

镁、溴共掺杂对锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 电化学性能的影响

李玉珠¹, 毛雁芳¹, 占涛涛¹, 李超¹, 肖顺华¹, 张灵芝²

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 桂林 541006; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640)

摘要:通过溶胶凝胶法制备出 LiMn_2O_4 和 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$ 锂离子电池正极材料,并用 XRD、SEM、XPS、充放电测试和 CV 对其结构、形貌、化学成份以及电化学性能进行了研究。结果表明, Mg、Br 的掺杂未改变 LiMn_2O_4 的结构。在 0.5 C 倍率下, $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$ 的放电比容量为 119 mAh/g, 与 LiMn_2O_4 相比, 其首次放电比容量提高了 3.6%, 循环 100 次后, $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$ 的容量保持率高达 86.9%。在 5 C 倍率下, $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$ 的放电比容量为 91.1 mAh/g, 比 LiMn_2O_4 提高了 24.1%。实验表明, Mg、Br 共同掺杂提高了 LiMn_2O_4 的放电比容量, 并明显改善其循环稳定性和倍率性能, 从而获得了较好的综合电化学性能。

关键词:溶胶凝胶法; LiMn_2O_4 ; Mg 掺杂; Br 掺杂; 电化学性能

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2016)05-1203-08

Effect of Magnesium and Bromine Co-doping on the Electrochemical Performance of LiMn_2O_4 Lithium Ion Battery Cathode Materials

LI Yu-zhu¹, MAO Yan-fang¹, ZHAN Tao-tao¹, LI Chao¹, XIAO Shun-hua¹, ZHANG Ling-zhi²

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(Received 9 October 2015, accepted 3 December 2015)

Abstract: The lithium-ion battery cathode material spinel LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$ samples were synthesized by sol-gel method, the effects of Mg and Br co-doping on the structure, morphology, chemical component and electrochemical performance of material LiMn_2O_4 were studied by XRD, SEM, XPS, galvanostatic charge-discharge and CV, respectively. The results indicate that Mg and Br doping did not change the structure of LiMn_2O_4 . Moreover, the $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$ has an initial discharge capacity of 119 mAh/g at 0.5 C, improved 3.6% compared with LiMn_2O_4 , and the capacity retention is still as high as 86.9% even after 100 cycles. Especially, $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$ shows the discharge capacity of 91.1 mAh/g at 5 C, improved 24.1% compared with LiMn_2O_4 . It can conclude that Mg and Br co-doping can improve the initial discharge capacity of the $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$, enhance the cycling performance and rate capability. Thus, $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$ has a better electrochemical performance than LiMn_2O_4 .

Key words: Sol-gel; LiMn_2O_4 ; Mg^{2+} doping; Br doping; electrochemical performance

收稿日期: 2015-10-09; 修订日期: 2015-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(51364008); 广西高校科学技术研究基金(2013ZD030); 广西自然科学基金(2014GXNSFAA118046)

作者简介: 李玉珠(1988-), 男, 河南省人, 硕士研究生。

通讯作者: 肖顺华, 教授。Email: xiaoshunhua@glite.edu.cn

1 引言

锂离子电池具有工作电压高、比能量高、循环寿命长、安全性好等特点,是新型绿色环保的化学电源,广泛应用于移动设备和储能装置中^[1-3]。研究新型高性能电极材料是锂离子电池发展的重要课题。其中,尖晶石型 LiMn_2O_4 材料因其具有成本低、安全性好、对环境友好等优点而引起人们强烈的关注,被认为是最具有应用前景的锂离子电池正极材料之一^[4,5]。

然而,尖晶石型 LiMn_2O_4 存在着因 Jahn-Teller 效应产生不可逆的结构畸变,导致其在充放电过程中容量衰减严重^[6,7]。研究发现,取代部分 Mn^{3+} ,可以抑制 Jahn-Teller 效应带来的结构畸变^[8],为此,用其他元素如:Fe、Co、Al、Ni、Ti、Zn、Cr、La、Ce 等取代部分 Mn^{3+} 得到了广泛且深入的研究^[9-16]。结果表明,以合适的阳离子取代适量 Mn^{3+} ,可以抑制 Jahn-Teller 效应,增强 LiMn_2O_4 结构的稳定性,从而改善电化学性能,同时发现,掺杂后,随着 Mn^{3+} 的减少,将直接导致 LiMn_2O_4 首次充放电比容量的降低。为此,一些研究者通过同时掺杂阳离子和阴离子,在抑制 Jahn-Teller 效应的同时,提高 LiMn_2O_4 的放电比容量^[17-20],取得了明显的效果。

通过研究发现,适量的 Mg 取代 LiMn_2O_4 中部分 Mn 后,可以抑制 Jahn-Teller 效应,显著提高电化学性能,但是, LiMn_2O_4 的放电比容量明显降低^[21-25]。而适量卤素取代 LiMn_2O_4 中部分 O 后,可以提高放电比容量,但加剧了 Jahn-Teller 效应的影响,降低了循环性能^[17,26-30]。一些研究者通过同时掺杂 Mg 和 F,实现了在抑制 Jahn-Teller 效应的同时,提高 LiMn_2O_4 的放电比容量,改善了 LiMn_2O_4 的电化学性能^[31,32]。发现,对 Mg 和 Br 同时掺杂的研究相对缺乏,由于电子亲和能: $\text{Br}(342.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > \text{F}(328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > \text{O}(141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$,所以 Br-Mn 键能 $> \text{F-Mn}$ 键能 $> \text{O-Mn}$ 键能,Br 取代 O 后,可以进一步增强 LiMn_2O_4 结构的稳定性,并减弱 Mn 的溶解^[17]。同时,离子半径 $\text{Br}(0.196 \text{ nm})$ 大于 $\text{F}(0.133 \text{ nm})$ 和 $\text{O}(0.140 \text{ nm})$,Br 取代后,可以增大晶格常数,提高 Li^+ 的迁移速率^[26]。

在本文中,按 $n(\text{Mg}):n(\text{Br})=1:2$ 对 LiMn_2O_4 进行掺杂,分别取代适量的 Mn 和 O,在抑制 Jahn-Teller 效应导致的形变的同时,进一步增强结构的稳定性,并提高 LiMn_2O_4 的放电比容量,综合改善 LiMn_2O_4 的电化学性能。

2 实验

2.1 实验方法

按比例称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、LiBr 和柠檬酸。将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、LiBr 和柠檬酸分别溶于去离子水中。然后依次将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 滴加到柠檬酸溶液中,用 DF-101S 型集热式磁力搅拌器室温下搅拌并充分混合,接着滴加氨水至调节 pH 为 8,将溶液充分搅拌,然后滴加 LiBr 溶液至上述溶液中,得到浅褐色溶液。对得到的浅褐色溶液室温下搅拌 1 h,得到红褐色溶胶。然后水浴加热至 80°C (加热过程中用氨水调节 pH 为 7~8) 蒸干得到褐色凝胶。将样品送入真空干燥箱, 120°C 干燥 12 h 得到干凝胶,接着将干凝胶置于马弗炉中 400°C 预烧结 5 h,预烧结后对样品进行研磨并在马弗炉中 750°C 烧结 18 h,随炉自然冷却至室温,手动研磨后获得 Mg 和 Br 同时掺杂的 LiMn_2O_4 复合材料,标记为 LMO-MB。

同时,相同的实验流程制备未掺杂的 LiMn_2O_4 样品,标记为 LMO。

2.2 材料表征

物相分析采用荷兰帕纳科公司 X'Pert-Pro 阳极 X 射线衍射仪对样品进行表征,Cu 靶辐射源,管压 40 KV,管流 300 mA,步长 0.02° ,扫速 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$;形貌测定采用日本电子株式会社 S-4800 型扫描电子显微镜;XPS 测试采用美国热电公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪。

2.3 电池的组装

将电池活性物质、乙炔黑、PVDF(聚偏氟乙烯)按 8:1:1(质量比)混合研磨后,加入适量 N-氮甲基-2-吡

咯烷酮(NMP), 研磨成糊状, 均匀涂敷于铝箔上, 将涂敷后的铝箔置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱干燥 12 h 后取出并轧成直径 15 mm 的平整圆片。以金属锂片为负极, 以 Celgard2400 微孔聚丙烯膜为隔膜, 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (体积比 $1:1:1$, 电池级) 作为为电解液, 在充满氩气氛下的锂离子电池手套箱内组装成 CR2025 型扣式电池。

2.4 电化学性能测试

采用 CT2001A 型 LAND 电池测试系统恒流循环充放电测试, 对装配好的 CR2025 型扣式电池进行充放电和倍率性能测试, 测试的电压范围为 $3.0\sim 4.4\text{ V}$ 。循环伏安测试所使用的仪器为上海辰华公司生产的 CHI860D 电化学工作站, 扫描速率为 0.1 mV/s , 扫描电压区间为 $3.6\sim 4.5\text{ V}$ 。

3 结果与讨论

3.1 物理性能及形貌

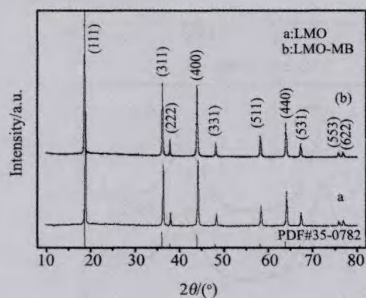


图1 LMO 和 LMO-MB 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples LMO and LMO-MB

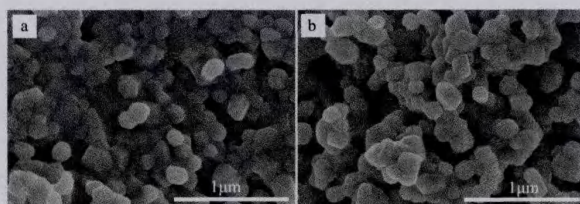


图2 (a) LMO 和 (b) LMO-MB 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of (a) LMO and (b) LMO-MB samples

图1为 LMO 和 LMO-MB 的 XRD 图谱, 从图中可以看出, LMO 和 LMO-MB 的衍射峰与标准 LiMn_2O_4 的衍射峰完全一致, 均为单一的尖晶石结构, 空间群为 $Fd3m$, 且峰形尖锐, 显示出良好的结晶度。XRD 图谱表明, Mg 和 Br 的少量掺杂没有改变 LiMn_2O_4 的空间结构。LMO 和 LMO-MB 的晶胞参数和晶胞体积计算如下表1所示。

表1 样品 LMO 和 LMO-MB 的晶格常数和晶胞体积

Table 1 Lattice parameters of the samples LMO and LMO-MB

Sample	Lattice constant/nm	V/nm^3
LMO	0.8219	0.5522
LMO-MB	0.8228	0.5573

由于 Mg^{2+} 的半径 (0.065 nm) 接近 Mn^{3+} (0.066 nm), 大于 Mn^{4+} (0.054 nm), Br 的半径 (0.196 nm) 大于 O^{2-} (0.140 nm), Mg、Br 掺杂后, 晶格常数变大, 有利于 Li^+ 的脱嵌/嵌入, 从而提高 LiMn_2O_4 的电化学性能。

图2为 LMO 和 LMO-MB 的 SEM 图, 从图中可以看到: 实验中所得到的正极材料样品的微观形貌近似球形, 样品晶型发育良好, 形貌规整, 粒径尺寸约 150 nm , 颗粒分散较均匀。同时可以看出, 掺杂少量的镁、溴之后, LiMn_2O_4 的形貌没有明显变化。

3.2 样品的 XPS 分析

为进一步分析 Mg、Br 掺杂对尖晶石 LiMn_2O_4 电化学性能的影响, 采用 XPS 对样品 LMO-MB 进行表面元素化合价分析, 如图3所示。从3(a)全谱图可知, 在 68.98 eV 、 642.6 eV 、 654.3 eV 、 1303.4 eV 出现明显的峰, 分别对应 Br ($3d$)、Mn $2p_{3/2}$ 、Mn $2p_{1/2}$ 、Mg ($2p$) 的特征谱线。为进一步确定 Mg、Br 的存在, 对元素 Mg、Br 进行窄区扫描, 结果如图3(b)、3(c)所示, 在 1303.4 eV 处出现 Mg ($1s$) 特征谱线, 在 68.98 eV 处出现 Br

(3d)特征谱线,与文献报道非常接近^[33,34],表明 Mg、Br 存在于晶格中。文献中未掺杂尖晶石 LiMn_2O_4 的 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 特征峰的电子能分别为 641.7 eV 和 653.2 eV^[35],在本文中,对 LMO-MB 和 LMO 中的元素 Mn ($2p$) 进行窄区扫描,结果如图 3(d) 所示,可以发现 LMO-MB 中的 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 特征峰的电子能分别为 642.2 eV 和 653.9 eV,略小于 LMO 中的 642.6 eV 和 654.2 eV,表明 Mg、Br 进入晶体内部后, Mn 的平均价态降低,对应着放电比容量的提高^[32]。

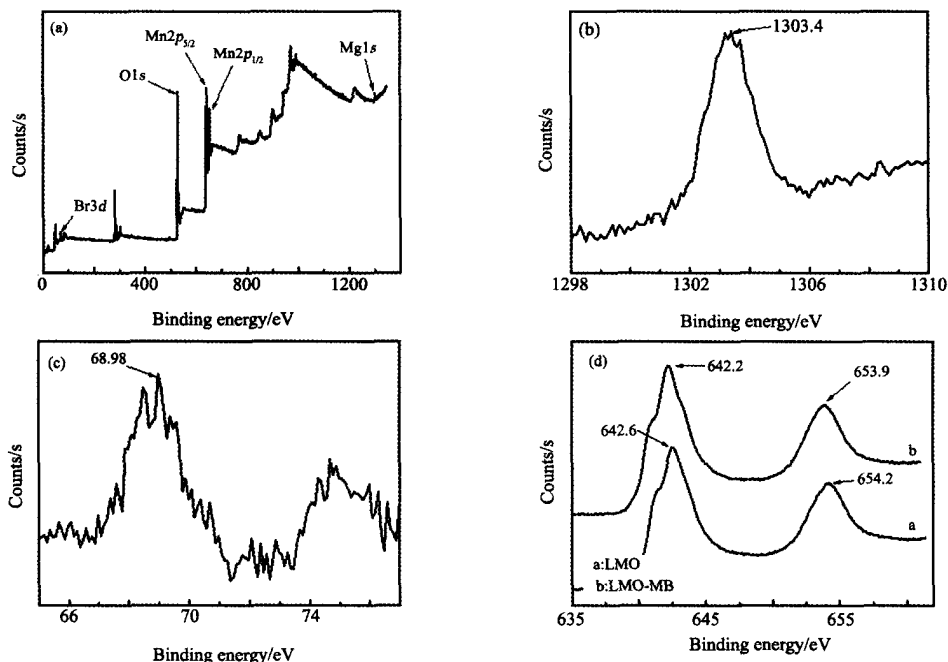


图3 样品的 XPS 图谱

(a)LMO-MB; (b)LMO-MB 中的 $\text{Mg } (1s)$; (c) LMO-MB 中的 $\text{Br}(3d)$; (d)LMO 和 LMO-MB 中的 $\text{Mn } (2p)$

Fig. 3 XPS spectra of the synthesized samples

(a)LMO-MB; (b) $\text{Mg } (1s)$ of the LMO-MB; (c) $\text{Br}(3d)$ of the LMO-MB; (c) $\text{Mn } (2p)$ of the LMO-MB and LMO

3.3 首次充放电曲线分析

图 4 为 LMO 和 LMO-MB 在 0.2 C 倍率下首次充放电曲线。从图中可以看出,在 3.9 ~ 4.0 V 和 4.05 ~ 4.1 V, LMO 和 LMO-MB 均有两个放电平台,对应着在 Li^+ 的嵌入过程中 $\lambda\text{-MnO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的相变^[4],表明 Mg 和 Br 掺杂没有改变 LMO 在 Li^+ 的嵌入/脱嵌过程中的本质结构。另外, LMO-MB 比 LMO 的充放电平台间距更小,表明 LMO-MB 比 LMO 有着更高的反应活性和更小的极化^[32]。LMO-MB 的首次放电比容量为 123.7 mAh/g,高于 LMO (120.2 mAh/g)。这是因为 LMO 中 Mn 的平均价态为 +3.5 价,在 LMO-MB 中,掺杂 Mg、Br 后,为了维持电荷平衡, Mn^{3+} 含量提高,增大了 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例,从而有更高的放电比容量^[26]。

3.4 循环性能分析

图 5 为 0.5 C 倍率下样品的循环性能曲线,测试条件为 25 °C,电压区间为 3.0 ~ 4.4 V。首次放电比容量 LMO 为 114.8 mAh/g, LMO-MB 为 119 mAh/g,首次放电比容量提高了 3.6%。循环 100 次后,放电比容量

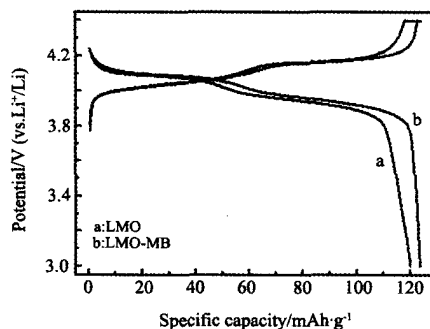


图4 LMO 和 LMO-MB 在 0.2 C 倍率下首次充放电曲线

Fig. 4 The initial charge/discharge curves of the LMO and LMO-MB samples at the 0.2 C rate

LMO and LMO-MB samples at the 0.2 C rate

LMO 为 86.4 mAh/g , LMO-MB 为 103.5 mAh/g , 容量保持率分别为 75% 、 86.9% , 循环性能得到了明显提高。首次放电比容量的提高, 归于将 Mg、Br 掺杂后, 降低了 Mn 的平均价态, LMO-MB 中 Mn^{3+} 含量提高, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例增大, 从而提高了放电比容量^[26]。Mg、Br 替换 LMO 中的 Mn、O 后, 一方面, 部分 Mn^{3+} 被 Mg 取代, 抑制了 Jahn-Teller 效应导致的形变^[31], 另一方面, Mn^{3+} 的溶解也是 LMO 结构发生变化的重要原因^[36], Mg-O 键能大于 Mn-O, Br-Mn 键能大于 O-Mn, Mg、Br 掺杂后, 增强了晶体键能, 减少 Mn^{3+} 的溶解, 使晶体结构更加稳定, 从而循环性能得到明显提高。

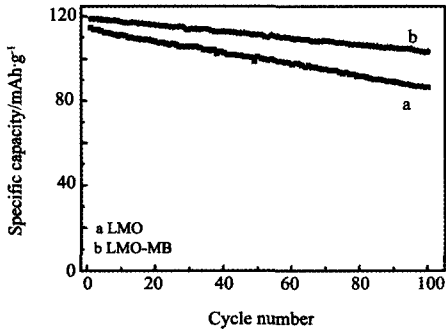


图 5 0.5 C 倍率下的 LMO 和 LMO-MB 循环性能曲线
Fig. 5 Electrochemical cycling performances and the efficiency of LMO and LMO-MB at 0.5 C rate

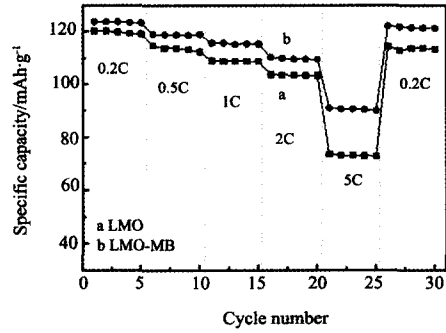


图 6 在 3.0~4.4 V 下, LMO 和 LMO-MB 的倍率性能曲线
Fig. 6 Rate performance of the LMO and LMO-MB in the voltage range of 3.0-4.4 V

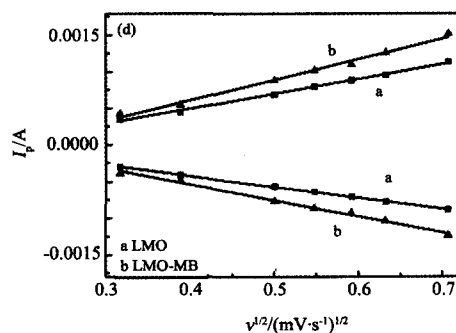
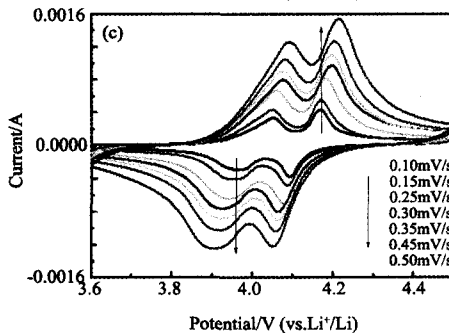
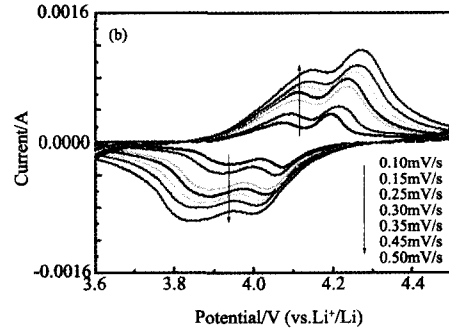
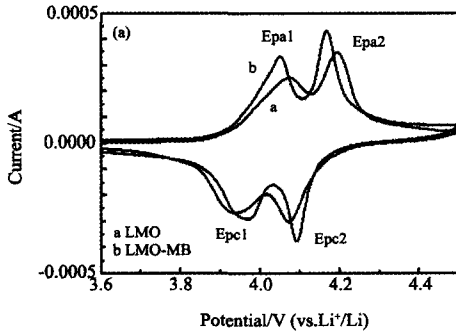


图 7 (a) LMO 和 LMO-MB 在 0.1 mV/s 扫速下的循环伏安曲线; (b) LMO 在不同扫速下的循环伏安曲线; (c) LMO-MB 在不同扫速下的循环伏安曲线; (d) I_p 与 $\nu^{1/2}$ 的线性拟合结果

Fig. 7 (a) Cyclic Voltammograms curves of LMO and LMO-MB at a scanning rate of 0.1 mV/s ; (b) cyclic Voltammograms curves of LMO at different scan rates; (c) cyclic Voltammograms curves of LMO-MB at different scan rates; (d) relationship between the cathodic peak current (I_p) and the square root of the scan rate ($\nu^{1/2}$) for LMO and LMO-MB

3.5 倍率性能分析

为了考察 Mg、Br 的掺杂对材料倍率性能的影响, 本文对 LMO 和 LMO-MB 的倍率性能进行了测试。图 6

为 LMO 和 LMO-MB 在 3.0 ~ 4.4 V 的倍率性能曲线。从图中可以看出,随着充放电倍率的增大,LMO 和 LMO-MB 的放电比容量均随之减小,但 LMO-MB 有着更好的倍率性能,在大倍率条件下表现的更加明显。LMO 放电比容量为 120.2 mAh/g(0.2 C)、73.4 mAh/g(5 C),保持率为 61.1%;LMO-MB 放电比容量为 123.7 mAh/g(0.2 C)、91.1 mAh/g(5 C),保持率为 73.6%。在 5 C 倍率下,掺杂 Mg、Br 后,LMO-MB 放电比容量提高了 24.1%。这是因为:一方面,LMO-MB 中 Jahn-Teller 效应的抑制和键能的增强,使 LMO-MB 在大倍率条件下结构更加稳定;另一方面,由于 Mg^{2+} 的半径(0.065 nm)接近 Mn^{3+} (0.066 nm),大于 Mn^{4+} (0.054 nm),Br 的半径(0.196 nm)大于 O^{2-} (0.140 nm),掺杂 Mg、Br 后,LMO-MB 晶格常数增大,扩大了 Li^+ 的扩散通道, Li^+ 的脱嵌/嵌入更加容易,减小了充放电过程中的极化, Li^+ 更容易扩散,从而有更高的放电比容量和更好的倍率性能。

3.6 CV 曲线分析

图 7(a)为 LMO 和 LMO-MB 在 0.1 mV/s 扫速下的循环伏安曲线。从图中可以看出,LMO 和 LMO-MB 均存在两对氧化还原峰,表明在充放电过程中, Li^+ 的脱出和嵌入是分两步进行的,也分别对应充放电曲线中的两个充电平台和两个放电平台。LMO-MB 比 LMO 的 CV 曲线有着更大的峰电流值,峰型更尖锐,对应着 LMO-MB 中 Li^+ 有着更高的扩散效率。同时,LMO-MB 比 LMO 的 CV 曲线有着更好的对称性,表明 LMO-MB 结构更加稳定,循环稳定性更好^[10]。在样品的 CV 曲线中,将两个氧化峰峰电势标记为 E_{pa1} 、 E_{pa2} ,两个还原峰峰电势标记为 E_{pc1} 、 E_{pc2} ,并将 E_{pa1} 和 E_{pc1} 间的电势差标记为: ΔE_1 ,将 E_{pa2} 和 E_{pc2} 间的电势差标记为: ΔE_2 ,如表 2 所示。

表 2 0.1 mV/s 扫速下, CV 曲线中氧化峰、还原峰的电势值

Table 2 Summary of the CV results from Fig. 6(a) at a scanning rate of 0.1 mV/s

Electrode	E_{pa1}	E_{pa2}	E_{pc1}	E_{pc2}	ΔE_1	ΔE_2
LMO	4.0753	4.1969	3.9408	4.0734	0.1345	0.1235
LMO	4.0753	4.1969	3.9408	4.0734	0.1345	0.1235
LMO-MB	4.0531	4.1711	3.9647	4.0899	0.0884	0.0812

从表 2 中可以看出,LMO-MB 的 ΔE_1 (0.0884 V)和 ΔE_2 (0.0812 V)均小于 LMO 的 ΔE_1 (0.1345 V)和 ΔE_2 (0.1235 V),表明 LMO-MB 在充放电过程中极化更小, Li^+ 的扩散比在 LMO 样品中的扩散更容易,从而有着更好的可逆性和更高的循环效率,在充放电曲线中,对应着 LMO-MB 的充放电曲线间距小于 LMO 的间距。

图 7(b)和(c)为 LMO 和 LMO-MB 在不同扫速下的循环伏安曲线,从图中可以看出,随着扫速的增加,两种样品的峰电流均增大,氧化还原峰之间的间距也增大。表明 Li^+ 的嵌入扩散速率主要由在固相中的扩散速率控制^[10]。由不同扫速下的循环伏安曲线可得 I_p 与 $\nu^{1/2}$,并对其拟合,可以看出 I_p 与 $\nu^{1/2}$ 有良好的线性关系,如图 6(d)。样品的氧化还原峰 E_{pa2} 、 E_{pc2} 对应的 Li^+ 扩散系数可以通过 Randles-Sevchik 方程^[10]来计算:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C_0 D_{Li}^{1/2} \nu^{1/2} (25^\circ C)$$

式中: I_p 为峰电流值(A); n 为氧化还原阶段中的反应得失电子数,其中 $n = 1$; A 表示电极面积(cm^2),其中 $A = 1.767 cm^2$; C_0 表示电极材料中锂离子初始浓度(mol/cm^3),其值为 $0.02378 mol/cm^3$ ^[37]; D_{Li} 是锂离子扩散系数(cm^2/s); ν 为扫描速率(mV/s)。

根据拟合结果得知,LMO 和 LMO-MB 的拟合相关系数都在 0.99 左右,拟合效果较好。计算得知,LMO 的氧化峰和还原峰电位下的 Li^+ 扩散系数分别为 $3.193 \times 10^{-8} cm^2/s$ 和 $1.739 \times 10^{-8} cm^2/s$,而 LMO-MB 的氧化峰和还原峰电位下的 Li^+ 扩散系数分别为 $6.140 \times 10^{-8} cm^2/s$ 和 $3.739 \times 10^{-8} cm^2/s$ 。表明 Mg、Br 的掺杂,增大了晶格常数,有效的提高了 Li^+ 的扩散效率,对应着电化学性能的改善。

4 结 论

通过溶胶凝胶法制备出 $LiMn_2O_4$ 和 $LiMn_{1.92}Mg_{0.08}O_{3.84}Br_{0.16}$ 锂离子电池正极材料。测试表明 Mg、Br 成

功的进入 LiMn_2O_4 内部, Mg 的掺杂, 有效的抑制 Jahn-Teller 效应产生的形变, 稳定 LiMn_2O_4 晶体结构; Br 的掺杂, 可以增大 LiMn_2O_4 的晶格常数, 扩大 Li^+ 的扩散通道, 改善倍率性能。在 0.5 C 倍率下, 与 LiMn_2O_4 相比, $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$ 都首次放电比容量提高了 4.2 mAh/g, 循环 100 次后, 容量保持率为 86.9%。在 5 C 倍率下, $\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.84}\text{Br}_{0.16}$ 放电比容量为 91.1 mAh/g, 比 LiMn_2O_4 提高了 24.1%, Mg、Br 共同掺杂明显提高了 LiMn_2O_4 的循环稳定性和倍率性能, 并提高了 LiMn_2O_4 的放电容量, 综合改善了 LiMn_2O_4 的电化学性能。

参 考 文 献

- [1] Xiong L L, Xu Y L, Xiao X, et al. The Effect of K-ion on The Electrochemical Performance of Spinel LiMn_2O_4 [J]. *Electronic Materials Letters*, 2015, **11**(1):138-142.
- [2] Ding Y L, Xie J, Cao G S, et al. Enhanced Elevated-temperature Performance of Al-doped Single-crystalline LiMn_2O_4 Nanotubes as Cathodes for Lithium Ion Batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(19):9821-9825.
- [3] Fergus J W. Ceramic and Polymeric Solid Electrolytes for Lithium-ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(15):4554-4569.
- [4] Huang J J, Li Q L, Bai H L, et al. Preparation And Electrochemical Properties of $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.10$) Cathode Material by a Low-temperature Molten-salt Combustion Method[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**:4596-4603.
- [5] Michalska M, Lipińska L, Mirkowska M, et al. Nanocrystalline Lithium-manganese Oxide Spinel for Li-ion Batteries-sol-gel Synthesis and Characterization of Their Structure and Selected Physical Properties[J]. *Solid State Ionics*, 2011, **188**(1):160-164.
- [6] Haena Y, Woo Yeon Kong, Seok-Jinyoon, et al. Three-dimensional Hemisphere-structured $\text{LiSn}_{0.0125}\text{Mn}_{1.975}\text{O}_4$ Thin-film Cathodes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, **43**:36-39.
- [7] Kebede M A, Phasha M J, Kunjuzwa N, et al. Structural and Electrochemical Properties of Aluminium Doped LiMn_2O_4 Cathode Materials for Li Battery: Experimental and ab Initio Calculations[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2014, **5**:44-49.
- [8] Arumugama D, Kalaigan G P, VEDIAPPAN K, 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**:8439-8444.
- [9] Bhaskar A, Bramnik N N, Trots D M, et al. in Situ Synchrotron Diffraction Study of Charge-Discharge Mechanism of Sol-Gel Synthesized $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (M = Fe, Co) [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, **217**:464-469.
- [10] Guo D, Li B, Chang Z, et al. Facile Synthesis of $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ as Cathode Material for Lithium Ion Batteries: Towards Rate and Cycling Capabilities at an Elevated Temperature[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **134**:338-346.
- [11] Nayak P K, Grinblat J, Levi M, et al. Electrochemical and Structural Characterization of Carbon Coated $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ as Cathode Materials for Li-Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **137**:546-556.
- [12] Potapenko A V, Chernukhin S I, Romanova I V, et al. Citric Acid Aided Synthesis, Characterization, and High-Rate Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **134**:442-449.
- [13] Xiong L L, Xu Y L, Zhang C, et al. Electrochemical Properties of Tetravalent Ti-Doped Spinel LiMn_2O_4 [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, **15**(6):1263-1269.
- [14] 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**:76-83.
- [15] Shibeshi P T, Veeraiiah V. Structural, Electrical and Electrochemical Characterization of $\text{LiLa}_{0.01}\text{Cr}_{0.13}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ cathode Material for Lithium-Ion Battery[J]. *Journal of Physics And Chemistry of Solids*, 2014, **75**:1075-1079.
- [16] Arumugam D, Kalaigan G P. Synthesis and Electrochemical Characterizations of Nano Size Ce Doped LiMn_2O_4 Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, **648**:54-59.
- [17] Amaral F A, Bocchi N, Brocenschi R F, et al. Structural and Electrochemical Properties of the Doped Spinel $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$ (M = Ga^{3+} , Al^{3+} , or Co^{3+} ; N = S^{2-} or F^-) for Use as Cathode Material in Lithium Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(10):3293-3299.
- [18] Luo Q, Muraliganth T, Manthiram A. On the Incorporation of Fluorine into the Manganese Spinel Cathode Lattice[J]. *Solid State Ionics*, 2009, **180**(9):703-707.
- [19] Sun Y K, Oh S W, Yoon C S, et al. Effect of Sulfur and Nickel Doping on Morphology and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ Spinel Material in 3-V Region [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, **161**(1):19-26.
- [20] 刘金练, 麦发任, 吴显明, 等. Bi 和 F 复合掺杂对 LiMn_2O_4 结构及电化学性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, **139**(30):757-760.
- [21] Takahashi M, Yoshida T, Ichikawa A, et al. Effect of Oxygen Deficiency Reduction in Mg-doped Mn-Spinel on Its Cell Storage Performance at

- High Temperature[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, **51**(25):5508-5514.
- [22] Song G M, Li W J, Zhou Y. Synthesis of Mg-Doped LiMn_2O_4 Powders for Lithium-Ion Batteries by Rotary Heating[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **87**(1):162-167.
- [23] Zhang H, Xu Y, Liu D, et al. Structure and Performance of Dual-Doped LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared Via Microwave Synthesis Method [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **125**:225-231.
- [24] Suryakala K, Kalaignan G P, Vasudevan T. Synthesis and Electrochemical Improvement of Nanocrystalline $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ Powder Using Sol-Gel Method[J]. *Int J Electchem Sci*, 2006, **1**:372-378.
- [25] Singh P, Sil A, Nath M, et al. Preparation and Characterization of Lithium Manganese Oxide Cubic Spinel $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ Doped With Mg and Fe[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, **405**(2):649-654.
- [26] Han D W, Ryu W H, Kim W K, et al. Effects of Li and Cl Co-doping on the Electrochemical Performance and Structural Stability of LiMn_2O_4 Cathode Materials for Hybrid Electric Vehicle Applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(10):4913-4919.
- [27] Paulostadesseshibeshi V V, Prasadara A V. Influence of Fluoride Substitution on the Physicochemical Properties of LiMn_2O_4 Cathode Materials For Lithium-Ion Batteries[J]. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2012, **3**(7):1-7
- [28] Son J T, Kim H G. New Investigation of Fluorine-Substituted Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ by Using Sol-gel Process[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, **147**(1):220-226.
- [29] Huang Y, Jiang R, Jia D, et al. Preparation, Microstructure and Electrochemical Performance of Nanoparticles $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.9}\text{Br}_{0.1}$ [J]. *Materials Letters*, 2011, **65**(23):3486-3488.
- [30] Huang Y, Jiang R, Bao S J, et al. $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{Br}_y$ Nanoparticles Synthesized by a Room Temperature Solid-State Coordination Method[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2009, **4**(4):353-358.
- [31] Fu-Cheng W, Jian-Kun T, Hai-Lang Z. Synthesis and Electrochemical Performance of Co-doped LiMn_2O_4 by Mg and F With One Improved Solid-State Method[J]. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2014, **9**:4627-4634.
- [32] Wen W, Ju B, Wang X, et al. Effects of Magnesium and Fluorine Co-doping on The Structural and Electrochemical Performance of the Spinel LiMn_2O_4 Cathode Materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **147**:271-278.
- [33] Silvester D S, Broder T L, Aldous L, et al. Using XPS to Determine Solute Solubility in Room Temperature Ionic Liquids[J]. *Analyst*, 2007, **132**(3):196-198.
- [34] Liu Q, Du K, Guo H, et al. Structural and Electrochemical Properties of Co-Mn-Mg Multi-doped Nickel Based Cathode Materials $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1-x}[\text{Mn}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}]_x\text{O}_2$ for Secondary Lithium Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, **90**:350-357.
- [35] Wei Y J, Yan L Y, Wang C Z, et al. Effects of Ni Doping on $[\text{MnO}_6]$ Octahedron in LiMn_2O_4 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(48):18547-18551.
- [36] Lee K S, Myung S T, Amine K, et al. Dual Functioned Bi-oxo-coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{1.85}]\text{O}_4$ for Lithium Batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(14):1995-2005.
- [37] Guo D, Wei X, Chang Z, et al. Synthesis and Electrochemical Properties of High Performance Polyhedron Sphere Like Lithium Manganese Oxide for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **632**:222-228.