

钾离子掺杂提高锂离子电池正极锰酸锂性能的微观机制

王洋^{1,2}, 范广新^{1,3}, 刘培², 尹金佩¹, 刘宝忠², 朱林剑³, 罗成果³

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 焦作 454000; 2. 河南理工大学 化学化工学院, 焦作 454000; 3. 焦作伴侣纳米材料工程有限公司, 焦作 454000)

摘要: 改善尖晶石锰酸锂的大倍率性能是目前锂离子电池的重点研究方向之一。本研究用高温固相法合成掺 K⁺ 的尖晶石锰酸锂, 研究 K⁺ 提高锰酸锂倍率性能的微观机制。结果表明, 尽管随着电流密度增大, 电极的放电比容量下降, 但掺 K⁺ 提高材料的大倍率性能效果显著, 如最佳掺 K⁺ 量(物质的量分数)1.0%时, 在 10C (1C=150 mA·g⁻¹) 下比容量提高了一倍, 远高于 0.5C 下的 1.9%。原因在于掺 K⁺ 后, 首先, 锰酸锂的晶胞体积扩大, Li-O 键变长, Li、Mn 阳离子混排程度降低, 载流子(Mn³⁺)量增多; 其次, 电极极化和电荷迁移阻抗降低, 提高了材料的充放电可逆性、导电性及锂离子扩散能力; 再者, [Mn₂]O₄ 骨架更稳定, 减小了电化学过程中内应力变化, 抑制了晶体结构变化和颗粒破碎; 最后, 钾离子掺杂使制备过程中材料团聚, 从而减小电解液与电极的接触面积, 减轻电解液的侵蚀, 抑制锰的溶解。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 钾离子掺杂; 微观机制; 倍率性能

中图分类号: TQ152 文献标志码: A

Microscopic Mechanism of K⁺ Doping on Performance of Lithium Manganese Cathode for Li-ion Battery

WANG Yang^{1,2}, FAN Guangxin^{1,3}, LIU Pei², YIN Jinpei¹, LIU Baozhong², ZHU Linjian³, LUO Chengguo³

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 3. Jiaozuo Banlv Nano Materials Engineering Co., Ltd, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Improving the high rate performance of lithium manganese spinel is one of the key research directions of Li-ion battery. In this study, spinel Li_{1.1-x}K_xMn₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.03) was synthesized by a high-temperature solid-state method. The results indicate that K⁺ doping significantly improved the high rate performance of the cathode, while the discharge specific capacity of the electrode decreased with the current density increasing. With the optimum doping amount of 1.0% (molar fraction) K⁺, the discharge specific capacity of the cathode increased by 102.8% at 10C (1C=150 mA·g⁻¹), much higher than that (1.9%) at 0.5C. It can be attributed to the following points: K⁺ doping can firstly expand the cell volume and the Li-O bond length, lower the cation mixing of Li/Mn, and increase the

收稿日期: 2021-12-10; 收到修改稿日期: 2022-02-13; 网络出版日期: 2022-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(52071135, 51871090, U1804135, 51671080); 河南省科技创新人才计划(194200510019); 河南省教育委员会重点项目(19A150025)

National Natural Science Foundation of China (52071135, 51871090, U1804135, 51671080); Plan for Scientific Innovation Talent of Henan Province (194200510019); Key Project of Educational Commission of Henan Province (19A150025)

作者简介: 王洋(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangyang1857@126.com

WANG Yang (1997-), male, Master candidate. E-mail: wangyang1857@126.com

通信作者: 范广新, 副教授. E-mail: fangx@hpu.edu.cn

FAN Guangxin, associate professor. E-mail: fangx@hpu.edu.cn

content of carriers (Mn^{3+}) of the material. Secondly, K^+ doping can reduce the electrode polarization and charges transfer resistance, which develops the charge-discharge reversibility, electrical conductivity as well as the diffusion capability of the Li ions for the cathode. Thirdly, K^+ doping can stabilize the framework of $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$, degrade the change of internal stress during the electrochemical process, which inhibits the modification of the crystal structure and particle fragmentation. In addition, the existence of K^+ promotes the agglomeration of the material during the preparation process, which reduces the contact area between the electrolyte and cathode in cell, thereby alleviating the erosion of the electrolyte, as well as the Mn dissolution of the cathode.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; K^+ doping; microscopic mechanism; rate performance

随着锂离子电池在便携电子设备、电动工具、电动汽车等领域的应用日趋广泛,人们对其倍率性能、输出能量、寿命、成本等提出了更高的要求^[1-2]。在实际应用的锂离子电池正极材料中^[3],尖晶石锰酸锂(LMO)凭借输出能量高、安全性好、环境友好以及成本低等优势,成为最有希望的正极材料之一^[4-5]。然而,现阶段仍需进一步提高该材料的倍率和循环性能^[6]。

离子掺杂是改善上述性能的有效方式。 F^- 可以提高 LMO 的比容量保持率(掺 F 后 40 周循环比容量保持率提高了 5.5%)^[7]; S^{2-} 能够使 LMO 拥有更高的比容量(0.2C 下由 $107.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到 $125.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[8]; Al^{3+} 提高了 LMO 的倍率性能和高温循环稳定性(55 °C、1C 倍率进行 500 周循环后比容量保持率由 18.5%提高到 81.5%)^[9]; Zn^{2+} 提高了 LMO 的充放电效率(300 周循环后充放电效率提高了 16%)^[10]; Na^+ 提高了 LMO 的大倍率放电比容量(12C 倍率下正极比容量由 $82 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到 $108 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[11]。在常用的金属元素中, K 与 Li 在元素周期表中属于同一主族,具有与 Li 相近的物理化学性质,兼具储量丰富、成本低的优点,受到了研究者重视。

目前,通过掺 K^+ 改善 LiMn_2O_4 的倍率性能已成共识。Xiong 等^[12]在锰酸锂中掺 K^+ ,提高了其在不同倍率下的比容量保持率(放电倍率从 1C 增大到 12C,比容量保持率由 59.0%提升到 80.6%)。Krystian Chudzik 等^[13]采用 K、S 离子共掺杂锰酸锂,提高了其在大倍率下的放电比容量(20C 下由 $20 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提升到 $85 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。性能改善的原因如下:第一, K 离子扩展了尖晶石的结构骨架,扩大了锂的脱/嵌通道,提升了锂离子迁移率^[12-13];第二, K 离子可以参与正极的电子导电,降低电池内阻,提高材料的导电性^[14];第三, K、S 离子共掺的协同效应增强了锂离子的扩散能力^[15]。然而,掺杂的 K 离子如何影响尖晶石锰酸锂的微观结构(如:对 Li、Mn 阳离子混排及 Mn 离子的价态影响),不同倍率下 K 离子掺杂

的锰酸锂在电化学过程中的结构、内应力如何变化及 K 离子对锰的溶解度的影响等有待进一步深入探讨。

为此,本研究以 KOH 为钾源,采用高温固相法对尖晶石锰酸锂进行 K 离子掺杂改性,系统研究了 K^+ 影响其晶体结构、微观形貌以及倍率性能的机制。

1 实验方法

1.1 材料的制备

用高温固相法制备了 K^+ 掺杂的尖晶石锰酸锂。原料 Li_2CO_3 (阿拉丁试剂有限公司)、 MnO_2 (山西同杰化学试剂有限公司)、KOH(山西同杰化学试剂有限公司)均为分析纯。按照摩尔比 $n(\text{Li}_2\text{CO}_3) : n(\text{KOH}) : n(\text{MnO}_2) = (1.1-x) : x : 2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$)将原料混合均匀,在空气气氛中,在 650 °C 保温 5 h,再升温至 750 °C 保温 15 h,最后自然冷却至室温。将制备的样品分别标记为 LKMO- n ($n=0, 1, 2, 3$)。

1.2 物理表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction (XRD), 日本理学 SmartLab)分析材料的晶体结构,测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射,电压 40 kV,电流 150 mA,测试范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$,测试速度 $5^\circ/\text{min}$,步长 0.02° 。使用搭配能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer (EDS))的场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy (SEM), 德国蔡司 Merlin Compact)观察材料的微观形貌和表面元素组成。使用氮吸附比表面积测试仪(Brunner-Emmett-Teller, BET, 北京贝士德 3H-2000)和激光粒度仪(Particle Size Distribution, Dx, 英国马尔文 3000)分析材料的比表面积和粒度分布。用电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES, 德国斯派克 Spectro ARCOS)和 X 射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy,

XPS, 美国赛默飞世尔 K-Alpha)分析了材料组成元素的含量、结合能及价态。

1.3 电化学性能测试

将正极材料($\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$))、导电剂(乙炔黑)、黏结剂(PVDF)按质量比 8 : 1 : 1 混合均匀作为溶质,以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,制备电极浆液。将浆液涂覆在铝箔上,在 100 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,制作正极片。在氩气气氛手套箱中,将正极片、负极片(金属锂)、隔膜(美国 Celgard2325)和电解液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(体积比 1 : 1)溶液)组装成 CR2016 型纽扣电池。采用深圳 NEWARE 电池测试系统测试电池的充放电性能:恒流恒压充电(截止电压 4.3 V,截止电流 0.02 mA),恒流放电(截止电压 3.0 V)。采用武汉 CorrTest CS350H 电化学工作站进行循环伏安分析(Cyclic Voltammetry, CV, 扫描速率 $0.2 \sim 0.8 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)与交流阻抗测试(Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS, 频率范围 0.05 Hz~100 kHz)。

2 结果与讨论

2.1 掺 K^+ 对 LMO 结构与形貌的影响

图 1 是掺 K^+ 前后样品的 XRD 图谱,可以看到,所有样品都具有相似的衍射图谱,对应尖晶石锰酸锂晶相(PDF04-008-6541, 空间群: Fd-3m)。图谱中没有其他衍射峰,说明掺杂少量 K^+ 没有引入新相。此外,各样品的主要衍射峰(111)、(311)和(400)晶面都较为尖锐,表明晶体生长完整^[16]。为深入探究掺 K^+ 对 LMO 晶体结构的影响,对 XRD 数据进行 Rietveld 精修,结果列在表 1 中。精修时从无机晶体结构数据库(ICSD)中选择同为尖晶石晶型的 LiMn_2O_4 (ICSD1805220)为模型,并修改原子组成(16 d 位 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的比例由 1 : 1 修改为 1.1 : 0.9)以符合 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。结果表明,掺 K^+ 后所有样品的晶胞参数都有所增大。据文献[14-15]报道,离子半径更大的 K^+ ($R_{\text{K}^+} = 0.133 \text{ nm}$, $R_{\text{Li}^+} = 0.059 \text{ nm}$) 进入 Li^+ 亚晶格后,会使晶胞参数增大,由此推测 K^+ 已经成

功掺入晶格。同时,掺 K^+ 可以增大晶体的晶面间距,使锂离子扩散通道扩大,并使 Li-O 键长增长,导致 Li-O 键的结合能减弱,有益于锂离子的脱/嵌过程。

在尖晶石结构中,(111)和(311)晶面的衍射峰强度比值($I_{(111)/(311)}$)可代表阳离子的混排程度^[17]。掺 K^+ 后 $I_{(111)/(311)}$ 增大(表 1),说明 K^+ 可抑制尖晶石结构的阳离子混排,这与掺 K^+ 后 Mn 占 Li 位(表 1)的减小程度相一致。在尖晶石结构(Fd-3m 空间群)中, Li^+ 占据四面体 8a 位置, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 占据八面体 16d 位置。八面体中空余的 16c 位与四面体 8a 位,连通成了锂离子扩散的三维通道: $8a-16c-8a$ ^[17-18]。发生阳离子混排时, Li 和 Mn 离子会互占彼此位置,占据 8a 位的锰离子会妨碍锂离子的脱/嵌,影响正极的充放电稳定性。综上可知, K^+ 掺杂使尖晶石锰酸锂的晶胞增大、Li-O 键增长、Li 和 Mn 阳离子混排减少,有助于锂离子在充放电过程中脱/嵌。

图 2 是(a, c)LKMO-0 和(b, d)LKMO-1 不同放大倍数的 SEM 照片。可以看出, K^+ 掺杂前后样品都是由粒径约 200 nm 的一次粒子聚集成不规则二次颗粒组成。然而,与未掺杂样品相比,掺 K^+ 材料(图 2(d))的初级粒子有明显团聚,有助于减小材料的比表面积(由 BET 测试证实,表 S1),抑制电解液对电极的腐蚀,提高材料的循环稳定性。此外,根据能谱扫描(图 2(e))结果, K 元素在样品表面分布均匀,证明高温固相法可实现 K^+ 均匀掺入 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$)。

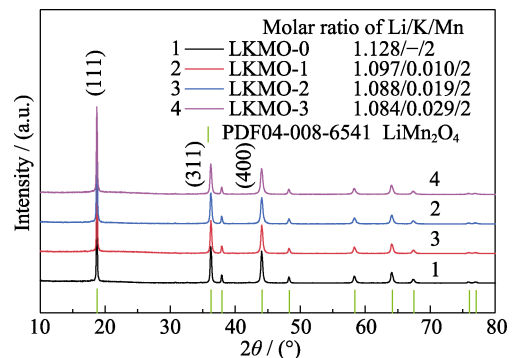


图 1 LKMO-*n* 的 XRD 图谱与元素组成

Fig. 1 XRD patterns and elements composition of as-prepared LKMO-*n*

表 1 LKMO-*n* 的详细晶体结构参数

Table 1 Detailed crystal structural parameters for LKMO-*n*

Sample	$d_{(111)}/\text{nm}$	$\text{FWHM}_{(111)}/(^{\circ})$	$I_{(111)/(311)}$	a/nm	V/nm^3	$d_{(\text{Li-O})}/\text{nm}$	Mn/Li _{8a}	R_{wp}	S
LKMO-0	0.474	0.151	1.529	0.822	0.556	0.187	2.53%	10.23	1.13
LKMO-1	0.476	0.166	1.585	0.824	0.561	0.189	2.29%	10.97	1.13
LKMO-2	0.476	0.177	1.876	0.825	0.563	0.193	2.27%	10.53	1.07
LKMO-3	0.477	0.179	1.678	0.826	0.564	0.191	2.23%	10.91	1.15

I: Intensity of diffraction peak

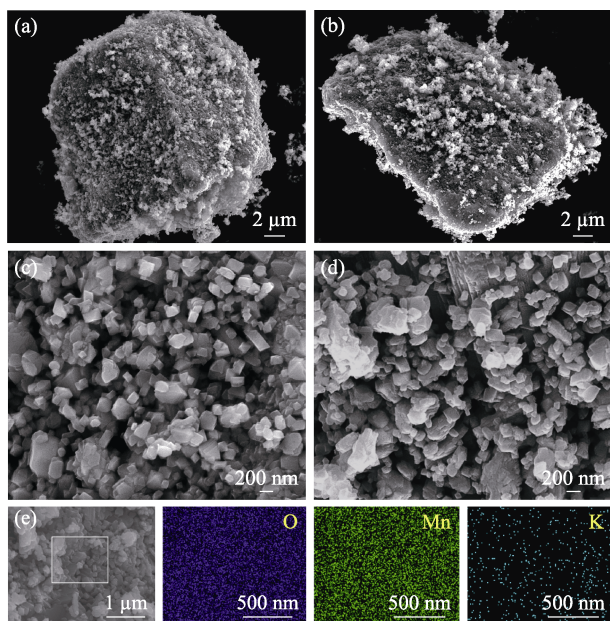


图 2 LKMO-0(a, c)和 LKMO-1(b, d)的 SEM 照片, LKMO-1 的 EDS 分布图(e) (方框区域)

Fig. 2 SEM images of LKMO-0 (a, c) and LKMO-1 (b, d), EDS mappings for LKMO-1 (e) (rectangular area)

通过 XPS 研究 K 在 LMO 中的存在形式及其对 Mn 价态的影响(如图 3)发现, LKMO-1(图 3(a))在结合能约为 296.5 和 292.4 eV 处检测到 K2p 信号, 证实 K 成功引入到晶格中, 并以 K^+ 的形式存在。在 LKMO-0(图 3(b))和 LKMO-1(图 3(c))中, Mn 的化合价态都为 +3 和 +4 价, 说明引入 K^+ 不改变过渡金属的价态。而在掺 K^+ 后 Mn^{3+}/Mn^{4+} 所对应的峰面积比增大, 由 $x=0$ 的 1.28 增加至 $x=0.01$ 的 1.36, 表明 K^+ 促使晶格中 Mn^{3+} 的比例更高。在 LMO 中, Mn^{3+} 起到载流子的作用^[13], Mn^{3+} 更多意味着导电性更强。

2.2 掺 K^+ 对 LMO 电化学性能的影响

图 4 是各个样品的倍率性能测试结果。所有材料的比容量都随着电流密度($1C=150 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)的增大而降低。然而, 掺适量的 K^+ 后, 样品的倍率性能有所改善(图 4)(具体测试数据列于表 S2、S3)。与

LKMO-0 相比较, 掺 K^+ 量 $x=0.01$ 时, 不同倍率下 LKMO-1 的放电比容量分别提升了 1.9%(0.5C)、7.5%(1C)、20.4%(2C)、69.2%(5C)和 102.8%(10C), 表明适量的 K^+ 掺杂能够显著提高 LMO 的倍率性能, 尤其是高倍率条件下。而过量 K^+ 掺杂致使材料的倍率性能下降, 可能是由于过多的 K^+ 会形成细小的含 K 化合物(因超出 XRD 的精度范围并未被检出)妨碍 Li^+ 的迁移; 同时过量 K^+ 也会占据原来 Li^+ 的四面体 8a 位, 影响了晶胞中 Li^+ 沿通道(8a-16c-8a)的脱/嵌过程。

在不同扫描速率下对 LKMO-0 和 LKMO-1 电池进行循环伏安(CV)测试, 如图 5(a, b)所示。它们的 CV 曲线表现出相同的变化规律: 随着扫描速率增大, 氧化/还原峰的峰值电位升高, 峰值电流增大。这是因为材料在充放电过程中发生了不可逆的结构变化, 致使电极极化, 可逆容量降低。然而, 在相同扫描速率下, 掺 K^+ 样品的氧化/还原峰间的电势差(ΔV)明显减小, 例如 $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时 LKMO-0 和 LKMO-1 的 ΔV 分别为 0.394 和 0.342 V; 在 $0.8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 两者为 0.632 和 0.564 V。 ΔV 更小意味着极化效应更小^[19]。可见, 掺 K^+ 减小了 ΔV , 减弱了电极在电化学反应过程中的极化, 提高了其充放电可逆性, 这在恒流充放电试验中得到了验证(表 S3 和图 S1)。此外, 根据 Randles-Savcik 方程($i_p = (2.686 \times 10^5$

$\cdot N^{3/2} \cdot A \cdot C) \cdot D_{Li^+}^{1/2} \cdot v^{1/2} N$ 为转移的电子数, A 为电极面积, C 为 Li^+ 的物质的量浓度, D_{Li^+} 锂离子扩散系数^[14], 峰值电流 i_p 与扫描速率 $v^{1/2}$ 的线性拟合斜率越大, 代表正极材料中锂离子的扩散能力越强。由图 5(c)(拟合优度 r^2 均在 0.99 以上)可知, LKMO-1 的拟合斜率在氧化还原反应中均大于 LKMO-0, 表明适量掺 K^+ 可增强锂离子扩散能力。

图 6 是 LKMO-0 和 LKMO-1 的交流阻抗(EIS)谱图和等效电路 $\{R(CR)W\}$, 曲线均由中高频区的半圆和低频区的斜线组成, R_s 代表电池欧姆电阻,

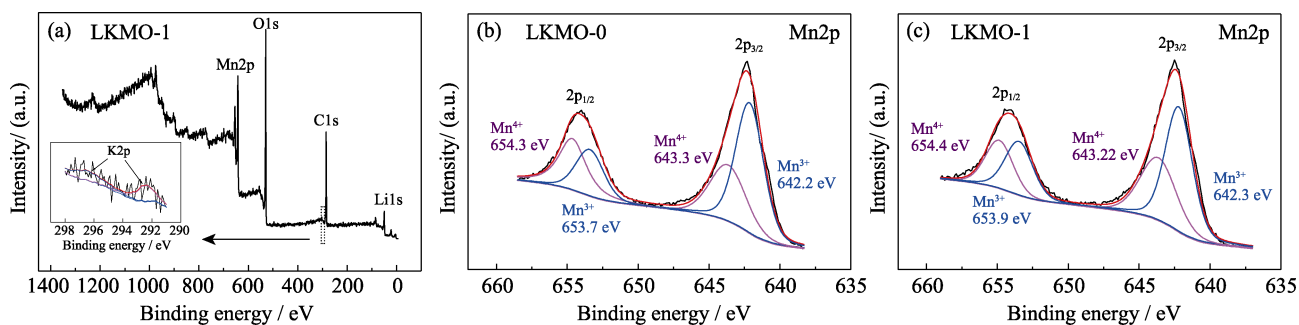


图 3 LKMO-1 的 XPS 全谱图(a), LKMO-0(b)和 LKMO-1(c)的 Mn2p XPS 高分辨光谱图

Fig. 3 (a) XPS full spectrum of LKMO-1, and High-resolution Mn2p XPS spectra of LKMO-0 (b) and LKMO-1 (c)

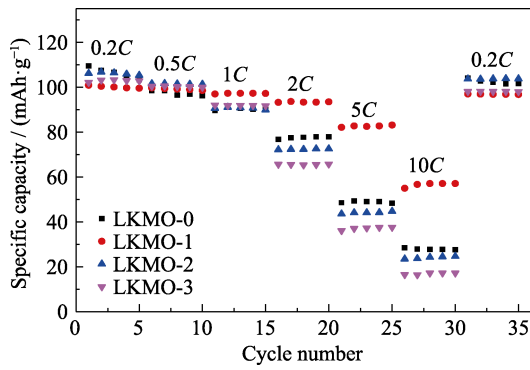


图 4 LKMO-*n* 的倍率性能
Fig. 4 Rate performances of LKMO-*n*

对应曲线与坐标轴的截距; R_{ct} 是电荷迁移阻抗, 对应中高频区的半圆; 斜线为 Warburg 阻抗(Z_w , 在拟合后的 EIS 中固定显示为 45° 的斜线), 反映了锂离子在正极材料中的迁移扩散能力^[20]。由拟合结果(2)可知, 掺 K^+ 后样品的 R_s 基本不变, 但是 LKMO-1 在充放电前后的 R_{ct} 都比 LKMO-0 低, 这可归因于掺 K^+ 使正极中载流子(Mn^{3+})数量增多, 相应的可迁移电荷数增加, 导致 R_{ct} 降低, 进而导电性提高。

为进一步探究 K^+ 掺杂对正极材料锂离子扩散能力的影响, 运用公式(1)和(2)计算 K^+ 对 LMO 锂离子扩散系数(D_{Li^+})的影响^[21-22]:

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 N^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

$$Z' = \sigma \omega^{-1/2} + R_\Omega \quad (2)$$

其中, R 是气体常数, T 是环境温度, F 是法拉第常数, A 是电极面积($0.308 \times 10^{-4} \text{ m}^2$), N 是转移的电子数(LMO 为 1^[14]), C 是 Li^+ 的物质的量浓度(由 ICP-OES 测试所得(表 S4)), σ 是 Warburg 因子, R_Ω 是电池内阻, 由阻抗 Z' 和角频率 $\omega^{-1/2}$ 拟合所得(图 S2)。计算结果列于表 2, LKMO-1 的 D_{Li^+} 明显高于 LKMO-0, 与文献[15]报道一致。结合图 5 与图 6 可知, 适量的 K^+ 掺杂能够提高 LMO 的锂离子扩散能力, 这可归因于掺 K^+ 在增大晶胞体积, 扩大 Li^+ 扩散通道的同时,

$Li-O$ 键增长、结合能减弱, 使 Li^+ 在晶格中的扩散阻力减小。且掺 K^+ 抑制了 Li 、 Mn 阳离子混排, 使得妨碍 Li^+ 脱/嵌的 Mn 离子数量减少, 这也是锂离子扩散能力提高的重要因素。

2.3 掺 K^+ 对 LMO 在不同倍率充放电过程中结构变化的影响

为了探究 K^+ 掺杂对电化学过程中晶体结构变化的影响, 在不同倍率(0.2C、10C)条件下对 LKMO-0 和 LKMO-1 电池进行 5 次充放电循环后, 测试掺杂前后放电态电极样品的 XRD 谱图, 如图 7 所示, 具体的结构信息见表 3。可以看出, 两样品的 XRD 图谱仍对应尖晶石构型, 均没有出现新的衍射峰, 表明电化学反应未改变正极材料的晶型, 也没有生成新的物相。但结合表 1 和表 3 发现, 样品在经历充放电后, 晶体的晶胞体积与主要衍射峰的晶面间距都缩小, 表明随着锂离子从晶格中脱出, 两种正极的晶体结构都发生了不可逆改变, 致使部分锂离子无法再回嵌入原晶格中。然而, 放大(111)和(311)晶面的衍射峰(图 7), 可以看到, 两种样品的结构变化并不相同。未掺杂样品经充放电测试后, 衍射峰的强度下降, 峰位明显向 2θ 高角度区偏移; 而掺 K^+ 样品衍射峰的强度与位置基本没有改变。这可能是由于 K^+ 钉扎在晶格中, 持续提供一个单位的正电荷, 抑制部分 Mn^{3+} 向 Mn^{4+} 转变, 可以稳定 $[Mn_2]O_4$ 骨架, 控制 LMO 在充放电过程中的结构变化, 起到增强其结构稳定性的作用, 进而提高循环性能。

电化学反应中, 锂离子的反复脱/嵌会产生内应力, 导致正极晶体结构逐渐被破坏^[23]。该应力值与电荷状态密切相关, 在电流密度较大时, 电荷运动更快, 导致应力迅速增大, 同时使正极的容量快速衰减^[23-24]。结合布拉格方程、谢乐公式以及威廉霍姆公式(公式 3)计算这种电化学内应力(拟合曲线见图 S3, 计算结果见表 3)^[25-26]:

$$B^2 \cos^2 \theta = 16e^2 \sin^2 \theta + \frac{K^2 \lambda^2}{L^2} \quad (3)$$

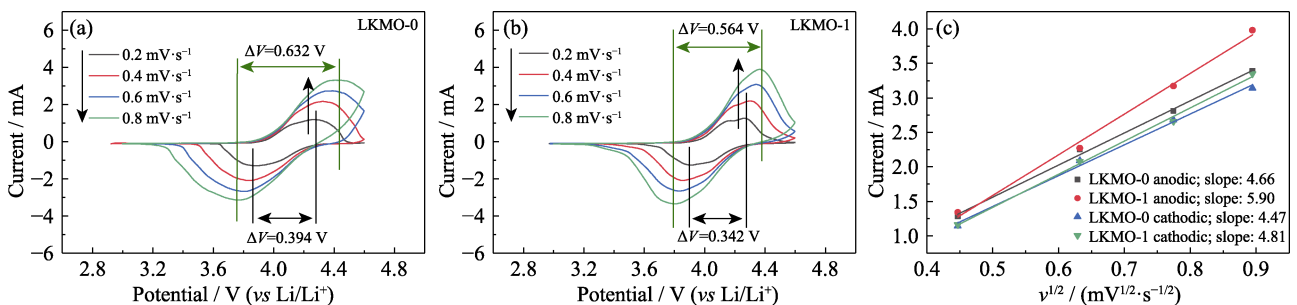


图 5 LKMO-0(a)和 LKMO-1(b)在不同扫描速率下的 CV 测试结果和氧化还原反应中 i_p 随 $v^{1/2}$ 变化的拟合曲线(c)
Fig. 5 CV curves of LKMO-0 (a) and LKMO-1 (b) at different scan rates, and plots of i_p versus $v^{1/2}$ for redox reaction (c)

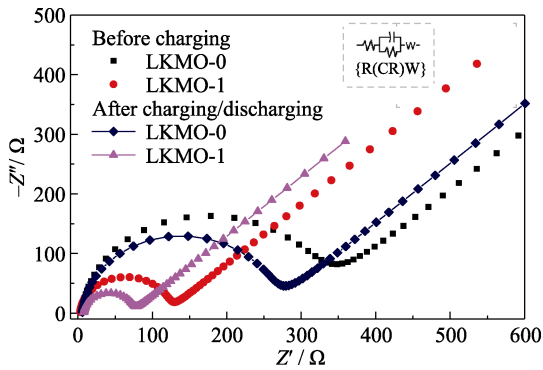


图 6 LKMO-0 和 LKMO-1 的 EIS 谱图
Fig. 6 EIS spectra of LKMO-0 and LKMO-1

表 2 LKMO-0 和 LKMO-1 的 EIS 拟合结果和 Li⁺ 扩散系数
Table 2 Fitting results of EIS and diffusion coefficients of Li-ions of LKMO-0 and LKMO-1

Sample	Before charging		After charging/discharging		D_{Li^+} / (cm ² ·s ⁻¹)
	R_s /Ω	R_{ct} /Ω	R_s /Ω	R_{ct} /Ω	
LKMO-0	4.22	193.91	6.43	176.00	1.20×10^{-11}
LKMO-1	3.59	72.62	7.92	63.25	2.35×10^{-11}

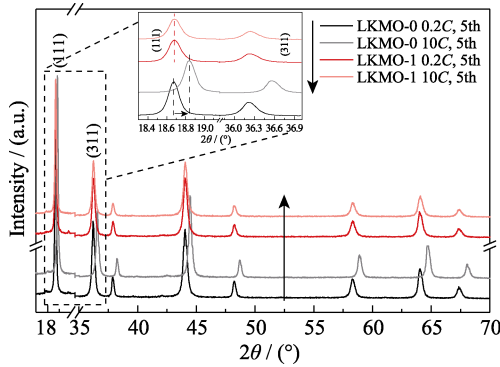


图 7 LKMO-0 和 LKMO-1 在 0.2C 和 10C 倍率下循环 5 周后的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD patterns of LKMO-0 and LKMO-1 after 5 cycles at 0.2C and 10C rate

其中, $16e^2$ 表示局部应变(Strain), L 是晶粒尺寸, K 是谢乐常数(与微晶形状有关), λ 是 X 射线波长, B 是经过标准硅式样校正后的半高宽。应变分量反映了内应力的变化, 随着它的增大或减小, 晶体相应地膨胀或者收缩^[23]。根据计算结果, 原始样品的局部应

表 3 LKMO-0 和 LKMO-1 在 0.2C 和 10C 循环 5 周后的晶体结构参数

Table 3 Crystal structural parameters of LKMO-0 and LKMO-1 after 5 cycles at 0.2C and 10C

Sample	Condition	a /nm	$d_{(111)}$ /nm	$2\theta_{(111)}$ (°)	$FWHM_{(111)}$ (°)	$I_{(111)/(311)}$	L /nm	Strain/%	$\Delta_{Strain}/\%$
LKMO-0	0.2C, 5th	0.822	0.474	18.661	0.148	1.385	62.7	0.153	0.139
	10C, 5th	0.813	0.469	18.823	0.155	1.663	68.0	0.292	
LKMO-1	0.2C, 5th	0.824	0.476	18.679	0.171	1.394	51.0	0.338	0.020
	10C, 5th	0.822	0.474	18.679	0.165	1.393	51.5	0.358	

变分量在充放电过程中持续变化。这种持续不断的晶体体积变化使材料的结构改变不可逆, 严重影响了充放电性能的稳定性。需要特别说明的是, 掺 K⁺ 样品的应变分量在充放电后基本保持不变, 表明 K⁺ 稳固了 [Mn₂]O₄ 骨架, 抑制了大电流冲击下锰酸锂晶体的体积变化, 稳定了锂离子脱/嵌通道, 使 LMO 的锂离子扩散能力更好。

图 8 是经 30 次充放电循环后(从 0.2C 到 10C 分别循环 5 次)LKMO-0(a, c, d)和 LKMO-1(b, e)在不同放大倍数下的 SEM 照片。与原始形貌相比(图 2), 两种样品的颗粒形态都发生了改变, LKMO-0(图 8(a, c, d))的变化尤为明显, 一次粒子破碎为直径约 50 nm 的小颗粒(图 8(c, d))。而掺 K⁺ 样品(图 8(b, e))表面的初级粒子较为完整, 仍保持粒径约 200 nm 的块状。这是两方面的原因造成的: 一是掺 K⁺ 促使锰酸锂颗粒在形成过程中团聚(图 2(b, d)), 减小了材料的比表面积(表 S1); 二是掺 K⁺ 缓解了内应力引起的锰酸锂晶体的体积变化(表 3), 抑制了宏观粒子在充放电过程中的机械破碎^[27]。电化学过程中由 Mn³⁺ 歧化

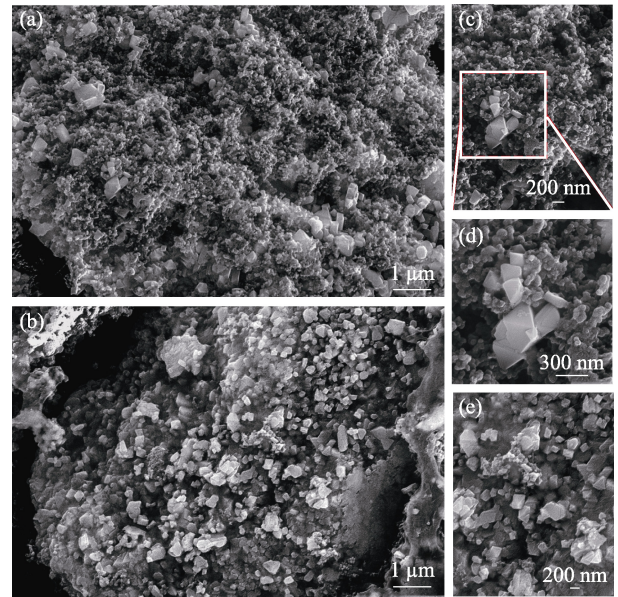


图 8 经 30 周循环后 LKMO-0(a, c, d)和 LKMO-1(b, e)的 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of LKMO-0 (a, c, d) and LKMO-1 (b, e) after 30 cycles

生成的 Mn^{2+} 极易溶解于 HF(由电解液分解产生)^[28], 造成样品的表层 Mn 溶解。而掺 K^+ 可减小材料与电解液的接触面积, 有助于减轻电解液对材料的腐蚀, 抑制锰的溶解, 更进一步提高材料的循环稳定性。

3 结论

1) 通过高温固相法可以实现 K^+ 在尖晶石锰酸锂的均匀掺杂。适量地掺 K^+ 可提高材料的倍率性能, 在高倍率条件下尤其显著, 掺 K^+ (物质的量分数) 1.0% 的锰酸锂在 10C 下放电比容量提高了一倍。

2) 适量的 K^+ 掺杂可增大材料的晶胞体积, 增长 Li-O 键长, 降低晶格中 Li、Mn 阳离子的混排程度, 提高晶格中载流子 (Mn^{3+}) 的含量, 降低电极极化, 减小电荷迁移阻抗, 增大锂离子扩散系数, 从而提升材料的充放电可逆性、高倍率的放电比容量及充放电效率。

3) 掺 K^+ 能够抑制充放电过程中锰酸锂晶体的结构变化, 减轻电化学内应力造成的晶体破坏和宏观粒子破碎; 而且掺 K^+ 能促使制备的材料团聚, 减小材料的比表面积, 从而缓解电解液对电极的腐蚀, 抑制锰的溶解, 提高材料的循环稳定性。

补充材料:

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210757> 查看。

参考文献:

- [1] DURMUS Y E, ZHANG H, BAAKES F, *et al.* Side by side battery technologies with lithium-ion based batteries. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10(24)**: 2000089.
- [2] LI L L, LI S Y, LU Y Y. Suppression of dendritic lithium growth in lithium metal-based batteries. *Chemical Communications*, 2018, **54(50)**: 6648–6661.
- [3] DING Y L, CANO Z P, YU A P, *et al.* Automotive Li-ion batteries: current status and future perspectives. *Electrochemical Energy Reviews*, 2019, **2(1)**: 1–28.
- [4] MU C H, LOU S A, ALI R, *et al.* Carbon-decorated LiMn_2O_4 nanorods with enhanced performance for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **805**: 624–630.
- [5] ZHU Z X, WANG M M, MENG Y H, *et al.* A high-rate lithium manganese oxide-hydrogen battery. *Nano Letters*, 2020, **20(5)**: 3278–3283.
- [6] LI S Y, ZHU K L, LIU J L, *et al.* Porous LiMn_2O_4 microspheres with different pore size: preparation and application as cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, 2019, **16(1)**: 1–8.
- [7] XIANG M W, ZHOU X Y, ZHANG Z F, *et al.* LiMn_2O_4 prepared by liquid phase flameless combustion with F-Doped for lithium-ion battery cathode materials. *Advanced Materials Research*, 2013, **652–654**: 825–830.
- [8] JIANG Q Q, LIU D D, ZHANG H, *et al.* Plasma-assisted sulfur doping of LiMn_2O_4 for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119(52)**: 28776–28782.
- [9] LIU J T, LI G, YU Y, *et al.* Synthesis and electrochemical performance evaluations of polyhedra spinel $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.20$) cathode materials prepared by a solution combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **728**: 1315–1328.
- [10] CHANDA P, VIVEK BANSALA, SUKRITIA V S. Investigations of spinel $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.03$) cathode materials for a lithium ion battery application. *Materials Science & Engineering B*, 2018, **238–239(DEC)**: 93–99.
- [11] XIONG L L, XU Y L, LEI P, *et al.* The electrochemical performance of sodium-ion-modified spinel LiMn_2O_4 used for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, **18(3)**: 713–719.
- [12] XIONG L L, XU Y L, XIAO X, *et al.* The effect of K-ion on the electrochemical performance of spinel LiMn_2O_4 . *Electronic Materials Letters*, 2015, **11(1)**: 138–142.
- [13] CHUDZIK K, ŚWIĘTOSŁAWSKI M, BAKIERSKA M, *et al.* Electrochemical properties of K and S doped LiMn_2O_4 studied by GITT and EIS. *Electrochimica Acta*, 2021, **373**: 137901.
- [14] CHUDZIK K, ŚWIĘTOSŁAWSKI M, BAKIERSKA M, *et al.* Surface modification and carbon coating effect on a high-performance K and S doped LiMn_2O_4 . *Applied Surface Science*, 2020, **531**: 147138.
- [15] BAKIERSKA M, ŚWIĘTOSŁAWSKI M, CHUDZIK K, *et al.* Enhancing the lithium ion diffusivity in $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ cathode materials through potassium doping. *Solid State Ionics*, 2018, **317(January)**: 190–193.
- [16] RODRÍGUEZ R A, PÉREZ-CAPPE E L, LAFFITA Y M, *et al.* Structural defects in LiMn_2O_4 induced by gamma radiation and its influence on the Jahn-Teller effect. *Solid State Ionics*, 2018, **324(June)**: 77–86.
- [17] YU Z M, ZHAO L C. Structure and electrochemical properties of LiMn_2O_4 . *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, **17(3)**: 659–664.
- [18] MARCHINI F, CALVO E J, WILLIAMS F J. Effect of the electrode potential on the surface composition and crystal structure of LiMn_2O_4 in aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 2018, **269**: 706–713.
- [19] ZHAO H Y, LI F, BAI X Z, *et al.* Enhanced cycling stability of $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{1.95-x}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$ cathode material obtained by solid-state method. *Materials*, 2018, **11(8)**: 1–10.
- [20] RAGAVENDRAN K, CHOU H L, LU L, *et al.* Crystal habits of LiMn_2O_4 and their influence on the electrochemical performance. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2011, **176(16)**: 1257–1263.
- [21] WANG X Y, HAO H, LIU J L, *et al.* A novel method for preparation of macroporous lithium nickel manganese oxygen as cathode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2011, **56(11)**: 4065–4069.
- [22] CHEN S, CHEN Z, CAO C B. Mesoporous spinel LiMn_2O_4 cathode material by a soft-templating route. *Electrochimica Acta*, 2016, **199**: 51–58.
- [23] ZHOU S, WANG G X, XIAO Y, *et al.* Influence of charge status on the stress safety properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cells. *RSC Advances*, 2016, **6(68)**: 63378–63389.
- [24] SETHURAMAN V A, VAN WINKLE N, ABRAHAM D P, *et al.* Real-time stress measurements in lithium-ion battery negative-electrodes. *Journal of Power Sources*, 2012, **206**: 334–342.
- [25] FAN G X, WEN Y, LIU B Z, *et al.* An insight into the influence of crystallite size on the performances of microsized spherical $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ cathode material composed of aggregated nanosized particles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, **20(2)**: 43.
- [26] KIZILTAŞ-YAVUZ N, HERKLOTZ M, HASHEM A M, *et al.* Synthesis, structural, magnetic and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by a Sol-Gel method using table sugar as chelating agent. *Electrochimica Acta*, 2013, **113**: 313–321.
- [27] GREELEY J, WARBURTON R E, CASTRO F C, *et al.* Oriented LiMn_2O_4 particle fracture from delithiation-driven surface stress. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, **12(43)**: 49182–49191.
- [28] THACKERAY M M. Exploiting the spinel structure for Li-ion battery applications: a tribute to John B. Goodenough. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11(2)**: 1–8.

补充材料:

钾离子掺杂提高锂离子电池正极锰酸锂性能的微观机制

王洋^{1,2}, 范广新^{1,3}, 刘培², 尹金佩¹, 刘宝忠², 朱林剑³, 罗成果³

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 焦作 454000; 2. 河南理工大学 化学化工学院, 焦作 454000; 3. 焦作伴铝纳米材料工程有限公司, 焦作 454000)

图 S1 是 LKMO-0 和 LKMO-1 在不同测试倍率下的首次充放电曲线。可以看出, 掺 K^+ 改变了材料的充放电电压平台。观察两样品的放电曲线, LKMO-1 拥有更高的开路电压与工作电压, 例如在 10C 放电到 20 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, LKMO-0 的工作电压为 3.276 V,

而 LKMO-1 的工作电压提高到 3.387 V。同时, 随着倍率增大, LKMO-1 表现出更高的初始充放电效率 (表 S3), 而且比 LKMO-0 有更低的充电平台和更高的放电平台。掺 K^+ 后样品的充、放电电压平台差值减小, 表明掺 K^+ 可抑制 LMO 电极的极化^[1]。

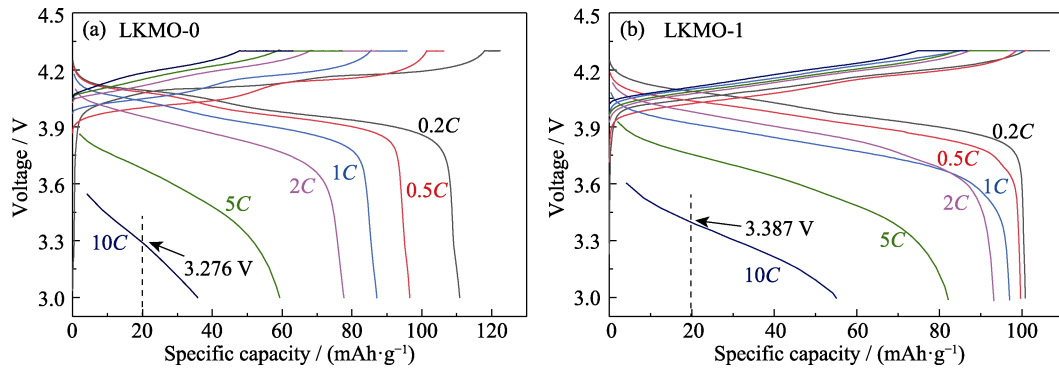


图 S1 LKMO-0(a)和 LKMO-1(b)在不同倍率下的首次充放电曲线

Fig. S1 First charge/discharge curves of LKMO-0 (a) and LKMO-1 (b) at different rates

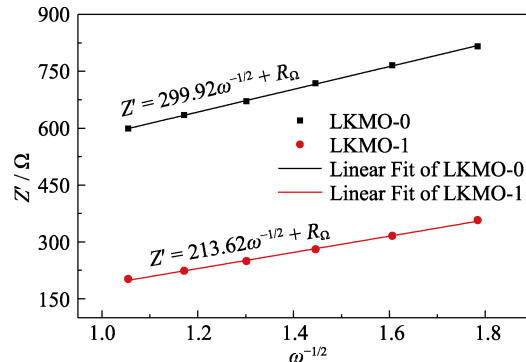


图 S2 LKMO-0 和 LKMO-1 的 Z' 随 $\omega^{-1/2}$ 变化的拟合曲线

Fig. S2 Fitting curves of Z' versus $\omega^{-1/2}$ of LKMO-0 and LKMO-1

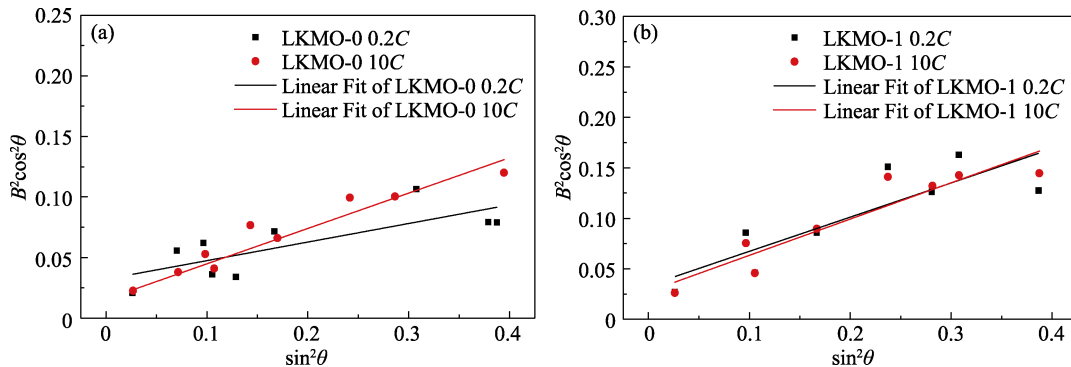


图 S3 LKMO-0 和 LKMO-1 的 $B^2\cos^2\theta$ 随 $\sin^2\theta$ 变化的拟合曲线

Fig. S3 Fitting curves of $B^2\cos^2\theta$ versus $\sin^2\theta$ for LKMO-0 and LKMO-1

表 S1 LKMO-0 和 LKMO-1 的粒度分布和比表面积

Table S1 Particle size distributions and specific surface areas of LKMO-0 and LKMO-1

Sample	Particle size distribution/ μm			$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	
LKMO-0	1.49	9.23	26.1	1.60
LKMO-1	1.71	8.27	24.9	1.34

表 S2 LKMO- n 的倍率性能Table S3 Rate performances of LKMO- n

Sample	Average specific discharge capacity/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$						
	0.2C	0.5C	1C	2C	5C	10C	0.2C
LKMO-0	106.33	97.27	90.39	77.54	48.86	27.90	102.40
LKMO-1	100.11	99.15	97.21	93.37	82.66	56.59	96.83
LKMO-2	106.09	101.47	90.60	72.37	44.12	24.11	103.69
LKMO-3	102.89	100.32	91.89	65.63	37.16	16.98	98.14

表 S3 LKMO-0 和 LKMO-1 在不同倍率下的充放电效率

Table S4 Charge-discharge efficiency at different rates for LKMO-0 and LKMO-1

Sample	Charge-discharge efficiency/%					
	0.2C	0.5C	1C	2C	5C	10C
LKMO-0	87.88	90.86	90.97	88.81	76.81	56.76
LKMO-1	94.54	98.46	96.65	94.79	85.18	63.53

表 S4 LKMO- n 的元素含量Table S2 Elemental contents of LKMO- n

Sample	Molar concentration/ $(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$			Molar ratio Li/K/Mn
	Li	K	Mn	
LKMO-0	5.895	–	10.452	1.128/–/2
LKMO-1	5.914	0.055	10.775	1.097/0.010/2
LKMO-2	5.805	0.101	10.668	1.088/0.019/2
LKMO-3	5.716	0.154	10.546	1.084/0.029/2

参考文献:

antiseite by doping halogen in Ni-rich layered cathode with ultrahigh stability. *Advanced Science*, 2019, **6**(4): 1–8.

[1] LI C L, WANG H K, XIE H L, *et al.* Inducing favorable cation