

三元掺杂尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料的制备与电化学性能研究

朱律忠 储海蓉 陈均青 潘峰* 卑凤利*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了三元掺杂改性的尖晶石型锰酸锂正极材料 $[\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4]$ ($x = 0, 0.02, 0.05$)。通过 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 对材料进行了表征。结果表明: 掺杂后的材料仍为尖晶石结构, 无杂质相。SEM 结果显示合成材料具有良好的粒径分布及形貌。通过充放电测试发现, 掺杂过后的材料在高温下的电化学性能有很大程度的改善。其中, $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 具有最好的电化学性能, 在 55°C 、 0.2C 倍率下首次放电比容量达到 128.2mAh/g , 循环 40 次后容量保持率仍能达到 95.2% 。

关键词 正极材料, 溶胶-凝胶法, 掺杂, 电化学性能

Preparation and electrochemical performance of ternary doped spinel LiMn_2O_4 anode material

Zhu Lvzhong Chu Hairong Chen Junqing Pan Feng Bei Fengli

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract The modified spinel $[\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}]$ ($x = 0, 0.02, 0.05$) with three kinds of ions doped was synthesized by the sol-gel method. These prepared anode material were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). XRD results demonstrated that the as-prepared manganic acid lithium anode materials possessed the spinel structure without any impurity phase. SEM showed that the materials had superior particle size distribution and morphology. Finally, charge-discharge testing indicated that the electrochemical properties of the materials were greatly improved under high temperature after doping modification. $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ possessed the best electrochemical performance among all of the samples, where the initial specific capacity reached 128.2mAh/g under 55°C at 0.2C , and the capacity retention rate can still reach to 95.2% after 40 cycles.

Key words anode material, sol-gel method, doping, electrochemical performance

随着现代社会的不断发展, 人们对绿色环保、安全稳定电源的要求逐渐增加, 高能量的锂离子二次电池也越来越受到重视。锂离子电池具有工作电压高、循环寿命长、环境友好、体积小、功率密度大等优点^[1], 已广泛应用于手机、笔记本电脑、照相机等便携式电子设备的储能系统。尖晶石型锰酸锂原料因其锰矿资源丰富、价格低廉、极易合成^[2-3], 同时对环境无污染而又具有良好的安全性等优点被誉为动力型锂离子电池中最具潜力的正极材料之一, 是最有

望替代钴酸锂成为新一代锂离子二次电池的正极材料^[4]。但是, 目前锰酸锂正极材料还没有得到大规模的商业化应用, 是由于经过多次充放电循环后, 其容量衰减比较严重^[5-7], 这成为限制尖晶石型锰酸锂正极材料发展的主要因素^[8]。因此, 改善尖晶石型锰酸锂正极材料的电化学性能才能使其得到更加广泛的应用。研究发现, 锰离子 (Mn^{3+}) 的存在会产生歧化反应, 造成姜-泰勒效应畸变^[9], 导致容量衰减严重, 循环寿命短。因此, 减少 Mn^{3+} 成为有效抑制

基金项目: 国家自然科学基金 (51472119 和 21474053); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (21474053)

作者简介: 朱律忠 (1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为锂离子电池正极材料。

联系人: 潘峰, 副教授, 主要研究方向为锂离子电池。

卑凤利, 副教授, 主要研究方向为锂离子电池。

姜-泰勒效应发生的关键。实验发现通过掺杂一些离子(如 Co、Mg、Al、Cr 以及部分稀土元素)来提高锰离子的平均价态^[10],能够非常有效地防止电池在充放电循环过程中姜-泰勒效应发生,进而提升材料的结构稳定性。此外,通过掺杂其他金属离子来部分取代 Mn^{3+} 还能有效防止由于 Mn 溶解导致材料坍塌,从而提高 LiMn_2O_4 的电化学性能^[11-12]。研究表明,单元素掺杂锰酸锂仅仅是从某一方面改善了正极材料的电化学性能,比如确保了较高的循环稳定性但大大降低了比容量,提高了比容量而不能改善循环稳定性和倍率性能。因此,进行多元素复合掺杂来达到各种单元素掺杂的综合效果是尖晶石锰酸锂改性研究中的重要方向^[13]。

本研究以一水合氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、四水合乙酸($\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、九水硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、四水合乙酸钴($\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、四水合乙酸镁($\text{MgAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)为原料,通过溶胶-凝胶法合成了三元掺杂改性的尖晶石锰酸锂正极材料 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05$)。采用 X 射线衍射和扫描电镜对正极材料的物相结构及粒径大小、微观表面形貌进行分析与表征,并研究了其电化学性能。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将摩尔比为 1:1 的氢氧化锂和柠檬酸溶于去离子水中,磁力搅拌下将四水合乙酸锰、九水合硝酸铝、四水合乙酸镁和四水合乙酸钴的混合溶液缓慢加入,搅拌 0.5 h 后,加入氨水调节溶液 pH 为 8 左右,反应 2~3 h 后开始 80℃ 加热搅拌直至溶胶生成,干燥得到干凝胶。再将干凝胶放入马弗炉中,空气气氛下以 5℃/min 升温至 450℃ 预烧 4 h 研磨成粉末状,最后以 5℃/min 升温至 750℃ 煅烧 12 h,得到铝钴镁三元素共掺杂锰酸锂的正极材料 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05$)。

1.2 电池的组装

将活性材料、聚偏氟乙烯(PVDF,分析纯)和导电剂乙炔黑按质量比 8:1:1 加入到适量的有机溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中,磁力搅拌 4 h,形成混合均匀的浆料。然后利用小型涂覆机将浆料涂覆在铝箔上,置于真空干燥箱中 120℃ 干燥 12 h,烘干后冲片制得正极极片。采用金属锂片为负极,所制材料为正极,聚丙烯微孔膜为隔膜,1 mol/L LiPF_6 /碳酸

乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)(其中 EC 与 DMC 的体积比为 1:1)为电解液,加入垫片在充满高纯氩气的手套箱内组装成扣式电池(CR2016 型)。

1.3 表征与测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)对正极材料的物相进行分析,Cu 靶辐射源,扫描速率采用 10°/min,测试温度为 25℃,扫描范围 10~80°;采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)对样品进行颗粒形貌观察;采用电化学工作站(CHI660D 型,上海辰华仪器公司)对扣式电池作循环伏安(CV)测试,电压范围 3.0~4.5 V,扫描速率扫为 0.1 mV/s;采用 LAND 电池测试系统(BT2013A 型,武汉蓝博测试设备有限公司)对电池进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 LiMn_2O_4 和 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ 的 XRD 谱图。由图可见,4 种样品的主要衍射峰都为纯相尖晶石结构的衍射峰,表明合成的产物具有较好的尖晶石结构,属于 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群。4 种样品都有尖锐的衍射峰,说明他们都具有较好的结晶度,且未出现掺杂金属元素 Al、Co、Mg 氧化物的衍射峰,无杂质相,表明三元复合掺杂未改变晶相结构,掺入的 Al、Co、Mg 较好地进入了锰氧晶格中。

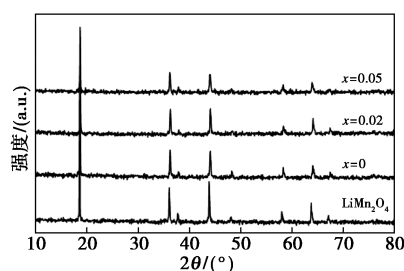


图 1 LiMn_2O_4 和 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ 的 XRD 谱图

2.1.2 形貌分析

图 2 为 LiMn_2O_4 和 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05$) 的 SEM 图。由图可见,随着 Al 掺杂量的增加,铝钴镁三元素共掺杂锰酸锂正极材料的颗粒棱角变得圆滑,说明少量 Al-Co-Mg 复合掺杂可以改变颗粒的表面形貌,这对提高样品的电化学性能十分重要。因为颗粒粒径减小会使锂离子的扩散距离缩短,提高了活性物质利用率,从而改善

了倍率性能。Al、Co 和 Mg 这 3 种元素共掺杂,当掺杂量较低时($x=0.02$),随着较少的 Al 掺杂量增加,正极材料的平均粒径不断减小,降低了电池极化,从而提高了正极材料的电化学性能。而 Al 掺杂量较大时,会导致样品颗粒间的团聚,导致样品电化学性能的降低。其中, $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 具有较好的结晶度,颗粒大小分布较均匀,表面无明显的大颗粒团聚现象,有利于电子传输,有效提高了正极材料的导电性和电化学性能。

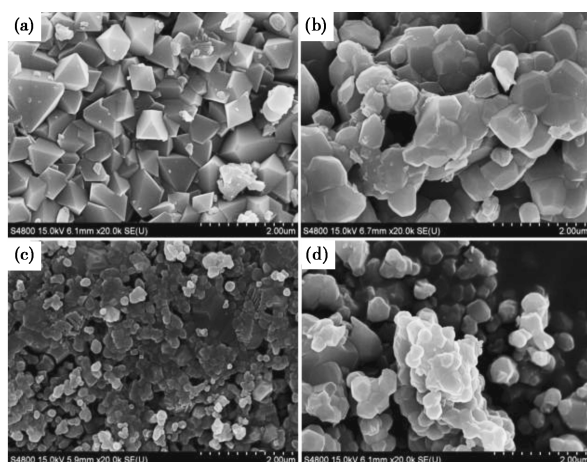


图 2 LiMn_2O_4 (a) 和 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ (b—d) 的 SEM 图
[(b) $x=0$; (c) $x=0.02$; (d) $x=0.05$]

2.2 电化学性能分析

LiMn_2O_4 和 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.02$ 和 0.05) 在 55°C 下,电压范围 $3.0\sim 4.5\text{V}$,电流密度为 0.2C 时的首次放电曲线见图 3。由图可见,4 个样品均有两个放电平台,表明 Li^+ 在嵌入过程中是分两步进行的。当 $x=0, 0.02$ 和 0.05 时,铝钴镁三元素共掺杂锰酸锂正极材料的初始放电比容量分别为 131mAh/g 、 128mAh/g 和 125mAh/g , LiMn_2O_4 首次放电比容量最高为 136mAh/g 。正极材料的初始放电比容量随着 Al 掺杂量的增加而不断降低,这是因为 Al、Co、Mg 这

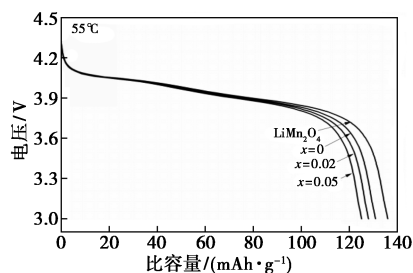


图 3 LiMn_2O_4 和 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.02$ 和 0.05) 的首次放电曲线图

3 种元素的掺杂会使 LiMn_2O_4 中电活性 Mn^{3+} 的量减少,从而导致放电比容量的降低。

图 4 为 LiMn_2O_4 和 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.02$ 和 0.05) 在 55°C 、 0.2C 倍率下的放电循环性能图。由图可见,随着掺杂量的不断增加,正极材料的首次放电比容量虽略有降低,但循环稳定性均有所增强。掺杂量增加导致材料首次放电比容量降低是由于更多的铝离子替代了尖晶石型 LiMn_2O_4 中的锰离子。 LiMn_2O_4 循环稳定性最差,循环 40 次后容量保持率仅有 79% 。Co、Mg 两元素掺杂锰酸锂的复合材料 $\text{LiCo}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 循环 40 圈后容量保持率为 85.7% ,而 $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 首次放电比容量达到 128.2mAh/g ,循环 40 次后容量仍有 122mAh/g ,容量保持率高达 95.2% 。因此,可以看出适量的 Al、Co、Mg 三元素共掺杂锰酸锂能较好地改善纯相 LiMn_2O_4 的循环稳定性。

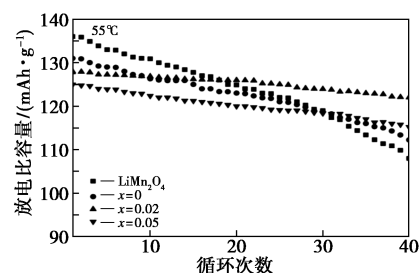


图 4 LiMn_2O_4 和 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.02$ 和 0.05) 的循环性能变化趋势图

$\text{LiCo}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 在 55°C 、 $3.0\sim 4.5\text{V}$ 范围内的倍率性能曲线见图 5。由图可知,随着充放电倍率的增大,正极材料的放电比容量均不断降低。 $\text{LiCo}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 在 0.2C 、 0.5C 、 1.0C 、 2.0C 和 5.0C 的比容量分别为 133.7mAh/g 、 125.6mAh/g 、 107.1mAh/g 、 96.8mAh/g 和 80.9mAh/g 。 $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 在 0.2C 、 0.5C 、 1.0C 、 2.0C 和 5.0C 的比

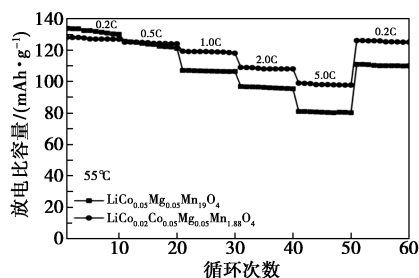


图 5 $\text{LiCo}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 的倍率性能曲线图

容量分别为 128mAh/g、125.0mAh/g、119.2mAh/g、108.9mAh/g 和 98.9mAh/g。与 $\text{LiCo}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 相比,铝钴镁三元共掺杂锰酸锂得到的正极材料 $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 表现出更好的倍率性能,尤其是在 5C 的较大充放电倍率下,放电比容量仍能达到 98.9mAh/g。

$\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 在电压窗口为 3.0~4.5V,扫描速率为 0.1mV/s 下,测得的第 1 次和第 10 次循环的 CV 曲线见图 6。由图可见,两次循环都有两对氧化还原峰,对应于正极材料在脱锂、嵌锂过程中的两个充电平台和放电平台。两次扫描所得的 CV 曲线上的氧化峰和还原峰对称性均较好,基本重叠,说明样品 $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 具有较好的电化学可逆性和循环稳定性。

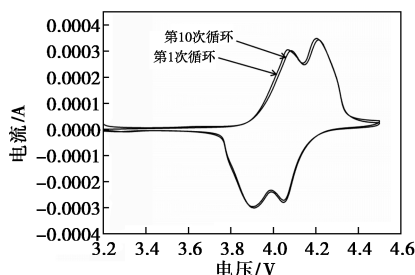


图 6 $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 的 CV 曲线图

3 结论

采用溶胶-凝胶法合成的三元掺杂改性的尖晶石型锰酸锂正极材料 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.02, 0.05$) 具有较好的尖晶石结构,三元掺杂使材料结构更加稳定,有效地抑制了姜-泰勒效应产生的结构畸变,降低了电荷转移电阻,在高温下的电化学性能得到很大改善。Al、Co、Mg 共掺杂锰酸锂复合材料比 Co、Mg 掺杂锰酸锂复合材料的电化学性能更优异,其中, $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 具有最佳的电化学性能,在 55℃、0.2C 倍率下首次放电比容量达到 128.2mAh/g,循环 40 次后,容量保持率仍能达到 95.2%。

参考文献

[1] Devaraju M K, Honma I. Hydrothermal and solvothermal process towards development of LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}$) nano-materials for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(3): 284-297.

[2] Yang X G, Leng Y, Zhang G, et al. Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: transition from linear to nonlinear aging[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 360: 28-40.

[3] 孙成越. 模板法制备微纳结构的锰酸锂及电化学性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.

[4] Jiang C H, Dou S X, Liu H K, et al. Synthesis of spinel LiMn_2O_4 nanoparticles through one-step hydrothermal reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(1): 410-415.

[5] Liu M H, Huang H T, Lin C M, et al. Mg gradient-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as the cathode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 120: 133-139.

[6] Kozawa T, Yanagisawa K, Murakami T, et al. Growth behavior of LiMn_2O_4 particles formed by solid-state reactions in air and water vapor[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 243: 241-246.

[7] Jin Y Z, Lv Y Z, Xue Y, et al. Improved electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as cathode of lithium ion battery by carbon-coating[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(100): 57041-57047.

[8] Liu D, Liu X, He Z. Surface modification by ZnO coating for improving the elevated temperature performance of LiMn_2O_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 436(1-2): 387-391.

[9] Kim K J, Lee J H, Koh T Y, et al. Improved cyclic stability by octahedral Co^{3+} substitution in spinel lithium manganese oxide thin-film cathode for rechargeable microbattery[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 200: 84-89.

[10] Xiong L, Xu Y, Lei P, et al. The electrochemical performance of sodium-ion-modified spinel LiMn_2O_4 used for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(3): 713-719.

[11] Han C G, Zhu C, Saito G, et al. Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 209: 225-234.

[12] Liu Jianhong, Sun Zhaoqin, Xie Jiaona, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1.5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, y=0, 0.05$) as 5V spinel materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 95-99.

[13] Xu W, Yuan A, Tian L, et al. Improved high-rate cyclability of sol-gel derived Cr-doped spinel $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ in an aqueous electrolyte[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011(41): 453-455.

收稿日期: 2018-08-06