

Zn 掺杂改性尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的研究进展

梁林巧 白 玮* 向明武 于 月 郭俊明

(云南民族大学化学与环境学院,昆明 650500)

摘 要 尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料具有能量密度高、成本低和无毒等优点,因而被广泛研究。但在循环过程中,尤其是高温下其容量衰减过快,制约了在商业上的应用。简述了 Zn 掺杂量、温度对 LiMn_2O_4 结构的影响,重点综述了近 15 年来单元 Zn 掺杂以及 Zn 与不同金属阳离子、阴离子、稀土离子共掺杂对尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的电化学性能的影响,展望了 Zn 元素掺杂在改性尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料方面的发展前景。

关键词 尖晶石型, LiMn_2O_4 , Zn 掺杂, 正极材料, 锂离子电池

Research progress of zinc doped modified spinel LiMn_2O_4 anode material

Liang Linqiao Bai Wei Xiang Mingwu Yu Yue Guo Junming

(School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500)

Abstract The spinel-type LiMn_2O_4 anode material has been widely studied for its high energy density, low cost and non-toxicity. However, its commercial application is restricted during the cycle, especially its capacity decreases too fast at high temperatures. The influence of Zn doping amount and temperature on the structure of LiMn_2O_4 were briefly described. The effects of unit Zn doping and Zn co-doping with different metal cations, anions and rare earth ions for the past fifteen years on the electrochemical performance of spinel LiMn_2O_4 anode materials were reviewed. The development of Zndoped LiMn_2O_4 was prospected.

Key words spinel type, LiMn_2O_4 , zinc doping, anode material, lithium-ion battery

锂离子电池尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料具有 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群和三维骨架结构,因成本低廉、无毒,且易于制备,目前在锂离子电池中已成为最有发展前景的正极材料之一^[1-3]。但是尖晶石型 LiMn_2O_4 在充放电循环过程中容量会衰减,尤其是在高温下衰减更快^[4]。这是一种涉及在深放电状态下 LiMn_2O_4 的 Jahn-Teller 畸变,以及电极/电解液界面的副反应,并和 Mn 的溶解直接相关。即在 4V 区域循环时,如果使用快速放电速率或在高温下循环,会产生结构疲劳,最终导致粒子间的电接触损耗。解决这一问题的潜在途径是引入适当的金属离子或者对其进行包覆改性,在 4V 区域牺牲初始容量,取代尖晶石结构八面体位置上的 Mn^{3+} ,增加 Mn 在放电结束时的氧化状态。当然,这也可能改

变充电过程中共存的不同相的机理和数量,影响材料在反复循环过程中的性能。

由于 Zn 属于非变价元素,且 Zn^{2+} 半径($0.6\text{\AA}$)小于 Mn^{3+} 半径($0.66\text{\AA}$)^[5], Zn—O 的键长($1.93\text{\AA}$)比 Mn—O 的键长($1.98\text{\AA}$)短。所以 Zn 的引入虽然会降低材料的初始比容量,但会降低 Mn(III)/Mn(IV)的比值,减小晶胞体积,降低 Mn^{3+} 浓度,减小 Jahn-Teller 畸变,抑制 Mn 在电极/电解质界面上的溶解和电解质的分解,从而提高取代 LiMn_2O_4 电极的结构稳定性,进一步提高 LiMn_2O_4 正极材料的倍率性能和容量保持率^[6-9]。为此,人们对 Zn 掺杂尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料进行了广泛的研究。笔者综述了 2002 年以来 Zn 掺杂改性尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的研究。

基金项目:国家自然科学基金(51462036, U1602273)

作者简介:梁林巧(1995-),女,硕士研究生,主要从事锂离子电池正极材料研究。

联系人:白玮(1974-),女,教授,硕士生导师,主要从事材料电化学研究。

1 Zn 掺杂尖晶石型 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料的结构研究

1.1 Zn 掺杂量对 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料结构的影响

由于 Zn 掺杂量的不同, Zn 掺杂尖晶石型 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料的晶体结构有 $\text{Fd}3\text{m}$ 和 $\text{P}2_13$ 两种空间群。当 $x < 0.1$ 时, 晶体结构为无序的 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群。此时 Li 占据四面体 8a 位, Zn 和 Mn 分别占据 16d 位, O 占据 32e 位, 属于立方尖晶石结构。Ito 等^[10]合成的 $\text{LiZn}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 材料即属于 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群。当 $x \geq 0.1$ 时, 晶体结构为有序的 $\text{P}2_13$ 空间群。此时 Zn 和 Li 占据四面体位置且分布无序, Mn 占据八面体 12b 位, 剩余 Mn 和 Li 占据八面体 4a 位。Tomita 等^[11]合成的 $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料即属于 $\text{P}2_13$ 空间群; Talanov 等^[12]合成的 $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料也属于 $\text{P}2_13$ 空间群, 但在四面体 8a 位上 Li 和 Zn 以 1:1 型阳离子、八面体 16d 位上 Li 和 Mn 以 1:3 型阳离子, Li、Zn、Mn 和 O 以 1:1:3:3 进行有序排列, 形成了立方有序的 $(\text{Li}_{0.5}^{4a}\text{Zn}_{0.5}^{4a})(\text{Li}_{0.5}^{4a}\text{Mn}_{1.5}^{12b})\text{O}^{4a}\text{O}^{4a}\text{O}^{12b}\text{O}^{12b}$ 结构。

1.2 温度对 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料结构的影响

Zn 掺杂的 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料在不同的温度下会出现不同的结构。Blasse^[13]和 Lee 等^[14]根据不同相的 XRD 谱图对尖晶石型 $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料在不同温度下可能出现的结构分别进行分类。研究发现, $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料经过 750℃ 淬火后, 出现了具有 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群的无序相, 表明在尖晶石结构的四面体或八面体位置上均不存在阳离子的有序结构; 在 600℃ 淬火的材料中, 观察到了八面体位上空间群为 $\text{P}4_332$ 的阳离子有序结构; 当温度从 700℃ 缓慢冷却到室温, 出现了有序的 $\text{P}2_13$ 空间群, 说明缓慢冷却的材料中可以观察到在八面体 (Li 和 Mn 为 1:3) 和四面体 (Li 和 Zn 为 1:1) 位置具有阳离子有序结构。

2 Zn 掺杂尖晶石型 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料晶体结构的判断

Zn 掺杂尖晶石型 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料有两种结构, 即空间群分别为 $\text{Fd}3\text{m}$ 和 $\text{P}2_13$ 。这两种结构判断方法包括 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、核磁共振 (NMR) 和中子粉末衍射 (NPD) 等。Tomita 等^[11]合成的 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

材料经 XRD 观察发现, 在 $2\theta = 21.7^\circ$ 和 30.9° 处出现了 (200) 和 (220) 两个衍射峰, 其晶体结构为 $\text{P}2_13$, 且随 Zn 含量的增加衍射峰变强, 尤其 $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料最为明显。Tomita 等^[11]还分析了 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料在 FT-IR 中的谱带位置, 结果发现, 随着 x 的增加, Mn—O 键变短, Li—O 键变长, 导致 525cm^{-1} 处的谱带位置移到较低波数, 614cm^{-1} 处的谱带位置移到较高波数, 吸收峰变宽, 特别是 $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料较为突出。Lee 等^[14-15]合成的 $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料通过 NMR 分析发现, 在 684×10^{-6} 和 2325×10^{-6} 处出现两种 ^6Li 共振, 这是由于 Li 分布在四面体和八面体位置上所引起的。四面体位上由 Li 引起的共振具有较小的线宽, 该位置的自旋边带流形 (覆盖 $\sim 2600 \times 10^{-6}$) 对各向同性共振接近对称。相反, 八面体位置上 Li 引起的共振, 似乎接近于轴向对称, 延伸超过 5000×10^{-6} 。Lee 等^[14]利用 NPD 细化分析有序的 $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的结构, 发现在八面体位置上有完全的有序结构, 而在四面体上有部分无序或阳离子空位结构。

3 Zn 掺杂对尖晶石型 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 电化学性能的影响

3.1 单元 Zn 掺杂

单元元素掺杂是通过掺杂少量的金属离子取代尖晶石型 LiMn_2O_4 结构中 16d 位置上的部分 Mn^{3+} , 通过减少 Mn^{3+} 的含量来提高 Mn 的平均价态, 抑制 Jahn-Teller 效应, 进而提高循环稳定性。

Arumugam 等^[16]采用溶胶-凝胶法合成 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \sim 0.15$) 正极材料。其中, 合成的 $\text{LiZn}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 正极材料具有较高的可逆容量和优良的电化学性能。在 2.75~4.5V 电压范围, 0.5、1.5、10 和 15C 不同倍率下, $\text{LiZn}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 材料的初始放电容量分别为 122、117、116、112 和 92mAh/g, 100 次循环后的容量保持率分别为 87%、58%、56%、66% 和 77%。可见, 低倍率下 $\text{LiZn}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 材料具有较高的初始放电比容量和容量保持率。

He 等^[17]用溶胶-凝胶法制备立方尖晶石型 $\text{LiZn}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极材料。电化学测试表明, 在 1/3C 倍率, 3.0~4.0V 内, 其首次放电比容量为 96mAh/g, 30 次循环后的容量损失仅低于 6%, 在较短的循环次数内, 少量的 Zn 掺杂使材料具有较好的循环性能。

崔萍等^[18]用固相法在 600℃ 下焙烧制备粒径分布均匀的尖晶石型 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 材料。在电压为 3.0~4.5V、电流密度为 25mA/g 的条件下的充放电测试表明, 经过 20 次充放电循环后, $\text{LiMn}_{1.96}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_4$ 材料容量损失为 5.8%。电化学阻抗(EIS)测试表明, $\text{LiMn}_{1.96}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_4$ 材料充放电前的电荷转移电阻(R_{ct})为 221 Ω , 循环 5 次后的电荷转移电阻为 229 Ω , 前后变化不大, 表明电极反应可逆性好, 材料结构稳定。以上实验表明, 掺杂少量的 Zn 增强了 Li^+ 在固相中的扩散能力, 抑制了容量衰减, 提高了循环性能。

Xu 等^[19]以 HNO_3 为辅助氧化剂, 用溶液燃烧法在 600℃ 下合成尖晶石型 $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.10$) 正极材料。充放电测试表明, $\text{LiZn}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 材料在 1C 倍率下的首次放电比容量为 102.6mAh/g, 500 次循环后的放电比容量为 85.1mAh/g, 具有良好的循环稳定性。EIS 测试表明, $\text{LiZn}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 材料循环前的 $R_{ct}=103\Omega$, 循环 500 次后的 $R_{ct}=345.1\Omega$; 而未掺杂 LiMn_2O_4 循环前的 $R_{ct}=263\Omega$, 循环 500 次后的 $R_{ct}=617\Omega$ 。结果表明, 适量的 Zn 掺杂能有效提高 Li^+ 在尖晶石充放电过程中的扩散速率。

Piao 等^[20]合成的 Zn 掺杂 LiMn_2O_4 材料 (LMO @ 2nmZnO) 在 0.5C、55℃ 高温下具有 103mAh/g 的首次放电比容量, 100 次循环后的容量保持率为 94.2%。表明该材料在高温循环后有较好的容量保持率。

Ito 等^[10]以 Li_2CO_3 、 MnO_2 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为原料合成尖晶石型 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ 粉末 ($x=0, 0.05, 0.1$)。电化学测试表明, 在 25℃ 时, $\text{LiMn}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_4$ 材料循环 50 次后的容量保持率只有 58.8%, 而 $\text{LiMn}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{O}_4$ 材料为 97.2%。在 50℃ 时, $\text{LiMn}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_4$ 材料循环 50 次后的容量保持率只有 52.8%, 而 $\text{LiMn}_{1.90}\text{Zn}_{0.10}\text{O}_4$ 材料因容量衰减太快, 容量保持率几乎为零。在常温下, 较高掺杂量有稳定的循环性能, 这是因为相变受到 Zn 的抑制, Mn—O 键被 Zn 取代的能力较强, 使晶体结构更加稳定, 循环性能提高。

综上所述, 由于 Zn^{2+} 不会发生变价, 掺杂适量的 Zn 在一定程度降低了尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的初始比容量。而且用 Zn^{2+} 取代 Mn^{3+} 可提高 Mn 的平均氧化态, 减少颗粒表面不稳定的 Mn^{3+} 的含量, 改善尖晶石型 LiMn_2O_4 的循环性能。

3.2 二元掺杂

二元掺杂是指在 LiMn_2O_4 的尖晶石结构中掺入两种及其以上的离子, 达到同时利用掺杂多个元素的优点来补偿纯尖晶石型 LiMn_2O_4 的不足之处, 从而使材料的结构更加稳定。

3.2.1 Zn 与金属阳离子共掺杂

(1) Zn-Al 掺杂

Thirunakaran 等^[21]以谷氨酸为螯合剂, 采用溶胶-凝胶法合成结晶度较高的尖晶石型 $\text{LiZn}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.07 \sim 0.10, y=0.15 \sim 0.18$) 材料。实验结果表明, $\text{LiZn}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$ 、 $\text{LiZn}_{0.07}\text{Al}_{0.18}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$ 和 $\text{LiZn}_{0.08}\text{Al}_{0.17}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$ 的首次放电比容量分别为 127、123 和 124mAh/g, 10 次循环后的放电比容量分别为 112、105 和 109mAh/g。可以看出, $\text{LiZn}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$ 经过较少次数循环后具有较高的放电比容量和较好的循环性能。这是由于 Zn 与三价金属阳离子共掺杂占据八面体 16d 位后, 混乱度降低, 从而防止了阳离子的无序相, 使化合物具有稳定的尖晶石结构, 使其电化学稳定性更好。

(2) Zn-Co 掺杂

Şahan 等^[22]用溶胶-凝胶法制备 Fd3m 空间群的单相立方尖晶石型 $\text{LiCo}_{0.05}\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 正极材料。电化学测试表明, 在温度为 25℃, 3.5~4.5V 电压范围下, $\text{LiCo}_{0.05}\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 的初始放电比容量为 86.7mAh/g; 30 次循环后, 其放电比容量为 85.8mAh/g, 容量衰减仅为 1%, 表明电极具有较好的容量保持率。

(3) Zn-Ni 掺杂

Yang 等^[23]用溶胶-凝胶法合成尖晶石结构的 $\text{LiZn}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($x=0 \sim 0.5$) 材料。测试结果表明, 在温度为 25℃, 0.5C 倍率时, $\text{LiZn}_{0.08}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的初始放电比容量为 118mAh/g, 100 次循环后的容量保持率为 78%; 温度为 60℃, 0.5C 倍率时, $\text{LiZn}_{0.08}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的初始放电容量为 98mAh/g, 100 次循环后的容量保持率为 60%。可见, 高温下该材料仍具有较好的循环性能。实验表明, Zn-Ni 共掺杂能提高 LiMn_2O_4 正极材料的高温循环性能。

(4) Zn-La 掺杂

Iqbal 等^[24]采用溶胶-凝胶法成功地合成 $\text{LiLa}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=y=0.01 \sim 0.05$) 正极材料。研究结果表明, $x=y=0.01$ 的材料在 0.3C 倍

率下,初始放电比容量为 118mAh/g,100 次循环后仍保持着初始放电比容量的 84%,表现出较好的电化学性能。EIS 测试表明, $x=y=0.01$ 的材料溶液电阻(R_s)为 9Ω , $R_{ct}=117\Omega$;未掺杂 LiMn_2O_4 的 $R_s=11\Omega$, $R_{ct}=214\Omega$ 。可以看出,La-Zn 共掺杂比未掺杂的正极材料具有较好的 Li^+ 扩散速率和电化学性能,可抑制 Jahn-Teller 畸变,稳定尖晶石型 LiMn_2O_4 材料结构的完整性,同时也有效抑制固体电解质界面(SEI)膜的形成,并为 Li^+ 扩散提供较短的距离。

(5) Zn-Ho 掺杂

Thirunakaran 等^[25]以月桂酸为螯合剂,采用溶胶-凝胶法合成尖晶石型 $\text{LiZn}_x\text{Ho}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.10\sim0.18$, $y=0.02\sim0.10$) 正极材料。研究表明,首次循环放电比容量: $x=0.18$, $y=0.02$ 的材料为 125mAh/g; $x=0.15$, $y=0.05$ 的材料为 120mAh/g; $x=0.10$, $y=0.10$ 的材料为 127mAh/g; 循环第 5 次的放电比容量分别为 117、112 和 124mAh/g; 第 10 次的放电比容量分别为 108、103 和 115mAh/g。可见,掺杂相同量的 Zn(II) 和 Ho(III) 可抑制阳离子无序的生成,提高 LiMn_2O_4 的放电比容量。

(6) Zn-Pr 掺杂

Thirunakaran^[26]以棕榈酸为螯合剂,采用溶胶-凝胶法在 850°C 下焙烧 6h 合成 $\text{LiZn}_x\text{Pr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.10\sim0.24$, $y=0.01\sim0.10$) 正极材料。电化学测试表明, $\text{LiZn}_{0.10}\text{Pr}_{0.10}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$ 正极材料首次放电容量为 130mAh/g,循环 10 次后的放电比容量为 114mAh/g,容量保持率为 87.7%。而未掺杂 LiMn_2O_4 首次放电比容量为 132mAh/g,循环 10 次后的放电比容量为 112mAh/g,容量保持率为 86%。

(7) Zn-Ce 掺杂

Thirunakaran 等^[27]以对氨基苯甲酸为螯合剂,用溶胶-凝胶法在 850°C 下焙烧合成了颗粒尺寸为 $0.5\mu\text{m}$ 的球形 $\text{LiZn}_{0.01}\text{Ce}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 正极材料。测试结果表明,该材料首次循环放电比容量为 124mAh/g,10 次循环后的平均放电比容量为 125mAh/g;而未掺杂 LiMn_2O_4 首次循环的放电比容量为 122mAh/g,10 次循环后的平均放电比容量为 112mAh/g。可见,低掺杂量的 Zn-Ce 共掺杂使 LiMn_2O_4 表现出较好的循环性能。

综上所述,Zn 与金属阳离子掺杂在提高尖晶石

型 LiMn_2O_4 材料循环性能方面的效果优于单元 Zn 的掺杂,尤其是 Zn 和稀土元素共掺杂使 LiMn_2O_4 表现出较高的放电比容量。所以,适当量的双金属掺杂可以提高 LiMn_2O_4 正极材料的循环性能。

3.2.2 Zn 与阴离子共掺杂

Cui 等^[28]通过球磨工艺传统固相法合成 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群的尖晶石型 $\text{LiZn}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_{3.96}(\text{PO}_4)_{0.025}$ 正极材料。电化学分析和 EIS 测试表明,在电压为 $3.0\sim4.5\text{V}$ 、电流密度为 26mA/g 时,该材料初始放电比容量为 114mAh/g,20 次循环后放电比容量为 108.4mAh/g,容量损失仅为 5.7%, $R_{ct}=84\Omega$, $R_{sei}=88\Omega$;而纯 LiMn_2O_4 材料的初始放电比容量为 119.5mAh/g,20 次循环后放电容量为 81.5mAh/g,容量损失为 31.8%, $R_{ct}=146\Omega$, $R_{sei}=139\Omega$ 。因此, Zn^{2+} 与 PO_4^{3-} 阴离子共掺杂可以抑制电极表面钝化膜的形成,提高尖晶石型 LiMn_2O_4 结构中 Li^+ 的迁移速率,有利于 Li^+ 脱出和嵌入过程的发生。

3.2.3 富 Li-Zn 掺杂

Zuo 等^[29]以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为掺杂剂,采用溶胶-凝胶法制备尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 材料。红外光谱(IR)的不对称伸缩振动显示掺杂 Zn 的材料在 507cm^{-1} 和 612cm^{-1} 处与未掺杂的相比有轻微的差别。这是由于 Zn 的掺入占据八面体 16d 位点,引起晶格收缩以及 Mn—O 键的强化。使用 Arrhenius 经验关系式计算得到 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{1.02}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 的活化能分别为 31.04 和 26.36kJ/mol,很明显,掺杂了 Zn 的材料活化能是低于未掺杂的。

Bellitto 等^[30]用固相法合成尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_4$ 正极材料。充放电测试表明,富锂 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_4$ 正极材料的首次放电比容量为 96mAh/g,60 次循环后的比容量为 94mAh/g。可见,在富锂材料中掺杂适量的 Zn 能使材料具有较好的容量保持率。

综上所述,在富 Li 材料中掺杂适量的 Zn 不仅能增强尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的结构,降低反应的活化能,而且使得材料具有较好的电化学性能。

3.2.4 其他掺杂

Zhang 等^[31]用柠檬酸作螯合剂,采用溶胶-凝胶法在 750°C 下焙烧合成 Li-Mn 尖晶石型 $\text{LiZn}_{0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 正极材料。恒流充放电测试表明,在 25°C 、 $1/3\text{C}$ 倍率下材料具有 120.1mAh/g 的初始放电比容量,循环 40 次后的容量保持率为

98.5%。经过较短次数循环后,该材料仍具有较好的初始放电比容量和较高的容量保持率。循环伏安(CV)测试表明,该材料的峰形较尖锐,说明其具有良好的晶体结构和非常好的循环稳定性。实验表明,阴阳离子共掺杂能提高尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的循环稳定性。

总之,Zn 与其他元素进行共掺杂可以提高尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的结构稳定性,从而改善材料的循环性能,使循环周期变长,容量衰减变慢。

4 结语与展望

Zn 的掺杂量和温度对尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的结构会有影响,当 Zn 掺杂量 $x < 0.1$ 时,为无序的 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群;而 $x \geq 0.1$ 时,为有序的 $\text{P}2_13$ 空间群。不同的温度变化也会导致出现不同的结构;单元 Zn 掺杂以及 Zn 与其他离子共掺杂能改善尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的循环性能,其中 Zn 与金属阳离子掺杂研究的较多,电化学性能表现得较好的是 Zn 与稀土元素掺杂。Zn 掺杂 LiMn_2O_4 正极材料所用合成方法最多的是溶胶-凝胶法,其他合成方法研究的较少。虽然 Zn 掺杂尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的研究涉及范围较广,但是在动力学性能方面以及高温下循环性能的研究较少。

在今后的研究中,可以寻找新的制备方法合成一定形貌的 Zn 掺杂 LiMn_2O_4 正极材料,以及 Zn 与稀土元素的复合掺杂,提高材料的电化学性能;进一步研究 Zn 掺杂 LiMn_2O_4 正极材料的 Li^+ 扩散系数和活化能,了解 LiMn_2O_4 材料中 Li^+ 在动力学方面的扩散机理。

参考文献

- [1] Thackeray M M, Johnson P J, Picciotto L A D, et al. Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 19(2): 179-187.
- [2] Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F K, et al. The spinel phase of LiMn_2O_4 as a cathode in secondary lithium cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(10): 2859-2864.
- [3] 刘晓芳, 苏长伟, 徐旺琼, 等. 醋酸盐体系无焰燃烧合成 LiMn_2O_4 及性能研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2016, 25(1): 10-13.
- [4] Jiang J, Du K, Cao Y, et al. Synthesis of the micro-spherical $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}_4$ as cathode material of lithium batteries [J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2015, 15(1): 421.
- [5] Julien C, Ziolkiewicz S, Lemal M, et al. Synthesis structure and electrochemistry of $\text{LiMn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ prepared by a wet-chemistry method [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(11): 1837-1842.
- [6] Guo H L, Ikuta H, Uchida T, et al. The spinel phases $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the cathode for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(1): 178-182.
- [7] Kim J S, Vaughey J T, Johnson C S, et al. Significance of the tetrahedral a site on the electrochemical performance of substituted $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ spinel electrodes ($\text{M}=\text{Li}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Al}$) in lithium cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(11): A1498-A1502.
- [8] Suzuki K, Oumi Y, Takami S, et al. Structural properties of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ as investigated by molecular dynamics and density functional theory [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 403(39): 4318-4322.
- [9] Park C H, Zhang S B, Wei S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO : the impurity perspective [J]. Physical Review B, 2002, 66(7): 429-436.
- [10] Ito Y, Idemoto Y, Tsunoda Y, et al. Relation between crystal structures electronic structures and electrode performances of $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}$) as a cathode active material for 4V secondary Li batteries [J]. Journal of Power Sources, 2003, 119(6): 733-737.
- [11] Tomita Y, Yonekura H, Kobayashi K. Effect of substitution on the electrical conductivity of $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$) [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2002, 75(10): 2253-2256.
- [12] Talanov V M, Shirokov V B. Theory of the formation of the ordered $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ phase [J]. Crystallography Reports, 2013, 58(2): 314-318.
- [13] Blasse G. The structure of some new mixed metal oxides containing lithium [J]. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1963, 26(8): 1473-1474.
- [14] Lee Y J, Park S H, Eng C, et al. Cation ordering and electrochemical properties of the cathode materials $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $0 < x \leq 0.5$: A ^6Li magic-angle spinning NMR spectroscopy and diffraction study [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(1): 194-205.
- [15] Lee Y J, Grey C P. Determining the lithium local environments in the lithium manganite $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and Li_2MnO_3 by analysis of the ^6Li MAS NMR spinning sideband manifolds [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(14): 3576-3582.
- [16] Arumugam D, Kalaignan G P, et al. Synthesis and electrochemical characterizations of nano-scaled Zn doped LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(28): 8439-8444.
- [17] He B L, Zhou W J, Liang Y Y, et al. Synthesis and electrochemical properties of chemically substituted LiMn_2O_4 pre-

- pared by a solution-based gel method[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2006, 300(2): 633-639.
- [18] 崔萍, 贾志杰, 李兰英, 等. 锌掺杂正极材料尖晶石 LiMn_2O_4 的制备及电化学性能[J]. *功能材料*, 2011, 42(s5): 888-891.
- [19] Xu W Q, Li Q L, Guo J M, et al. Electrochemical evaluation of $\text{LiZn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.10$) cathode material synthesized by solution combustion method [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(5): 5693-5698.
- [20] Piao J Y, Duan S Y, Lin X J, et al. Surface Zn doped LiMn_2O_4 for an improved high temperature performance[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(42): 5326-5329.
- [21] Thirunakaran R, Kim T, Yoon W S. Zinc and aluminium: glutamic acid assisted dual-doped LiMn_2O_4 spinels via sol-gel method as cathode material for use in lithium rechargeable batteries[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, 73(1): 62-71.
- [22] Şahan H, Göktepe H, Patat Ş. Synthesis and cycling performance of double metal doped LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium ion batteries[J]. *Inorganic Materials*, 2008, 44(4): 420-425.
- [23] Yang Z, Jiang Y, Kim J H, et al. The $\text{LiZn}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel with improved high voltage stability for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 117(4): 76-83.
- [24] Iqbal A, Iqbal Y, Chang L, et al. Enhanced electrochemical performance of La- and Zn-co-doped LiMn_2O_4 spinel as the cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14(10): 1-14.
- [25] Thirunakaran R, Kim T, Yoon W S. Effects of multi-dopants (Zn and Ho) in stabilizing spinel structure for cathode materials in lithium rechargeable batteries—novel chelated sol-gel synthesis[J]. *Particuology*, 2016, 24: 87-95.
- [26] Thirunakaran R. Synthesis and electrochemical characterization of duo doped spinels (zinc and praseodymium) for use in lithium rechargeable batteries[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, 69(2): 397-406.
- [27] Thirunakaran R, Sivashanmugam A, Gopukumar S, et al. Cerium and zinc: dual-doped LiMn_2O_4 spinels as cathode material for use in lithium rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 187(2): 565-574.
- [28] Cui P, Liang Y. Synthesis and electrochemical performance of modified LiMn_2O_4 by Zn^{2+} and PO_4^{3-} co-substitution[J]. *Solid State Ionics*, 2013, s 249-250: 129-133.
- [29] Zuo X Q, LI H X, Chen L S, et al. Doping effect on the grain growth of spinel LiMn_2O_4 prepared by sol-gel methods[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2007, 26(9): 1017-1022.
- [30] Bellitto C, Bauer E M, Righini G, et al. The effect of doping LiMn_2O_4 spinel on its use as a cathode in Li-ion batteries: neutron diffraction and electrochemical studies[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2004, 65(1): 29-37.
- [31] Zhang H L, Lei Z, Lan Y. Synthesis and improvement of Li-Mn spinel by multiple co-doping[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, 9(8): 4635-4642.

收稿日期: 2018-07-31

(上接第 50 页)

- [27] Azeredo J B, Godoi M, Schwab R S, et al. Synthesis of thiol esters using nano CuO/ionic liquid as an eco-friendly reductive system under microwave irradiation[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013, 2013(23): 5188-5194.
- [28] Xu J M, Liu B K, Wu W B, et al. Basic ionic liquid as catalysis and reaction medium: a novel and green protocol for the markovnikov addition of n-heterocycles to vinyl esters, using a task-specific ionic liquid, [BMIM]OH[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2006, 71(10): 3991-3993.
- [29] Siddiqui I R, Srivastava A, Shamim S, et al. Microwave accelerated facile and efficient synthesis of piperido[3', 4', 5, 6] pyrano[2, 3-d] pyrimidinones catalyzed by basic ionic liquid [BMIM]OH[J]. *Journal of Molecular Catalysis A (Chemical)*, 2014, 382: 126-135.
- [30] Li B L, Xu D Q, Zhong A G. Novel SO_3H -functionalized ionic liquids catalyzed a simple, green and efficient procedure for fischer indole synthesis in water under microwave irradiation [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2012, 144(14): 45-50.
- [31] Wang B, Tang Y, Wen Z, et al. Dissolution and regeneration of polybenzimidazoles using ionic liquids[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(10): 2962-2965.
- [32] Andrade V P, Mittersteiner M, Lobo M M, et al. A comparative study using conventional methods, ionic liquids, microwave irradiation and combinations thereof for the synthesis of 5-trifluoroacetyl-1, 2, 3, 4-tetrahydropyridines [J]. *Tetrahedron Letters*, 2018, 59(10): 891-894.
- [33] Minami A, Ishimura N, Harada N, et al. Energy efficient microwave synthesis of mesoporous $\text{Ce}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_2$ (Ti, Zr, Hf) nanoparticles for low temperature CO oxidation in an ionic liquid—a comparative study [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(2): 1339-1347.
- [34] Chen Y, Li W, Wang J, et al. Microwave-assisted ionic liquid synthesis of Ti^{3+} , self-doped TiO_2 , hollow nanocrystals with enhanced visible-light photoactivity [J]. *Applied Catalysis B (Environmental)*, 2016, 191: 94-105.
- [35] Wahidin S, Idris A, Sitti Raehanah M S. Ionic liquid as a promising biobased green solvent in combination with microwave irradiation for direct biodiesel production [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 206: 150-154.

收稿日期: 2018-08-27

修稿日期: 2019-10-25