

## 阴阳离子复合掺杂对尖晶石型正极材料的影响\*

唐致远<sup>1</sup> 卢星河<sup>1,2</sup> 张娜<sup>1</sup><sup>1</sup>天津大学化工学院,天津 300072; <sup>2</sup>河北工程学院理学院,邯郸 056038

**摘要** 采用高温固相法合成了复合离子掺杂的尖晶石型锰酸锂  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  ( $a, b, c=0, 0.01, 0.02$ ;  $y=0, 0.02$ ) 正极材料. XRD 表征合成物均具有良好的尖晶石型结构. 充放电表明多元复合掺杂产物  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_{0.01}\text{Co}_{0.02}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$  作为锂离子电池正极材料较未掺杂或仅掺杂阳离子的材料能够更好地抑制可逆容量在充放电循环中的衰减, 80 次循环充放电比容量 ( $120.1\sim 113.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 仍保持 94.5% 以上. 高温 ( $55^\circ\text{C}$ ) 循环性能也有较大的改善. 交流阻抗测试结果表明该材料在充放电平台附近有较小的阻抗和良好的充放电可逆性.

**关键词:** 锂离子电池, 尖晶石, 复合掺杂, 正极材料, 电化学性能

**中图分类号:** O646

为摆脱金属钴资源短缺带来的供需矛盾和减少钴化合物对环境的污染以及解决锂离子电池充放电的安全性问题, 研发性能优良, 可替代  $\text{LiCoO}_2$  的新一代正极材料具有十分重要而深远的意义<sup>[1-3]</sup>. 尖晶石型锰酸锂具有新一代锂离子电池正极材料的诸多优点: 首先, 天然锰化合物的资源丰富且价格低廉, 低毒, 污染小; 第二, 尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料合成工艺简单, 易工业化<sup>[4-6]</sup>; 第三, 具有较高的放电电位 ( $\sim 4 \text{ V}$ ) 和比容量等. 但该材料也存在充放电可逆容量衰减快, 电化学性能不稳等缺点<sup>[4-7]</sup>. 研究发现<sup>[8, 6-15]</sup>, 当在  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中掺杂一些杂质离子, 如  $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{F}$  等可改善材料的电化学稳定性, 避免充放电循环中的 Jahn-Teller 结构畸变效应, 抑制  $\text{Mn}^{3+}$  的歧化反应和锰在电解液中的溶解. 本文研究了同时掺杂  $\text{F}$ 、 $\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) 阴阳离子, 并以高温固相法合成的阴阳离子复合掺杂正极材料  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  ( $a+b+c=0.01, 0.02, 0.04$ ;  $y=0, 0.02$ ) 的电化学性能. 用 X 射线衍射技术对合成物的晶体结构进行了表征, 研究了该材料的高温 ( $55^\circ\text{C}$ ) 充放电循环性能等. 其中多元复合掺杂材料  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_{0.01}\text{Co}_{0.02}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$  在本实验过程中显示出更好的电化学及循环性能.

## 1 实验

### 1.1 尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$ 的制备

按照目标材料  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  ( $a, b, c=0, 0.01, 0.02$ ;  $y=0, 0.02$ ) 的化学计量称取相应质量的单水氢氧化锂(工业级)、四氧化三锰(工业级)和相应掺杂元素的氧化物或锂化物(均为分析纯)置于玛瑙研钵中研磨均匀; 依据混合原料在 TG/DTA 升温过程(曲线)中的热化学相变及原料失重特征制定本尖晶石材料的合成工艺: 先在  $400\sim 500^\circ\text{C}$  下预处理  $10\sim 24 \text{ h}$ , 自然冷却至室温后二次研磨并进行压实处理; 再将试样置于电阻炉中于  $750^\circ\text{C}$  下反应  $48 \text{ h}$ (空气气氛), 最后缓慢地降到室温, 取出, 经压实处理后再经轻度研磨得活性正极材料.

### 1.2 尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$ 的充放电实验

按一定的比例将上述活性正极材料、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液(质量比为 85:10:5)以乙醇为分散剂, 经超声分散后混合均匀, 低温下蒸发溶剂并制成面团状, 在一定压力下将其压于集流体 Al 箔上, 并于  $120^\circ\text{C}$  下真空干燥  $24 \text{ h}$  得待测正极极片; 以金属锂作为负极材料(电池负极); 电解液采用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$  的 EC(碳酸乙烯酯)+DEC(碳酸二乙酯)+DMC(碳酸二甲酯)(体积比为 1:1:1)溶液, 隔膜为美国 Celgard 2300 材料, 在干燥的氩气气氛手套箱中组装成扣式测试电池. 充放电采用武汉金诺电子公司

兰电电池程控测试仪. 常温(25 °C)及高温(55 °C)充放电测试环境:以硅胶或石英砂为蓄热介质,恒温水浴提供恒温环境. 测试电池的充放电电压区间均为 3.0~4.3 V, 0.2 C 的充放电倍率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$ 的 X 射线衍射表征

采用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射分析仪对不同元素掺杂材料进行结构分析. 参数为:Cu 靶, 40 kV、100 mA, 扫描速率  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围  $5^\circ \sim 80^\circ$ . 图 1 为掺杂不同元素的材料 X 射线衍射图. 由图可知, 各合成材料的 X 射线衍射峰均为尖晶石型立方晶系特征衍射峰, 表明由该工艺合成的材料为良好的尖晶石型固体.

随着掺杂元素的增加, X 射线衍射峰的强度有所减弱(复合掺杂材料的衍射峰的强度已明显减弱). 计算得知, 晶胞常数  $a$  变小( $a$  值由未掺杂材料的  $0.8242 \text{ nm}$  减小到复合掺杂的  $0.8231 \text{ nm}$ , 晶胞体积由  $0.5599 \text{ nm}^3$  减小到  $0.5576 \text{ nm}^3$ ), 即晶体的晶胞产生了不同程度的收缩<sup>[3, 15]</sup>, 复合掺杂材料因 Mn—F 键键能大, 使得晶体结构的强度增加, 有利于保证材料在充放电循环中的结构稳定性, 经充放电测试得到进一步证明.

### 2.2 $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$ 常温(25 °C)充放电特征

各样品的首次放电曲线(图 2)表明:(1) 不同元素掺杂的电极材料的放电曲线均由两个平台组成, 说明  $\text{Li}^+$  嵌入尖晶石材料的过程是分步进行的, 这一结果与文献[3, 6, 11-14]报道的结论基本一致;(2) 随着掺杂元素的增加, 平台的阶梯性变得平滑, 这可能是由于元素的掺杂导致晶胞收缩所致;(3) 未掺杂

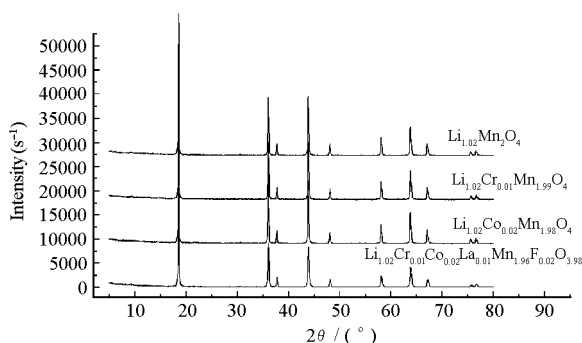


图 1  $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of  $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$

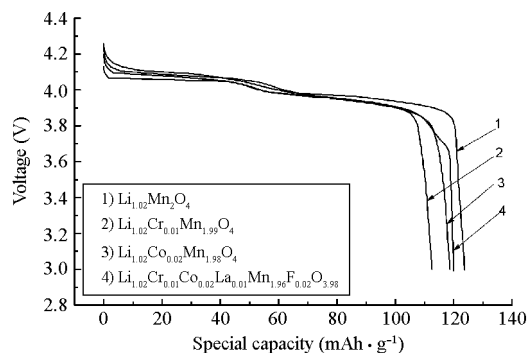


图 2 各样品的首次放电比容量

Fig.2 Discharge curves of the first cycle

的材料放电比容量高于掺杂的, 体现了掺杂材料的电化学特点(如  $\text{Cr}^{3+}$  没有放电容量); 在各自相对应的放电平台(3.85~4.25 V)内放电曲线非常接近, 可以认为不同元素掺杂的正极材料在放电过程中锂离子嵌入的作用机理基本相同<sup>[3, 6]</sup>; (4) 不同元素掺杂材料的首次放电比容量有一定差别, 未经掺杂(仅  $\text{Li}^+$  过量)的材料容量最高( $123.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 单元素掺杂也有较好的放电比容量( $110 \sim 120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 四元复合掺杂的(目标)材料有较理想的首次放电容量( $120.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ); (5) 与未掺杂或仅阳离子掺杂的材料相比, 复合多元掺杂材料在 3.65~3.80 V 之间明显出现一个放电平台, 该平台的出现可能与掺杂的阴离子 F 有关. Amatucci 等<sup>[15]</sup>研究发现, F 的掺杂不仅稳定了材料结构, 而且可以使少量  $\text{Mn}^{4+}$  在放电过程中还原为  $\text{Mn}^{3+}$ , 提高材料的容量. 研究得知, 虽然  $\text{O}^{2-}/\text{F}^-$  的半径相差不大( $0.132 \text{ nm}/0.133 \text{ nm}$ , 有利于 F 掺杂代换  $\text{O}^{2-}$ ), 而与  $\text{O}/\text{O}^{2-}$  相比,  $\text{F}/\text{F}^-$  具有较大的电负性和更小的离子极化率( $\text{F}^-$  约为  $\text{O}^{2-}$  的 26.8%),  $\text{F}^-$  的掺杂与阳离子  $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  或  $\text{La}^{3+}$  结合所形成的键能更大, 价键将更加牢固. 据晶体结构理论可知, 当  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{F}^-$  占据尖晶石面心立方位作立方紧密堆积时,  $\text{Mn}^{3+}$  及掺杂的阳离子则占据尖晶石八面体的位置, 而占据四面体位置的  $\text{Li}^+$  可以直接通过由  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{F}^-$  构成的四面体间歇位嵌入和脱出. 由于  $\text{F}^-$  的“强化”作用降低了材料的 Jahn-Teller 效应, 保证有更多的  $\text{Li}^+$  嵌入和脱出, 提高了材料的循环特性和充放电容量.

图 3 是  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  材料的常温(25 °C)充放电循环曲线. 由图可以看出: 循环 0~30 次内不同掺杂的正极材料均能保持较高的充放电比容量, 元素掺杂较少的材料也有较高的比容量; 当充放电循环次数超过 50 以后, 仅  $\text{Li}^+$  过量材料的比容量衰减较快, 单掺 Co 或 Cr 元素的材料虽然也能保

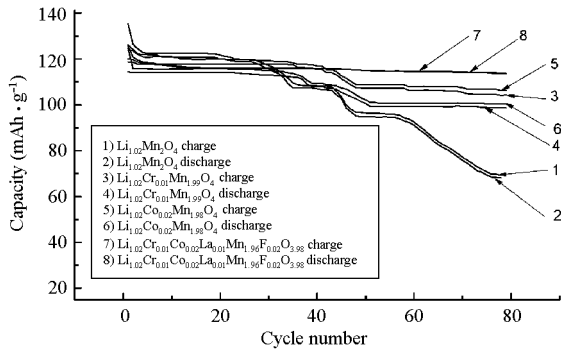
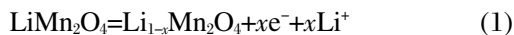


图 3  $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  的充放电循环曲线

Fig.3 The cycle performance of spinel

$\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  at 25 °C

持较好的循环性能, 但比容量明显低于复合掺杂的材料. 多元复合掺杂的正极材料经 80 次循环后放电容量(120.1~113.5  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )仍能保持在 94.5%以上(除首次放电效率为 95.4% ( $120.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}/125.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )以外, 其余各次都在 99.5%以上), 且循环趋势良好. 因此, 元素掺杂强化了尖晶石材料的结构, 提高了循环特性. 该结果主要源于材料的结构特性及  $\text{Li}^+$  的嵌脱机理, 即尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  属于  $Fd3m$  空间群. 其中的  $[\text{Mn}_2\text{O}_4]$  骨架是一个有利于  $\text{Li}^+$  扩散的四面体与八面体共面的三维网络<sup>[6]</sup>. 氧占据面心立方位作立方紧密堆积, 锰则占据八面体位(75% Mn 交替位于立方紧密堆积的氧层之间, 余下的 Mn 原子位于相邻层),  $\text{Li}^+$  占据四面体位可直接嵌入由氧原子构成的四面体间歇位, 通过空着的相邻四面体和八面体的间隙在  $[\text{Mn}_2\text{O}_4]$  的三维网络中脱嵌,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  中  $\text{Li}^+$  的脱嵌范围为  $0 < x \leq 2$ . 特别是当  $\text{Li}^+$  嵌入或脱出范围为  $0 < x \leq 1.0$  时, 发生如下反应:



此时 Mn 离子的平均价态在 +3.5~+4.0 之间(锰以  $\text{Mn}^{4+}$

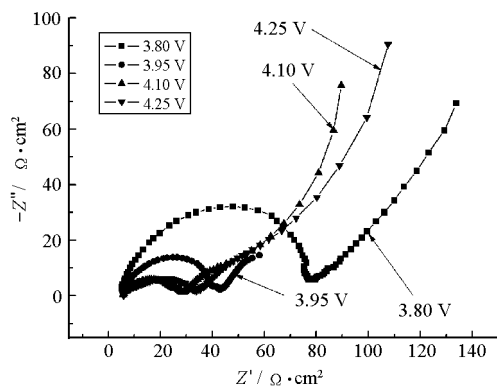
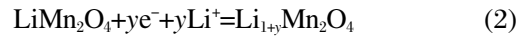


图 4  $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  材料在某电位下的交流阻抗图谱

Fig.4 AC impedance of  $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  at some potentials

和  $\text{Mn}^{3+}$  的形式存在), 材料保持尖晶石结构, 对应的  $\text{Li} / \text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  输出电压是 ~4.0 V; 而当  $1.0 < x \leq 2.0$  时有以下反应发生:



充放电电压在 3 V 左右, 即  $1.0 < x \leq 2.0$  时锰的平均价态小于 +3.5(锰主要以  $\text{Mn}^{3+}$  存在), 此时将导致严重的 Jahn-Teller 效应(晶体结构由立方相转向四方相), 晶格常数的比值  $c/a$  也会增加. 材料结构的转变破坏了尖晶石骨架, 当超出材料承受极限时则破坏三维结构的离子迁移通道,  $\text{Li}^+$  嵌脱困难, 循环性变差, 故在应用中一般选择充放电范围为 3.3~4.3 V, 以防止 Jahn-Teller 效应发生. 本实验合成的多元复合掺杂材料使得各种离子间的键能增强, 晶胞收缩, 从而强化了材料的晶体结构<sup>[3,6,15]</sup>, 较好地满足了  $\text{Li}^+$  的反复嵌脱. 表明  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  作为锂离子电池正极材料具有优良的循环性能.

### 2.3 $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$ 交流阻抗特征

图 4 是多元复合掺杂材料在充放电范围内于不同电压下的交流阻抗谱图. 测试选用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660B 型电化学工作站. 扫描电压为 3.80, 3.95, 4.10, 4.25 V; 扫描频率为 0.005~100 kHz. 由图谱可看出, 合成材料在充放电平台(3.95~4.25 V)某电压(4.10, 4.25, 3.95 V)下有较小的交流阻抗. 据 Vogit-type, Frumkin 与 Melik-Gaykazyan (FMG) 模型<sup>[14,16-17]</sup>设计的等效电路以及所测试的交流阻抗图谱分析(此略)可知, 测试结果表明在充放电平台附近锂离子嵌入和脱出活性材料的阻力较小. 由此也可以间接证明本工艺所合成的多元复合掺杂尖晶石型正极材料在充放电平台上有较好的可逆性.

### 2.4 $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$ 高温(55 °C)循环性能

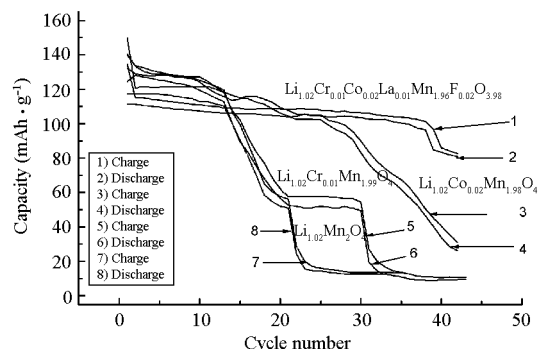


图 5  $\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  的充放电循环曲线

Fig.5 The cycle performance of spinel

$\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  at 55 °C

图5是  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  材料在高温(55 °C)条件下的充放电循环性能曲线. 经42次充放电循环, 不同掺杂材料的充放电比容量差异较大, 不掺杂和单元阳离子掺杂材料的比容量衰减较快, 复合掺杂材料循环充放电35次的放电容量(111.6~103.5  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )仍保持在92.7%以上, 表明复合掺杂材料在本实验条件下的高温性能相对于其它材料已有较大的改善. 其可能的原因应是掺杂元素部分取代了  $\text{Mn}^{3+}$  或  $\text{O}^{2-}$  而形成的  $\text{M}-\text{O}$  键或  $\text{M}-\text{F}$  键均比  $\text{Mn}-\text{O}$  键强, 具有较高的八面体场择位能<sup>[2,13]</sup>, 稳定了尖晶石结构, 既减小了有机溶剂对正极材料的“溶解”作用又有效抑制了高温下  $\text{Li}^+$  反复嵌脱引起晶格收缩和膨胀带来的结构破坏影响, 提高了高温(55 °C)下材料的稳定性; 但当循环超过39次(尤其40次)后材料的比容量迅速衰减, 循环41次后放电容量仅为首放的76.2%, 且有继续衰减的趋势, 主要原因是由于高温环境下多次的  $\text{Li}^+$  嵌脱循环突破了该材料的最大承受能力, 导致尖晶石结构的稳定性衰减所致<sup>[6,18]</sup>.

比较图3和图5可明显发现, 常温(25 °C)与高温(55 °C)充放电循环过程容量的衰减有很大的差别, 说明不同的充放电环境有不同的电化学机理. 一般公认的衰减机理<sup>[3,6,15-18]</sup>有, ① Jahn-Teller 畸变效应, 主要发生在低电位(3 V)充放电状态, 且以  $n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+}) < 1$  为标志; ②  $\text{Mn}^{3+}$  的歧化反应 ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ ), 一般发生在充放电过程中且与尖晶石的结构稳定性(合成工艺及方法)有直接关系; ③ 由稳定的尖晶石相转化为稳定性较差的四方相而造成材料结构塌陷, 其原因与②基本相似, 过充尤其是过放更加剧尖晶石结构的塌陷; ④  $\text{Mn}^{2+}$  在电解液中的溶解, 该情况可发生在充放电循环的全过程, 当温度升高时则加剧锰的溶解, 例如在55 °C时的溶解速率是25 °C时的7倍以上<sup>[18]</sup>; ⑤ 电解液分解, 主要发生在过充或过放(特别是过充)情况下, 往往引起锂离子电池的安全性问题(如爆炸,  $\text{LiCoO}_2$  作正极材料时尤为严重, 另文讨论).

我们认为, 本实验中高温环境下容量严重衰减的主要原因是由于锰的大量溶解造成了活性材料减少所致. 多次的反复充放电和高温环境会造成一定数量的  $\text{Mn}^{3+}$  发生歧化反应, 这种歧化反应加速了  $\text{Mn}^{2+}$  在电解液中的溶解. 不可逆的锰溶解造成尖晶石结构的局部塌陷, 这种“塌陷”进一步加速了锰的溶解, 如此恶性循环必然造成一定数量活性材料的

失活, 甚至完全丧失充放电能力, 最终表现出明显的充放电循环的阶梯形状. 有研究发现, 造成尖晶石型正极材料恶性衰减的主要原因除了上述的高温环境下锰的大量溶解以外, 电解液中的 HF 杂质和水分杂质也是重要的因素<sup>[3-4]</sup>. 长期以来, 尖晶石材料的高温性能是制约该产品产业化和商业化的主要障碍之一, 积极寻找其它有效方法(如表面包覆等)已成为我们继续深入研究以期提高材料高温(55 °C)性能的下一个重要目标.

### 3 结论

本方法合成的多元阴阳离子复合掺杂尖晶石型锰酸锂正极材料  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  较富锂尖晶石或单元阳离子掺杂的材料具有较小的晶胞体积和较稳定的晶体结构; 表现出较高的电化学比容量和更好的电化学特性, 能够较好抑制锰酸锂尖晶石材料的可逆容量在充放电过程中的衰减; 循环性能特别是高温(55 °C)下的循环性能均有了较大的改善. 作为锂离子电池的正极材料, 该多元复合掺杂材料也将是众多取代钴酸锂材料中最具竞争力的材料之一.

### References

- Whittingham, M.S. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**: 4271
- Tang, Z.Y.; Feng, J.J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(11): 1025  
[唐致远, 冯季军. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(11): 1025]
- Feng, J.J. Ph. D. Dissertation. Tianjin: Tianjin University, 2004  
[冯季军. 博士学位论文. 天津: 天津大学, 2004]
- Xia, Y.Y.; Yoshio, M. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(3): 825
- Guyomard, D.; Tarascan, J.M. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, **139**: 937
- Li, J.G. Ph. D. Dissertation. Tianjin: Tianjin University, 2001  
[李建刚. 博士学位论文. 天津: 天津大学, 2001]
- Jang, D.H.; Shin, Y.J.; Seung, M.O. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(7): 2204
- Luis, S.; Jose, L.; Tirado. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(6): 1939
- Robertson, A.D.; Lu, S.H.; Averill, W.F.; Howard, W.F. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(10): 3500
- Li, G.H.; Ikuta, H.; Uchida, T.; Wakihara, M. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**: 178
- Li, G.H. Ph. D. Dissertation. Tianjin: Tianjin University, 1996  
[李国华. 博士学位论文. 天津: 天津大学, 1996]
- Zhong, Q.M.; Bonakdarpour, A.; Zhang, M.J.; Gao, Y.; Dahn, J.R.

- J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**: 205
- 13 Tang, Z.Y.; Feng, J.J. *Acta Chimica Sinica*, **2003**, **61**(8): 1316  
[唐致远,冯季军. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2003**, **61**(8): 1316]
- 14 Aurbach, D.; Levi, M. D. *J. Phys. Chem. B*, **1997**,**101**(23): 4630
- 15 Amatucci, G.G.; Pereira, N.; Zheng, T.; Tarascon, J.M.  
*J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(2): A171
- 16 Aurbach, D.; Markovsky, B.; Schechter, A.; Ein-Eli, Y.  
*J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(12): 3809
- 17 Aurbach, D.; Zaban, A.; Zinigrad, E. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**(8): 3089
- 18 Pasquier, A.D.; Blyr, A.; Courjal, P.; Larcher, D.; Amatucci, G.; Gerand, B.; Tarascon, J.M. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**(2): 428

## The Anion-cation Multiple Doping Effect of Spinel Cathode Materials on Electrochemical Speciality\*

TANG, Zhi-Yuan<sup>1</sup> LU, Xing-He<sup>1,2</sup> ZHANG, Na<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>*School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072*; <sup>2</sup>*Hebei University of Engineering, Handan 056038*)

**Abstract**  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  ( $a, b, c=0, 0.01, 0.02$ ;  $y=0, 0.02$ ) doped with several ions (anion-cation) was prepared by solid-state reaction method. X-ray diffraction showed that all the samples had perfect spinel structure. The results of the charge/discharge curves showed that multiple doping spinel  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_{0.01}\text{Co}_{0.02}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.96}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.98}$  had better performance than those undoped or cation-doped materials according to the inhibition of decline of reversible capacity of spinel at 25 °C. Besides that, the multiple doping spinel also had ideal discharge capacity. And the cycle performance (120.1~113.5 mAh·g<sup>-1</sup>) was improved so obviously that 94.5% of the initial capacity was preserved after 80 cycles. Meanwhile, the elevated temperature (55 °C) performance of the material was improved. With the spinel  $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{La}_c\text{Mn}_{2-a-b-c}\text{F}_y\text{O}_{4-y}$  as working electrode, Li as counter electrode and reference electrode, electrochemical impedance tests showed that this material possessed good charge/discharge reversible capability and had the lowest impedance on the stage of charge/discharge.

**Keywords:** Lithium-ion batteries, Spinel, Anion-cation doping, Cathode material, Electrochemical performance