文章编号: 1674-8085(2020)04-0026-07

# 钴掺杂 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为模板制备锂离子电池正极 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

# \*赵陈浩, 陶明磊

(龙岩学院化学与材料学院,福建,龙岩 364000)

**摘 要:** 以水热合成的钴掺杂 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为模板,通过固相反应制备尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。XRD 谱图和 SEM 照片显示 制备的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有岩石状结构并呈现良好的结晶性,同时 Co 的引入能够引起 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格的收缩。作为锂离 子电池正极材料,Co 含量的增加能够提高循环稳定性但降低材料放电比容量,3%Co 掺杂的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 0.5 C 的 电流密度下,经过 100 次循环后,剩余放电比容量达 101.6 mAh·g<sup>-1</sup>;在 10 C 的电流密度下,放电比容量可维持 在 81.0 mAh·g<sup>-1</sup>,优于未掺杂的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。这是由于 Co 的引入能够稳定 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体结构并抑制循环中的姜-泰 勒扭曲。

关键词:四氧化三锰;锰酸锂;钴掺杂;锂离子电池;循环稳定性 中图分类号:O614.111 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2020.04.006

# SYNTHESIS OF Li-ION BATTERY CATHODE LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> FROM Co DOPED Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

<sup>\*</sup>ZHAO Chen-hao, TAO Ming-lei

(College of Chemistry & Materials, Longyan University, Longyan, Fujian 364000, China)

**Abstract:** Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> have been prepared by solid state reaction using Co doped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as template. XRD patterns and SEM images show that the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with rock-like morphology has excellent crystallinity, and the introduction of Co results in the lattice shrinkage of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. As the cathode materials of lithium ion battery, the increase of the Co contents will decrease of the discharge capacity accompanying with the improvement of cycling stability. 3% Co doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> can retain a discharge capacity of 101.6 mAh g<sup>-1</sup> after 100 cycles at a current density of 0.5 C, and a capacity value of 81.0 mAh·g<sup>-1</sup> can be maintained even at a high rate of 10 C. The overall electrochemical performances of 3% Co doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are better than that of bare LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The increased stability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and decreased Jahn-Teller distortion during cycling, resulting from Co doping, may be responsible for the improvements.

Key words: Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Co doping; lithium ion battery; cycling stability

锂离子电池以其高能量密度、良好的循环稳 定性等特性,已在 3C 等移动设备、电动汽车等 领域获得了广泛的应用。锂离子电池正极材料是 锂离子电池的重要组成部分,约占锂离子电池总 成本的35%左右。目前商业化的锂离子电池正极 材料主要有层状结构的钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)、三元材 料,橄榄石结构的磷酸亚铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)和尖晶石 结构的锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>[1-4]</sup>。与其它正极材料相

收稿日期: 2020-01-06; 修改日期: 2020-04-08

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2018J01502); 福建省大学生创新创业训练计划项目(201911312041)

作者简介: \*赵陈浩(1987-), 男,浙江诸暨人,副教授,博士,主要从事电化学储能材料研究(Email: 360188044@qq.com);

陶明磊(1996-),男,重庆涪陵人,龙岩学院化学与材料学院材料科学与工程专业 2016 级本科生(Email: 987017982@qq.com).

比较,LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>具有低成本、环境友好、安全高 性等优势,具有较强的竞争力<sup>[5]</sup>。但是,锰酸锂 在脱嵌锂过程中,由于 Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>之间相互转 换,容易导致 MnO<sub>6</sub>八面体的姜-泰勒扭曲,进而 导致材料结构的坍塌;同时,锰元素易在高温下 溶解于电解液中,这些都会导致 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在循环 中容量衰减<sup>[5-7]</sup>。

通过在LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的锰位掺杂Al<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>或Cr<sup>3+</sup> 是提升LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>循环稳定性的重要手段之一<sup>[8-9]</sup>。 通过离子掺杂,在稳定LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>晶体结构的同时, 也能适当降低材料中Mn<sup>3+</sup>的含量,减缓姜-泰 勒扭曲引起的结构变形或坍塌。例如,中钢集 团王以存等利用Al掺杂的Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>作为原料制备 了LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,在经过摩尔比1%的Al掺杂后, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>经过100次循环的容量保持率由未掺 杂时的86.5%提高到98.5%,剩余容量达到 121.5 mAh·g<sup>-1</sup>,改性效果十分明显<sup>[10]</sup>。

同时,如何有效地进行杂离子的掺杂也是一 个重要的研究课题,传统的制备工艺采用电解 MnO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和掺杂元素作为原料,通过固相 反应制备 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。但是,由于原料所含成分较 多,固相反应中扩散速度较慢,虽然经过了长时 间的高温烧结,但各组分仍然没有均匀分散。因 此,在前驱体锰氧化物阶段掺杂其它原子是解 决上述问题的有效途径之一。在相关的文献报 道中<sup>[9-11]</sup>,通过该方法制备的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 一般具有 良好的电化学性能。在本研究中,我们利用水热 法制备了钴掺杂的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,接着固相反应制备了 钴掺杂的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,研究了其作为锂离子电池正 极材料的电化学性能。

## 1 实验部分

1.1 实验试剂

所有的实验试剂包括高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)、乙 二醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)、乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、六水合硝酸钴 (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、碳酸锂(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、粘结剂聚偏 二氟乙烯(PVDF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)都是分 析纯,未进行进一步纯化;实验中使用的水为二 次蒸馏水。

1.2 四氧化三锰(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)和钴掺杂四氧化三锰的

#### 制备

通过水热方法制备 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[12]</sup>,首先将 0.8 g KMnO<sub>4</sub> 溶于 40 mL 蒸馏水中,接着在剧烈磁力搅 拌下加入 2 mL 乙二醇作为还原剂;将得到的棕 红色溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应 釜中,在 160 ℃烘箱中恒温保持 10 h;待恒温冷 却后,将得到的沉淀减压过滤,并用蒸馏水和乙 醇依次清洗沉淀 3 次,最后将得到的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末 在 80 ℃烘箱中干燥。

制备 Co 掺杂 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末的方法与制备 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 方法相同,除了将原料 KMnO<sub>4</sub> 改为 KMnO<sub>4</sub> 和 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的混合物。以制备 3%Co 掺杂的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(3%Co-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)为例,原料为 0.776 g KMnO<sub>4</sub> 和 0.0442 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。

#### 1.3 锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)的制备

通过固相反应制备 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,具体方法如下: 准确称量 0.6g 上述 1.2 方法制备的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 或 Co 掺杂 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和 0.1453 g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>于玛瑙研钵中,加 入少量无水乙醇作为助研剂,研磨至干燥后将混 合物转移至坩埚,置于马弗炉中 800℃(升温速度 5 ℃/min)保温 10 h,并随炉膛冷却得到黑色 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粉末。

### 1.4 材料的结构表征

材料的 XRD 谱图通过 X 射线衍射仪 (DX-2700,丹东方圆仪器)获得,扫描速度为 0.06%,20角度范围为10到80度;通过扫描电子 显微镜(SEM, EVO18, ZEISS)观察材料的形貌、 尺寸和表面结构。

#### 1.5 电化学性能表征

将上述制备的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、乙炔黑和 PVDF 以 质量比 8:1:1 准确称量,用玛瑙研钵混合后,转 移到直径 30 mm 的陶瓷坩埚中,加入几滴溶剂 NMP,调成黏度适中的浆糊状物质,用 200 µm 的单面制备器均匀涂抹于铝箔上,在 80 ℃的电 热恒温鼓风干燥箱中干燥约 1 d。将干燥后的铝箔 用 14 mm 的冲片机冲成小圆片,并作为工作电 极。单质锂片(直径 14.5 mm,天津中能锂业)作为 参比电极和对电极,LBC-301(深圳新宙邦)和高分 子薄膜(Celgard 2400)分别作为电解液和隔膜,在 超级净化手套箱中组装成 CR2016 扣式电池。

在 CT-3008(深圳新威)电池测试系统上进

行恒流充放电测试,电流密度为 0.5C-10C (1C = 148 mA·g<sup>-1</sup>),电压区间为 3.0~4.3 V;在 CHI660C(上海辰华)上进行循环伏安测试,扫描 速度为 0.2 mV·s<sup>-1</sup>,电压区间为 3.2~4.4 V。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 材料的结构分析



图 1 (a) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及 Co 掺杂 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和(b)LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 Co 掺杂 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 谱图,下标分别为 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的标准谱图 Fig. 1 XRD patterns of (a) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co doped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Co doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the baseline is the standard pattern of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

利用乙二醇在高温水热下还原 KMnO<sub>4</sub> 制备 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,图 1a 是制备的粉末的 XRD 谱图,其衍 射峰与标准 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 卡片(JCPDS:75-4560)基本一 致,说明该反应能够用于制备 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,但在 XRD 谱图中也发现了极微弱的 MnOOH 的衍射峰(\*表 示)。实际上,Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(MnO·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)是由二价锰和 三价锰形成的复合物,考虑到 Mn<sup>2+</sup>(80 pm)和 Co<sup>2+</sup>(74 pm)相近的离子半径,Co<sup>2+</sup>能够的掺杂进 入 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。3%Co-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>是掺杂型的材料,从其 XRD 谱图(图 1a)可以看出,其结构与 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>基本 一样,未发现明显含钴成分的衍射峰,但在图 2 中,我们可以明显看到 Co 在 3%Co-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面 有 Co 元素均匀的分布,能够证明 Co<sup>2+</sup>有效的掺杂进入 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。另外,随着钴的掺杂量增加,Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末的颜色逐渐由红色转变为红褐色直至 接近黑色(如图 3 所示)。



图 2 3%Co-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的选区照片和 Mn、Co 和 O 的 反射图案 Fig. 2 Selected area and EDS mapping of Mn, Co and O element



图 3 不同 Co 掺杂 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的数码照片 Fig. 3 Digital images of various Co doped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

利用 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 发生高温固相反应, 成功将 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 转变为 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。图 1b 是 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 Co 掺杂 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 谱图。从图中可以看 出,所有样品的指标化的衍射峰能够索引到 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>标准谱图(JCPDS: 88-1026),未发现杂质 峰,说明在 800℃高温下能够实现 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的完全 转化。通过(400)衍射峰(划虚线)的比对发现,随着 Co 掺杂量的增加, XRD 衍射峰有所右移,20 值变大。通过布拉格方程(2dsinθ = nλ),θ值变大 是由于晶格间距 d 值降低引起的,说明 Co 的掺 杂能够使 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的晶格收缩,这与文献报道是 一致的<sup>[9-11, 13]</sup>,这种收缩能够提高 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体 的结构稳定性,抑制其在循环过程中发生的姜-泰勒效应。



图 4 (a, b)  $Mn_3O_4$ 和(c, d) 3%Co- $Mn_3O_4$ 的 SEM 照片 Fig. 4 SEM images of (a, b)  $Mn_3O_4$  and (c, d) 3%Co- $Mn_3O_4$ 

图 4a 是制备的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 照片,从图中 可以看出,样品主要由一些纳米颗粒组成,从近 景图中(图 4b),这些纳米颗粒具有正八面体形貌, 尺寸在 150-400 nm 之间,表面较光滑且棱角分 明。从图中,我们也能找到极少量的纳米棒结构, 通过查阅文献<sup>[14]</sup>,这些纳米棒是锰氧化物的另一 种形态羟基氧化锰(MnOOH),这与 XRD 衍射峰 中的微弱的 MnOOH 峰相一致。3%Co 掺杂的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(3%Co-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)的形貌如图 4c 所示,其形 貌与 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>大致相同,但是未发现纳米棒结构,这可能是由于 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>这种强酸弱碱盐的加入,改变了溶液的 pH,降低了溶液中氢氧根的浓度,进而抑制了 MnOOH 的形成。在放大的图中(图 4d),3%Co-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒仍然具有正八面体结构,但是表面相较于 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>显得更为粗糙,这可能是由于 Co 的掺杂引起的。



图 5 (a, b) LMO 和(c, d) 3%Co-LMO 的 SEM 照片 Fig. 5 SEM images of (a, b) LMO and (c, d) 3%Co-LMO

前驱体 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 经过与 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 固相反应,其 全部转变为尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(LMO),其形貌也由 原来的正八面体转变为岩石状结构(图 5a),这些 岩石状结构具有清晰的边际和显著的棱角,证明 材料具有良好的结晶性,与图 1b 中 LMO XRD 谱图尖锐的衍射峰相一致。同时,颗粒的黏连也 变得十分明显(图 5b),这主要是由于高温烧结引 起的。对于 3%Co 掺杂的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(3%Co-LMO) (图 5c),颗粒的相互黏连变得更为严重;从放大 图中(图 5d)可以看出,颗粒的棱角变得更为分明, 同时在颗粒表面出现了一些阶梯状的结构,说明 这些颗粒具有一个非常好的结晶性,而 Co 的掺 杂会影响 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的结晶性。就颗粒尺寸而言, 经 过 烧 结 和 化 学 嵌 锂 后,平均 尺 寸 由 3%Co-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的 538.4 nm 增长到 3%Co-LMO 的 612.8 nm。作为锂离子电池正极材料,良好的结 晶性能够为锂离子的脱出和嵌入提供稳定的框 架,提高材料在循环中的稳定性;而提高的颗粒 尺寸,将会增加材料脱嵌锂的路径,降低倍率性 能和放电比容量。

2.2 材料的电化学性能研究





将制备的不同钴掺杂的LMO组装成LMO/Li 片扣式模型电池,研究了它们作为锂离子电池正 极材料的电化学性能。图 6a 是稳定后各种样品在 0.5C 电流密度下的第 2 次循环充放电曲线,其中, 未掺杂的 LMO、3%Co-、6%Co-和 9%Co-LMO 的放电比容量依次是118.2、117.1、99.5、82.1 mAh·g<sup>-1</sup>。 未掺杂 LMO 的放电比容量最高,而随着 Co 掺杂 量的增加,LMO 的放电比容量最高,而随着 Co 掺杂 量的增加,LMO 的放电比容量最高,而随着 Co 掺杂 量的增加,LMO 的放电比容量低次降低,这是由 于 Co<sup>3+</sup>在 LMO 中的掺杂取代了其中 Mn<sup>3+</sup>的位 置,而充放电过程中 Mn<sup>3+</sup>是主要活性成分<sup>[9-11,15]</sup>。 就充电曲线而言,LMO 和 3%Co-LMO 在 4.0 和 4.15 V 附近有两个明显的充电平台,而在 9%Co-LMO 中,4.15 V 的平台变得很不明显,这 是杂离子深度掺杂锰酸锂的显著特点<sup>[16]</sup>。 对锰酸锂进行掺杂的主要目的是提高材料的 循环稳定性。图 6b 是在 0.5C 电流密度下,不同 钴掺杂 LMO 经过 100 次循环的放电比容量变化 情况,经过100次循环后,未掺杂的LMO、3%Co-、 6%Co-和 9%Co-LMO 的放电比容量依次剩余 86.8、101.6、89.4 和 76.0 mAh g<sup>-1</sup>,容量保持率 分别为 73.4%、86.8%、89.8%和 92.6%。随着钴 掺杂含量的增加,LMO 的循环稳定性有所提高, 这是由于钴的掺杂能够提高 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的结构 稳定性,同时取代部分 Mn<sup>3+</sup>,减少其在循环过程 中发生的姜-泰勒效应,进而抑制材料结构的坍 塌。结合放电比容量和循环稳定性,3%Co-LMO 的综合电化学性能应该是最好的。



图 7 (a) LMO 和 3%Co-LMO 在不同电流密度下的放电比容量, (b) 3%Co-LMO 在不同电流密度下的充放电曲线 Fig. 7 (a) Discharge capacity of LMO and 3%Co-LMO at different current densities and (b) typical charge-discharge curves of 3%Co-LMO at various current densities

进行了倍率性能研究,如图 7a 所示。随着电流密度的增加,材料的放电比容量依次降低,其中

倍率性能是锂离子电池正极材料另一项重要参数,我们对具有较优电化学性能的3%Co-LMO

3%Co-LMO 在 2C、5C 和 10C 的电流密度下,放 电比容量依次为 105.5、94.7、81.0 mAh·g<sup>-1</sup>,当 电流密度回到 0.5C,其放电比容量能够回复至 110.0 mAh·g<sup>-1</sup>。通过计算,其在 10C 时的放电比 容量能够达到其在 0.5C 时的 73.6%,说明材料具 有良好的倍率性能,略优于未掺杂的 LMO。图 7b 是 3%Co-LMO 在不同电流密度下的充放电曲线,随着电流密度的增加,充电和放电曲线之间的电压差逐渐增加,材料呈现的电化学极化在 5C 和 10C 这样大的电流密度下较为显著,但仍能呈现大约 3.75 V 左右的放电电压。



图 8 (a)3%Co-LMO 前 3 次循环的循环伏安(CV)曲线和(b)与 LMO 对比的第 2 次循环伏安曲线,扫描速度为 0.2 mV·s<sup>-1</sup>, 电压区间 3.2-4.4 V

Fig. 8 (a) Initial three-cycles cyclic voltammetry (CV) of 3%Co-LMO and (b) comparative 2<sup>nd</sup>-cycle CV curves of 3%Co-LMO and LMO, recorded at scanning rate of 0.2 mV s<sup>-1</sup> within 3.2-4.4 V

对 3%Co-LMO 进行了 CV 测试,其前 3 次循 环的曲线如图 8a 所示,图中可以看出 3 次循环具 有很好的重现性,进一步证明了材料具有良好的 循环稳定性。其存在 4.05/3.98、4.17/4.09 V 两对 氧化还原峰,前者是LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>可逆的与Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 之间脱嵌锂的峰,而后者是 Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>完全脱出 锂后形成 Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>引起的<sup>[9-11]</sup>。另外,氧化和还原 峰之间的电压差也相对较小,说明材料具有良好 的电化学可逆性。图 8b 是 3%Co-LMO 与 LMO 第 2次 CV 曲线的对比,相对于 LMO, 3%Co-LMO 氧化和还原峰之间的差值略小,材料的电化学可 逆性更好,这与图 5a 中倍率性能的差异相一致。

## 3 小结

以 Co 掺杂的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 正八面体作为前驱体, 制备了 Co 掺杂的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 避免了固相反应过 程而未能有效掺杂的问题。制备的 3%Co-LMO 具有岩石状结构并呈现良好的结晶性。作为锂离 子电池正极材料, 3%Co-LMO 在 0.5C 的电流密度 下, 第 2 次循环可逆放电比容量为 117.1mAh·g<sup>-1</sup>, 经过 100 次循环容量保持率达到 86.8%; 在 10C 的电流密度下,放电比容量达到 81.0 mAh·g<sup>-1</sup>, 呈现了良好的电化学性能。说明这种方法可用于 制备高性能的锂离子电池正极材料 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

#### 参考文献:

- 吴怡芳,白利锋,王鹏飞,等. 锂离子电池正极材料研 究[J]. 电源技术,2019, 43(9): 1547-1550.
- [2] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion Rechargeable Battery: A Perspective[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [3] 瞿波,张冰,郑胜男,等.四大类锂离子电池正极材料 进展[J]. 电源技术,2016, 40(7): 1515-1518.
- [4] 曾莹莹,陈海辉,肖化武,等. 锂离子电池供电型便携 式高频X射线机的研制[J]. 井冈山大学学报:自然科 学版,2018, 39(3): 52-57.
- [5] 徐静. 锂离子电池正极锰酸锂的制备[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学,2019.
- [6] 曹金花. 锰酸锂纳米材料的制备及其电化学性能研 究[D]. 西安: 陕西科技大学,2018.
- [7] 田亮,温碧霞,苏长伟,等. 微波液相无焰燃烧法超快 制备尖晶石型锰酸锂[J]. 电池工业,2018, 22(1):

11-14.

- [8] 耿树东,翟玉春. Co 掺杂对锂离子电池材料 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
  性能的影响[J]. 材料与冶金学报,2014, 13(3):
  233-236.
- [9] 杨婧,尹周澜,王志兴,等. 液相 Al<sup>3+</sup>掺杂 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 的化学合成及其电化学性能[J]. 中国有色金属学 报,2013, 23(6): 1626-1632.
- [10] 王以存,张晓泉,杨洋,等. 前躯体预掺杂合成锰酸锂 正极材料的研究[J]. 中国锰业,2017, 35(3): 122-125.
- [11] 易欣. 高端球形尖晶石锰酸锂正极材料的制备及其 改性研究[D]. 湘潭:湘潭大学,2014.
- [12] 高明燕,韩青,杨铭,等.四氧化三锰八面体材料的制备及磁学性能研究[J].分子科学学报,2018,34(6):441-444.
- [13] Peng Z D, Jiang Q L, Du K, et al. Effect of Cr-sources on performance of Li<sub>1.05</sub>Cr<sub>0.04</sub>Mn<sub>1.96</sub>O<sub>4</sub> cathode materials prepared by slurry spray drying method[J].

Journal of Alloys and Compounds, 2010, 493(1): 640-644.

- [14] Zhan D, Yang F, Zhang Q G, et al. Effect of solid-state reaction temperature on electrochemical performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> submicro-rods as cathode material for Li-ion battery by using MnOOH submicro-rods as self-template[J]. Electrochimica Acta, 2014, 129(20): 364-372.
- [15] Wang Z J, Du J L, Li Z L, et al. Sol–gel synthesis of Co-doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with improved high-rate properties for high-temperature lithium batteries[J]. Ceramics International, 2014, 40(2): 3527-3531.
- [16] Rao A V, Kumar B R, Structural, electrical and electrochemical studies on doubly doped LiMn<sub>2-x</sub>(GdNi)<sub>x</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for Li-ion batteries[J]. Materials Letters, 2018, 227(15): 250-253.