。

本研究采用高温固相法, 尝试用不同量的 Cr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、过渡金属 Ni/Mn 乙酸盐及 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 制备 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 正极材料, 研究了不同 Cr<sup>3+</sup>掺杂量对

LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 材料性能的影响。

## 1 实 验

按照 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 化学计量比, 称取 Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 Cr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 在研钵中充分研磨, 将混合物放置在马弗炉内 400 °C 下热分解 5 h 得到镍锰铬复合氧化物。将所得的复合氧化物与锂源 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 充分研磨, 并使用无水乙醇作为分散剂。在 850 °C 的马弗炉(空气气氛下)烧结 12 h 以促进其结晶化, 随炉降温至 650 °C, 保温退火 12 h, 制得不同 Cr<sup>3+</sup>掺杂量的 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 材料。

采用日本理学型号 Ultima III X 射线衍射仪测定样品的 XRD 图谱(仪器参数设置: Cu Kα 射线, 电流 40 mA, 电压 40 kV, 扫描速率为 8 °·min<sup>-1</sup>, 扫描范围 10°~80°)。用 SEM(日本日立高新技术公司型号 S-3400N)观测 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> 样品的形貌。交流阻抗在荷兰 Metrohm 型号 Autolab gstat302N 电化学工作站进行。

半电池组装如下, 按活性材料:乙炔黑:PVDF=8:1:1(质量比)混合, 在溶剂 NMP 中调试成浆料, 均匀涂布于铝箔上, 在 120 °C 的真空箱中干燥 24 h 除去 NMP、残余水分。以金属锂片为负极, 隔膜采用美国 Celgard2400, 电解液以 1.0 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub>/EC+EMC+DMC(体积比 1:1:1)为电解液(广州天赐高新材

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(20672023); 广州市科技计划项目(2011Y1-00010); 广东省科技计划项目(2012B050100010)

作者简介: 李 军, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006, E-mail: gdujlj@163.com

料股份有限公司生产), 在充满氩气的干燥手套箱 (德国 mbraun PRS405/W11006-1) 中组装成 CR2032 型扣式电池。

充放电测试使用深圳新威尔 CT-3008W-5V10mA-SA 恒流充放电测试仪, 对组装的  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4/\text{Li}$  扣式 CR2032 电池进行恒流充放电测试, 充放电电压范围在 3.5~5.0 V。采用荷兰 Metrohm 公司 Autolab gstat302N 电化学工作站对  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4/\text{Li}$  模拟电池进行循环伏安性能测试 (设置与参数: 正极为工作电极, 金属锂片为参比电极和辅助电极, 测试电压范围为 3.5~5.0 V, 扫描速率为 0.1 mV/s, 采用频率 0.5 Hz) 和交流阻抗测试 (设置与参数: 正极为工作电极, 金属锂片为参比电极和辅助电极, 振幅 5 mV, 扫描频率为 0.01 Hz~100 kHz)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$ 的结构和形貌分析

图 1a 为制备的  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品的 XRD 图谱, 从图上可以看出, 在 XRD 图谱中并未发现其他杂相的衍射峰,  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品的主要衍射峰同  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  标准峰基本相符,  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂后样品的结构并没有发生较大的改变, 依然

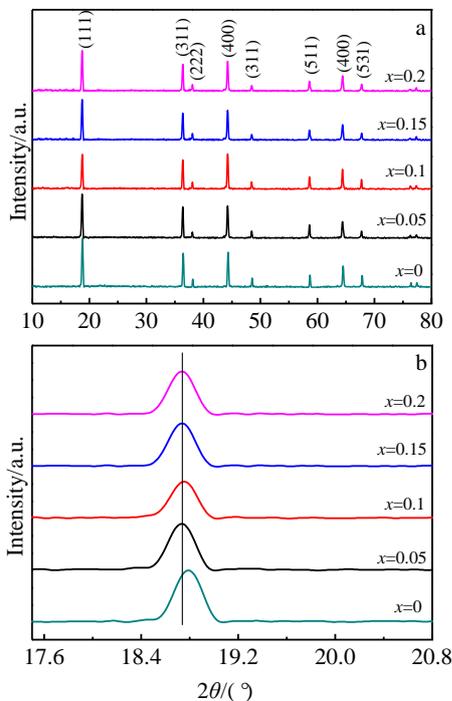


图 1  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 的 XRD 图谱及 (111) 放大峰

Fig.1 XRD patterns (a) and magnified (111) peaks (b) of  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ )

保留原有的物相结构, 样品的 XRD 衍射峰强度较高, 尖锐的峰形表明制得的材料都处于良好的结晶状态,  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂后对样品固有的晶型影响不大。从  $17.4^\circ \sim 20.8^\circ$  的衍射角放大大部分图 1b 可以看出, 与未掺杂样品相比, 经  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂后的 XRD 衍射峰均匀轻微的向低角度偏移, 说明了掺杂的  $\text{Cr}^{3+}$  进入了  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  晶格中。利用 Jade5.0 计算材料的晶胞参数结果见表 1。从晶胞参数来看,  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品的晶胞参数与标准  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的基本相近, 其有呈小幅度增大的趋势, 这是由于  $\text{Cr}^{3+}$  对  $\text{Ni}^{2+}$  的取代使得样品的晶格收缩, 而  $\text{Cr}^{3+}$  对  $\text{Mn}^{3+}$  的取代不会引起其晶胞体积的改变, 但  $\text{Cr}^{3+}$  含量的增多以及  $\text{Cr}^{3+}$  对于  $\text{Mn}^{4+}$  的取代将导致样品晶胞体积的膨胀, 所以  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  样品晶胞体积的相应增大是两方面综合作用的结果; 经过  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂后, 样品材料的晶胞参数的适当变大更有利于  $\text{Li}^+$  在样品晶格中的嵌入和嵌脱, 同时也有利于提高样品本征的导电性能。

图 2 为  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 4 种不同  $\text{Cr}^{3+}$  掺入量样品的 SEM 照片。从图 2 可以看出, 经 Cr 掺杂后样品的总体形貌相似并没有发生明显的改变, 都为尖晶石型, 表明  $\text{Cr}^{3+}$  取代 Ni 和 Mn 并未对样品材料的微观形貌产生较大影响。所有经过  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂后的样品都呈一定规则的几何外形, 颗粒分布也相对均匀, 无显著的团聚现象。当  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂量  $x=0.1$  时, 晶粒发育的最好, 粒径分布均匀, 颗粒呈规则的尖晶石型, 团聚现象不明显。但随着  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂量的继续增加, 样品的晶粒形状变得越来越不规则, 异形大颗粒团聚体明显增多; 当  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂量  $x=0.2$  时, 晶体已开始有相应的团聚现象, 说明少许适量  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂有利于材料晶粒的形成发育生长, 但过量  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂易导致样品形成大的异形颗粒, 团聚加剧, 不利于颗粒的均匀分布, 晶体发育不好。

### 2.2 $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}$ 的电化学性能

图 3 为  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品在不同倍率下循环性能曲线。表 2 为  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品在不同倍率下的首次放电容量。由图可知, 经  $\text{Cr}^{3+}$  掺

表 1 不同  $\text{Cr}^{3+}$  掺入量样品的晶胞参数  
Table 1 Crystal cell parameters of samples with different amount of  $\text{Cr}^{3+}$

$\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$	$a/\text{nm}$
$x=0$	0.81728
$x=0.05$	0.81824
$x=0.1$	0.81836
$x=0.15$	0.81864
$x=0.2$	0.81887

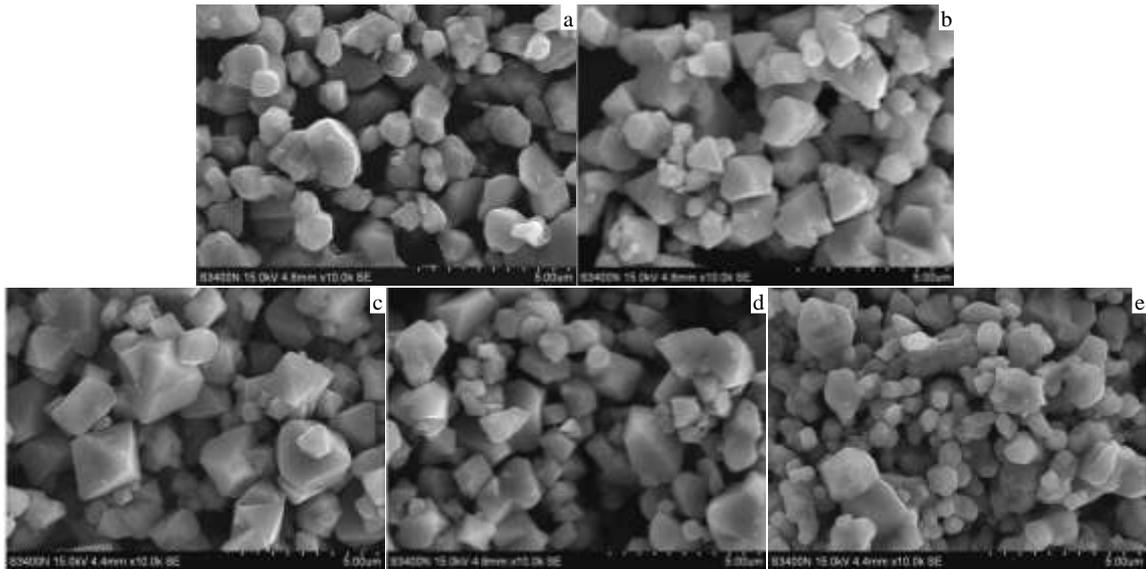


图 2  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ): (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.05$ , (c)  $x=0.1$ , (d)  $x=0.15$ , and (e)  $x=0.2$

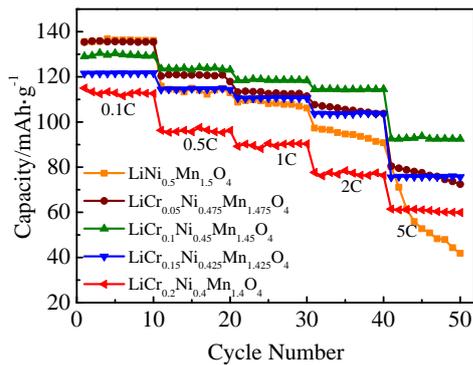


图 3  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品在 0.1, 0.5, 1, 2 和 5 C 的倍率性能曲线

Fig.3 Cycle performances of  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) at 0.1, 0.5, 1, 2 and 5 C

表 2  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品在 0.1, 0.5, 1, 2 和 5 C 下的首次放电容量

Table 2 Discharge specific capacities of  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) at 0.1, 0.5, 1, 2 and 5 C (mAh/g)

$x$	0.1 C	0.5 C	1 C	2 C	5 C
0.05	125.69	117.64	110.72	103.44	82.45
0.1	131.54	126.84	121.28	116.49	96.82
0.15	127.68	123.59	119.78	107.59	87.88
0.2	126.42	114.76	106.82	101.23	78.68

杂的样品在 0.1~5 C 倍率的循环数周后容量都比较稳定, 表现出了良好的循环性能。当  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂量  $x=0.1$  时, 样品  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的性能最优越, 0.1 C 时首次放电容量为 129.07 mAh/g, 循环 10 次后容量可以

保持在 98.8% 以上; 5 C 时的首次放电容量为 96.82 mAh/g, 5 C 循环 10 次容量为 95.46 mAh/g, 容量的保持率为 98.6%。从图 3 中可以看出, 样品在各个倍率下, 经过 10 个循环后, 比容量的衰减率都比较低, 容量保持率显著提高, 说明适量的  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂可以显著改善材料的倍率放电性能, 尤其是大倍率下的放电性能。

图 4 为  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品在 0.1 C 下的首次充放电曲线, 所有经  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂后的样品都在 4.7 V 左右有较宽的高电压放电平台以及在 4.1 V 左右具有较窄的放电平台; 经过  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂后, 样品的放电比容量相应的有轻微下降, 这是由于材料中的  $\text{Ni}^{2+}$  被  $\text{Cr}^{3+}$  取代,  $\text{Ni}^{2+}$  氧化为  $\text{Ni}^{4+}$  的量减少了;  $\text{Cr}^{3+}$  可以取代材料中部分  $\text{Mn}^{3+}$ , 减少

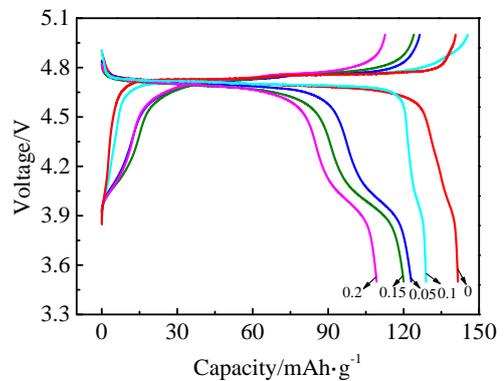


图 4  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 在 0.1 C 下的充放电曲线

Fig.4 Charge/discharge curves for  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) at 0.1 C

Mn<sup>4+</sup>的还原,有效抑制 Mn<sup>3+</sup>的生成维持材料结构的稳定性,因为材料中 Mn<sup>3+</sup>可以发生歧化反应生成 Mn<sup>2+</sup>而溶于电解液中破坏材料的稳定性。所以,适量的 Cr<sup>3+</sup>掺杂可以提高样品材料的稳定性,从而改善其电化学性能,Cr<sup>3+</sup>掺杂量为 x=0.05, 0.1, 0.15 和 0.2 时,样品材料的放电比容量依次为 125.69、131.54、127.68 和 126.42 mAh/g。

图 5 为当 Cr<sup>3+</sup>掺杂量 x=0.1 时,样品 LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub> 在 1 与 5 C 倍率下循环 50 次的性能曲线图。从图中可以看出,经过 50 次循环后,样品 LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub> 在 1 C 的放电比容量由 121.28 mAh/g 降低到了 117.03 mAh/g,容量保持率为 96.5%;相对 1 C 而言,材料在 5 C 倍率下的放电容量下降趋势相对比较明显,经过 50 次循环后,样品 LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub> 由首次放电比容量 96.82 mAh/g 降低到了 84.81 mAh/g,容量保持率为 87.6%,说明经过适量的 Cr<sup>3+</sup>掺杂量后样品的放电比容量的衰减率有了显著的降低,样品的循环性能得到改善;这是由于 Cr-O 的键能要高于 Ni-O 的键能,Cr<sup>3+</sup>掺杂后取代 Ni<sup>2+</sup>可以提高样品材料的尖晶石结构稳定性,进而改善样品的循环性能,与此同时 Cr<sup>3+</sup>取代了样品结构中 Ni<sup>2+</sup>与 Mn<sup>3+</sup>的位置,降低了 Li<sup>+</sup>与 Mn<sup>3+</sup>的占位混乱度,有效抑制了 Mn<sup>3+</sup>的生成,改善了样品的电化学性能。

图 6 为 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 的循环伏安曲线,扫描速度为 0.1 mV/s,扫描电压范围为 3.5~5.0 V。每条 CV 曲线中,均有一对较强的 Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>4+</sup>氧化还原峰及一对较弱的 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>氧化还原峰,其中,处于纵坐标轴正向的为氧化峰,负向的为还原峰;另外,所有研究电极的 CV 曲线都很相似,说明 Cr<sup>3+</sup>掺杂并没有改变 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 的电化学反应进程,CV 曲线上,氧化峰与还原峰的峰面积相差较小,说明样品材料 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub>

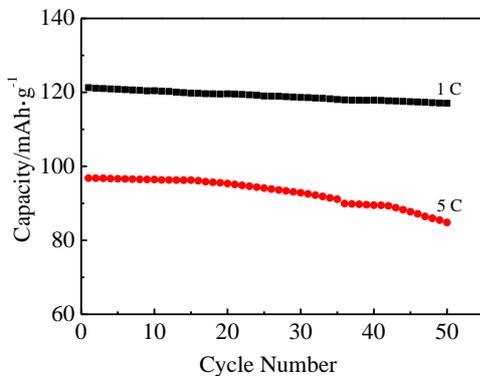


图 5 LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub> 样品在 1 和 5 C 循环性能曲线  
Fig.5 Cycle performances of LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub> sample at 1 and 5C

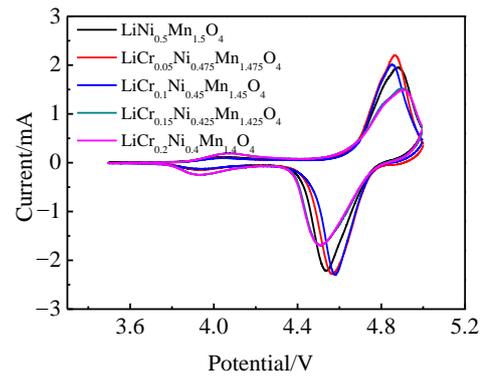


图 6 样品 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 的循环伏安曲线  
Fig.6 Cyclic voltammogram of LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)

具有较高的充放电效率,而其氧化峰和还原峰的电势差反映着电极的极化程度。LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 电极的氧化峰与还原峰的电势差见表 3。

由表 3 可以看出,经过 Cr<sup>3+</sup>掺杂后的样品 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 比未掺杂的 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 电极具有较小的电势差。说明进行 Cr<sup>3+</sup>掺杂后提高了材料的可逆性和降低了电极极化现象发生的可能性,有利于提高 Li<sup>+</sup>的扩散速率和 Li<sup>+</sup>在材料中充放电时的嵌/脱。在所有制得样品中 LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub> 的氧化-还原峰电势差最小,此时其氧化峰为 4.866 V,还原峰电位为 4.575 V,氧化还原电势差为 0.291 V 明显小于未掺杂 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 的 0.408 V。表明样品材料经过 Cr<sup>3+</sup>掺杂后,电极极化降低,可逆性增强,这有利于 Li<sup>+</sup>在材料中充放电时的嵌/脱,改善了材料的循环性能;而 LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub> 的氧化峰电流 I<sub>pa</sub>=1.742 mA,还原峰电 I<sub>pc</sub>=1.751 mA, I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub>=0.995≈1,这也说明材料的可逆性强。上述综合表明,材料具有良好的充放电循环性能;但随着 Cr<sup>3+</sup>

表 3 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 电极的氧化峰与还原峰的电势差值

Table 3 Potential differences between anodic and cathodic peaks for LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)

x	Anodic peak/V	Cathodic peak/V	ΔE/V
0	4.951	4.543	0.408
0.05	4.898	4.511	0.387
0.1	4.866	4.575	0.291
0.15	4.867	4.564	0.303
0.2	4.896	4.504	0.392

掺杂量的增多,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  电极电势差又有所变大, 说明过多的  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂反而不利于电极极化的降低。因此,  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂量的最佳值为  $x=0.1$ , 此时, 电极的极化最小, 可逆性和循环性能最好。

图 7 为制得的  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品的交流阻抗图谱。从图中可以看到, 经过  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂后样品的电化学转移阻抗  $R_{ct}$  有着不同程度的下降, 随着  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂量的增多, 样品  $R_{ct}$  的值逐渐降低, 这是由于经过  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂后,  $\text{Cr}^{3+}$  替代了样品中的  $\text{Ni}^{2+}$  使材料表面富集较大, 材料表面处于贫  $\text{Ni}^{2+}$  状态, 可以有效抑制电解液的氧化分解, 降低阻抗, 提高材料的循环性能; 另一方面,  $\text{Cr}^{3+}$  取代了材料中的  $\text{Mn}^{3+}$ , 减少  $\text{Mn}^{4+}$  的还原, 防止材料中的  $\text{Mn}^{3+}$  生成的  $\text{Mn}^{2+}$  溶解于电解液而破坏材料的结构稳定性; 阻止相关副反应的发生, 从而促进电子和锂离子在材料表面的传输。但过多  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂又会导致电化学阻抗的增加, 这可能是由于  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂可以有效抑制  $\text{Mn}^{3+}$  的生成, 维持材料尖晶石结构的稳定性, 但另一方面被抑制生成的  $\text{Mn}^{3+}$  在样品材料物相中可以作为电子传输的载体,  $\text{Mn}^{3+}$  量的增多可以提升样品的电导率, 有利于提高材料的倍率性能。故而适量的  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂可以促进材料中离子和电子的传输, 降低材料的阻抗, 有效抑制  $\text{Mn}^{3+}$  的生成, 维持材料结构的稳定性, 改善材料的循环性能, 而更多量的  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂反而不利于样品材料电化学性能的改善。由此可见,  $\text{Cr}^{3+}$  的最适宜掺杂量为  $x=0.1$ 。

图 8 为用来拟合 EIS 曲线的等效电路图。由低频区的直线可计算得到 Warburg 因子, 再根据 Fick 定律计算锂离子扩散系数  $D_{\text{Li}^+}$ 。

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

式中,  $D$  是锂离子扩散系数,  $T$  是绝对温度,  $R$  是气体常数,  $A$  是电极的表面积,  $n$  是电子转移数量,  $F$  是法拉第常数,  $C$  是锂离子的摩尔浓度,  $\sigma$  是 Warburg 因子即图 9 中低频区的直线的斜率。表 4 为利用 Zsimpwin 软件拟合的一些参数和阻抗分析的结果。

从表 4 可以看出, 经过  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂后样品的溶液阻抗  $R_s$  和未掺杂样品的  $R_s$  大小比较相近, 说明  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂对  $R_s$  影响不大; 但对电荷转移阻抗  $R_{ct}$  和锂离子扩散系数  $D_{\text{Li}^+}$  的影响尤为突出, 随着  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂量的增加, 样品的  $R_{ct}$  显著降低,  $D_{\text{Li}^+}$  明显增大, 当  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂量  $x=0.1$  时,  $R_{ct}$  值降到了  $42.13 \Omega$ ,  $D_{\text{Li}^+}$  值提升到了  $5.16 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , 提高了 1 个数量级; 说明  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂能够改善材料的离子与电子的导电性, 降低离子的迁移阻力, 有效抑制  $\text{Mn}^{3+}$  的生成, 维持样品结构的稳定性, 阻止电解液的氧化分解, 减少了材料内部的极化效应, 降低样品材料的电荷转移阻抗和  $\text{Li}^+$  扩散的韦伯

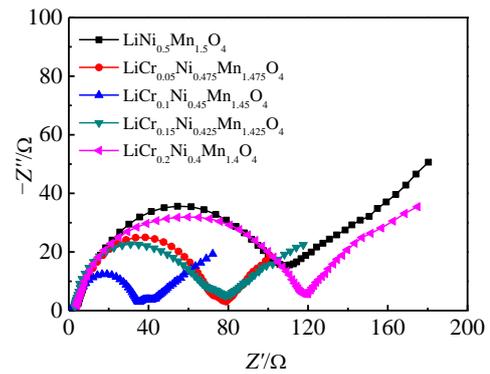


图 7  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品的阻抗图

Fig.7 EIS patterns of  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ )

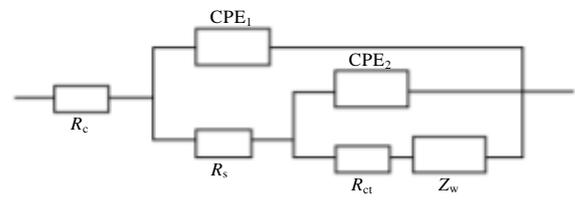


图 8 Nyquist 图的等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit for the Nyquist plots

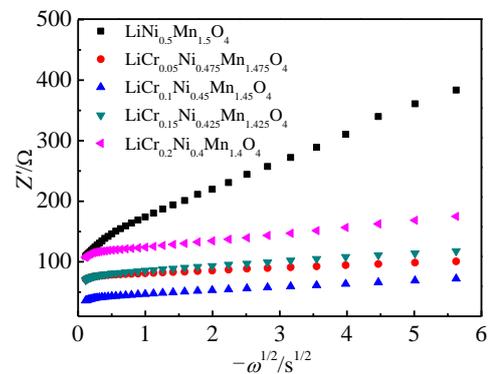


图 9  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品的阻抗实部与频率的关系

Fig.9 Relationship of real part of impedance and frequency of  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ )

表 4  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 样品的各阻抗参数

Table 4 Impedance parameters of  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{1.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ )

$x$	$R_s/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$D/\times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0	3.37	109.20	1.06
0.05	2.87	70.30	17.1
0.1	2.36	42.13	51.6
0.15	3.077	80.08	8.54
0.2	3.897	116	8.31

阻抗, 促进电子和离子在材料中的运输, 提高电荷传导率、交流电流密度、材料可逆性和锂离子扩散系数, 提升 Li<sup>+</sup>在材料中的充放电嵌脱, 改善材料的循环性能。但随着 Cr<sup>3+</sup>掺杂量的进一步增加, 样品的  $R_{ct}$  反而又逐步增大,  $D_{Li^+}$  逐渐降低, 这可能是由于过度的 Cr<sup>3+</sup>掺杂导致了较多 Cr<sup>3+</sup>堆积在材料表面和样品中 Mn<sup>3+</sup>的量过少, 阻碍 Li<sup>+</sup>的扩散与 Li<sup>+</sup>在材料中的嵌脱, 减缓了电子的传输速率, 降低了材料的电导率使得电荷迁移阻力增大, 迁移困难, 锂离子扩散进一步受阻从而导致样品材料的  $R_{ct}$  增大、 $D_{Li^+}$  变小。适当的 Cr<sup>3+</sup>掺杂量可以使样品的阻抗明显降低, Li<sup>+</sup>扩散系数显著增大, 当 Cr<sup>3+</sup>掺杂量  $x=0.1$  时, 样品具有最佳的  $R_{ct}$  和最大的  $D_{Li^+}$ ; 故  $x=0.1$  为 Cr<sup>3+</sup>最适掺杂量。

### 3 结 论

1) 采用高温固相法制备出了 Cr<sup>3+</sup>掺杂的 LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub>( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ )。XRD 显示 Cr<sup>3+</sup>已成功替代了 Ni 和 Mn 在晶格中的位置, 未改变原来的晶格结构, 样品的晶胞参数有所增大, 利于 Li<sup>+</sup>快速嵌/脱嵌。当 Cr<sup>3+</sup>掺杂量  $x=0.1$  时, 颗粒饱满, 粒径分布均匀; 其在 0.1、0.5、1、2 和 5 C 等不同倍率下的放电比容量依次为 131.54、126.84、121.28、116.49 和 96.82 mAh/g; 在 1 和 5 C 倍率下循环 50 次后的放电比容量依次为 117.03 和 84.81 mAh/g, 容量的保持率依次为 96.5% 和 87.6%, 材料的可逆性得到了提高, 倍率性能得到极大改善。

3) LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub> 氧化还原电势差为 0.291 V 明显小于未掺杂样品的 0.408 V, 表明样品材料经过适量 Cr<sup>3+</sup>掺杂后, 电极化降低, 可逆性增强有利于 Li<sup>+</sup>在材料中充放电时的嵌/脱, 改善了材料的循环性能;

LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub> 的  $R_{ct}$  值也降到了 42.13 Ω,  $D_{Li^+}$  值提升到了  $5.16 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

### 参考文献 References

- [1] Hu Meng, Pang Xiaoli, Zhou Zhen. *Journal of Power Sources* [J], 2013, 237: 229
- [2] Xue Nansi, Du Wenbo, Thomas A *et al. Applied Energy*[J], 2014, 115: 591
- [3] Liu Yuanzhuang, Zhang Minghao, Xia Yonggao *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 256: 66
- [4] Li Yuan(李 渊), Liu Heng(刘 恒), Cheng Liang(陈 亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 280
- [5] Wang Wei, Liu Heng, Wang Yan *et al. Science Direct*[J], 2013, 23(7): 2066
- [6] Liu Maohuang, Huang Hsin Ta, Lin Congmin *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 120: 133
- [7] Yi Tingfeng, Xie Ying, Zhu Yanrong *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 211: 59
- [8] Jang M W, Jung H G, Scrosati B *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 220(4): 354
- [9] Liu Rongjiang(刘荣江), Qu Yao(屈 瑶), Wang Weikun(王维坤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 201
- [10] Chen M S, Wu S H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 241: 690
- [11] Du Guodong, NuYanna, Li Yangjun *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2008, 43: 3607
- [12] Zeng Yanping, Wu Xinglong, Mei Peng *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 138: 493

## Synthesis and Performance Study of Cr-doped LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cathode Material

Li Jun, Li Shaofang, Li Qingbiao, Zhu Jianxin, Liu Jianjun  
(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The Cr<sup>3+</sup> doped LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode material were synthesized by a solid-state method. In the meantime, the effect of doping amount into cathode material on its physical and electrochemical properties was studied. The structure and morphology of cathode material were characterized by X-ray diffraction and SEM, respectively. The results show that the sample exhibits the clear edge of spinel. The effect of different Cr<sup>3+</sup> doping amounts on the property of LiCr<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-0.5x</sub>Mn<sub>1.5-1.5x</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) cathode materials was discussed. The galvanostatic charge-discharge, CV and EIS test results suggest that electrochemical properties of LiCr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>1.45</sub>O<sub>4</sub> are the best when the Cr<sup>3+</sup> doping amount is 0.1. At discharge rates of 0.1, 0.5, 1, 2 and 5 C, the specific capacities of the samples are 131.54, 126.84, 121.28, 116.49 and 96.82 mAh g<sup>-1</sup>, respectively. At 1 C after 50 cycles, the capacity retention rate is 96.5%.

**Key words:** LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>; Cr<sup>3+</sup> doping; cathode material; electrochemical rate capability; cyclic performance

Corresponding author: Li Jun, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China, E-mail: gdtlijun@163.com