

固相燃烧法快速合成 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 正极材料及电性能研究

于 月^{1,2}, 向明武^{1,2}, 白红丽^{1,2}, 刘晓芳^{1,2}, 郭俊明^{1,2}

(1. 云南民族大学 生物基材料绿色制备技术国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650500)

(2. 云南民族大学 云南省高校绿色化学材料重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘 要:采用固相燃烧法在 500 °C 反应 1 h 然后再 650 °C 二次焙烧 6 h, 快速合成了 Ni、Mg 共掺杂的 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 正极材料。借助 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)和电化学测试等对材料的结构、形貌、物相和电化学性能进行测试。结果表明: $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 正极材料为立方尖晶石型结构, 颗粒尺寸在 100~200 nm 之间, 为多面体形貌。合成的 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 材料有良好的电化学性能, 在 1 C 时首次放电比容量为 107.6 mAh·g⁻¹, 10 C 首次放电比容量有 68.7 mAh·g⁻¹, 在 55 °C、1 C 首次放电比容量有 103.7 mAh·g⁻¹, CV 和 EIS 测试得出该材料有较大的锂离子扩散系数 $1.038 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和较小的活化能 32.69 kJ·mol⁻¹, 对循环 1000 次后的极片进行剖面分析, 该材料的晶体结构和颗粒形貌基本没有变化, 适量 Ni、Mg 共掺杂能够有效提高尖晶石型 LiMn_2O_4 在循环过程中的容量衰减和结构稳定性, 抑制了 Jahn-Teller 效应。

关键词: LiMn_2O_4 ; 正极材料; Ni-Mg 共掺杂; 结构稳定性; Jahn-Teller 效应

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1437-08

锂离子电池 (LIBs) 广泛用于电动和混合动力电动汽车 (EV/HEV), 还用于储能系统 (ESS)^[1-3]。具有三维通道晶体结构的尖晶石型 LiMn_2O_4 以其比容量高、成本低、环境友好和无记忆效应等优点受到了广泛的关注。但因其充放电循环过程中容量快速衰减, 尤其是高温条件下 ($\geq 55^\circ\text{C}$) 循环稳定性差等缺点, 从而制约了发展。造成尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料容量快速衰减的主要原因有^[4]: (1) Jahn-Teller 效应; (2) Mn^{3+} 的歧化反应溶解: $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$; (3) 氧缺陷。在 LiMn_2O_4 材料中的 Mn 以 +3 和 +4 价同时存在, Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) 容易发生 Jahn-Teller 畸变, 使其晶体结构由立方锰氧八面体结构转变成四方锰氧八面体结构, 影响锂离子的正常脱嵌, 造成尖晶石型 LiMn_2O_4 电池容量衰减。研究表明, 为抑制 Jahn-Teller 效应, 可通过掺杂小含量的金属阳离子替代部分 Mn^{3+} , 提高 Mn 的价态, 抑制 Mn^{3+} 的溶解, 从而提高锰酸锂材料的结构稳定性, 进而改善锰酸锂材料的循环性能^[5,6]。比如掺杂 $\text{Al}^{[7-9]}$, $\text{Ni}^{[10,11]}$, $\text{Cr}^{[12,13]}$, $\text{Co}^{[14]}$, $\text{Mg}^{[15-17]}$ 等。 Ni^{2+} 的离子半径 $r=0.69 \text{ nm}$ 与 Mn^{3+} 的离子半径 $r=0.65 \text{ nm}$ 相近, Ni^{2+} 可以取代 LiMn_2O_4 结构中的 Mn^{3+} , 此外, Ni-O 键的键

长 (0.1915 nm) 比 Mn-O 键的键长 (0.1937 nm) 短^[18], Ni-O 键的缩短可以提高尖晶石型 LiMn_2O_4 的结构稳定性^[19], 所以掺杂适量的 Ni^{2+} 可以提高 LiMn_2O_4 正极材料的结构稳定性。 Mg^{2+} 以其环境友好、成本低、储量丰富、与其他元素比相对较轻等优点被认为是很好的掺杂元素。Huang 等^[17] 通过掺杂 Mg^{2+} 来抑制 Jahn-Teller 效应提高了 LiMn_2O_4 的循环和结构稳定性, 但是 $\text{LiMg}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 的首次放电比容量仅有 99.8 mAh·g⁻¹。Song 等^[20] 采用旋转加热法合成了 $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 正极材料提高了循环稳定性。Jeong 等^[21] 合成了 $\text{LiMg}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 正极材料, 其首次放电比容量有 120 mAh·g⁻¹, 循环 70 次后仍有 105 mAh·g⁻¹。这些结果表明掺杂适量的 Mg^{2+} 可以有效提高其循环稳定性。

基于 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 以上的特点和优势, 本研究采用成本低廉、反应时间少、节约能源的固相燃烧法^[22,23], 并结合 Ni-Mg 共掺杂的协同效应合成了 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 正极材料, 以期提高锰酸锂正极材料的结构稳定性和电化学性能。

1 实 验

收稿日期: 2019-04-20

基金项目: 国家自然科学基金 (U1602273, 51462036)

作者简介: 于 月, 女, 1993 年生, 硕士生, 云南民族大学化学与环境学院, 云南 昆明 650500, E-mail: 1768170101@qq.com

以 Li_2CO_3 、 MnCO_3 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 按照 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 化学计量配料, 以原料总质量 6 g 计, 分别称取碳酸锂、碳酸锰、醋酸镁和醋酸镍, 并置于聚四氟乙烯球磨罐中, 外加 5% 质量分数的柠檬酸为燃料, 以无水乙醇为介质在行星式球磨机上球磨混匀, 经鼓风干燥箱 80 °C 烘干后得到黄白色粉末状反应前驱体。分别取 5.5 g 反应前驱体于瓷坩埚中, 然后放入预设温度为 500 °C 的马弗炉中, 在空气气氛中燃烧反应 1 h, 取出后自然冷却至室温, 研磨后称取 1.0 g 再次放入 650 °C 马弗炉中二次焙烧 6 h, 取出空冷、研磨后得到最终产物 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 正极材料。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker Company), 以 Cu 靶($K\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm)、工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 在 10°~80° 的范围内测试产物的物相组成。采用扫描电子显微镜(SEM, QUANTA-200 America FEI Company)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100)观察样品的颗粒形貌, 并用能谱仪(EDS)测试相应的元素组成。采用 X 射线光电子能谱(XPS)测试材料中元素的价格态分布(C_{1s} , 284.8 eV)。

正极材料的电化学性能通过组装成 CR2032 型扣式电池来测试。将 80% 质量比的活性物质、10% 的导电乙炔黑和 10% 的聚偏氟乙烯粘接剂(PVDF)准确称量后, 加入适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂, 混匀的浆液均匀地涂在铝箔上。然后放于 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 4 h 后裁剪、切片成直径为 16 mm 的正极圆片。以纯金属锂片作为负极, 1 mol·L⁻¹ 的 LiPF_6 (体积比为 EC(碳酸乙烯酯):DMC(1,2-二甲基碳酸酯):EMC(碳酸甲乙酯)=1:1:1) 作为电解液, Celgard2320 (聚丙烯多孔膜)为隔膜, 在充满高纯 Ar (水、氧含量均低于 1 $\mu\text{L/L}$) 的真空手套箱(super1220/750, 米开罗那中国有限公司)中组装成 CR2032 型扣式电池。使用 Land 测试系统(CT2001A, 武汉金诺电子有限公司)在 3.0~4.5 V (vs. Li^+/Li) 之间进行恒电流充放电测试。使用电化学工作站(CHI604D, 上海辰华仪器有限公司)在 0.05 mV·s⁻¹ 的扫描速率下进行循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 为合成产物 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 的 XRD 图谱。从图中可以看出所合成样品的衍射峰与尖晶石型 LiMn_2O_4 (JCPDS No. 35-0782)的标准衍射峰相一致, 具有 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群结

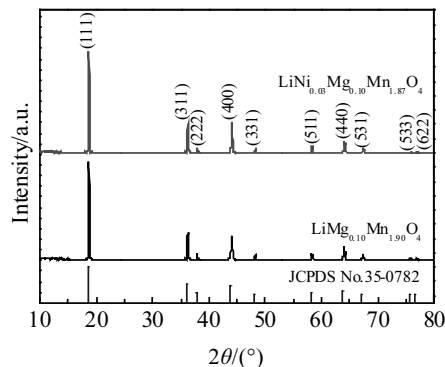


图 1 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ samples

构。表 1 为 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 的晶胞参数。因为 Ni-O (0.019154 nm) 键的键长小于 Mn-O (0.19372 nm) 键的键长和 Mg-O 键的键能大于 Mn-O 键的键能^[18], 2 个样品的晶格常数均明显小于尖晶石 LiMn_2O_4 的标准晶格常数(0.8247 nm)^[23], 所以晶胞体积会收缩。同时 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品有相对较小的(400)半峰宽和 $I_{(311)}/I_{(400)}$ 强度比, 这说明 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的结晶性较好。

2.2 形貌分析

图 2a 和 2b 为合成产物 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 的 SEM 图, 从图中可以看出 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 样品的颗粒尺寸稍大, 颗粒大小分布也不均匀, 且有一定程度的团聚现象。而 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的颗粒较小, 尺寸大小相对均一, 团聚现象相对较弱。图 2c~2g 测试了 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品中的元素分布。从图中可以看出该共掺杂样品的原子分数比 Mn:Ni:Mg=31.78%:0.45%:1.6%=1.87:0.03:0.09, 与所设计的化学计量比 Mn:Ni:Mg=1.87:0.03:0.10 基本一致, 并且能清楚地看到 Mn、O、Ni 和 Mg 元素分布均匀, 这说明掺杂离子 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 在所制备样品中分布均匀。

为了进一步观察 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的微观

表 1 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ samples

Sample	Lattice constant/nm	Cell volume/nm ³	FWHM (400) peak/(°)	$I_{(311)}/I_{(400)}$
$\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	0.8226	0.55666	0.212	1.04
$\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$	0.8223	0.55592	0.193	1.01

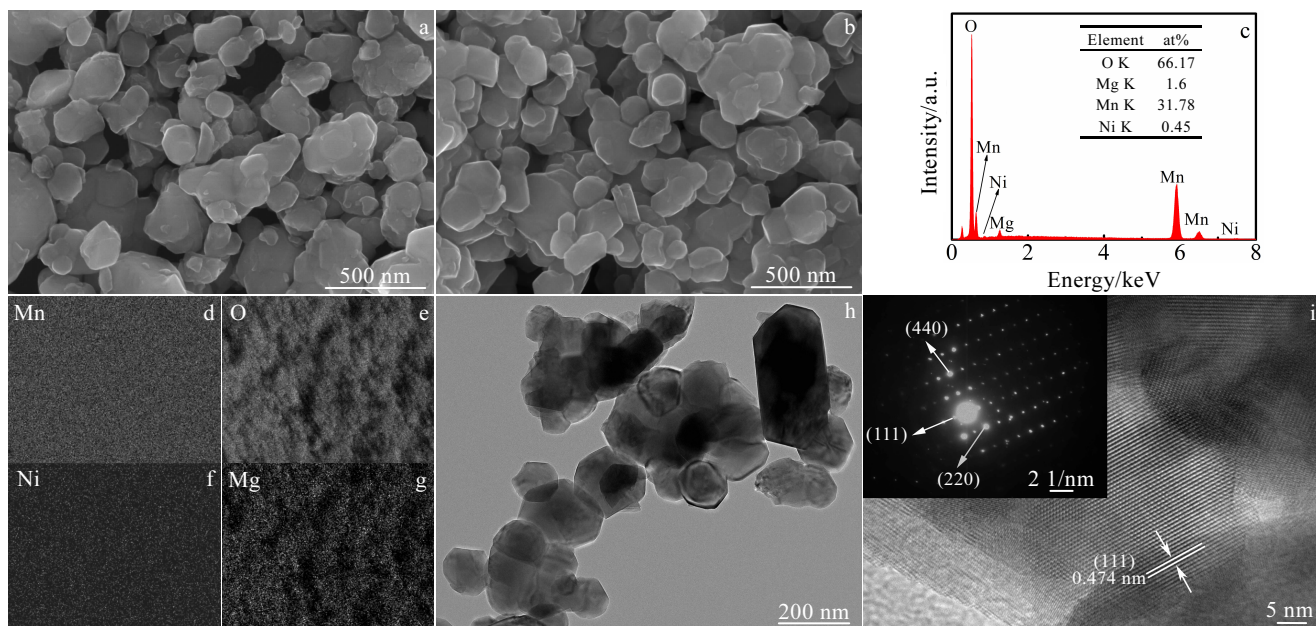


图2 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的 SEM 图; $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的 EDS 能谱及 Mn、O、Ni 和 Mg 元素的分布图, TEM 图及相应的 HRTEM 图和 SAED 花样

Fig.2 SEM images of $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ (a) and $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ (b); EDS spectrum (c), the element mapping of Mn (d), O (e), Ni (f) and Mg (g), TEM (h) and HRTEM (i) images of $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ (the inset in Fig.2i is the corresponding SAED pattern)

形貌, 对其进行了 TEM 测试, 结果如图 2h 和 2i。从图 2h 中可以看出样品为多面体形貌, 颗粒大小在 100~200 nm 之间, 属于亚微米颗粒。从图 2i 中的高分辨透射电镜可以看出晶面距离为 0.474 nm, 对应于尖晶石型 LiMn_2O_4 的 (111) 面。其右上角为 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的选区电子衍射 (SAED) 花样。这些衍射斑点归属于立方尖晶石 LiMn_2O_4 的 (111)、(220) 和 (440) 晶面。

2.3 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

为了进一步分析掺杂元素对 LiMn_2O_4 样品中 Mn^{3+} 含量和元素价态分布的影响, 对 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$

样品进行了表面 XPS 分析。图 3a 为 Mn $2p_{3/2}$ 的拟合谱图, 从图中可以看出 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的结合能分别在 641.3 和 642.7 eV, 并且 Mn^{4+} 含量大于 Mn^{3+} 含量, 说明掺杂元素 Ni 和 Mg 已经进入锰酸锂的晶格中, 可以有效抑制 Mn 的溶解, 从而提高材料的结构和循环稳定性。根据文献报道^[24], 结构的扭曲度由 $r = [\text{Mn}^{4+}] / [\text{Mn}^{3+}]$ 决定, 当 $r \geq 1.18$ 时, Jahn-Teller 效应能够得到抑制。从拟合结果可以看出, $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的 r 值为 1.71, 锰的平均价态为 +3.63, 这说明 Ni、Mg 共掺杂能有效抑制 Jahn-Teller 效应, 从而提

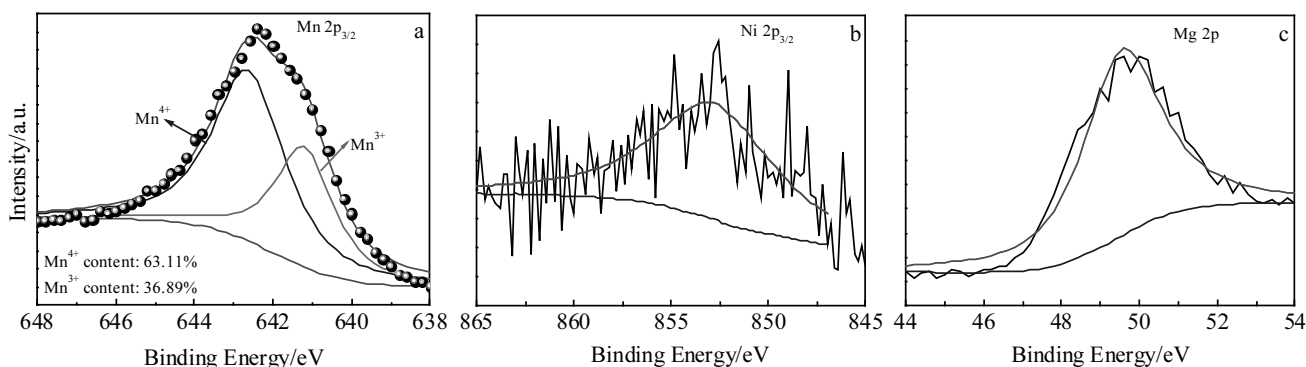


图3 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品中 Mn $2p_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$ 和 Mg $2p$ 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$: (a) Mn $2p_{3/2}$, (b) Ni $2p_{3/2}$, and (c) Mg $2p$

高尖晶石型 LiMn_2O_4 的结构稳定性。图 3b 和 3c 为 Ni $2p_{3/2}$ 和 Mg $2p$ 的 XPS 图谱, 分别位于 853.0 eV 和 49.5 eV 附近, 证明 Ni 和 Mg 离子已经掺杂进入了 LiMn_2O_4 的晶格中。

2.4 电化学性能分析

图 4a 为 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品在 1 C 下的首次充放电曲线。从图中可以看出, 2 个样品均有 2 个充放电平台, 对应于锂离子的两步脱嵌过程。与 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 相比, $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的初始放电比容量略小, 这是由于 Ni 和 Mg 离子掺杂会降低材料的初始比容量。图 4b 是在 1 C 下的循环性能图。 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品在 1 C 下的首次放电比容量为 $107.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 1000 次后 $75.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 70%, 而 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 的首次放电比容量为 $111.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 1000 次后有 $70.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率仅为 63%。从图 4c 中得出, 在低倍率时 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 有相对高的放电比容量, 随着倍率的增加, 其放电比容量逐渐降低, 到 10 C 时仅为 $56.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品在高倍率时其放电比容量仍然很高, 10 C 时仍能达到 $68.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且经过 10 C 放电后仍能回到原来的比容量, 有较好的循环可逆性。图 4d 和 4e 为 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品在 5 和 10 C 下的

循环性能图。从图中可以明显地看出, 在高倍率 10 C 时共掺杂的样品有较高的放电比容量和容量保持率, 而 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 样品的容量衰减比较快。为了进一步证明共掺杂样品的循环稳定性, 测试了在高温下的性能, 如图 4f, 从图中看出 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 样品有相对较弱的高温循环性能, 其首次放电比容量为 $97.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在循环 500 次后仅有 $39.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品首次放电比容量为 $103.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 500 次后放电比容量仍有 $45.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。基于以上分析, 可以得出适量的 Ni 和 Mg 离子共掺杂能有效提高其容量保持率、高倍率和高温性能。

图 5 是 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品在 1 C 循环 1000 次后其极片的 SEM 和 XRD 测试结果。从 SEM 图中可以看出, $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 样品在循环 1000 次后基本已无晶体颗粒, 变成不规则的大块状, 而 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 仍能清晰地看出晶体颗粒, 多面体形貌清晰, 且颗粒大小分布较均匀, 尺寸与循环前基本一致, 没有发生结构的破坏或者坍塌, 这说明 Ni-Mg 共掺杂可以有效提高尖晶石型 LiMn_2O_4 的结构稳定性, 减弱 Jahn-Teller 效应, 从而提高了材料的循环稳定性。从图中 XRD 结果可以看出, 2 个样

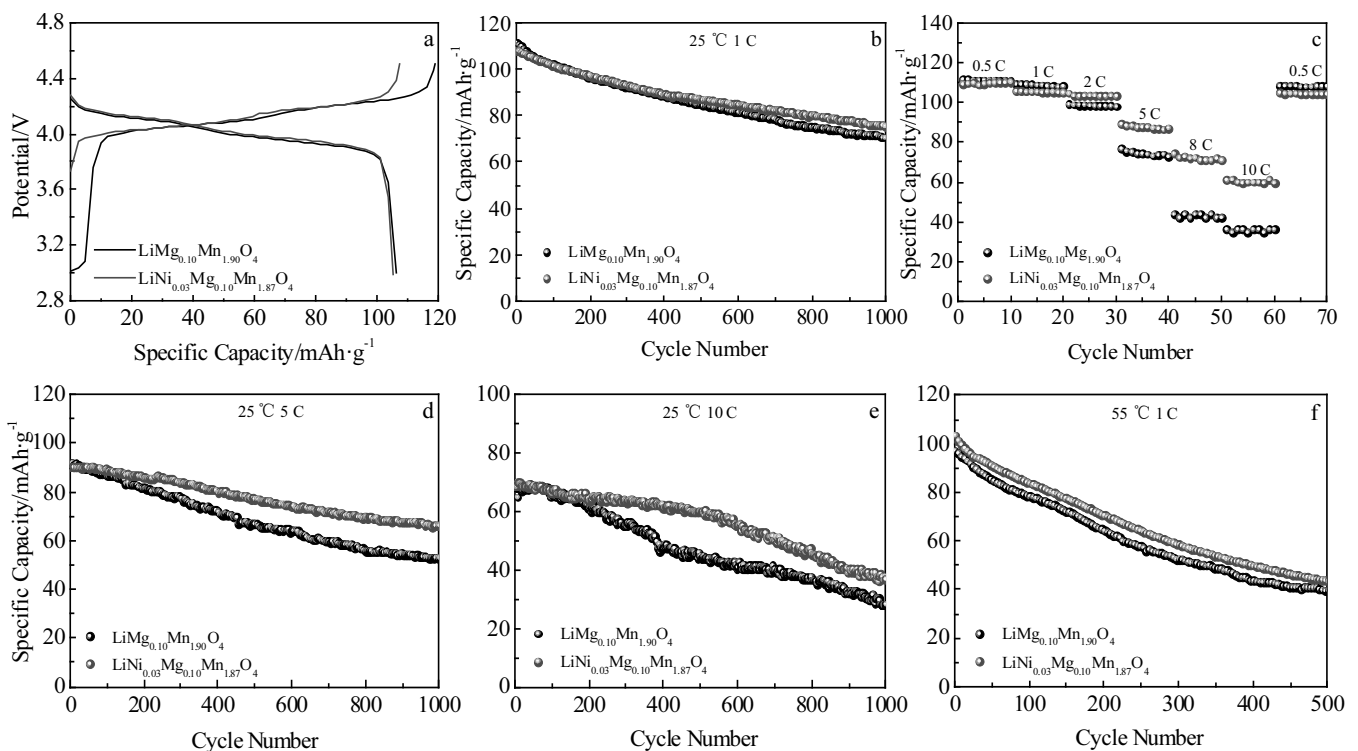


图 4 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品在 1 C 下的首次充放电曲线和在不同温度和不同倍率下的循环性能

Fig.4 Initial charge-discharge curves at 1 C (a) and cyclic performances of $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ samples: (b) 1 C and 25 °C, (c) rate capability at 25 °C, (d) 5 C and 25 °C, (e) 10 C and 25 °C, and (f) 1 C and 55 °C

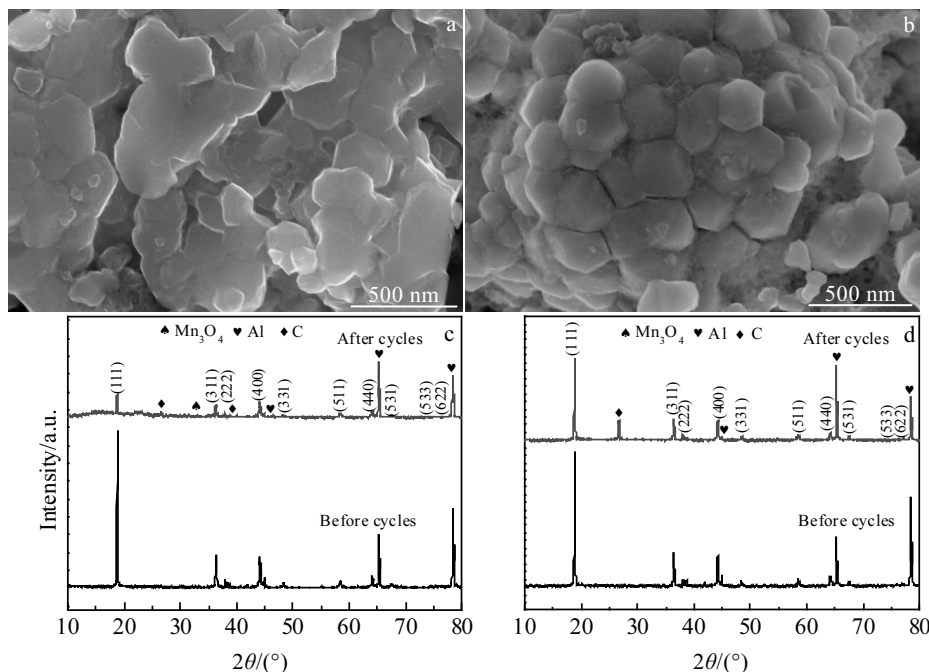


图5 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品在 1 C 循环 1000 次后的 SEM 图和 1 C 循环前后的 XRD 图谱

Fig.5 SEM images after 1000 cycles at 1 C (a, b) and XRD patterns before and after 1000 cycles at 1 C (c, d) of $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ (a, c) and $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ (b, d)

品在循环前、后的衍射峰位置相同, 但 1000 次循环后样品的衍射峰强度不同, Ni、Mg 共掺杂样品的衍射峰强度在 1000 次循环后仍然较强, 而 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 衍射峰强度很弱, 表明循环后 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 的结晶性和晶体结构仍然较好, 而 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 的相对较差, 表明 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 的 Jahn-Teller 效应得到较好的抑制。

图 6a 和 6b 为 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的循环伏安曲线, 扫描速度为 $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从图 6a 中可以看出, 循环前的曲线有 2 对明显的氧化还原峰, 对应于锂离子电池中的两步脱嵌过程。在循环 1000 次后, 相应的峰电流明显降低, 极化现象增加, 表明 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 样品的循环可逆性并不是很好。对于 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品, 从图 6b 中可以明显看出循环后氧化还原峰的对称性和峰电流变化较小, 极化现象较弱, 说明 Ni、Mg 共掺杂后能够有效提高尖晶石锰酸锂的循环可逆性。

锂离子的扩散系数(D_{Li^+})可以通过 Randles-Savcik 方程^[25]计算得出:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_{\text{Li}^+} A D_{\text{Li}^+}^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1)$$

上式中, i_p 为峰电流(A), n 为电极反应的电子转移数, A 为电极的表面积(cm^2), C_{Li^+} 为 Li^+ 在电极中的体积摩尔浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 尖晶石型 LiMn_2O_4 的体积摩尔浓度为

$0.02378 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 来自于它的理论浓度 $4.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ν 为扫描速率($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), D_{Li^+} 为 Li^+ 的扩散系数($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)。从图中可以看出, 随着扫描速率的增加, 2 个样品的峰电流均逐渐增加, 但是 Ni-Mg 共掺杂样品的峰电流明显高于单掺杂样品。根据公式(1)可以计算出 Li^+ 的扩散系数(图 6c 和 6d 内)。计算得出 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 样品的 $D_{\text{Li}^+} = 7.835 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 而 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品的 $D_{\text{Li}^+} = 1.038 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。这说明 Ni-Mg 共掺杂后能够提高锂离子在尖晶石型锰酸锂内的扩散速率, 从而提高其倍率性能。

图 7a 为 2 个样品在循环前后的阻抗图。从图中可以看出, 在循环前 2 个样品的阻抗大约在 200Ω , 循环后锂离子在电极中活化, 所以阻抗减小。 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品在循环 1000 次后的阻抗大约为 100Ω , $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 的阻抗减小得相对较小, 大约为 130Ω 。

为进一步研究电极内部锂离子扩散所需能量, 根据表观活化能(E_a)的公式^[26]:

$$i_0 = RT / nFR_{ct} \quad (2)$$

$$i_0 = A \exp(-E_a / RT) \quad (3)$$

式中, i_0 为交换电流(A), R 为气体常数($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为绝对温度(K), n 为电子转移数, F 为法拉第常数($96484.5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), R_{ct} 为电荷转移阻抗

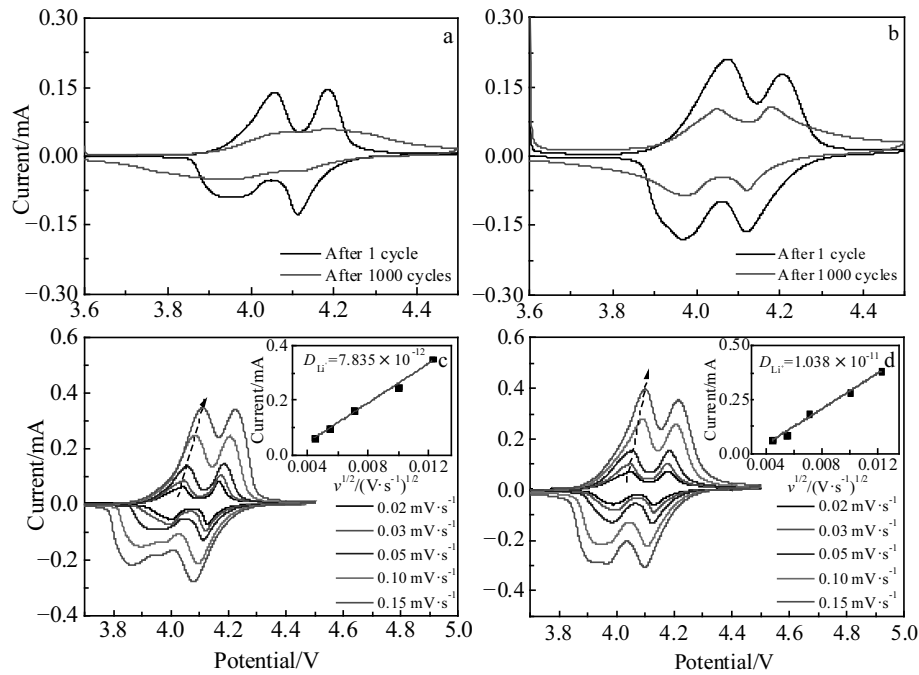


图 6 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品在循环前后的 CV 图以及在不同扫速下的 CV 图和扩散系数

Fig.6 Cyclic voltammetric curves of $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ (a, c) and $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ (b, d) samples at a scan rate of $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ before and after 1000 cycles (a, b) and at different scan rates (c, d) (the insets in Fig.6c and 6d are the plots of peak current vs. square root of the scan rate)

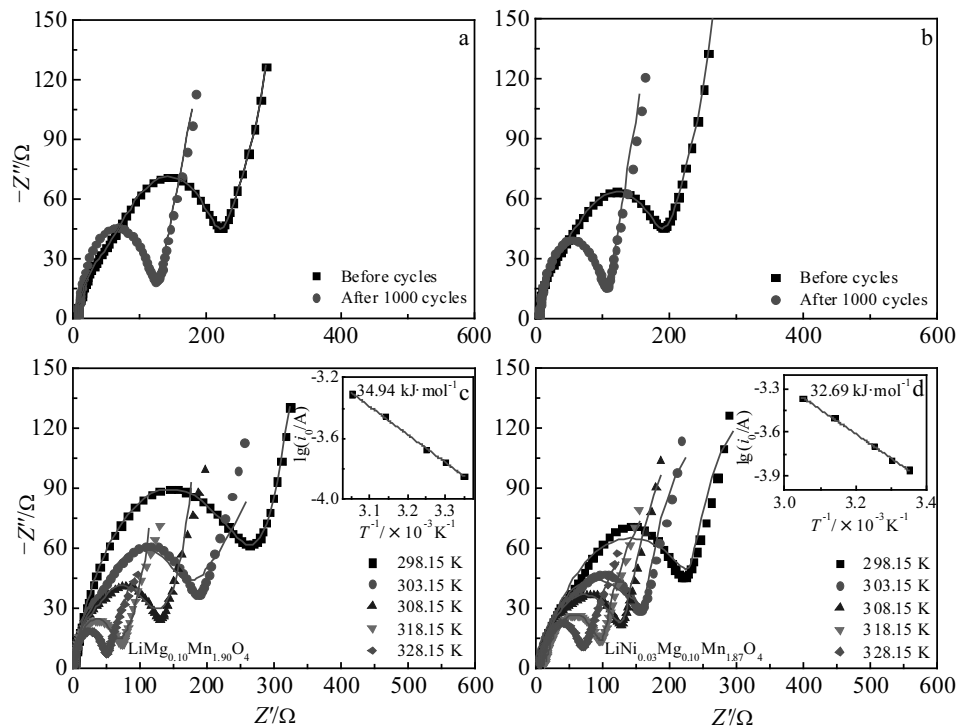


图 7 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 样品在循环前后的 EIS 图以及在不同温度下的 EIS 图和活化能

Fig.7 Nyquist plots of $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ (a, c) and $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ (b, d) before cycles and after 1000 cycles (a, b) and at different temperatures (c, d) (the insets in Fig.7c and 7d are the Arrhenius plots of $\lg i_0$ vs. $1000/T$)

(Ω), A 为与温度无关的常数。根据公式(2)和(3)得出 $E_a = -Rk\ln 10$ 。从图 7c 和 7d 中看出, 与 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 样品的活化能($E_a = 34.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)相比, $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 有相对小的活化能($E_a = 32.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 因此, 掺杂 Ni 和 Mg 离子后能够减小锂离子在脱嵌过程中的能垒, 从而提高锂离子的扩散速率。

3 结 论

1) 采用固相燃烧法成功地合成了 Ni-Mg 共掺杂的 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 锂离子电池正极材料, 与 $\text{LiMg}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 相比, 该材料具有良好的结构稳定性和电化学性能。 $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ 材料为立方尖晶石结构, 颗粒尺寸在 100~200 nm 之间。

2) 在 1 C 时其首次放电比容量为 $107.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 1000 次后有 $75.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。高倍率 10 C 时首次放电比容量为 $68.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在高温 55 $^{\circ}\text{C}$ 、1 C 时的放电比容量为 $103.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 500 次后仍有 $45.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3) 循环 1000 次后, Ni-Mg 共掺杂的极片的 XRD 衍射峰仍能与循环前的衍射峰相一致, 并且能清晰地看到正极材料颗粒的多面体形貌, 这说明 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 离子共掺杂后, 显著提高了该材料的晶体结构稳定性, 有效抑制了 Jahn-Teller 效应, 从而使材料具有良好的循环稳定性和倍率性能。

参考文献 References

- [1] Li Jun(李 军), Li Shaofang(李少芳), Li Qingbiao(李庆彪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3458
- [2] Huang Zeya(黄泽亚), Wang Changan(汪长安). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 195
- [3] Liu Xiaofang(刘晓芳), Su Changwei(苏长伟), Xu Wangqiong(徐旺琼) *et al. Journal of Yunnan Minzu University, Natural Science Edition*(云南民族大学学报, 自然科学版)[J], 2016, 25(1): 10
- [4] Xu G J, Liu Z H, Zhang C J *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(8): 4092
- [5] Li X F, Xu Y L, Wang C L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 479(1-2): 310
- [6] Das S R, Majumder S B, Katiyar R S. *Journal of Power Sources*[J], 2005, 139(1-2): 261
- [7] Yu F D, Wang Z B, Chen F *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 262: 104
- [8] Liu J T, Li G, Bai H L *et al. Solid State Ionic*[J], 2017, 307: 79
- [9] Mukherjee S, Schuppert N, Bates A *et al. International Journal of Green Energy*[J], 2017, 14(7): 656
- [10] Xu Y, Chen G, Fu E G *et al. RSC Advances*[J], 2013, 3(40): 18441
- [11] Kebede M A, Kunjuzwa N, Jafta C J *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 128: 172
- [12] Wang S J, Li P, Shao L Y *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(1): 1347
- [13] Yu Z M, Zhao L C. *Rare Metals*[J], 2007, 26(1): 62
- [14] Wang Z J, Du J L, Li Z L *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(2): 3527
- [15] Rajakumar S, Thirunakaran R, Sivashanmugam A *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2009, 156(3): A246
- [16] Xiang M W, Ye L Q, Peng C C *et al. Ceramics International* [J], 2014, 40(7): 10839
- [17] Huang J J, Yang F L, Guo Y J *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(8): 9662
- [18] Yuan Y F, Wu H M, Guo S Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2008, 255(5): 2225
- [19] Shu J, Yi T F, Shui M *et al. Computational Materials Science* [J], 2010, 50(2): 776
- [20] Song G M, Li W J, Zhou Y. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2004, 87(1): 162
- [21] Jeong I S, Kim J U, Gu H B. *Journal of Power Sources*[J], 2001, 102(1-2): 55
- [22] Zhou X Y, Chen M M, Bai H L *et al. Vacuum*[J], 2014, 99: 49
- [23] Cai Y J, Huang Y D, Wang X C *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 278: 574
- [24] Ding X N, Zhou H W, Liu G C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 632: 147
- [25] Lu J, Zhou C F, Liu Z W *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 212: 553
- [26] Chou S L, Wang J Z, Liu H K *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115(32): 16220

Rapid Synthesis of $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ Cathode Material by Solid-State Combustion Method and Its Electrochemical Properties

Yu Yue^{1,2}, Xiang Mingwu^{1,2}, Bai Hongli^{1,2}, Liu Xiaofang^{1,2}, Guo Junming^{1,2}

(1. National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Biobased Materials, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

(2. Key Laboratory of Green-chemical Materials in University of Yunnan Province, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

Abstract: Ni-Mg co-doped $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ cathode material was synthesized by solid-state combustion method at 500 °C for 1 h followed by calcination at 650 °C for 6 h. The structure, morphology, phase and electrochemical properties of the material were tested by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical tests. The results show that the $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ has a cubic spinel structure with a particle size of 100~200 nm, which is a polyhedral morphology. The synthesized $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ has good electrochemical performance with initial discharge capacity of 107.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1 C, and the first discharge capacity at 10 C is 68.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. The initial discharge capacity at 1 C is 103.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a high temperature of 55 °C. CV and EIS tests show that the $\text{LiNi}_{0.03}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ has a large lithium ion diffusion coefficient of $1.038\times 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ and a small activation energy of 32.69 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The crystal structure and particle morphology of the material after 1000 cycles are basically unchanged, and doping appropriate amounts of Ni and Mg ions can effectively improve the capacity attenuation and structural stability of the spinel LiMn_2O_4 , thereby suppressing the Jahn-Teller effect.

Key words: LiMn_2O_4 ; cathode materials; Ni-Mg co-doping; structure stability; Jahn-Teller effect

Corresponding author: Guo Junming, Professor, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, P. R. China, Tel: 0086-871-65910014, E-mail: guojunming@tsinghua.org.cn