文章编号: 1674-8085(2020)04-0026-07

钴掺杂 Mn₃O₄ 作为模板制备锂离子电池正极 LiMn₂O₄

*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_3O_4 作为模板,通过固相反应制备尖晶石 $LiMn_2O_4$ 。 XRD 谱图和 SEM 照片显示制备的 $LiMn_2O_4$ 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 $LiMn_2O_4$ 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 $LiMn_2O_4$ 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 $mAh\cdot g^{-1}$; 在 10 C 的电流密度下,放电比容量可维持在 81.0 $mAh\cdot g^{-1}$,优于未掺杂的 $LiMn_2O_4$ 。这是由于 Co 的引入能够稳定 $LiMn_2O_4$ 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 LiMn₂O₄ FROM Co DOPED Mn₃O₄

*ZHAO Chen-hao, TAO Ming-lei

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

Abstract: Spinel LiMn₂O₄ have been prepared by solid state reaction using Co doped Mn₃O₄ as template. XRD patterns and SEM images show that the LiMn₂O₄ with rock-like morphology has excellent crystallinity, and the introduction of Co results in the lattice shrinkage of LiMn₂O₄. 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 LiMn₂O₄ can retain a discharge capacity of 101.6 mAh g⁻¹ after 100 cycles at a current density of 0.5 C, and a capacity value of 81.0 mAh·g⁻¹ can be maintained even at a high rate of 10 C. The overall electrochemical performances of 3% Co doped LiMn₂O₄ are better than that of bare LiMn₂O₄. The increased stability of LiMn₂O₄ and decreased Jahn-Teller distortion during cycling, resulting from Co doping, may be responsible for the improvements.

Key words: Mn₃O₄; LiMn₂O₄; 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(LiCoO₂)、三元材料,橄榄石结构的磷酸亚铁锂(LiFePO₄)和尖晶石结构的锰酸锂(LiMn₂O₄)^[1-4]。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,Li Mn_2O_4 具有低成本、环境友好、安全高性等优势,具有较强的竞争力^[5]。但是,锰酸锂在脱嵌锂过程中,由于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间相互转换,容易导致 MnO_6 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 $LiMn_2O_4$ 在循环中容量衰减 ^[5-7]。

通过在 $LiMn_2O_4$ 的锰位掺杂 Al^{3+} 、 Co^{3+} 或 Cr^{3+} 是提升 $LiMn_2O_4$ 循环稳定性的重要手段之一^[8-9]。通过离子掺杂,在稳定 $LiMn_2O_4$ 晶体结构的同时,也能适当降低材料中 Mn^{3+} 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_3O_4 作为原料制备了 $LiMn_2O_4$,在经过摩尔比 1%的 Al 掺杂后, $LiMn_2O_4$ 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 $mAh\cdot g^{-1}$,改性效果十分明显 [10]。

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MnO₂、Li₂CO₃ 和掺杂元素作为原料,通过固相反应制备 LiMn₂O₄。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^[9-11],通过该方法制备的 LiMn₂O₄一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 Mn₃O₄,接着固相反应制备了钴掺杂的 LiMn₂O₄,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(KMnO₄)、乙二醇($C_2H_6O_2$)、乙醇(C_2H_5OH)、六水合硝酸钴($Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$)、碳酸锂(Li_2CO_3)、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(Mn₃O₄)和钴掺杂四氧化三锰的

制备

通过水热方法制备 Mn₃O₄^[12], 首先将 0.8 g KMnO₄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 Mn₃O₄粉末在 80 ℃烘箱中干燥。

制备 Co 掺杂 Mn_3O_4 粉末的方法与制备 Mn_3O_4 方法相同,除了将原料 $KMnO_4$ 改为 $KMnO_4$ 和 $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 的混合物。以制备 3%Co 掺杂的 $Mn_3O_4(3\%Co-Mn_3O_4)$ 为例,原料为 0.776 g $KMnO_4$ 和 0.0442 g $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 。

1.3 锰酸锂(LiMn₂O₄)的制备

通过固相反应制备 $LiMn_2O_4$,具体方法如下:准确称量 $0.6\,g$ 上述 $1.2\,$ 方法制备的 Mn_3O_4 或 Co 掺杂 Mn_3O_4 和 $0.1453\,g$ Li_2CO_3 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 $800\,^{\circ}$ C(升温速度 $5\,^{\circ}$ C/min)保温 $10\,$ h,并随炉膛冷却得到黑色 $LiMn_2O_4$ 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°/s,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 LiMn₂O₄、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 ($1C = 148 \text{ mA·g}^{-1}$), 电 压 区 间 为 $3.0\sim4.3 \text{ V}$; 在 CHI660C(上海辰华)上进行循环伏安测试,扫描 速度为 0.2 mV·s^{-1} ,电压区间为 $3.2\sim4.4 \text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构分析

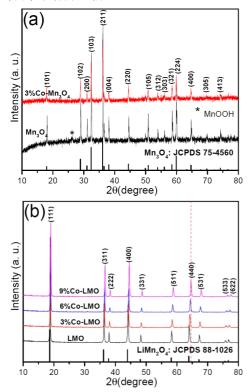


图 1 (a) Mn_3O_4 及 Co 掺杂 Mn_3O_4 和(b) $LiMn_2O_4$ 及 Co 掺杂 $LiMn_2O_4$ 的 XRD 谱图,下标分别为 Mn_3O_4 和 $LiMn_2O_4$ 的标准谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) Mn₃O₄ and Co doped Mn₃O₄, (b) LiMn₂O₄ and Co doped LiMn₂O₄, the baseline is the standard pattern of Mn₃O₄ or LiMn₂O₄

利用乙二醇在高温水热下还原 KMnO₄ 制备 Mn₃O₄,图 1a 是制备的粉末的 XRD 谱图,其衍射峰与标准 Mn₃O₄ 卡片(JCPDS:75-4560)基本一致,说明该反应能够用于制备 Mn₃O₄,但在 XRD 谱图中也发现了极微弱的 MnOOH 的衍射峰(*表示)。实际上,Mn₃O₄(MnO·Mn₂O₃)是由二价锰和三价锰形成的复合物,考虑到 Mn²⁺(80 pm)和 Co²⁺(74 pm)相近的离子半径,Co²⁺能够的掺杂进入 Mn₃O₄。 3%Co-Mn₃O₄ 是掺杂型的材料,从其 XRD 谱图(图 1a)可以看出,其结构与 Mn₃O₄ 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-Mn₃O₄表面有 Co 元素均匀的分布,能够证明 Co²⁺有效的掺杂进入 Mn₃O₄。另外,随着钴的掺杂量增加,Mn₃O₄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)。

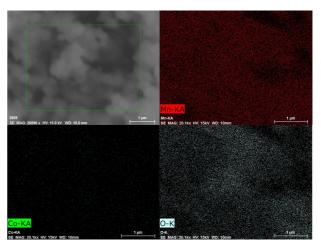


图 2 3%Co-Mn₃O₄ 的选区照片和 Mn、Co 和 O 的 反射图案

Fig. 2 Selected area and EDS mapping of Mn, Co and O element

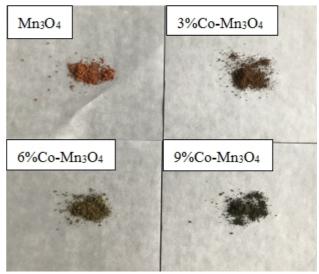


图 3 不同 Co 掺杂 Mn₃O₄ 的数码照片 Fig. 3 Digital images of various Co doped Mn₃O₄

利用 Mn_3O_4 与 Li_2CO_3 发生高温固相反应,成功将 Mn_3O_4 转变为 $LiMn_2O_4$ 。图 1b 是 $LiMn_2O_4$ 及 Co 掺杂 $LiMn_2O_4$ 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 $LiMn_2O_4$ 标准谱图(JCPDS: 88-1026),未发现杂质峰,说明在 800 °C 高温下能够实现 Mn_3O_4 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(2 $d\sin\theta = n\lambda$), 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 $LiMn_2O_4$ 的晶格收缩,这与文献报道是一致的 $[^{9-11, 13]}$,这种收缩能够提高 $LiMn_2O_4$ 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。

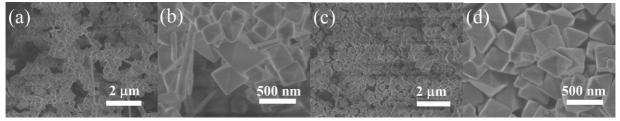


图 4 (a, b) Mn_3O_4 和(c, d) $3\%Co-Mn_3O_4$ 的 SEM 照片 Fig. 4 SEM images of (a, b) Mn_3O_4 and (c, d) $3\%Co-Mn_3O_4$

图 4a 是制备的 Mn₃O₄ 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^[14],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

 $Mn_3O_4(3\%Co-Mn_3O_4)$ 的形貌如图 4c 所示,其形 貌与 Mn_3O_4 大致相同,但是未发现纳米棒结构,这可能是由于 $Co(NO_3)_2$ 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% $Co-Mn_3O_4$ 纳米颗粒仍然具有正八面体结构,但是表面相较于 Mn_3O_4 显得更为粗糙,这可能是由于 Co 的掺杂引起的。

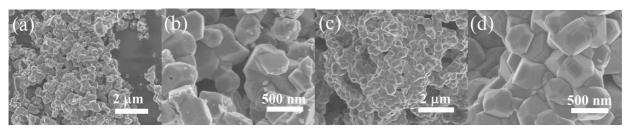


图 5 (a, b) LMO 和(c, d) 3%Co-LMO 的 SEM 照片 Fig. 5 SEM images of (a, b) LMO and (c, d) 3%Co-LMO

前驱体 Mn₃O₄ 经过与 Li₂CO₃ 固相反应,其全部转变为尖晶石 LiMn₂O₄(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 LiMn₂O₄(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 LiMn₂O₄ 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-Mn₃O₄ 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

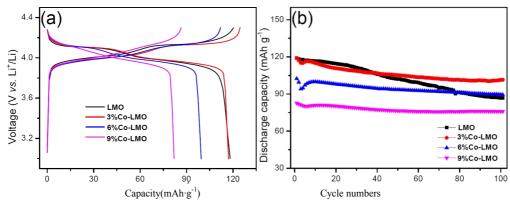


图 6 在 0.5C 电流密度和 3.0-4.3 V 电压区间下,(a) 不同钴掺杂 LMO 的第 2 次循环充放电曲线和(b)循环稳定性能图 Fig. 6 (a) Typical 2nd cycle charge-discharge curves and (b) cycling stability of various Co doped LMO at current density of 0.5C within 3.0-4.3 V

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⁻¹。未掺杂 LMO 的放电比容量最高,而随着 Co 掺杂量的增加,LMO 的放电比容量依次降低,这是由于 Co³⁺在 LMO 中的掺杂取代了其中 Mn³⁺的位置,而充放电过程中 Mn³⁺是主要活性成分^[9-11,15]。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^[16]。

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⁻¹,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 LiMn₂O₄ 晶体的结构稳定性,同时取代部分 Mn³⁺,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。

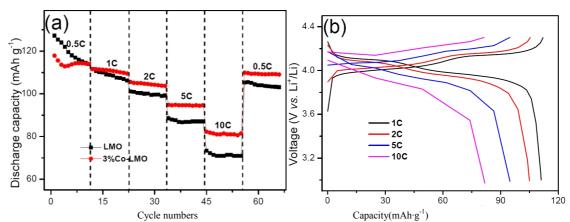


图 7 (a) LMO 和 3%Co-LMO 在不同电流密度下的放电比容量,(b) 3%Co-LMO 在不同电流密度下的充放电曲线 Fig. 7 (a) Discharge capacity of LMO and 3%Co-LMO at different current densities and (b) typical charge-discharge curves of 3%Co-LMO at various current densities

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 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

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⁻¹,当电流密度回到 0.5C,其放电比容量能够回复至 110.0 mAh·g⁻¹。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。

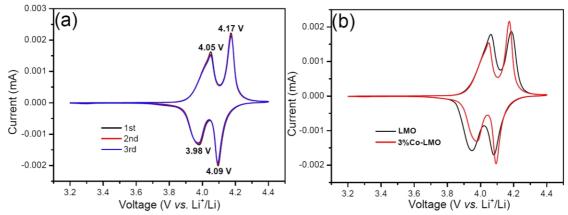


图 8 (a)3%Co-LMO 前 3 次循环的循环伏安(CV)曲线和(b)与 LMO 对比的第 2 次循环伏安曲线,扫描速度为 0.2 mV·s⁻¹,电压区间 3.2-4.4 V

Fig. 8 (a) Initial three-cycles cyclic voltammetry (CV) of 3%Co-LMO and (b) comparative 2nd-cycle CV curves of 3%Co-LMO and LMO, recorded at scanning rate of 0.2 mV s⁻¹ 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 LiMn₂O₄可逆的与 Li_{0.5}Mn₂O₄之间脱嵌锂的峰,而后者是 Li_{0.5}Mn₂O₄完全脱出锂后形成 Mn₂O₄ 引起的^[9-11]。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 Mn₃O₄ 正八面体作为前驱体,制备了 Co 掺杂的 LiMn₂O₄,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⁻¹,

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⁻¹,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 LiMn₂O₄。

参考文献:

- [1] 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 LiMn₂O₄ 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^{3+} 掺杂 $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ 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_{1.05}Cr_{0.04}Mn_{1.96}O₄ 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 LiMn₂O₄ 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 LiMn₂O₄ 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_{2-x}(GdNi)_xO₄ cathode materials for Li-ion batteries[J]. Materials Letters, 2018, 227(15): 250-253.