[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201410132

www.whxb.pku.edu.cn

二价与四价金属离子等摩尔共掺杂的锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的制备与表征

吴 玥 刘兴泉* 张 峥 赵红远

(电子科技大学微电子与固体电子学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要: 以氢氧化锂、乙酸锰、硝酸镁和钛酸丁酯为原料, 以柠檬酸为螯合剂, 采用溶胶-凝胶法制备了二价镁离子与四价钛离子等摩尔共掺杂的尖晶石型锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 。采用热重分析(TGA), X射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM)和电化学性能测试(包括循环伏安(CV)和电化学交流阻抗谱(EIS)测试)对所得样品的结构、形貌及电化学性能进行了表征。结果表明: 780 °C 下煅烧 12 h 得到了颗粒均匀细小的尖晶石型结构的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 材料, 该材料具有良好的电化学性能, 在室温下以 0.5C 倍率充放电, 在 4.35–3.30 V 电位范围内放电比容量达到 126.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 次后放电比容量仍为 118.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 93.5%。在 55 °C 高温下循环 30 次后的放电比容量为 111.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达到 91.9%, 远远高于未掺杂的 LiMn_2O_4 的容量保存率。二价镁离子与四价钛离子等摩尔共掺杂 LiMn_2O_4 , 改善了尖晶石锰酸锂的电子导电和离子导电性能, 使其倍率性能和高温性能都得到了明显的提高。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 尖晶石锰酸锂; 溶胶-凝胶法; Mg、Ti 共掺杂

中图分类号: O646

Preparation and Characterization of M(II) and M(IV) Iso-Molar Co-Doped $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries

WU Yue LIU Xing-Quan* ZHANG Zheng ZHAO Hong-Yuan

(State Key Laboratory of Electronic Thin Film and Integrated Devices, School of Microelectronics and Solid State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, P. R. China)

Abstract: An Mg(II) and Ti(IV), iso-molar, co-doped cathode material $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ for lithium-ion batteries was successfully synthesized via a sol-gel method, using lithium hydroxide, manganese acetate, magnesium nitrate, and butyl titanate as raw materials, and citric acid as a chelating agent. The as-prepared materials were characterized using thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and electrochemical tests (including cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements). The results demonstrated that the cathode material $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$, which was obtained after calcination at 780 °C for 12 h, exhibited a fine microstructure and good electrochemical performance. When cycled at 4.35–3.30 V at room temperature, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ delivered a discharge specific capacity of 126.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.5C rate, and maintained a capacity of 118.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50 cycles; the capacity retention of this material reached 93.5%. This material showed a discharge-specific capacity of 111.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.5C rate after 30 cycles, when it was cycled at 55 °C; under these conditions the capacity retention reached 91.9%, far superior to the capacity retention of undoped LiMn_2O_4 . The iso-molar co-doping of LiMn_2O_4 with Mg(II) and Ti(IV) ions led to significant modification of the

Received: July 9, 2014; Revised: October 13, 2014; Published on Web: October 13, 2014.

*Corresponding author. Email: lxquan@uestc.edu.cn; Tel: +86-28-83206690.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21071026) and Outstanding Talents Introduction Project of University of Electronic Science and Technology of China (08JC00303).

国家自然科学基金(21071026)及电子科技大学杰出人才引进项目(08JC00303)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

electronic and ionic conductivity, and increased the rate properties and electrochemical performance of the spinel lithium manganate at elevated temperatures.

Key Words: Lithium ion battery; Cathode material; Spinel lithium manganate; Sol-gel method; Mg, Ti co-doping

1 引言

随着社会的不断向前发展,人类面临的环境污染越来越严峻.发展新能源和新能源汽车是解决环境问题的必由之路.近年来,混合动力汽车(HEV)和纯电动汽车(EV)得到了全球的广泛关注,期望借此减少尾气排放对城市环境的污染以及对石油等自然资源的依赖.锂离子二次电池具有电压高、能量密度高、可快速充放电、自放电小、循环性能优越和无记忆效应等优点,逐渐成为满足日益紧迫需求的电动汽车的动力电池的首选.¹⁻⁵

正极材料是决定锂离子电池综合性能的关键因素,也是锂离子电池中成本最高的材料.因此降低正极材料的成本和提高其安全性是动力电池的基本要求.由于锰酸锂与磷酸亚铁锂不仅具有成本优势,而且更具有安全性能方面的优势,因此这两种材料都被认为是未来动力电池的潜在正极材料.⁵⁻¹⁰但是这两种材料都有各自的不足:磷酸亚铁锂振实密度低导致的体积能量密度小,⁹电子电导率和锂离子扩散系数较低导致的低温性能差^{9,10}等;尖晶石型锰酸锂倍率循环性能欠佳、高温下循环性能不理想等.¹¹⁻¹³因此改善这些材料的不足是正极材料研究的当务之急.本文的目的就是为了探索既具有较好倍率性能又具有较好高温性能的尖晶石型锰酸锂正极材料.

锰酸锂通常的制备方法有:固相法、¹⁴⁻¹⁸溶胶凝胶法、¹⁹⁻²²Pechini法、²³水热法²⁴和共沉淀法²⁵等.大都采用离子掺杂^{14-16,26-28}或表面包覆^{11,22,29,30}的方法改善锰酸锂的倍率性能或高温性能.但这些方法大多不能同时改善其高温循环性能和倍率循环性能,有的甚至靠牺牲材料的容量^{11,26}来实现改善其性能的目的.王震坡等³¹曾研究过 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 离子同时掺杂 LiFePO_4 的研究,证明 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 离子同时掺杂可以显著改善 LiFePO_4 的倍率性能和循环性能,但没有对改善的机理进行解释.本文采用 Mg^{2+} 离子和 Ti^{4+} 离子等摩尔共掺杂、以柠檬酸为螯合剂的溶胶-凝胶法制备样品,并研究掺杂以及不同烧结温度对锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 结构、形貌和电化学性能的影响,尤其是对材料高温循环性能和倍率循环性能的影响.

2 实验部分

2.1 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的溶胶凝胶法合成

以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (AR, 99.0%)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR, 99.0%)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 99.0%)和 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ (AR, 98.5%)为原料,柠檬酸(AR, 99.5%)为溶胶-凝胶聚合反应的单体.将柠檬酸与氢氧化锂以精确的摩尔比溶解于去离子水中,调节溶液浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅中不停搅拌.称取相应质量的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全溶于去离子水中后逐滴加入上述含锂溶液中,得到混合溶液A.再将钛酸丁酯溶于无水乙醇,由此制得的醇溶液逐滴加入上述混合溶液A中.在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅中搅拌一段时间后,滴加氨水调节pH值到6-7,随后水浴锅升温到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 再搅拌3 h形成凝胶,再将凝胶放入 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥24 h脱去水分形成干凝胶.将干凝胶转移至马弗炉中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧4 h制得前驱体,取出研磨后再次放入马弗炉二次煅烧,经 $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温烧结12 h后随炉降温,得到灰黑色粉末状的尖晶石型锰酸锂正极材料B.

2.2 材料的表征

实验所用热重分析仪为美国TA公司生产的Q-50型仪器.空气气氛中测试,升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 $20\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$.热重分析得到了热失重曲线和热失重微分曲线.采用荷兰飞利浦公司生产的PHILIPS PRO MPDFY1291 X射线衍射仪对样品进行了物相分析,使用Cu靶 K_α 射线源,波长为 0.15406 nm ,管电压40 kV,管电流100 mA,扫描范围为 $5^\circ\text{--}80^\circ$,扫描速率为 $4\text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{min}^{-1}$.采用日本电子公司生产的JEOL JSM-6490LV型扫描电子显微镜观察合成的样品粉体的微观形貌及表面分布情况.循环伏安(CV)和电化学交流阻抗谱(EIS)测试在武汉科斯特仪器公司生产的CS-350电化学工作站上完成.

2.3 电化学性能测试

将以上合成的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 锰酸锂正极材料B作为活性物质,乙炔黑作为导电剂,聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘结剂,将PVDF以2%的质量分数溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯)中再取用.按照活

性物质: 导电剂: 粘结剂的质量比(85:10:5)准确称取, 将三种物质混合均匀后涂覆于铝箔上, 在鼓风干燥箱中干燥0.5 h后, 制备成直径为10 mm的圆形正极片, 放入真空干燥箱中于105 °C干燥8 h以上. 负极采用金属锂片, 电解液为Samsung公司生产的Starlyte 1.0 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC(乙烯碳酸酯)+DEC(二乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)(体积比为1:1:1), 以聚丙烯微孔膜(Celgard2400)作为电池的隔膜, 电池在充满氩气的不锈钢手套箱中装配而成. 采用LAND CT-2001A 电池测试系统对电池进行恒流充放电性能测试, 充放电电压范围为3.30–4.35 V. 通过调整充放电电流密度大小, 实现不同倍率下的充放电性能测试. 测试环境温度: 室温为20–25 °C, 高温为55 °C.

3 结果与讨论

3.1 前驱体热重分析

热重(TG)分析主要用于溶胶-凝胶法合成的前驱体, 通过分析前驱体在加热过程中的热分解过程, 从而确定了前驱体的预烧温度. 如图1所示, 前驱体受热失重主要有4个失重平台, 分别对应前驱体分解的4个阶段: 残余水和有机物溶剂挥发(156 °C), 有机物的燃烧(206 °C), 热分解(282 °C)和尖晶石结构的形成(360 °C). 本文为了确保有机物分解和Mn的充分氧化, 将预烧温度确定为450 °C. 如图2所示, 预烧后样品的XRD曲线基本呈现尖晶石的特征峰, 但峰强较弱, 说明结晶不完全, 晶粒发育欠佳, 因此仍需要二次烧结.

3.2 XRD分析

图2为预烧样品以及不同温度二次烧结样品

图1 LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Ti_{0.05}O₄合成前驱体TG-DTG曲线
Fig.1 TG-DTG profiles of precursor for synthesis of LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Ti_{0.05}O₄

TG-DTG: thermogravimetry-derivative thermogravimetry

图2 LiMn₂O₄、预烧样品与二次烧结LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Ti_{0.05}O₄样品的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of LiMn₂O₄, pre-sintered and re-sintered LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Ti_{0.05}O₄ samples

LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Ti_{0.05}O₄的XRD图谱, 同时加入尖晶石LiMn₂O₄的标准图谱(Reference code: 00-035-0782)以便对比. 从图中可以看出, 无论是预烧样品还是三个不同终烧温度样品的XRD图谱的衍射峰位置均与纯尖晶石LiMn₂O₄正极材料的衍射峰位置一致, 具有 $Fd\bar{3}m$ 空间群结构, 没有明显杂相峰, 说明Mg²⁺、Ti⁴⁺的少量掺杂没有明显引入杂相. 证明Mg²⁺和Ti⁴⁺离子掺入了尖晶石结构中并取代了Mn³⁺/Mn⁴⁺离子位置. 通过X'PertHighScorePlus软件分析后得到的晶格常数如表1所示. 不难看出, 随着二次烧结温度的升高, 晶格常数与晶胞体积逐步减小. 750和780 °C终烧样品的晶格常数都大于标准卡片(Reference code: 00-035-0782)的晶格常数0.82476 nm, 可能的原因是Mg²⁺、Ti⁴⁺离子半径分别大于Mn³⁺、Mn⁴⁺离子半径, Mg²⁺和Ti⁴⁺离子取代了部分Mn³⁺/Mn⁴⁺离子使得晶格常数变大. 从而进一步证明Mg²⁺和Ti⁴⁺离子确实掺入了尖晶石结构中取代了Mn³⁺/Mn⁴⁺离子位置. 当终烧温度达到800 °C后, 出现了大量粒子团聚(这将在后面的SEM分析中得到证实), 减小了比表面积, 导致表面效应减小, 晶格紧缩导致晶格参数减小.

3.3 SEM分析

图3所示是在不同温度下二次烧结合成的

表1 LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Ti_{0.05}O₄样品的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of LiMn_{1.9}Mg_{0.05}Ti_{0.05}O₄ samples

Calcining temperature/°C	Lattice parameter/nm	Unit cell volume/nm ³
750	0.82518	0.56195
780	0.82505	0.56161
800	0.82419	0.55986

LiMn₂O₄, reference code: 00-035-0782, $a=0.82476$ nm

$\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品材料的 SEM 图像. 从图 3 中可以看出, 在 750、780 和 800 °C 均可得到尖晶石型的材料, 并且随着温度升高, 最终产物的颗粒粒径逐渐增大. 750 °C 时晶体已经基本形成, 且晶体生长趋于完全; 780 °C 时, 材料变成分散均匀的颗粒, 晶粒形状相对规则, 晶界明显, 晶界和结晶度明显优于 750 °C; 800 °C 时材料颗粒粒径增大, 出现大量粒子团聚, 晶界变得模糊, 这与 XRD 结构分析结果相符. 材料的颗粒大小与形貌影响锰酸锂正极材料的电化学性能,³² 随着颗粒粒径的增大, 锂离子嵌入脱出的迁移距离变大, 对于材料的嵌脱锂活性也有很大影响, 这都将在材料的电化学性能测试中得到证实.

3.4 TEM 分析

为进一步观察 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品的微观形貌, 对其进行了 TEM 测试. 图 4(a) 为典型的 TEM 图像, 图 4(b) 为高分辨率 TEM (HRTEM) 图像. 从图 4(a) 中可观察到样品晶界明显, 结晶度良好. 颗粒大小在 200–300 nm 之间, 属于亚微米颗粒. 放大图 4(a) 中圆圈位置, 得到图 4(b). 从中可以看到, 颗粒是

由大量初级粒子组成的. 测量得面间距为 0.47 nm, 对应于尖晶石型 LiMn_2O_4 的 (111) 面. 晶格边缘有些模糊, 可能是因为 LiMn_2O_4 置于电子束下比较粗糙的缘故,³³ 但也有可能是由其孪晶产生的.

3.5 电化学测试

图 5 所示为未掺杂 LiMn_2O_4 材料和不同温度下二次烧结保温 12 h 所得 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品材料的充放电曲线, 测试电压范围为 3.30–4.35 V, 倍率为 0.5C. 不难看出, 在 3.90–4.20 V 的电压区间里, 两个放电平台的区分并不十分明显. 未掺杂的尖晶石型 LiMn_2O_4 材料所具有的典型放电曲线在 4 V 左右存在两个放电平台. Ohzuku 等³⁴ 指出在放电过程中随着锂的嵌入, 正极材料的相变可以分为三个阶段: (1) 两种立方相之间的反应; (2) 一种立方相的嵌入; (3) 立方相向四方相转变. (1)、(2) 两个阶段对应较高的 4 V 放电平台, 第 (3) 阶段对应较低的 3 V 放电平台. 庄全超等³⁵ 在研究尖晶石 LiMn_2O_4 中锂离子嵌入脱出过程的电化学阻抗谱时, 提出了在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中存在导致产生阻抗的两种局域浓差电池模型和嵌锂物理机制, 即证实了 LiMn_2O_4

图 3 不同温度下二次烧结的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ samples re-sintered at different temperatures

$T/^{\circ}\text{C}$: (a) 750; (b) 780; (c) 800

图 4 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品的 TEM 和 HRTEM 图

Fig.4 TEM and HRTEM images of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ sample

图5 LiMn_2O_4 和不同温度下二次烧结所得 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品的充放电曲线

Fig.5 Charge/discharge profiles of LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ samples re-sintered at different temperatures conditions: 0.5C, 25 °C

材料存在两种放电平台. 在高电位所发生的两种立方相之间的反应, 即由锂离子的有序化排列引起的两相共存现象, 是造成尖晶石型材料不可逆容量衰减的重要原因.³⁶ 而 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 材料的放电曲线的 4 V 放电平台并不明显, 可见镁和钛的掺杂有效抑制了锂离子的有序化排列, 阻碍了不稳定的两相共存的出现, 抑制了脱锂和嵌锂过程中的相变.

图 6 为不同温度下二次烧结(保温)12 h 得到的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品材料的循环性能曲线. 从图 6 中可见, 电池需要 6 到 8 次充放电循环后, 放电比容量才达到最高, 分别为 111.3、126.8 和 118.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 一方面, 由于基片表面的平整度不够理想, 电极材料会有一个活化的过程; 另一方面, 随着充放电循环, 电解液与电极材料的接触会变得更加充分, 使

图6 不同温度下二次烧结得到的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 循环性能曲线

Fig.6 Cyclic performance curves of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ samples re-sintered at different temperatures conditions: 0.5C, 25 °C

得参与脱嵌反应的锂离子增多. 这两点可能是出现此种情况的原因. 循环 20 次后放电比容量分别保持在 106.6、123.2 和 112.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 95.8%、97.2% 和 94.6%, 样品的容量保持率均在 95% 左右. 随着循环次数的增加, 材料的放电比容量衰减缓慢. 循环到 50 次后放电比容量分别保持在 104.3、118.5 和 106.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 93.7%、93.5% 和 90.0%, 均在 90% 以上. 共掺杂明显提高了尖晶石材料的循环稳定性. 由于 $\text{Mg}-\text{O}$ 键和 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的强度均高于 $\text{Mn}-\text{O}$ 键, 使得尖晶石 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的晶体结构在循环过程中更加稳定, 从而抑制了 Jahn-Teller 畸变效应的发生. 同时, 掺杂等摩尔量的低价阳离子 Mg^{2+} 和高价的阳离子 Ti^{4+} 后, 由于掺杂离子等量取代并占据了 Mn 的位置, 使材料中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比值大于 1, 这不仅抑制了 Jahn-Teller 畸变效应的发生, 而且还抑制了 Mn^{3+} 向 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 转变的歧化反应, 从而减少了 Mn^{2+} 的溶解. 达到了减少尖晶石型材料的容量衰减的目的, 改善了尖晶石型锰酸锂材料的循环稳定性.^{35,36} Xiong 等³⁷ 采用实验研究验证了我们的这种推断.

图 7 所示是在不同倍率下未掺杂 LiMn_2O_4 和不同温度煅烧得到的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品材料的充放电循环性能. 由图可见, 不同终烧温度制备的样品, 在 0.5C 倍率下循环 20 次后放电比容量分别保持在 105.0、118.7 和 107.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 1C 倍率下放电比容量分别为 98.1、106.1 和 98.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 2C 倍率下放电比容量分别为 88.1、99.8 和 86.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 5C 倍率下放电比容量分别为 55.4、76.5 和 61.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 在高倍率循环后继续在 0.5C 倍率下循环

图7 LiMn_2O_4 和不同温度下煅烧得到的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的倍率循环性能

Fig.7 Cyclic property at different rates of LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ re-sintered at different temperatures

测试, 放电比容量仍能分别达到 96.1、112.4 和 95.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明该材料具有很好的容量恢复性能. 我们认为, 这是由于 LiMn_2O_4 中含有 50% 的 Mn^{3+} , 当掺入的 Mg^{2+} 取代 Mn^{3+} 时, 将产生 p 型半导体效应, 增加其(空穴)离子导电性; 当掺入的 Ti^{4+} 取代 Mn^{3+} 时, 将产生 n 型半导体效应, 增加其电子导电性. 二者同时等摩尔掺入, 将有利于改善材料的电子导电和离子(空穴)导电性能.

图 8 所示为 780°C 煅烧保温 12 h 的样品在不同倍率下的放电曲线图. 随着放电倍率的增大放电曲线逐渐倾斜, 2C 倍率放电曲线几乎看不到放电平台. 但 780°C 烧结的样品明显具有最优的倍率性能, 750 与 800°C 的样品倍率性能相近.

3.6 高温电化学性能

前已述及, 780°C 二次烧结 12 h 的样品材料的电化学性能最佳. 将该样品材料组装成半电池后置于 55°C 的电热恒温干燥箱中, 测试其高温环境下的电化学性能, 并与未掺杂尖晶石 LiMn_2O_4 的高温电化学性能进行比较, 结果如图 9 和表 2 所示. 从图 9 中可以看到, Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 等摩尔共掺杂样品 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的高温电化学稳定性明显优于未掺杂 LiMn_2O_4 样品. 相同条件下循环 30 次后, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品的容量保持率高达 91.9%, 未掺杂的尖晶石 LiMn_2O_4 的容量保持率仅有 22.5%, 远远高出尖晶石 LiMn_2O_4 的容量保持率. 由此可见, 二价镁离子与四价钛离子的等摩尔量共掺杂显著提高了尖晶石型锰酸锂材料的高温电化学循环性能, 这主要归因于 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 共掺杂后的协同效应抑制了 Mn^{3+} 的歧化和 Mn^{2+} 的溶解以及 Jahn-Teller 畸变效应.

图 8 780°C 煅烧 12 h 得到的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 不同倍率下的放电曲线

Fig.8 Discharge curves at different rates of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ calcined at 780°C for 12 h

图 9 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 与 LiMn_2O_4 高温循环性能图
Fig.9 Cyclic performance curves of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ and LiMn_2O_4 at elevated temperature

表 2 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 与 LiMn_2O_4 高温循环性能对照
Table 2 Comparison for the cyclic performance curves of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ and LiMn_2O_4 at elevated temperature

Sample	Discharge capacity/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)		Capacity retention/%
	initial	30th	
LiMn_2O_4	103.1	23.2	22.5
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	118.0	111.9	91.9

conditions: 0.5C, 4.35–3.30 V (vs Li/Li^+)

3.7 循环伏安测试

图 10 为未掺杂的 LiMn_2O_4 和 780°C 烧结的 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 等摩尔共掺杂样品 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的循环伏安曲线(CV 曲线), 扫描速率为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 未掺杂的 LiMn_2O_4 电压范围为 3.40–4.50 V, 样品 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的电压范围为 3.40–4.70 V. 从图 10 中可看出, 两条曲线都有两对氧化还原峰, 表明在充放电过程中, 锂离子的嵌入脱出分两步进行, 对应 2 个充放电平台. 未掺杂 LiMn_2O_4 的两对氧化/还原峰对应电压分别为 4.12 V/4.26 V 和 3.89 V/4.02 V.

图 10 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 与 LiMn_2O_4 的循环伏安曲线
Fig.10 Cyclic voltammetric curves of $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ and LiMn_2O_4

V, 氧化峰之间和还原峰之间都相差 0.14 V. 而 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品的两对氧化/还原峰对应电压分别为 4.10 V/4.23 V 和 3.92 V/4.05 V, 氧化峰之间和还原峰之间只相差 0.13 V, 且峰形对称性较未掺杂 LiMn_2O_4 高. 说明 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 共掺杂减弱了锂离子嵌入脱出过程中的两步分化, 阻碍了不稳定的两相共存的产生, 与充放电曲线分析结果一致.

3.8 交流阻抗测试

分别测试未掺杂的样品 LiMn_2O_4 和掺杂样品 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的首次和第 20 次充放电后的电化学交流阻抗谱, 测试结果如图 11 所示. 图 11 中显示, 各条曲线在高频区均呈现出一段圆弧的形状, 在低频区则类似于一条直线. 高频区对应于电荷迁移的阻抗, 低频区则相当于 Warburg 阻抗, 即锂离子的扩散电阻. 选取图 11 中所示的等效电路, R_1 为接触电阻, CPE 和 R_2 表示了电荷转移的阻抗, W_1 表示 Warburg 阻抗, 拟合结果如表 3 所示. Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 等摩尔共掺杂样品 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的首次循环后的 R_2 阻值明显小于未掺杂的 LiMn_2O_4 , 由此可见, Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 等摩尔共掺杂改善了尖晶石型的导电性. 其原

表 3 采用图 11 中的等效电路的拟合结果

Table 3 Fitting results of equivalent circuit in Fig.11

Sample	R_2/Ω	
	1st	20th
LiMn_2O_4	74.88	175.5
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	38.29	63.41

因可能是: Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 化合价之和小于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的化合价之和, 促使晶体中自由电子的产生, 从而提到其电子导电性. 20 次循环后, 未掺杂的 LiMn_2O_4 的 R_2 阻抗增大了两倍多, 而掺杂样品的 R_2 阻抗仅增大了不足一倍, 且仍然小于未掺杂 LiMn_2O_4 的首次循环后的 R_2 阻抗值. 循环过程中发生的晶格畸变, Jahn-Teller 效应等引起容量衰减和电阻增大的变化, 在掺杂样品中得到了有效抑制.

综合考虑样品的电化学性能后可以得出: 煅烧温度对于 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品的电化学性能影响较大, 780 °C 是 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品的最佳烧结温度. 温度的高低影响 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品的结晶度、晶粒大小、团聚现象和分布均匀性等性质, 从而对材料的电化学性能产生明显的影响. Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 等摩尔共掺杂可以明显改善材料的导电性, 提高材料的高温性能和倍率性能, 这主要归因于二价镁离子与四价钛离子的等摩尔共掺杂的协同作用.

4 结 论

以氢氧化锂、乙酸锰、硝酸镁和钛酸丁酯为原料, 柠檬酸为螯合剂, 通过溶胶-凝胶法制备的二价镁与四价钛离子等摩尔共掺杂的锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$, 具有典型的尖晶石结构, Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 离子很好地取代了 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子位置, 没有明显杂相生成.

Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 离子等摩尔共掺杂的协同作用, 稳定了尖晶石结构, 提高了材料的导电性, 阻碍了锂离子的有序化排列. 同时抑制 Mn^{3+} 的歧化和 Mn^{2+} 的溶解, 使得 Mn 的平均化学价高于 +3.5, 有效减少了 Jahn-Teller 效应的发生. 改善了尖晶石型材料容量衰减的问题, 提高了尖晶石型锰酸锂材料的循环稳定性.

780 °C 是 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 样品的最佳烧结温度. 以 780 °C 终烧温度保温 12 h 制备的样品颗粒均匀细小, 颗粒大小在 200–300 nm 左右; 且具有优良的电化学性能, 0.5C 倍率下可逆放电比容量达到 126.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后比容量仍有 118.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率达到 93.5%; 与未掺杂的 LiMn_2O_4 样

图 11 LiMn_2O_4 (a)与 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ (b)的交流阻抗谱

Fig.11 Nyquist plots of LiMn_2O_4 (a) and $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ (b)

R_1 : contact resistance; R_2 : charge-transfer resistance; CPE₁: constant phase-angle element; W_1 : Warburg impedance

品比较具有较优异的高温电化学性能和高倍率循环性能。

References

- (1) Wang, Z. P.; Sun, F. C. *Transaction of Beijing Institute of Technology* **2004**, 24 (12), 1053. [王震坡, 孙逢春. 北京理工大学学报, **2004**, 24 (12), 1053.]
- (2) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. *Science* **2011**, 334 (6058), 928. doi: 10.1126/science.1212741
- (3) Saft, M.; Chagnon, G.; Faugeras, T.; Sarre, G.; Morhet, P. *J. Power Sources* **1999**, 80 (1–2), 180.
- (4) Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, 414 (6861), 359. doi: 10.1038/35104644
- (5) Mukherjee, R.; Krishnan, R.; Lu, T. M.; Koratkar, N. *Nano Energy* **2012**, 1 (4), 518. doi: 10.1016/j.nanoen.2012.04.001
- (6) Park, O. K.; Cho, Y.; Lee, S.; Yoo, H.; Song, H.; Cho, J. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (5), 1621. doi: 10.1039/c0ee00559b
- (7) Patey, T. J.; Büchel, R.; Ng, S. H.; Krumeich, F.; Pratsinis, S. E.; Novák, P. *J. Power Sources* **2009**, 189, 149. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.002
- (8) Shi, Z. C.; Li, C.; Yang, Y. *Electrochemistry* **2003**, 9 (1), 9. [施志聪, 李晨, 杨勇. 电化学, **2003**, 9 (1), 9.]
- (9) Fedorkova, A.; Nacher-Alejos, A.; Gomez-Romero, P. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 943. doi: 10.1016/j.electacta.2009.09.060
- (10) Yi, T. F.; Yue, C. B.; Zhu, Y. R.; Zhu, R. S.; Hu, X. G. *Rare Metal Materials and Engineering* **2009**, 38 (9), 1687. [伊廷峰, 岳彩波, 朱彦荣, 诸荣孙, 胡信国. 稀有金属材料与工程, **2009**, 38 (9), 1687.]
- (11) Wang, Z. X.; Xing, Z. J.; Li, X. H.; Guo, H. J.; Peng, W. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2004**, 20 (8), 790. [王志兴, 邢志军, 李新海, 郭华军, 彭文杰. 物理化学学报, **2004**, 20 (8), 790.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20040802
- (12) Xu, C. Q.; Tian, Y. W.; Zhai, Y. C. *Journal of Materials and Metallurgy* **2002**, 1 (4), 243. [徐茶青, 田彦文, 翟玉春. 材料与冶金学报, **2002**, 1 (4), 243.]
- (13) Amatucci, M.; Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149 (12), K31.
- (14) Amatucci, G. G.; Pereira, N.; Zheng, T.; Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148 (2), A171.
- (15) Hong, Y. S.; Han, C. H.; Kim, K.; Kwon, C. W.; Campet, G.; Choy, J. H. *Solid State Ionics* **2001**, 139 (1–2), 75. doi: 10.1016/S0167-2738(00)00821-3
- (16) Fey, G. T. K.; Lu, C. Z.; Kumar, T. P. *J. Power Sources* **2003**, 115, 332. doi: 10.1016/S0378-7753(03)00010-7
- (17) Liu, Q. S.; Yu, L. H.; Wang, H. H. *J. Alloy. Compd.* **2009**, 486, 886. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.07.087
- (18) Kou, D.; Liu, X. Q.; Zhang, Z.; Liu, H. J.; Wang, C. *Science & Technology in Chemical Industry* **2012**, 20 (6), 1. [寇丹, 刘兴泉, 张峥, 刘宏基, 王超. 化工科技, **2012**, 20 (6), 1.]
- (19) Kang, K.; Dai, S. H.; Wan, Y. H. *J. Funct. Mater.* **2000**, 31 (3), 283. [康慨, 戴受惠, 万玉华. 功能材料, **2000**, 31 (3), 283.]
- (20) Du, R. B.; Liu, T.; Kong, X. J. *Chin. J. Rare Metals* **2009**, 33 (4), 553. [杜荣斌, 刘涛, 孔学军. 稀有金属, **2009**, 33 (4), 553.]
- (21) Wang, Y. M.; Bao, F. Y.; Hou, X. G.; Zhou, J. *China Powder Science and Technology* **2009**, 15 (4), 49. [王玉棉, 包飞燕, 侯新刚, 邹杰. 中国粉体技术, **2009**, 15 (4), 49.]
- (22) Liu, X. M.; Huang, Z. D.; Oh, S.; Ma, P. C. *J. Power Sources* **2010**, 195 (13), 4290. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.01.068
- (23) Michalska, M.; Lipinska, L.; Mirkowska, M.; Aksieniongek, M.; Diduszko, R.; Wasiucione, M. *Solid State Ionics* **2011**, 188 (1), 160. doi: 10.1016/j.ssi.2010.12.003
- (24) Chen, K.; Donahoe, A. C.; Noh, Y. D.; Li, K.; Komarneni, S.; Xue, D. *Ceram. Int.* **2014**, 40 (2), 3155. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.09.128
- (25) Son, J. T.; Kim, H. G.; Park, Y. *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 453.
- (26) Shen, P.; Huang, Y.; Liu, L.; Jia, D. J. *Solid State Electr.* **2006**, 10 (11), 929. doi: 10.1007/s10008-005-0039-1
- (27) Prabu, M.; Reddy, M. V.; Selvasekarapandian, S.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. *Electrochim. Acta* **2013**, 88, 745. doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.011
- (28) Lee, D. K.; Han, S. C.; Ahn, D.; Singh, S. P.; Sohn, K. S.; Pyo, M. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2012**, 4 (12), 6841.
- (29) Hu, G. J.; Ouyang, C. Y. *Acta Phys. Sin.* **2010**, 59 (8), 5864. [胡国进, 欧阳楚英. 物理学报, **2010**, 59 (8), 5864.]
- (30) Huang, B.; Li, X.; Wang, Z.; Guo, H.; Xiong, X.; Wang, J. *J. Alloy. Compd.* **2014**, 583, 313. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.08.157
- (31) Wang, Z. P.; Liu, W.; Wang, Y.; Zhao, C. S.; Zhang, S. P.; Chen, J. T.; Zhou, H. H.; Zhang, X. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28 (9), 2084. [王震坡, 刘文, 王悦, 赵春松, 张淑萍, 陈继涛, 周恒辉, 张新祥. 物理化学学报, **2012**, 28 (9), 2084.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201207043
- (32) Xiao, L.; Guo, Y.; Qu, D.; Deng, B.; Liu, H.; Tang, D. *J. Power Sources* **2013**, 225, 286. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.070
- (33) Singh, S.; Mitra, S. *Electrochim. Acta* **2014**, 123, 378. doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.045
- (34) Ohzuku, T.; Kitagawa, M.; Hirai, T. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137 (3), 769. doi: 10.1149/1.2086552
- (35) Zhuang, Q. C.; Wei, T.; Wei, G. Z.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Acta Chim. Sin.* **2009**, 67 (19), 2184. [庄全超, 魏涛, 魏国祯, 董全峰, 孙世刚. 化学学报, **2009**, 67 (19), 2184.]
- (36) Xia, Y. Y.; Sakai, T.; Fujieda, T.; Yang, X. Q. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148 (7), A723.
- (37) Xiong, L.; Xu, Y.; Tao, T.; Goodenough, J. B. *J. Power Sources* **2012**, 199, 214. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.09.062