

## 溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及其作为水系 锂离子电池正极材料的电化学性能

陶洪亮 米常焕\* 张迎霞

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 南京 210016)

**摘要:** 用溶胶凝胶法合成了  $\text{Na}^+$  离子掺杂的  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ )。X 射线衍射图表明  $\text{Na}^+$  取代  $\text{Li}^+$  进入  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  晶格中, 扫描电镜图看出产物是粒径为 100~300 nm 的颗粒。恒流充放电测试结果表明,  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  在 2C 倍率下循环 100 圈后放电容量保持率比未掺杂的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  从 51.2% 提升到 84.1%。循环伏安测试表明  $\text{Na}^+$  离子掺杂降低了材料极化且增大了锂离子扩散系数。10C 倍率下  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  仍有  $79.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电容量, 高于未掺杂样品的  $52.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $\text{Na}^+$  离子掺杂可以稳定材料结构并提高锂离子扩散系数, 从而提高  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的电化学性能, 是一种可行的改性方法。

**关键词:** 水系锂离子电池;  $\text{Na}^+$  掺杂;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)07-1147-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.156

## Aqueous Li-Ion Battery Cathode Material $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Prepared by Sol-gel Method and Its Electrochemical Performance

TAO Hong-Liang MI Chang-Huan\* ZHANG Ying-Xia

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,  
Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The Na-doped  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ ) was successfully synthesized by a sol-gel method. X-ray diffraction showed Na is successfully doped into  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  structure. SEM images showed the material is a uniform particle with 100~300 nm particle size. Galvanostatic charge/discharge results show the discharge capacity retention of  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  after 100 cycles at 2C was increased from 51.2% to 84.1% compared with that of undoped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . The results of cyclic voltammetry indicate that Na doping reduced the polarization and increased the diffusion coefficient of lithium ions. When the current density is increased to 10C, the doped sample still has a discharge capacity at  $79.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , which is higher than that of the undoped sample ( $52.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Na doping can stabilize the material structure and improve the diffusion coefficient of lithium ions, thereby improving the electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , is a viable modification method.

**Keywords:** aqueous Li-ion battery; Na-dope;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

## 0 引言

近年来,随着石油、煤等不可再生能源的不断消耗环境污染等问题的日益严峻,锂离子电池作为

二次能源越来越得到关注<sup>[1-3]</sup>。锂离子电池已经被广泛应用于手机、笔记本等便携设备的领域,但在需要大规模储能的场合发展相对缓慢,由于锂离子电池所使用的有机电解液存在着导电性较差,环境污

收稿日期:2017-02-24。收修改稿日期:2017-06-01。

中央高校基本科研业务费专项资金(No.NJ2016058)和江苏高校优势学科建设工程资助项目。

\*通信联系人。E-mail:mchmse@nuaa.edu.cn

染,可燃性,成本较高等缺点,Dahn 等<sup>[4]</sup>为了改善上述有机电解液的缺点,在 1994 年提出了与有机系锂离子电池机理类似的水系锂离子电池的概念。水系电池一经提出便吸引了研究者的目光,研究者们开始将有机系中适用的正极材料尝试在水系中使用<sup>[5-8]</sup>。然而,水系锂离子电池也存在着循环性能差,能量密度低等问题,并且所选用的正极材料的充放电电压窗口必须在水电解液所允许的范围内,不可发生析氧或析氢反应,因此水系电池的发展速度并不快。目前,水系锂离子电池已经有了多种可行的正极材料,如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>[9]</sup>、 $\text{LiCoO}_2$ <sup>[10]</sup>、 $\text{LiFePO}_4$ <sup>[11]</sup>、 $\text{MnO}_2$ <sup>[12]</sup>等。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  作为锂离子电池正极材料具有生产成本低,环境友好,锰元素储量丰富等优点,然而  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  作为正极材料,其循环性能差,容量衰减速度快。因此研究者们为了改性材料的性能而做了大量的工作<sup>[13-14]</sup>。

将一种元素掺杂到材料中,可能会影响材料中元素的化合价,材料的晶胞大小等等,无论是何种影响都会改变材料固有的性能,因此研究者们常用体相掺杂的方法来改善材料的性能。Kraytsberg 等<sup>[15]</sup>通过计算得出少量的元素掺杂到材料晶格中不会改变材料固有的尖晶石的结构并且可以改善材料电化学性能的结论。研究者们尝试使用 Al、Ni、Co、Fe、Mg 等多种元素掺杂到材料中并改善了材料的性能<sup>[16-21]</sup>。若用碱金属离子掺杂  $\text{Li}^+$  可能会产生不同的结果,因此研究者们使用  $\text{Na}^+$  来掺杂  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.16}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.105}\text{O}_2$ <sup>[22-24]</sup>,也提高了材料的性能。在  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的晶胞中,四面体位点全部被  $\text{Li}^+$  占去,因此材料在充电完毕完全脱锂后,材料的结构将变得非常不稳定,因此我们想通过  $\text{Na}^+$  掺杂来稳定材料在完全脱锂后的结构,提高材料的稳定性,并且由于  $\text{Na}^+$  半径比  $\text{Li}^+$  大<sup>[25]</sup>,掺杂  $\text{Na}^+$  后可以增大材料的晶格尺寸,为  $\text{Li}^+$  在材料中传输提供新的通道。我们通过一步溶胶凝胶法合成  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0,0.01,0.03,0.05$ ) 材料,并测试其性能以确定  $\text{Na}^+$  离子掺杂对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  产生的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品合成

采用一步溶胶凝胶法制备  $\text{Na}^+$  掺杂的  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ :将醋酸锂、醋酸锰、醋酸钠、柠檬酸、葡萄糖以物质的量  $1.05(1-x):2x:1:2$  的比例溶解在 100 mL 去离子水中,将得到的混合溶液先在室温下搅拌 15

h,再在 80 °C 搅拌 4 h,随后放入干燥箱中 80 °C 干燥 12 h 即得深褐色凝胶。将凝胶在管式炉中空气氛下先 400 °C 预烧 4 h,然后取出研磨均匀后再空气氛下 800 °C 煅烧 8 h 即得所需要的样品。

### 1.2 物相表征与电化学性能测试

X 射线衍射分析(XRD)测试采用 D8 advance-X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司制造),以  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ) 为射线源,管电压和管电流分别采用 40 kV、40 mA,  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用德国 NETZSCH STA 409 PC 热重分析仪测试,空气氛下,以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温。采用日本 HITACHI 公司生产的 S-4800 型电场发射式-扫描电子显微镜(FE-SEM)来观察材料的微观形貌。

使用三电极体系进行电化学测试。将所制备材料:乙炔黑:PTFE 以 8:1:1 质量比混合搅拌至均匀浆料后涂覆在不锈钢网上,放入烘箱于 60 °C 干燥 8 h 即得工作电极。铂电极作对电极,饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)作参比电极,用  $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiNO}_3$  水溶液作电解液。恒流充放电测试在武汉蓝电 CT2001A 电池测试仪 (LAND Electronic Co.) 上进行,电位区间为 0~1.1 V。使用上海辰华 CHI760 进行循环伏安测试,扫描范围为 0~1.4 V,扫描速度为 1、2、5、10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的物理性质

图 1 是制备  $\text{Na}^+$  掺杂的  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  示意图,用  $\text{Na}^+$  取代原来晶格中 8a 位点的  $\text{Li}^+$ ,由于在充放电过程中所掺杂的  $\text{Na}^+$  不会参与脱嵌,因此  $\text{Na}^+$  可以在材料完全脱锂后继续存在在晶格中支撑材料的晶格结构,从而提高材料的循环性能。

图 2 是所合成的  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0,0.01,0.03,0.05$ ) 样品的 XRD 图,从图中的衍射峰可以看到合成的所有样品都属尖晶石,  $Fd3m$  空间群。衍射峰强度高,峰形尖锐,这表明晶体生长完好。与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

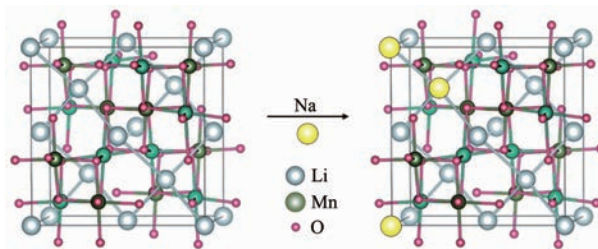


图 1  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  的制备示意图

Fig.1 Preparation of  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

(PDF.35-0782)的标准卡片对比可以看出所合成样品的衍射峰与标准卡片一致,说明合成出纯相的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料。 $\text{Na}^+$ 和  $\text{Li}^+$ 的离子半径<sup>[25]</sup>分别为 0.099 和 0.059 nm,当  $\text{Na}^+$ 掺入四面体位点代替部分  $\text{Li}^+$ 时,会使材料的晶胞体积增大,随着  $x$  值的渐渐增大,样品并没有出现杂峰,说明尖晶石的晶胞可以完全容纳掺杂进去的  $\text{Na}^+$ 代替  $\text{Li}^+$ 。而在  $x=0.05$  时, XRD 图中出现新相,这主要是因为掺杂的量太大导致  $\text{Na}^+$ 无法全部进入  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  晶格中,从图中可以看出多余无法进入晶格中的  $\text{Na}^+$ 以  $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$  的形式存在。使用 Jade5 软件计算材料的晶胞参数  $a$ ,  $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$  时材料的晶胞参数  $a$  分别等于 0.824 40、0.824 53、0.824 68、0.824 37 nm,可以看出随着  $\text{Na}^+$ 的掺杂量增大,材料的晶胞参数也在随之增大,而在  $x=0.05$  时材料的晶胞参数反而减小,这可能是由于体系中无法掺入晶格中的  $\text{Na}^+$ 与晶格中本来含有的 Mn 形成了  $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$  杂相导致晶格中的本来锰变少,使材料的晶胞参数减小。

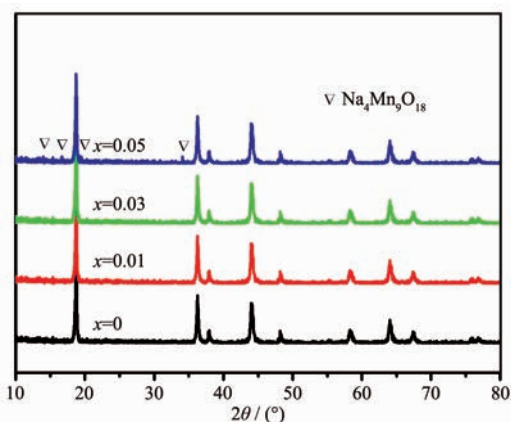


图 2  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ )的 XRD 图  
Fig.2 XRD pattern of  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ )

为了分析在煅烧过程中前驱体凝胶的反应过程以便确定预烧的温度,我们对前驱体进行了热重分析,温度范围为 25~800 °C。图 3 是前驱体凝胶的热重曲线,从图中可以看出 25~175 °C 的质量分数流失为 22.43%,为水和柠檬酸的分解,175~375 °C 的质量分数流失为 56.51%,是醋酸盐和葡萄糖的分解过程,375~800 °C 的过程中,样品的质量不再下降,剩余为锂锰氧化物,质量分数为 21.06%。根据实验开始时投入的反应物质量计算锂锰氧化物的质量,与最后剩余 21.06%的结果相符,前驱体凝胶在 400 °C 可以完全分解成锂锰的氧化物,因此选择在

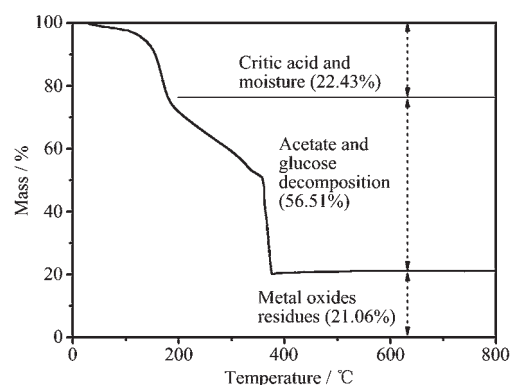
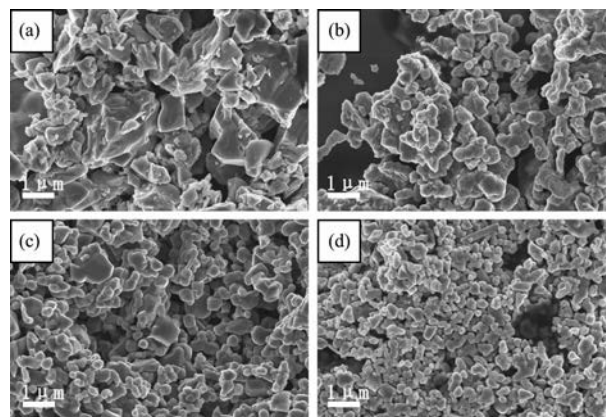


图 3 前驱体凝胶 25~800 °C 的热重曲线

Fig.3 TG curve for precursor gel (25~800 °C)

400 °C 进行预烧。

图 4 为  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ ) 的 SEM 图。从图中可以看出样品为均匀且形状相似的颗粒,说明  $\text{Na}^+$ 掺杂不会改变材料的形貌。颗粒之间有略微的团聚,颗粒的粒径在 100~300 nm 之间,随着掺  $\text{Na}^+$  的量逐渐增加,材料的颗粒粒径逐渐减小,这可能是由于  $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$  杂相的存在,在烧结过程中阻碍了尖晶石颗粒的生长<sup>[26]</sup>。



(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.01$ ; (c)  $x=0.03$ ; (d)  $x=0.05$

图 4  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  样品的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

## 2.2 材料的电化学性质

为了研究  $\text{Na}^+$ 掺杂对材料电化学性能的影响,分别使用  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ ) 装配水系电池测试其充放电性能。图 5a 为  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ ) 在 2C 电流密度下的首圈充放电曲线,充放电电位窗口为 0~1.1 V,可以看出 4 个样品充放电曲线的形状是类似的,充电和放电平台都有 2 个,与 CV 曲线中出现的 2 对氧化还原峰结果相一致,说明  $\text{Na}^+$ 掺杂不影响材料的充放电机理。4



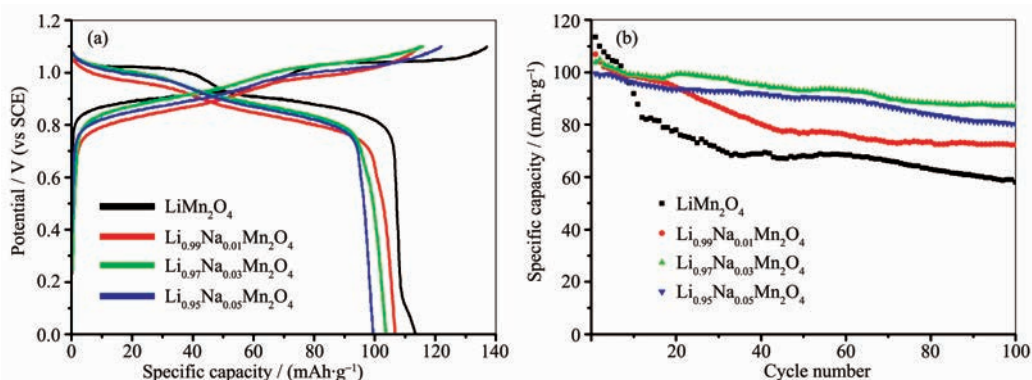


图 5  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  的电化学性能图 (a) 首圈的充放电曲线 (b)  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  的循环性能

Fig.5 Electrochemical performance of  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  (a) charge and discharge figure of 1st cycle (b) cycle performance of  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

个样品首圈的库伦效率分别是 82.9%、93.2%、89.6%、81.6%，对比发现掺杂  $\text{Na}^+$  后，材料的首圈库伦效率有所提升，原因可能是  $\text{Na}^+$  在材料完全脱锂后支撑住材料的结构，使锂离子能更好的可逆嵌入材料中，而  $x=0.05$  时材料的库伦效率反而比  $x=0$  时更低，可能是因为  $\text{Na}^+$  的掺杂量过大生成杂相，晶格中本身的锰脱出晶格，使材料的结构变得不稳定，导致锂离子在充电完毕后无法嵌回材料晶格中，反而降低了材料的库伦效率。图 5b 为  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ ) 在 2C 电流密度下常温充放电 100 圈的循环性能图，充放电的电压范围为 0~1.1 V。4 个样品的首圈放电比容量分别为 113.5、106.8、103.8、99.5  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，可以看出在掺杂  $\text{Na}^+$  后，材料的首圈放电比容量有所降低，这是因为掺杂在晶格中的  $\text{Na}^+$  在充放电的过程中不进行脱嵌，导致材料的首圈放电容量有所降低。在充放电 100 圈后，4 个样品的容量保持率分别为 51.2%、67.7%、84.1%、80.5%，可以看出随着  $x$  值的增大，材料的容量保持率也逐渐增大，这是因为  $\text{Na}^+$  掺杂后可以提高材料的稳定性，特别是在完全脱锂以后，材料在完全脱锂后存在的形式可以写成  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ，进行  $\text{Na}^+$  掺杂以后的存在形式可以写成  $\text{Na}_x[\text{Mn}_2\text{O}_4]$ ， $\text{Na}^+$  留在材料中支撑材料的结构，这有利于提高材料的循环性能。在  $x=0.03$  时，材料的容量保持率最大，而  $x=0.05$  时容量保持率反而降低，这是因为  $x=0.05$  时材料体系中未能掺入晶格中的  $\text{Na}^+$  与晶格中本身的 Mn 产生了  $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$  杂相，使原本材料的存在形式转变成  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x[\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x]\text{O}_4$ ，即晶格中锰的含量反而降低，这导致了材料的结构变得不稳定，尖晶石相的含量进一步减少，使其损失了较多的首圈容量并且循环性能

不佳。因此掺杂量  $x=0.03$  时材料的性能最佳。

为了研究材料充放电的电化学机理，对材料进行了循环伏安测试，测试的电压范围为 0~1.4 V，扫速为 1~10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，图 6a, b 是  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  两个样品的 CV 曲线。从图中可以明显看出掺杂前后的样品，都具有两对氧化还原峰，与材料充放电时脱嵌锂的两步反应和充放电曲线中的电压平台相对应。随着扫速的增加，峰电流也随着增加，氧化峰的峰电位会增大，还原峰的峰电位会减小，这代表氧化峰和还原峰分离，而峰分离越明显，也就说明材料的极化越明显，这是因为材料的尖晶石结构本身锂的扩散速度不够快。而从图中可以看出在掺杂  $\text{Na}^+$  以后材料的极化要比掺杂  $\text{Na}^+$  以前小，这说明掺杂  $\text{Na}^+$  加快了  $\text{Li}^+$  的扩散速度，减小了材料的极化。研究者们普遍认为锂离子的扩散速度是影响材料电化学性能的关键，为了探究  $\text{Na}^+$  掺杂对材料中锂离子扩散的影响，锂离子的扩散系数  $D_{\text{Li}}$  可以通过 CV 来测定，并通过下式计算：

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

式(1)中  $I_p$  为峰电流(A)， $n$  为电荷转移个数， $A$  为电极和电解液的接触面积 ( $\text{cm}^2$ )， $C_{\text{Li}}$  为材料中  $\text{Li}^+$  的浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ )， $v$  为扫速 ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ )。将 2 个样品不同扫速下的峰电流与对应扫速的平方根作图如图 5c, d，从图中  $I_p$  和  $v^{1/2}$  的线性关系可以看出  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中锂离子的脱嵌在动力学上受锂扩散控制<sup>[29]</sup>，因此可以根据式(1)来计算  $\text{Li}^+$  的扩散系数(其中以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的理论容量为 148  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  可以算出  $C_{\text{Li}}=0.02378 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ )<sup>[27]</sup>。2 个样品的扩散系数计算后列出表 1，分别为  $D_{\text{O1}}$ 、 $D_{\text{O2}}$ 、 $D_{\text{R1}}$ 、 $D_{\text{R2}}$ 。由扩散系数的结果可以看出材料在掺杂过后，锂离子的扩散系数至少提升了

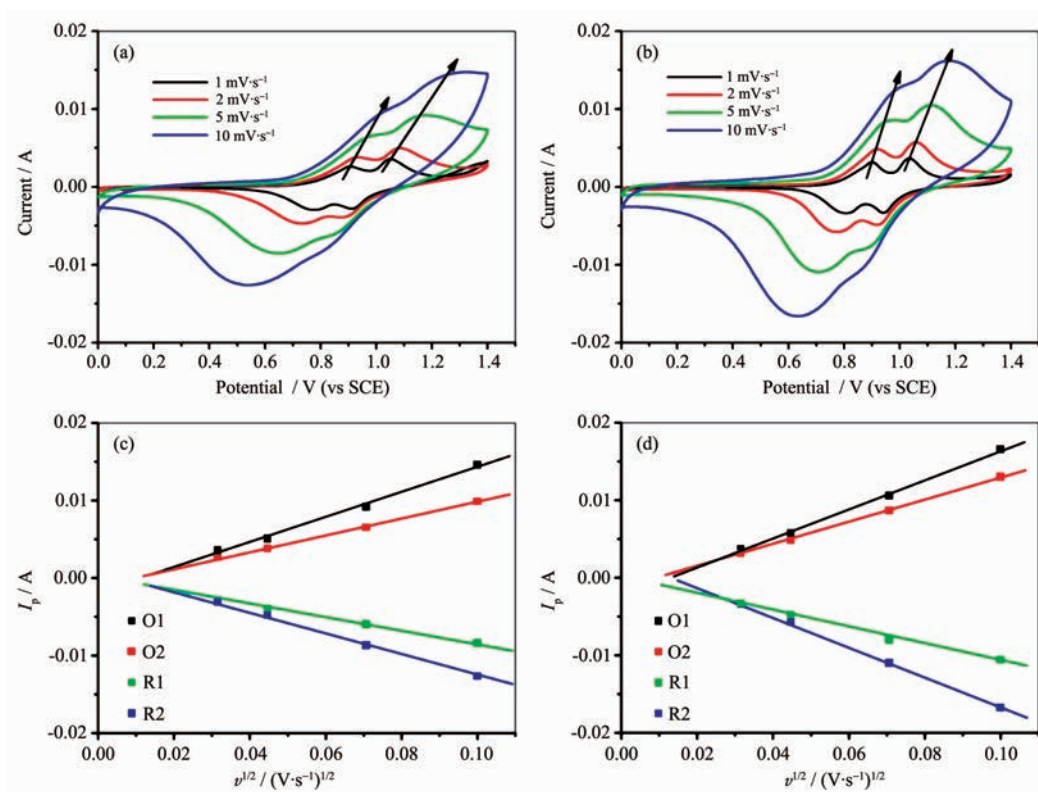


图 6  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的 CV 曲线和扫速平方根-峰电流图 (a, c)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b, d)  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$   
 Fig.6 CV curve and  $v^{1/2}$ - $I_p$  pattern for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (a, c)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b, d)  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$

表 1  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的锂离子扩散系数计算结果

Table 1 Calculation results of lithium ion diffusion coefficient for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$

Sample	$D_{O1} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{O2} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{R1} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{R2} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$3.87 \times 10^{-11}$	$1.98 \times 10^{-11}$	$1.86 \times 10^{-11}$	$3.19 \times 10^{-11}$
$\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$4.86 \times 10^{-11}$	$3.25 \times 10^{-11}$	$2.87 \times 10^{-11}$	$4.93 \times 10^{-11}$

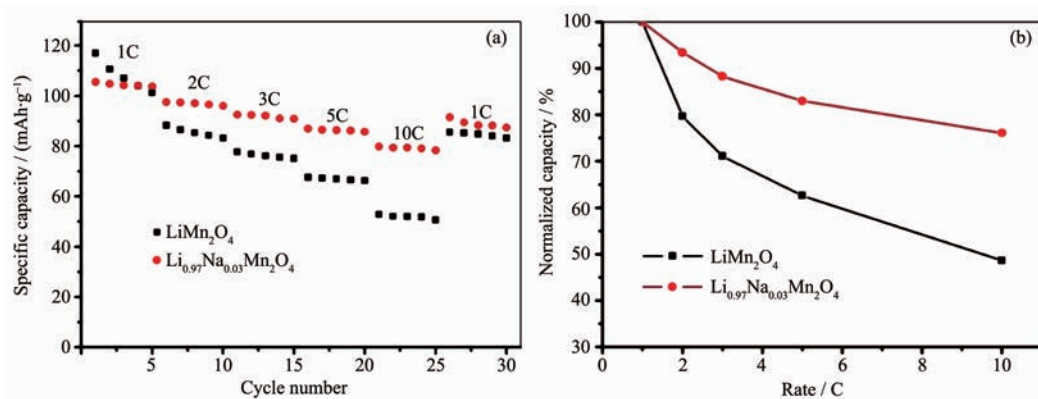


图 7  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的倍率性能 (a) 倍率性能 (b) 标准化容量

Fig.7 Rate performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (a) rate performance (b) standardized capacity

25%,说明  $\text{Na}^+$  的掺杂增大了  $\text{Li}^+$  的扩散通道,提高了锂离子的扩散系数。

由于  $\text{Na}^+$  掺杂增大了  $\text{Li}^+$  的扩散通道,因此测试了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的倍率性能,图 7a 是

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的倍率性能图,从图中可以看出,随着电流密度从 1C 增大到 10C,由于材料尖晶石的结构自身锂传输的速度有限,样品的比容量表现出不同程度的衰减。然而明显可以看出

$\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  性能要好于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 即使在 10C 的电流密度下,  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  放电容量依然有  $79.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  只剩下  $52.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 这是因为  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的尖晶石结构本身传锂能力有限, 而  $\text{Na}^+$  的掺杂增大了材料的晶胞尺寸, 增大了  $\text{Li}^+$  的扩散通道, 提高了材料的传锂能力。最后的 5 圈回到 1C 电流密度下, 掺杂前后的样品相比于起始 5 圈的容量保持率分别为 79.2% 和 84.7%, 容量保持率的提高说明  $\text{Na}^+$  的掺杂也可以使材料的结构更加稳定。为了更直观的比较, 将样品不同倍率的标准化容量作 7b 图, 从图中可以看出在 10C 的电流密度下, 未掺杂的样品容量相比 10C 时仅剩余 48.6%, 而掺杂量  $x=0.03$  的样品还剩下 76.0%, 这说明  $\text{Na}^+$  掺杂改善了材料的倍率性能。对比循环性能和倍率性能, 与 Kim 等在综述中提到关于水系  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极的性能基本持平<sup>[28]</sup>。

### 3 结 论

由于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料在充电完毕完全脱锂后, 材料的结构会变得不稳定, 因此想在材料中进行  $\text{Na}^+$  掺杂以求在材料完全脱锂后可以起到稳定材料结构的作用, 并且由于  $\text{Na}^+$  半径大于  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  掺杂也可以增大晶格尺寸, 使  $\text{Li}^+$  的扩散通道增大, 加快  $\text{Li}^+$  扩散。我们采用溶胶凝胶法成功地制备了  $\text{Na}^+$  掺杂的  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ ) 材料。XRD 测试发现所掺杂的  $\text{Na}^+$  进入晶格中, SEM 测试显示材料为粒径 100~300 nm 的均匀颗粒。对材料进行了电化学性能测试, 材料  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  具有最佳性能, 在常温下 2C 的电流密度 100 圈,  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的放电容量保持率比未掺杂的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  从 51.2% 提升到 84.1%, 循环伏安测试的结果说明  $\text{Na}^+$  的掺杂不改变材料原本的充放电机理, 降低材料的极化并提高锂离子扩散系数。  $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$  在 10C 倍率下放电比容量从未掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的  $52.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  提升到  $79.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料进行  $\text{Na}^+$  掺杂可以稳定材料的晶体结构, 加快  $\text{Li}^+$  的扩散, 从而改善材料的电化学性能。

#### 参考文献:

- [1] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**, **451**(7179):652-657
- [2] Wang Q, Ping P, Zhao X, et al. *J. Power Sources*, **2012**, **208**: 210-224
- [3] Ruffo R, Mantia F, Wessells C, et al. *Solid State Ionics*, **2011**, **192**(1):289-292
- [4] Li W, McKinnon W R, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**(9):2310-2316
- [5] Luo J Y, Xia Y Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**(18):3877-3884
- [6] Deutscher R L, Florence T M, Woods R. *J. Power Sources*, **1995**, **55**(1):41-46
- [7] Wang G J, Zhao N H, Yang L C, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**(15):4911-4915
- [8] Manjunatha H, Venkatesha T V, Suresh G S. *Electrochim. Acta*, **2011**, **58**(1):247-257
- [9] Zhao S, Chang Q, Jiang K, et al. *Solid State Ionics*, **2013**, **253**:1-7
- [10] Ruffo R, Wessells C, Huggins R A, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**(2):247-249
- [11] Hou Y, Wang X, Zhu Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**: 14713-14718
- [12] Toupin M, Brousse T, Bélanger D. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**(16):3184-3190
- [13] Mao F, Guo W, Ma J. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(127):105248-105258
- [14] Kim H, Hong J, Park K Y, et al. *Chem. Rev.*, **2014**, **114**(23): 11788-11827
- [15] Kraysberg A, Ein-Eli Y. *Adv. Energy Mater.*, **2012**, **2**:922-939
- [16] Yuan A, Tian L, Xu W, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**: 5032-5038
- [17] Prabu M, Reddy M V, Selvasekarapandian S, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**, **88**:745-755
- [18] Shu J, Yi T F, Shui M, et al. *Comput. Mater. Sci.*, **2010**, **50**: 776-779
- [19] Xiang M, Su C W, Feng L, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **125**:524-529
- [20] Kikkawa J, Akita T, Tabuchi M, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**, **11**:A183-A186
- [21] Numata K, Sakaki C, Yamanaka S. *Solid State Ionics*, **1999**, **117**:257-263
- [22] Li J, Li S, Li Q. *Mater. Res. Innovations*, **2015**, **19**:133-136
- [23] Lim S N, Seo J Y, Jung D S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **623**:55-61
- [24] Wang J, Lin W, Wu B, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **145**: 245-253
- [25] Xiong L, Xu Y, Lei P, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2013**, **18**:713-719
- [26] Shen L, Li H, Uchaker E, et al. *Nano Lett.*, **2012**, **12**:5673-5678
- [27] Guo D, Chang Z, Tang H, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **123**:254-259
- [28] Kim H, Hong J, Park K Y, et al. *Chem. Rev.*, **2014**, **114**: 11788-11827