

尖晶石型 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 的合成及电化学性能研究

王 超 刘兴泉* 刘宏基 向小春 张 峥

(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,
新能源材料与集成能源器件研发中心, 成都 610054)

摘要: 以醋酸锰、氢氧化锂和三氧化二铟为原料, 以柠檬酸为配位剂, 采用溶胶-凝胶法制备了掺杂 In 的尖晶石 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$), 采用 XRD、SEM 对目标材料进行了结构和形貌表征, 采用恒流充放电、循环伏安(CV)以及交流阻抗(EIS)谱测试对材料进行了电化学性能表征, 考察了不同 In 掺杂量对材料性能的影响。结果表明, 当 In 掺杂量为 1% 时, $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 样品具有纯的尖晶石锰酸锂结构, 在 0.5C 和 3.4~4.35 V 电压范围条件下, $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 的初始放电容量为 $119.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 1C 30 次, 2C 30 次, 再 0.5C 5 次循环后, 其放电容量保持率为 84.9%, 显示了良好的电化学性能。掺杂 1% 的 In 的样品比未掺杂的样品具有更优的高温循环稳定性能。

关键词: 尖晶石锰酸锂; 铟离子掺杂; 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$

中图分类号: TM912.9; O614.111; O614.71⁺1; O614.37⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)09-1835-08

Synthesis and Electrochemical Performances of Spinel $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$)

WANG Chao LIU Xing-Quan* LIU Hong-Ji XIANG Xiao-Chun ZHANG Zheng

(School of Microelectronics and Solid State Electronics, State Key Laboratory of Electronic Thin Film and
Integrated Devices Research & Development Center for New Power Materials and Integrated Power Devices,
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The spinel $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) cathode materials were prepared by a citric acid-assisted sol-gel method using LiOH, Mn $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and In_2O_3 as raw materials and citric acid as the chelating agent. The resultant materials were characterized by XRD and SEM for the structure and morphology, respectively. The electrochemical properties of the materials were investigated by galvanostatic charge and discharge, CV and EIS test. The influence of different indium dopant concentration on the electrochemical properties of $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ cathode materials was examined. The results revealed that the $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ sample exhibits the pure cubic spinel phase structure without impurity. And the initial discharge capacity of $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ was $119.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.5C and 3.4~4.35 V range, it remained 84.9% of the initial specific discharge capacity after 0.5C by 30 cycles, 1C by 30 cycles, 2C by 30 cycles, and 0.5C by 5 cycles again. The $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ displayed better electrochemical performance. Compared with the parent LiMn_2O_4 , the cyclic performance of $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ cathode material at elevated temperature was more excellent than the undoped LiMn_2O_4 .

Key words: spinel LiMn_2O_4 ; indium doped; lithium ion batteries; cathode materials; $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$

收稿日期: 2012-03-28。收修改稿日期: 2012-05-28。

国家自然科学基金(No.21071026), 电子科技大学杰出人才引进项目(No.08JC00303)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lxquan@uestc.edu.cn

尖晶石 LiMn_2O_4 具有资源丰富,成本低,制备工艺简单,对环境无污染等诸多优点,成为锂离子电池正极材料研究热点之一^[1]。但是 LiMn_2O_4 在循环过程和高温条件下(55 °C)较快的容量衰减,是制约其进入大规模应用的主要因素^[2]。导致容量衰减的主要原因是锰在电解液中的溶解、电解液的分解和 Jahn-Teller 效应^[3-4]。为了改善锰酸锂的循环性能,最有效方法之一就是利用掺杂^[5-6]。通过在尖晶石 LiMn_2O_4 结构中掺入其它元素来降低 Mn^{3+} 的含量,使锰的平均氧化态在充放电过程中始终保持大于 +3.5,从而抑制了 Jahn-Teller 效应的发生,达到稳定结构的目的^[7-8]。掺杂离子类型可分为阳离子,阴离子,阴阳离子共掺杂^[9-11]。对于掺杂离子的选择需要考虑以下几个方面:掺杂离子的晶体场稳定化能,掺杂离子的价态及稳定性,掺杂离子与氧形成化学键的强度,掺杂离子的半径等^[12]。选择特定的掺杂离子后,其掺杂量以及引入掺杂离子的方法也会影响最终样品的电化学性能^[13]。考虑到 In^{3+} 基本满足上述条件,而且近年来研究 LiMn_2O_4 掺杂 In^{3+} 的文献报道很少,本文采用柠檬酸辅助的溶胶-凝胶法制备了尖晶石 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 样品,较系统的研究了不同 In^{3+} 掺杂量对材料结构和电化学性能的影响,确定了最佳的 In^{3+} 掺杂量。

1 实验部分

1.1 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ 正极材料的制备

按 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 化学计量比称取三氧化二镧溶于硝酸溶液中,使其完全溶解,加入去离子水稀释成 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,再按 $n_{\text{Li}}/(n_{\text{Mn}}+n_{\text{In}})=1.05/2$ 加入比例量的氢氧化锂和柠檬酸(其中:柠檬酸的物质的量数与氢氧化锂的物质的量数相等),然后在水浴锅中恒温搅拌得到混合溶液。称取比例量的醋酸锰溶于去离子水中并稀释成 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,然后在搅拌下缓慢滴加到上述混合溶液中,用氨水调节 pH 值为 8,继续搅拌至产生红棕色凝胶为止,将得到的红棕色凝胶于鼓风干燥箱 110 °C 中干燥 24 h,再放入马弗炉中 400 °C 预烧 4 h,然后再经 750 °C 恒温焙烧 18 h 得到掺 In 尖晶石锰酸锂粉体。

1.2 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ 正极材料的表征

采用 PHILIPS pro MPD DY1291 X 射线衍射仪进行物相分析, Cu K α 辐射源,波长 0.154 06 nm,管电压为 40 kV,管电流为 35 mA,扫描范围 15°~80°,

扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用 Japan, JEOL, JSM-6360 LV SEM 进行表面形貌观察。

1.3 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ 正极材料的电化学测试

将合成的样品作为正极活性物质组装成模拟电池。正极是活性 LiMn_2O_4 材料、导电剂乙炔黑和粘结剂 PVDF(质量比为 85:10:5)的混合物,将混合物混合搅拌均匀,涂覆在铝箔上;负极为金属锂片;电解液为 Samsung 公司生产的 Starlyte $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC DMC}$ (体积比为 1:1:1),以聚丙烯微孔膜(Celgard 2400)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。用武汉金诺电子有限公司生产的 CT2001A 电池充放电测试仪进行恒流充放电实验,充放电电压为 3.4~4.35 V。在武汉科思特仪器公司生产的 CS350 电化学工作站上进行循环伏安测试和交流阻抗测试,循环伏安测试的扫描电压范围 3.4~4.5 V,扫描速度为 $0.153 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。交流阻抗测试的交流电压信号振幅为 5 mV,测试频率范围 0.01 Hz~100 kHz。高温测试的电池放置在数控恒温箱中以保证电池的环境温度恒定。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结构分析

图 1 为样品 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 的 XRD 图。从图 1 中可以看出,在 In 掺杂量 $x<0.02$ 时, $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ 与尖晶石 LiMn_2O_4 的标准衍射峰一致,均为单一的尖晶石结构,其空间群为 $Fd3m$,锂离子占据四面体的 8a 位,锰离子占据八面体的 16d 位^[14],图中没有出现杂质峰,说明掺杂离子完全进入到晶格中。当掺杂量不低于 0.02 时,图中出现了 In_2O_3 的杂质峰,并且随着掺杂量的增加, In_2O_3 的杂质峰越来越明显。通过计算得到样品 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=$

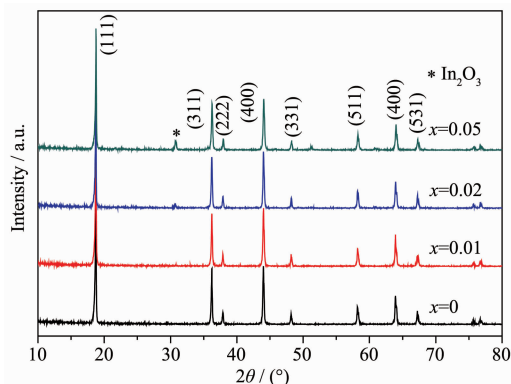


图1 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) samples

0, 0.01, 0.02, 0.05) 的晶胞参数和晶胞体积列于表 1。从表中可以看出,随着掺杂量的增加,晶胞体积没有明显的变化趋势,表明 In 的掺入对尖晶石锰酸锂的晶胞参数影响是复杂的。原因可能是:一方面,掺杂的 In^{3+} 取代了 Mn^{3+} 占据 16d 位置,而 In^{3+} 的半径 (0.092 nm) 大于 Mn^{3+} 的半径 (0.066 nm),使得键长变长,晶胞体积变大;而另一方面,掺入的 In^{3+} 使 Mn 的平均氧化态升高, Mn^{4+} 含量增加,而 Mn^{4+} 的半径 (0.060 nm) 比 Mn^{3+} 小,使 Mn-O 键长变短,晶胞收缩。

表 1 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 样品的晶格参数和晶胞大小

Table 1 Lattice parameters and unit cell volume of the $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$)

Electrode compositions	Lattice parameter / nm	Unit cell volume / nm^3
LiMn_2O_4	0.823 217	0.557 88
$\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$	0.823 143	0.557 73
$\text{LiMn}_{1.98}\text{In}_{0.02}\text{O}_4$	0.823 324	0.558 10
$\text{LiMn}_{1.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_4$	0.823 151	0.557 75

同时,由于 In-O 键能 ($958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 比 Mn-O 键能 ($402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 大,也使得晶胞收缩。所以,对于晶胞参数的变化,是上述原因综合的结果。特别地,对于掺杂 In 1% 的样品晶胞参数最小,说明掺入 1% 的 In 使得晶胞收缩,达到了稳定尖晶石结构的作用,从而抑制了 Jahn-Teller 效应,提高了结构的稳定性。

2.2 SEM 形貌分析

图 2 为不同掺杂量 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 的 SEM 图。从图 2 中可以看出,样品都具有规则的立方晶体几何形状,与 XRD 的结果完全对应,表明所得产物具有完整的晶体结构。掺杂 1% In 的样品表面形貌和分散性好,表面光滑,棱角分明,粒度分布范围小,有利于改善掺杂尖晶石样品的结晶程度和颗粒分布。

2.3 常温电化学性能

在室温下,以 0.5C 的倍率对目标正极材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 进行了充放电容量和循环性能测试。图 3 为其首次充放电曲线。图 4 为 0.5C 倍率下的 30 次循环曲线。表 2 列出了 0.5C

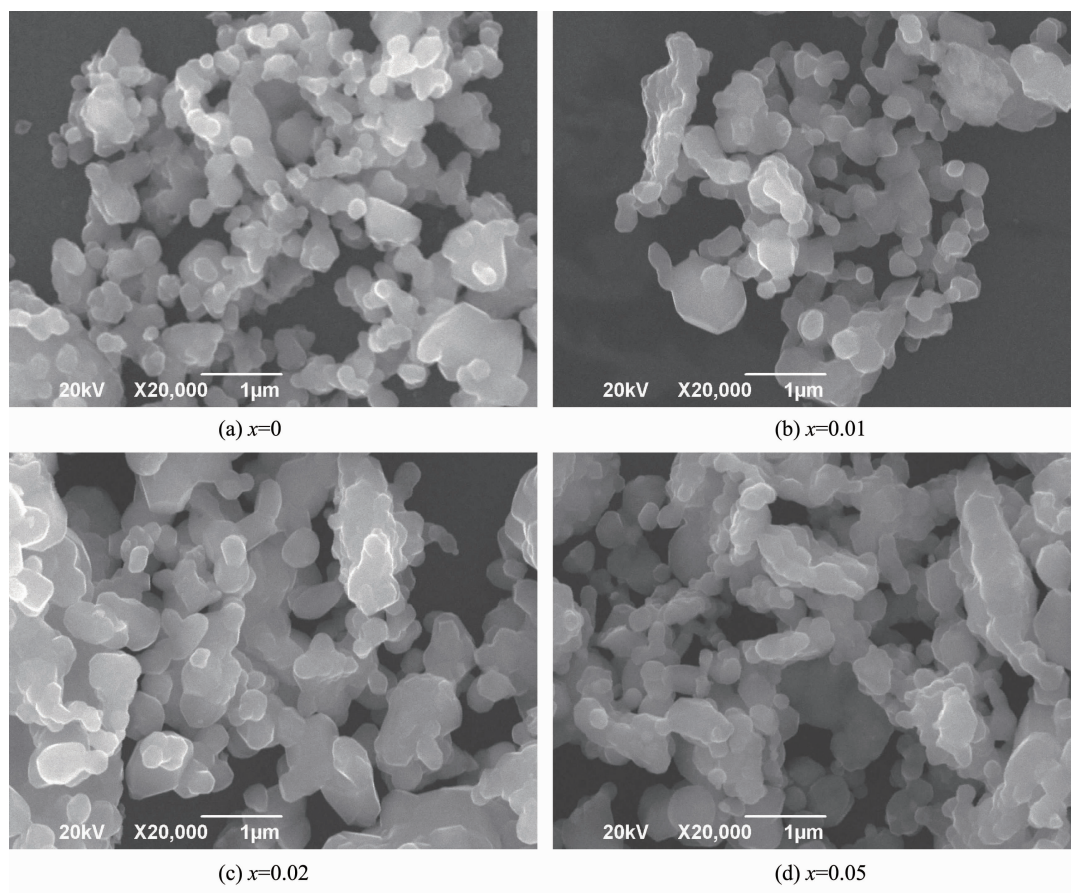


图 2 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) samples

倍率下的首次放电容量和第 30 次容量以及容量保持率。

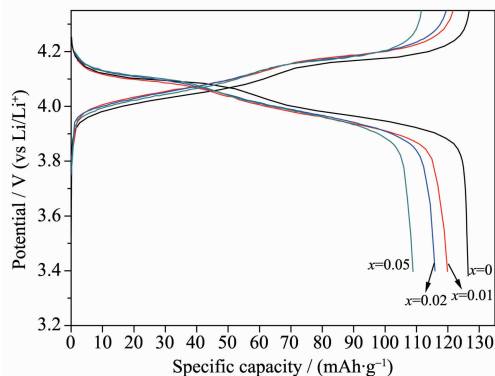


图 3 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 样品在 0.5C 下的首次充放电曲线

Fig.3 Typical initial charge/discharge curves of the in substituted $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) at 0.5C rate

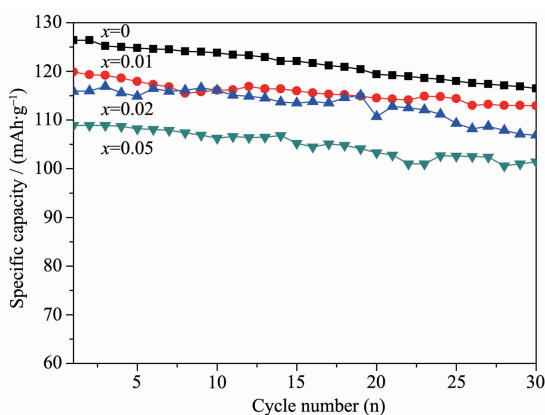


图 4 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 样品的循环性能曲线(0.5C)

Fig.4 Cycling performances of $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) at 0.5C rate

从图 3 可以看出,材料的充放电存在 2 个明显的充电和放电电压平台,2 个充电电压平台为 3.95~4.15 V 和 4.15~4.28 V,2 个放电电压平台为 4.15~4.05 V 和 4.05~3.9 V,2 个不同的电压平台对应于锂离子在尖晶石锰酸锂中的嵌入和脱嵌分两步进

行,这是因为在尖晶石结构的 LiMn_2O_4 中, Li^+ 占据 8a 位置,在放电嵌入过程中,一部分 Li^+ 首先占据尖晶石不相邻四面体 8a 位置,此时需要克服 Li^+ 之间的相互作用力,然后另一部分 Li^+ 从余下的 8a 位置嵌入,充电时 Li^+ 脱嵌过程相反,所以锂离子的嵌入和脱出各出现两个稳定的电压平台^[15],这也与循环伏安测试结果一致。从图 4 和表 2 可以看出,未掺杂的 LiMn_2O_4 首次放电容量较高,而随着 In 掺杂量的增加,首次放电容量降低。这是因为 In 掺入到母体尖晶石相中,取代 Mn^{3+} 占据了八面体 16d 的位置,使 Mn^{3+} 含量降低,可脱出的锂离子减少,导致放电比容量降低。另一方面,未掺杂的 LiMn_2O_4 在 0.5C 循环 30 次后放电容量保持率仅为 92.2%,而通过掺杂 1% In,以 0.5C 循环 30 次后容量保持率为 94.2%,循环性能明显提高。

2.4 常温倍率性能

在室温下,对正极材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 样品先以 0.5C 循环 30 次,然后以 1C 循环 30 次,再以 2C 循环 30 次,最后再以 0.5C 循环 5 次。图 5 为样品 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 在不同倍率下的循环性能曲线。表 3 列出了样品 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 在不同循环倍率下的容量保持率(其保持率是相对于 0.5C 下的首次放电容量)。

从图 5 和表 3 可以看出,未掺杂 LiMn_2O_4 首先以 0.5C 循环的首次容量为 $126.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (后续所求的容量保持率都是以此 0.5C 下的首次容量为基准),循环 30 次后容量保持率为 92.2%,然后继续以 1C 循环 30 次,在 1C 循环条件下循环 30 次后容量保持率为 82.5%,继续以 2C 循环 30 次,在 2C 循环条件下循环 30 次的容量保持率仅为 73.8%,最后再以 0.5C 循环 5 次,放电容量仅恢复到 $106.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率仅为 83.3%,容量衰减较快,特别是在 1C 和 2C 高倍率充放电下,循环性能较差。而从表 3 可以看出,当掺杂 1% In 的 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 以

表 2 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 样品的首次和第 30 次放电容量以及容量保持率

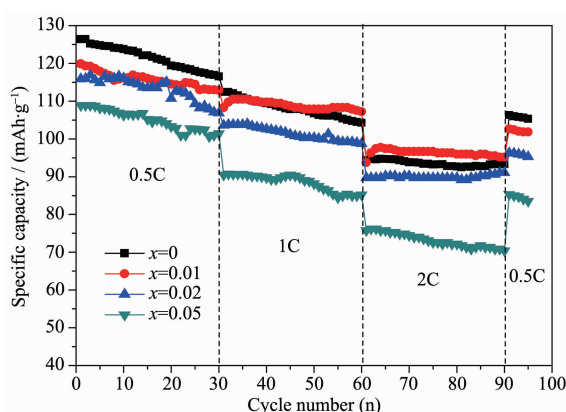
Table 2 Initial, 30th discharge capacities and capacity retention of $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) at 0.5C rate

Samples	Initial discharge capacity / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	30th discharge capacity / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacity retention / %
LiMn_2O_4	126.4	116.5	92.2
$\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$	119.9	112.9	94.2
$\text{LiMn}_{1.98}\text{In}_{0.02}\text{O}_4$	115.9	107.9	93.1
$\text{LiMn}_{1.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_4$	108.9	101.3	93.0

表3 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 样品在不同倍率下的容量保持率Table 3 Capacity retention of $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) cell at different rates.

Percentages refer to the capacity retention compared with the initial discharge capacity at 0.5C

Sample	0.5C(30th)	1C(30th)	2C(30th)	0.5C(5th)
	Capacity retention / %	Capacity retention / %	Capacity retention / %	Capacity retention / %
LiMn_2O_4	92.2	82.5	73.8	83.3
$\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$	94.2	89.4	79.4	84.9
$\text{LiMn}_{1.98}\text{In}_{0.02}\text{O}_4$	93.1	85.2	78.6	82.2
$\text{LiMn}_{1.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_4$	93.0	78.2	64.6	76.7

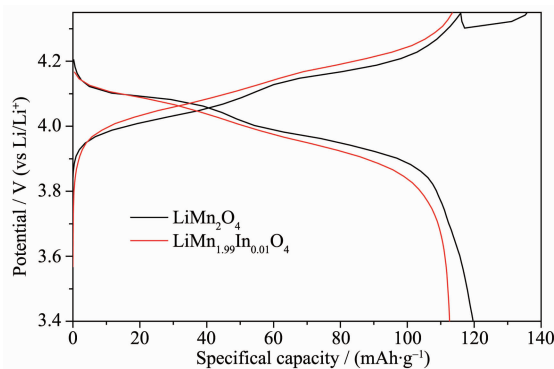
图5 $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 样品在不同倍率下的循环性能曲线Fig.5 Cyclic performance of the $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) cell cycled between 3.4 and 4.35 V at different discharge rates

0.5C循环的首次容量为 $119.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环30次后容量保持率为94.2%, 在1C循环下循环30次后的容量保持率为89.4%, 然后以2C循环30次的容量保持率为79.4%, 最终以0.5C循环5次, 放电容量保持率达到84.9%。可以看出, 特别是在高倍率1C和2C条件下循环, 其容量保持率都比未掺杂的 LiMn_2O_4 有所提高, 说明掺杂1% In能够提高 LiMn_2O_4 的循环性能。掺杂2% In的 $\text{LiMn}_{1.98}\text{In}_{0.02}\text{O}_4$ 以0.5C循环30次后容量保持率为93.1%, 在1C循环下循环30次后的容量保持率为85.2%, 然后以2C循环30次的容量保持率为78.6%, 最终以0.5C循环5次的容量保持率为82.2%, 首次放电容量比未掺杂的下降幅度大。而掺杂5% In的 $\text{LiMn}_{1.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_4$ 以0.5C循环30次, 然后经过30次1C和30次2C循环后, 容量保持率仅为64.6%, 可以看出容量保持率大幅度下降, 说明掺杂In量为5%时, 性能出现急速下降趋势, 原因是当掺杂In量过多时, 能可逆脱嵌的锂离子量减少, 充放电过程中锂离子迁移通道受阻, 对其容量和循环性能都有

影响。同时In掺杂量过多会导致合成材料中含有杂相, 从而恶化其电化学性能。从XRD图中证实了掺杂5% In时存在明显的 In_2O_3 杂相。另一方面, In^{3+} 的离子半径为0.08 nm, 而 Mn^{3+} 的离子半径为0.066 nm, 它们的离子半径相差较大, 过量 In^{3+} 取代 Mn^{3+} 的位置会导致尖晶石结构的坍塌, 从而影响其电化学性能。由此可以得出, In掺杂量为1%的 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 综合性能较优。

2.5 高温(55 °C)循环性能

对未掺杂的 LiMn_2O_4 和掺杂1% In的 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 在高温(55 °C)下以0.5C倍率进行了充放电测试, 图6为未掺杂母体 LiMn_2O_4 和In掺杂的 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 正极材料在高温下的首次充放电曲线, 图7为相应正极材料的20次循环曲线。

图6 LiMn_2O_4 和 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 样品在55 °C下的首次充放电曲线Fig.6 Initial charge/discharge profiles of LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ samples at 55 °C

从图6和图7中可以看出, 在55 °C高温下, 未掺杂样品的首次放电容量为 $120.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过20次循环后容量下降到 $52.13 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率仅为43.3%, 容量衰减明显较快。而掺杂1% In的样品在55 °C高温下, 首次放电容量虽然有所下降, 为 $112.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但经过20次循环后, 其可逆放电容量仍为 $76.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达到67.8%, 与

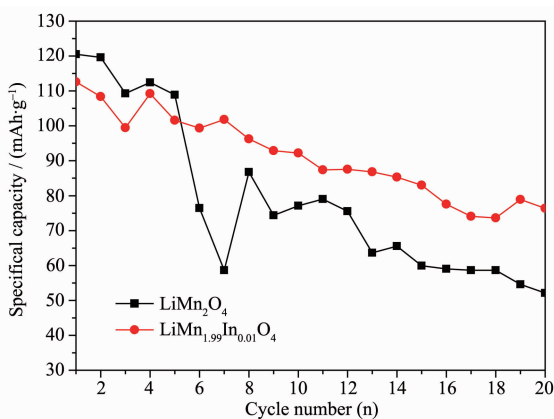


图 7 LiMn_2O_4 和 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 样品在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下的循环性能曲线

Fig.7 Cycling performances of LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ cathode materials at $55\text{ }^\circ\text{C}$

未掺杂样品相比,循环性能有明显提高。这说明掺杂 1% In 对于稳定尖晶石锰酸锂的结构有显著效果,在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 高温环境下,能够抑制由于结构不稳定导致 Mn 在电解质中的溶解,降低了充放电过程中对材料结构的破坏程度,从而避免了容量过快衰减。

2.6 循环伏安(CV)测试

图 8(a)和(b)分别为未掺杂的 LiMn_2O_4 和掺杂 1% In 的 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 循环伏安(CV)曲线,扫描速率为 $0.153\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电压范围为 $3.4\sim 4.5\text{ V}$ 。刚装配好的电池首先进行 CV 测试得到第 1 次 CV 曲线,然后经过 30 次 0.5C、30 次 1C、30 次 2C 循环测试后,再进行 CV 测试得到第 90 次 CV 曲线,将这些曲线在同一坐标中画出,即得到如图 8 所示的 CV 曲线。

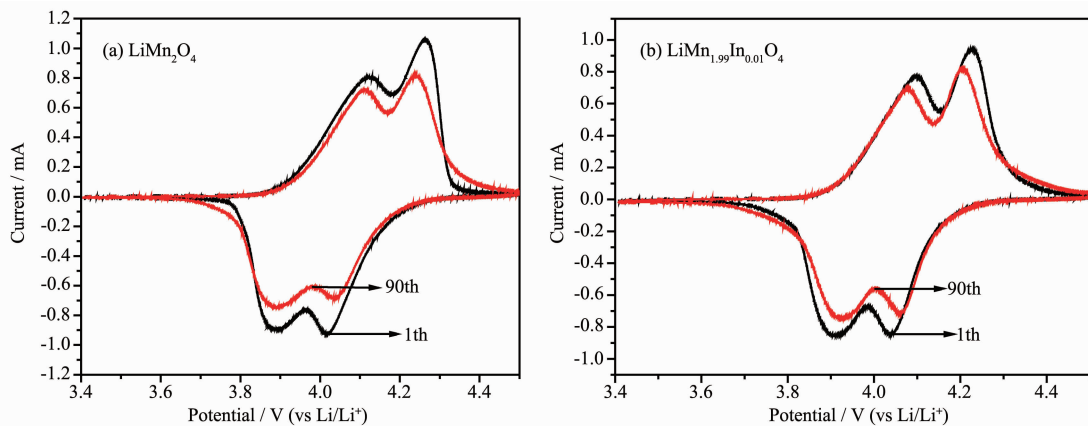


图 8 未掺杂与掺杂 In 1% 的循环伏安曲线

Fig.8 Typical cyclic voltammetric curves of initial and 90th cycles for In substituted $\text{LiMn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01$) cycled between 3.4 and 4.5 V at a scan rate of $0.153\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

从图 8 中可以看出,图中都显示了两对氧化还原峰,表明在充放电过程中,锂离子的嵌入和脱出分两步进行,也分别对应充放电过程中的 2 个充电平台和 2 个放电平台。未掺杂 LiMn_2O_4 的两对氧化峰对应的电压分别为 4.08 V 和 4.25 V ,第 1 次的 CV 曲线峰强较高,峰形尖锐,而第 90 次的 CV 曲线峰强降低,峰形宽化,循环伏安曲线峰形变化较大,这主要是因为充放电循环中 Jahn-Teller 效应所引起的结构畸变,使得电化学性能下降。而 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 两对氧化峰对应的电压分别为 4.08 V 和 4.25 V ,峰形对称性高,循环 90 次后,峰强有所降低,但是仍然具有较高的对称性,说明掺杂型 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 材料在充放电过程中保持良好的尖晶石结构。1% In 的掺入使得晶胞参数变小,较强的 In-O 键能稳固了尖晶石的骨架结构,减弱了循环过程中晶胞膨胀/收缩程度,同时 In^{3+} 取代部分 Mn^{3+} 使得 Mn 的平均化合价提高,降低 Jahn-Teller 效应^[16],从而提高了循环性能。

2.7 交流阻抗(EIS)测试

图 9(a)和(b)分别为未掺杂的 LiMn_2O_4 和掺杂 1% In 的 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 第 1 次和第 90 次充放电后交流阻抗谱图。测试前控制电压为 3.95 V 。

从图 9 中可以看出,每一条曲线都是由两部分构成:在高频部分曲线呈现出一个圆弧的形状,对应于电荷迁移阻抗;而在低频区是一条直线,对应于 Warburg 阻抗。图 9(a)中未掺杂的 LiMn_2O_4 随着循环次数的增加,表示电荷转移阻抗的半圆增大,表明电极材料与电解液界面处的电荷转移阻抗逐渐增大,同时经过 90 次充放电循环后测试的交流

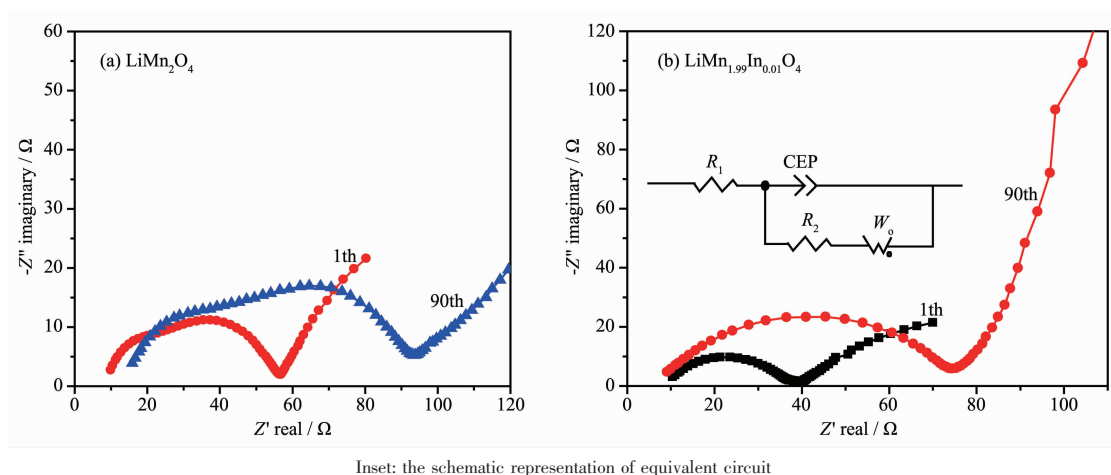


图9 未掺杂与掺杂 In 1% 的交流阻抗曲线

Fig.9 Electrochemical impedance spectra of LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ as a function of cycle number

阻抗图谱差异较大,说明电池在充放电过程中,发生了一些结构变化,循环性能下降。而图 9(b)为掺杂 $\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$ 的交流阻抗谱图,内置图为交流阻抗图谱拟合的等效电路。其中, R_1 为电解液及电极接触电阻, CPE 为恒相角阻抗, R_2 为电荷转移电阻, W 为 Warburg 阻抗。拟合结果如表 4。

表 4 采用图 9 等效电路得到拟合参数

Table 4 Simulated parameters using equivalent circuit in Fig.9

Sample	R_1 / Ω		R_2 / Ω	
	1th	90th	1th	90th
LiMn_2O_4	5.917	8.408	53.13	94.66
$\text{LiMn}_{1.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_4$	7.133	8.916	39.59	69.28

从表 4 中可以看出,未掺杂和掺杂 1% In 的样品 R_1 经过 90 次循环后变化很小,但是未掺杂的 R_2 第 1 次为 53.13 Ω , 循环 90 次后为 94.66 Ω , 电荷转移电阻显著增加。而掺杂 In 1% 的样品第 1 次和第 90 次的 R_2 分别为 39.59 Ω 和 69.28 Ω , 较未掺杂的样品电荷转移电阻小, 循环 90 次后 R_2 增加幅度也比未掺杂的小。说明通过掺杂 In 1% 不但减小的电荷转移电阻, 同时也抑制了电荷转移电阻随着循环大幅度增加, 有利于提高循环稳定性。

3 结 论

(1) 通过柠檬酸络合法合成了掺杂 In^{3+} 尖晶石型锰酸锂, 当 In 掺杂量小于 2% 时, 得到的是纯相的尖晶石结构, 而掺杂量大于 2% 时, 得到的是存在明显 In_2O_3 杂质的尖晶石结构。

(2) 不同的 In 掺杂量对材料性能的影响不同,

掺杂 1% In 的性能最优。通过掺杂 In^{3+} 可以明显提高其循环性能, 尤其是 55 $^{\circ}\text{C}$ 高温下的循环性能。

(3) 掺杂适量 In 合成的 LiMn_2O_4 尖晶石型材料有利于结构的稳定和降低 Jahn-Teller 晶格畸变效应, 改善材料的常温和高温电化学性能。

参考文献:

- [1] Scrosati B, Garche J. *J. Power Sources*, **2010**, **195**(9):2419-2430
- [2] Song H K, Lee K T, Kim M G, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, **20**(22):3818-3834
- [3] Goodenough J B, Kim Y. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(3):587-603
- [4] YAO Yao-Chun(姚耀春), DAI Yong-Nian(戴永年), YANG Bing(杨斌), et al. *Chin. Mater. Review (Cailiao Daobao)*, **2005**, **19**(7):1-4
- [5] TANG Zhi-Yuan(唐致远), LU Xing-He(卢星河), ZHANG Na(张娜). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(9):1427-1432
- [6] Bellitto C, Bauer E M, Righini G, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, **65**(1):29-37
- [7] DENG Gan-Qun(邓干群), LIU Hui-Yong(刘慧勇). *Chin. J. Power Sources (Dianyuan Jishu)*, **2008**, **32**(1):24-26
- [8] LIU Xing-Quan(刘兴泉), ZHONG Hui(钟辉), TANG Yi(唐毅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(5):467-472
- [9] Arumugam D, Kalaignan G P, Vediappan K, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**(28):8439-8444
- [10] Molenda M, Dziembaj R, Majda D, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**(19-22):1705-1709
- [11] Xiong L, Xu Y, Tao T, et al. *J. Power Sources*, **2012**, **199**:

- 214-219
- [12]Amaral F A, Bocchi N, Brocenschi R F, et al. *J. Power Sources*, **2010,195**(10):3293-3299
- [13]Thirunakaran R, Ravikumar R, Vanitha S, et al. *Electrochim. Acta*, **2011,58**:348-358
- [14]Xu B, Meng S. *J. Power Sources*, **2010,195**(15):4971-4976
- [15]He B L, Zhou W J, Bao S J, et al. *Electrochim. Acta*, **2007,52**(9):3286-3293
- [16]Liu H W, Feng C Q, Tang H, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2004,15**(8):495-497