

液相 Al^{3+} 掺杂 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的化学合成及其电化学性能

杨 婧, 尹周澜, 王志兴, 郭华军, 吴贤文, 冉 盈

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用工业上常用的碳酸锰热解法制备锰氧化物前驱体, 与 Li_2CO_3 混合后焙烧得到锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 , 并在碳酸锰制备过程中掺入铝离子制备 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$)。通过 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对样品进行表征, 并对合成材料在常温和高温($55\text{ }^\circ\text{C}$)下的电化学性能进行研究。结果表明: 合成的前驱体及锰酸锂材料均无杂相; 随着 Al^{3+} 掺杂量的增加, $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 颗粒尺寸不断长大; 材料的首次充放电比容量随 Al^{3+} 掺杂量的升高而下降, 但循环性能提高; Al^{3+} 的掺入极大地提高了材料的循环性能, 尤其是在高温条件下, 当掺杂量 $x=0.05$ 时, 1C 倍率下循环 100 次容量的保持率由未掺杂的 72.2% 升高到 90.7%。

关键词: 正极材料; 锰酸锂; 掺杂; $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; 循环性能

中图分类号: TM 912.9

文献标志码: A

Chemosynthesis and electrochemical properties of $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ doped with liquid Al^{3+}

YANG Jing, YIN Zhou-lan, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, WU Xian-wen, RAN Ying

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The spinel LiMn_2O_4 was synthesized by manganese carbonate pyrolysis method and Al^{3+} was doped during the MnCO_3 synthesis process to get $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$). The samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and their electrochemical performance were tested at room temperature and elevated temperature ($55\text{ }^\circ\text{C}$). The results of MnCO_3 and LiMn_2O_4 have no apparent. With the increase of the doping amounts of Al^{3+} , the particle sizes of $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ become larger, and the first discharge capacity of LiMn_2O_4 decrease to some degree. But the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ electrode exhibits superior cycling performance. Especially, at elevated temperature ($55\text{ }^\circ\text{C}$), the capacity retention increases from 72.2% for LiMn_2O_4 to 90.7% for $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ after 100 cycles at 1C .

Key words: cathode materials; lithium manganate oxide; dope; $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; cycling performance

锂离子电池具有高比容量、高比能量等优点, 是便携式设备以及电动汽车等的理想电源。而尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料以其无毒、廉价、锰储量高等优点, 引起人们越来越多的关注^[1-4]。尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料的研究始于 20 世纪 80 年代, 该材料为立方晶系, 空间群为 $Fd3m$, 由于 LiMn_2O_4 在循环过程中产生 Jahn-Teller 效应, 材料由立方晶系向四方晶系转变, 这种转变将造成约 6% 的体积变化, 从而严重影响其

循环性能^[5-7]。

为了提高尖晶石 LiMn_2O_4 的循环稳定性, 人们通过体相掺杂和表面改性对尖晶石 LiMn_2O_4 进行了研究。其中被普遍首肯的是通过正离子体相掺杂来改善尖晶石 LiMn_2O_4 的电化学性能, 这些替代离子可以为 Co、Ni、Cr、Fe、Mg、Al 和 $\text{Ag}^{[8-14]}$ 等。MOLENDI 等^[15]将 Cr 掺入 LiMn_2O_4 材料, 发现 Cr 掺杂能有效抑制材料在循环过程中的相转变。LIU 等^[16]用 Pechini

法在 800 °C 下合成 LiAl_xMn_{2-x}O₄($x=0.04, 0.2$), 掺 Co 后得到的材料具有很好的循环稳定性。LEE 等^[17]和 LEE 等^[18]采用固相法分别以 Al(NO₃)₃、Al(OH)₃、Al₂O₃、AlF₃ 作为铝源制备 LiAl_xMn_{2-x}O₄ 正极材料, 在使用 Al(OH)₃、Mn₃O₄、LiOH 合成 LiAl_{0.09}Mn_{1.91}O₄ 时, 材料的循环性能最好, 100 次循环后容量保持率为 87.9%。并通过共沉淀法制备 LiMn₂O₄ 前驱体 (M-Mn)₃O₄(M=Ni, Mg, Al), 然后在氧气气氛中 800 °C 煅烧 15 h 制得 Li_{1.05}Mn_{0.95}O₄。实验结果表明: 掺杂后, 材料的首次充放电比容量普遍下降, 循环性能提高, 其中掺铝材料首次充放电比容量下降最多, Li_{1.05}Al_{0.05}Mn_{1.9}O₄ 的首次放电比容量仅为 100 mA·h/g, 但 Li_{1.05}Al_{0.05}Mn_{1.9}O₄ 在 55 °C 条件下循环 100 次容量保持率由未掺杂的 65% 升高到 88%。

现有 LiM_xMn_{2-x}O 材料一般采用固相反应法制备, 即将锂的氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐等混合掺杂氧化物与锰的氧化物、碳酸盐等进行机械混合, 然后在高温下进行热处理。此法合成的材料具有较高的电化学容量, 然而会造成合成材料形貌不规整、颗粒大、掺杂元素分布不均匀、循环性能提高不多等不足^[19]。碳酸锰热分解制备锰氧化物的方法具有原料易得、对设备要求不高、生产成本较低的优点, 且产品市场容量大, 适合大规模工业化生产。在本研究中, 采用碳酸锰热解法制备锰氧化物, 作为锰酸锂的前驱体, 并在碳酸锰合成阶段以共沉淀方式使掺杂元素 Al 进入材料主体结构中, 之后与 Li₂CO₃ 混合煅烧得到 Al 掺杂锰酸锂。本文作者采用这一新方法对 LiMn₂O₄ 进行了 Al³⁺ 掺杂改性研究, 以提高材料在常温和高温下的循环性能。

1 实验

1.1 锰酸锂的合成

在 70 °C 下将总金属浓度为 1 mol/L 的 Al_{2x/3}Mn_{2-x}SO₄ 溶液($n(\text{Al})/n(\text{Mn})$ 为 0.005、0.01、0.015、0.025、0.05)以及 1.2 mol/L 的 NH₄HCO₃ 溶液以一定的加料速度加入反应釜中进行反应, 反应过程中控制一定的搅拌强度及 pH 值, 反应 3 h 后, 反应液经洗涤、过滤, 得到 Al³⁺ 掺杂的 MnCO₃。

掺杂后得到的 MnCO₃ 经过滤洗涤后在鼓风干燥箱中于 80 °C 下干燥 12 h, 以除去吸附水。干燥后的 MnCO₃ 经 400 °C 煅烧 10 h 得到锰氧化物, 测定其锰含量, 按过量 5% 配入一定质量的 Li₂CO₃, 混合研磨均匀后, 在 800 °C 下煅烧 24 h 得到锂离子电池用正极材

料尖晶石型锰酸锂。

1.2 材料的表征

采用日本 Rint-2000 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成(Cu K_α 辐射, 扫描速率 10 (°)/min, 管电压 40 kV, 管电流 250 mA, 扫描范围 2θ 为 10°~80°); 利用扫描电镜(SEM, JEOL, JSM-5600LV)对样品的形貌进行分析; 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, IRIS intrepid XSP, Thermo Electron Corporation)测定样品中 Al 离子的含量。

1.3 电池的组装与测试

将正极活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 混合, 加入溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 研磨均匀, 均匀刮涂于铝箔上, 置于 120 °C 烘箱中干燥后, 制成直径为 14 mm 的正极片, 将正极片与负极片(Li, 直径为 14 mm)、电解液(1 mol/L 的 LiPF₆/DMC+EMC+EC(体积比为 1:1:1))和隔膜(Celgard 2300 PP/PE/PP)在充满氩气的手套箱内组装成 2025 型扣式电池, 电池静置 12 h 后用深圳新威 BTS-5 V/1 mA 电池测试仪进行充放电测试, 充放电电压范围为 3.30~4.35 V。

2 结果与讨论

2.1 ICP 分析

采用 ICP 分析不同 Al³⁺ 掺杂量的锰酸锂中的 Al³⁺ 离子含量, Mn 含量由化学法滴定法测定。表 1 所列为 LiAl_xMn_{2-x}O₄ 样品 ICP 实测分子式。从表 1 中可以看出: ICP 测得 Al³⁺ 含量与理论设计值非常接近, 表明实验中掺入的 Al³⁺ 已全部进入实验样品中。

表 1 LiAl_xMn_{2-x}O₄ 样品 ICP 实际测定分子式

Table 1 Designated and analyzed chemical formulas of LiAl_xMn_{2-x}O₄ samples measured by ICP-AES

Designated chemical formula	Analyzed chemical formula
LiMn ₂ O ₄	LiMn ₂ O ₄
LiAl _{0.01} Mn _{1.99} O ₄	LiAl _{0.008} Mn _{1.992} O ₄
LiAl _{0.02} Mn _{1.98} O ₄	LiAl _{0.02} Mn _{1.98} O ₄
LiAl _{0.03} Mn _{1.97} O ₄	LiAl _{0.027} Mn _{1.973} O ₄
LiAl _{0.05} Mn _{1.95} O ₄	LiAl _{0.0492} Mn _{1.9508} O ₄
LiAl _{0.1} Mn _{1.9} O ₄	LiAl _{0.102} Mn _{1.898} O ₄

2.2 掺杂量的碳酸锰和尖晶石锰酸锂的 XRD 谱

图 1 所示为不同 Al^{3+} 掺杂量的碳酸锰 XRD 谱。图 2 所示为不同 Al^{3+} 掺杂量的尖晶石锰酸锂的 XRD 谱。从图 1 中可以看出, 在实验设定的掺杂范围内, 合成的碳酸锰样品的 XRD 谱与标准图谱十分吻合, 均未发现杂质化合物的衍射峰。由图 2 也可看出, 在所掺杂的范围内, 合成的锰酸锂样品的各个 X 射线衍射峰中均未发现杂质化合物的衍射峰, 这与 YI 等^[20] 的结论相符合。表明制备过程中所掺入的 Al^{3+} 已经进

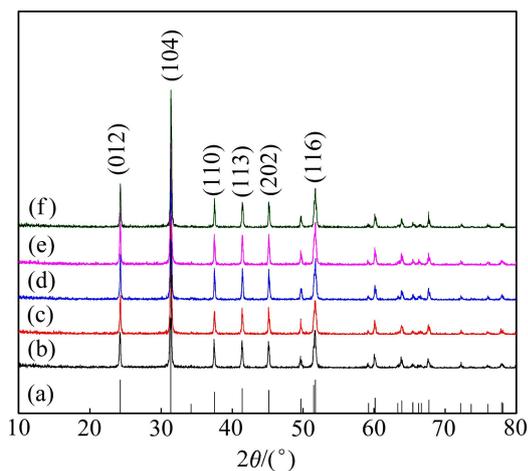


图 1 不同铝掺杂量的碳酸锰的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of prepared MnCO_3 composites with different Al contents: (a) Pure MnCO_3 ; (b) $n(\text{Al})/n(\text{MnCO}_3) = 0.005$; (c) $n(\text{Al})/n(\text{MnCO}_3) = 0.01$; (d) $n(\text{Al})/n(\text{MnCO}_3) = 0.015$; (e) $n(\text{Al})/n(\text{MnCO}_3) = 0.025$; (f) $n(\text{Al})/n(\text{MnCO}_3) = 0.05$

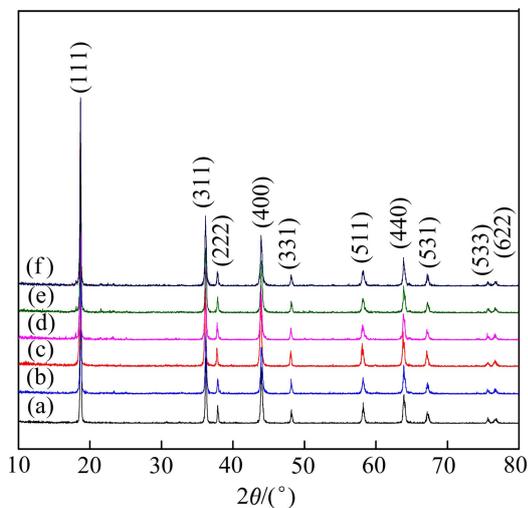


图 2 不同铝掺杂量的锰酸锂的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of pure LiMn_2O_4 (a), $\text{LiAl}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ (b), $\text{LiAl}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ (c), $\text{LiAl}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ (d), $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ (e) and $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (f)

入到尖晶石 LiMn_2O_4 的晶格之中, 形成了有少量 Al^{3+} 替代部分金属阳离子的单相尖晶石化合物, 且得到的产物与纯相尖晶石 LiMn_2O_4 相同, 也属于 $Fd3m$ 空间群^[21]。

2.3 SEM 分析

图 3 所示为不同 Al^{3+} 掺杂量的锰酸锂 SEM 像。从图 3 中可以看出, 纯相 LiMn_2O_4 颗粒分布均匀, 颗粒粒径在 500 nm 左右, 晶型明显, 结晶度良好, 颗粒之间界限分明, 表面光滑, 具有良好的尖晶石结构; 随着 Al^{3+} 掺杂量的增加, $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 颗粒不断长大, 晶体之间界限模糊, 颗粒表面出现少量熔融现象, 这可能是由于 Al^{3+} 的掺入, 使 LiMn_2O_4 的晶格产生了一定程度的畸变^[22]。

2.4 电化学性能测试

图 4 所示为不同 Al^{3+} 掺杂量的锰酸锂样品在常温下以 0.1C 倍率进行充放电得到的首次充放电曲线。从图 4 中可以看出, 所有样品的充放电曲线均具有尖晶石锰酸锂所特有的两个放电平台, 对应的平台电压分别为 4.1 V 和 3.95 V。随着 Al 掺杂量的增加, 样品的首次放电比容量逐渐降低, 从未掺杂时的 125.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 依次降低为 113.1、110.9、108.6、105 和 103.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。这主要是由于掺杂的 Al^{3+} 进入锰酸锂晶格结构中后取代部分锰, 减少了尖晶石相中 Mn^{3+} 的相对含量, 也就减少了 Li^+ 脱出时所必需的 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 反应, 造成充放电时脱锂量的减少, 从而引起锰酸锂正极材料的比容量降低。

图 5 所示为不同 Al^{3+} 掺杂量的锰酸锂样品在常温下以 0.1C、0.2C 和 0.5C 进行活化后在 1C 下的循环性能图。从图中可以看出, 常温下, 样品的循环性能随着 Al^{3+} 掺杂量的增加而逐渐提高, 未掺杂的锰酸锂在 1C 下循环 100 次后, 容量由开始的 107.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 下降到 86.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 容量的保持率为 80.2%。而掺杂后的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 虽然首次放电比容量有所降低, 但循环性能随 Al^{3+} 掺杂量的增加而提高, 在掺杂量达到 $x=0.05$ 和 0.1 时, 1C 下循环 100 次后容量保持率分别为 95.9%、95.6%, 有了极大的提高, 循环前后的具体数据在表 2 中。

掺 Al^{3+} 后锰酸锂的循环性能提高, 主要是因为掺杂的铝在尖晶石 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中以 Al^{3+} 形式存在, Al_2O_3 中 Al—O 键的结合能为 1573 kJ/mol, 比 Mn—O 键强, Al^{3+} 的掺入能提高锰酸锂材料的热稳定性; 而且 Al^{3+} 离子半径为 0.535 Å, 比 Mn^{3+} (0.65 Å) 稍小, Al^{3+} 的成功取代 Mn^{3+} , 会使尖晶石的晶格发生收缩, 在一

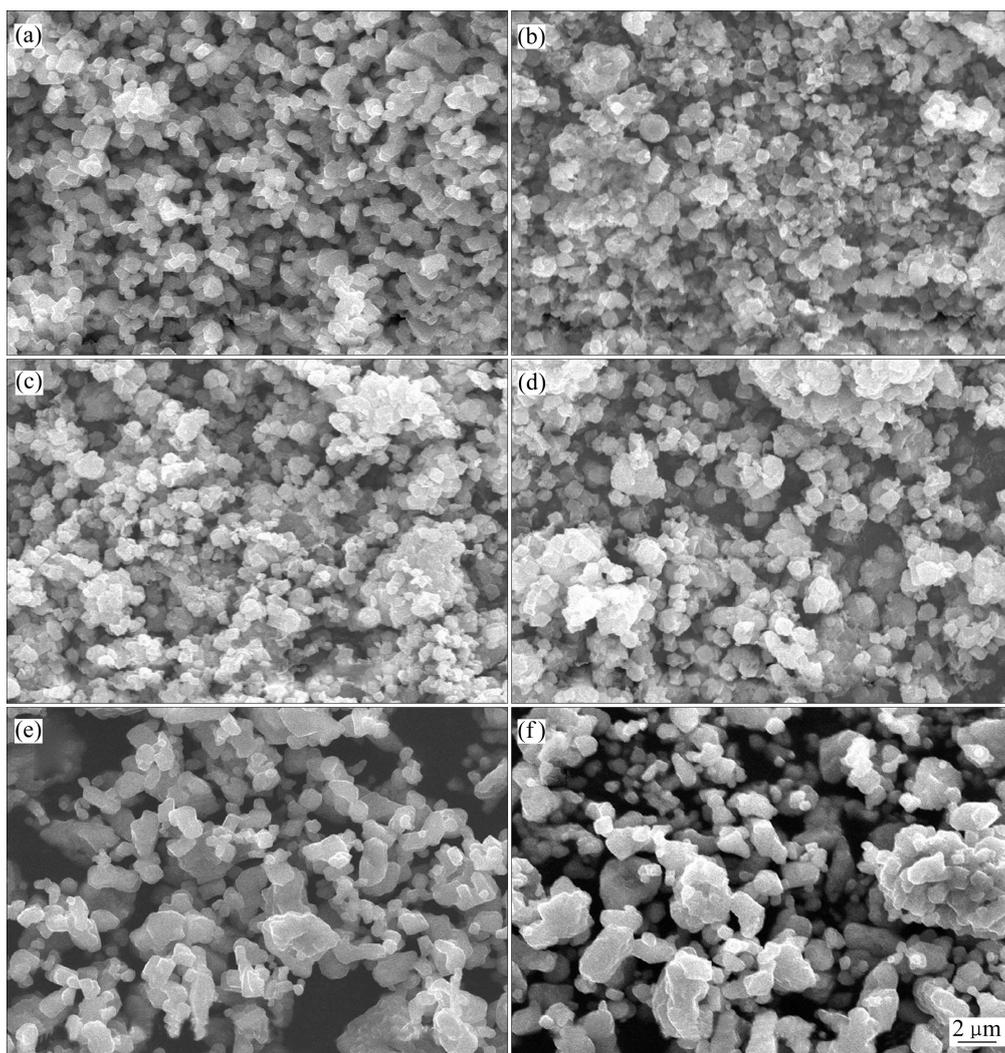


图 3 不同铝掺杂量的锰酸锂的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of following doped LiMn₂O₄ with different Al contents: (a) Pure LiMn₂O₄; (b) LiAl_{0.01}Mn_{1.99}O₄; (c) LiAl_{0.02}Mn_{1.98}O₄; (d) LiAl_{0.03}Mn_{1.97}O₄; (e) LiAl_{0.05}Mn_{1.95}O₄; (f) LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O₄

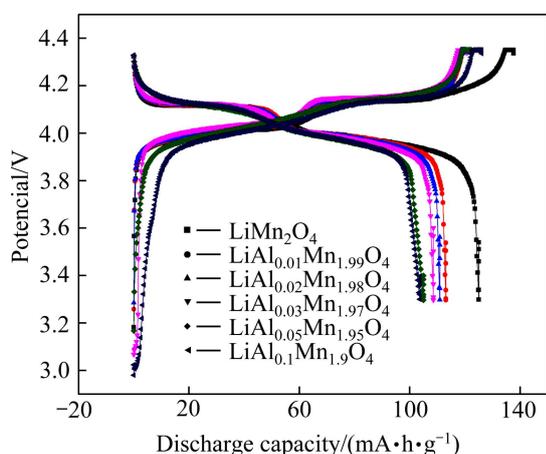


图 4 不同铝掺杂量的锰酸锂的首次充放电曲线

Fig. 4 First charging/discharging curves of LiMn₂O₄, LiAl_{0.01}Mn_{1.99}O₄, LiAl_{0.02}Mn_{1.98}O₄, LiAl_{0.03}Mn_{1.97}O₄, LiAl_{0.05}Mn_{1.95}O₄ and LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O₄

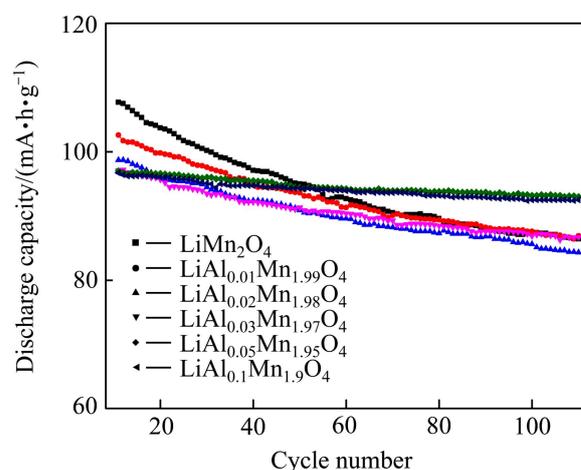


图 5 1C 下不同铝掺杂量的 LiAl_xMn_{2-x}O₄ 的常温循环性能

Fig. 5 Specific discharge capacity with cycle number at 1C and room temperature for prepared samples

一定程度上抑制 Jahn-Teller 效应^[20,23], 因此, 少量掺入铝可以使尖晶石 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的循环性能得到一定改善。

图 6 所示为不同 Al^{3+} 掺杂量的锰酸锂样品在高温 ($55\text{ }^\circ\text{C}$) 下以 0.1C 、 0.2C 、 0.5C 充放电 10 次后在 1C 下循环 100 次的图谱。从图 6 中可以看出, 未掺杂的 LiMn_2O_4 在高温下容量衰减比常温下快, 循环性能, 倍率性能也都有一定程度的降低, 比容量由首次的 $114\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 经 0.1C 、 0.2C 、 0.5C 充放电 10 次后, 衰减到 $76.83\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 1C 下循环 100 次后容量仅为 $55.46\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 容量的保持率为 72.2% 。掺铝后的锰酸锂在高温下的循环性能跟常温下的相比稍有下降, 但下降不多, 而且随着 Al^{3+} 掺杂量的增加, 材料的倍率性能和循环性能逐渐提高。当掺杂量达到 0.05 和 0.1 时, 材料的循环性能有了极大的提高, 1C 下循环 100 次的容量保持率分别为 90.7% 和 91.5% ; 但 $x=0.1$ 时, 首次充放电容量衰减较多, 因此, $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 的性能相对较好。具体的循环数据见表 3。

当 LiMn_2O_4 在较高的温度下充放电循环时, 材料的容量和循环性能大幅度下降, 这主要是因为高温促使 LiPF_6 分解, 生成 HF 催化 Mn^{3+} 的歧化反应: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$, 使之溶解, 从而导致了电池循环性能变

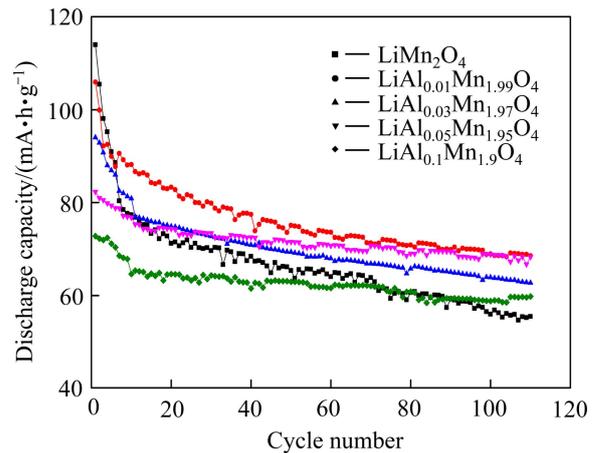


图 6 不同掺铝量的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的高温 ($55\text{ }^\circ\text{C}$) 循环性能
Fig. 6 Specific discharge capacity with cycle number at elevated temperature ($55\text{ }^\circ\text{C}$) of $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$: (a) LiMn_2O_4 ; (b) $\text{LiAl}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$; (c) $\text{LiAl}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$; (d) $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$; (e) $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$

差, 比容量大大降低。而 Al^{3+} 离子掺杂引起 LiMn_2O_4 高温性能的改善, 可能是由于 $\text{Al}-\text{O}$ 键比 $\text{Mn}-\text{O}$ 键稳定, 掺杂的 Al^{3+} 进入到尖晶石结构的八面体空隙中, 起到了稳定尖晶石结构的作用, 抑制了由于 Li^+ 重复脱

表 2 样品常温循环性能数据

Table 2 Cycle performance data of all synthesized samples

Sample	Initial discharge capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Initial discharge capacity at $1\text{C}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	Initial discharge capacity at $1\text{C}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	Capacity retention rate at $1\text{C}/\%$
LiMn_2O_4	125.1	107.7	86.4	80.2
$\text{LiAl}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$	113.1	102.6	86.9	84.7
$\text{LiAl}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$	110.9	98.7	84.3	85.4
$\text{LiAl}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$	108.6	97.1	86.7	89.3
$\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	105.0	97.0	93.0	95.9
$\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	103.7	96.7	92.5	95.6

表 3 样品高温 ($55\text{ }^\circ\text{C}$) 循环性能数据

Table 3 Cycle performance data of all synthesized samples at elevated temperature ($55\text{ }^\circ\text{C}$)

Sample	Initial discharge capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Initial discharge capacity at $1\text{C}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	Initial discharge capacity at $1\text{C}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	Capacity retention rate at $1\text{C}/\%$
LiMn_2O_4	114.0	76.83	55.46	72.2
$\text{LiAl}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$	105.9	86.66	68.53	79.1
$\text{LiAl}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$	94.0	76.93	62.73	81.5
$\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	82.3	75.32	68.32	90.7
$\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	72.8	65.35	59.81	91.5

嵌引起晶格收缩和膨胀带来的结构破坏影响, 即一定程度上抑制了 Jahn-Teller 效应的发生^[17, 23]。而且由于 Al^{3+} 替代 Mn^{3+} , 降低了材料中 Mn^{3+} 的含量, 减少了由于 Mn^{3+} 歧化反应引起的锰溶解, 极大地提高了锰酸锂在高温下的循环性能。

3 结论

1) 利用碳酸锰热解法成功合成 Al^{3+} 掺杂正极材料 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$)。

2) 所合成的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料均为尖晶石结构, 峰型都没有发生明显的改变, 且无杂相存在。

3) 掺杂的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 与没掺杂的 LiMn_2O_4 相比, 晶体颗粒更圆润, 并且表面有一定的熔融现象。

4) 掺杂后的正极材料电化学性能得到了很大提高, 常温条件下, LiMn_2O_4 在 1C 下循环 100 次后容量保持率为 80.2%, 而掺杂后的正极材料 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 在 $x=0.05$ 时, 1C 下容量保持率达到 95.9%; 高温条件下, 0.1C 倍率下首次放电比容量为 114 mA·h/g, 1C 下经 100 次循环的容量保持率为 72.2%, 掺杂后的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 在 $x=0.05$ 时, 1C 下经 100 次循环后容量保持率提高到 91.5%。

REFERENCES

- [1] 何向明, 蒲薇华, 蔡 砚. 基于控制结晶法制备的锂离子电池正极材料球形锰酸锂[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1390-1395.
HE Xiang-ming, PU Wei-hua, CAI Yan. Preparation of spherical LiMn_2O_4 for Li-ion batteries based on controlled crystallization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1390-1395.
- [2] LUO Jia-yan, LI Xi-li, XIA Yong-yao. Synthesis of highly crystalline spinel LiMn_2O_4 by a soft chemical route and its electrochemical performance[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 4525-4531.
- [3] LEE J W, KIM J, ROH K C, PARK S M. Electrochemical performances of Li-Mn spinel synthesized from nanosized chemical manganese dioxide[J]. Solid State Sciences, 2010, 12: 1687-1691.
- [4] PATOUX S, DANIEL L, BOURBON C, LIGNIER H, PAGANO C. High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(8): 344-352.
- [5] 李 嵩, 程杰锋, 季世军, 孙俊才. 溶胶凝胶法合成尖晶石型 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的工艺优化[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 729-732.
- [6] LI Song, CHENG Jie-feng, JI Shi-jun, SUN Jun-cai. Optimization of spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ prepared by sol-gel method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 729-732.
- [7] THACKERAY M M. Progress in manganese oxides for lithium batteries[J]. Solid State Chemistry, 1997, 25: 1-71.
- [8] LUCAS P, ANGELL C A. Synthesis and diagnostic electrochemistry of nanocrystalline $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ powders of controlled Li content[J]. Electrochem Soc, 2000, 147(12): 4459-4463.
- [9] WAKIHARA M. Lithium manganese oxides with spinel structure and their cathode properties for lithium ion battery[J]. Electrochemistry, 2005, 73(5): 328-335.
- [10] KIM K J, LEE J H. Effects of nickel doping on structural and optical properties of spinel lithium manganate thin films[J]. Solid State Communications, 2007, 141(2): 99-103.
- [11] MOLEND A J, PALUBIAK D, MARZEC J. Transport and electrochemical properties of the $\text{Li}_y\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$) cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2005, 144(1): 176-182.
- [12] WOLSKA E, TOVAR M, ANDRZEJEWSKI B, NOWICKI W, DARUL J, PISZORA P, KNAPP M. Structural and magnetic properties of the iron substituted lithium-manganese spinel oxides[J]. Solid State Sciences, 2006, 8(1): 31-36.
- [13] TAKAHASHI M, YOSHIDA T, ICHIKAWA A, KITOH K, KATSUKAWA H, ZHANG Q, YOSHIO M. Effect of oxygen deficiency reduction in Mg-doped Mn-spinel on its cell storage performance at high temperature[J]. Electrochim Acta, 2006, 51(25): 5508-5514.
- [14] KANG Y J, KIM J H, SUN Y K. Structural and electrochemical study of Li-Al-Mn-O-F spinel material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146: 237-240.
- [15] ZHOU Wen-jia, HE Ben-lin, LI Hu-lin. Synthesis, structure and electrochemistry of Ag-modified LiMn_2O_4 cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43: 2285-2294.
- [16] MOLEND A J, PALUBIAK D, MARZEC J. Transport and electrochemical properties of the $\text{Li}_y\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$) cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2005, 144(1): 176-182.
- [17] LIU W, KOWAL K, FARRINGTON G C. Electrochemical characteristics of spinel phase LiMn_2O_4 -based cathode materials prepared by the pechini process-influence of firing temperature and dopants[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(11): 3590-3496.
- [18] LEE Y S, KUMADA N J, YOSHIO M. Synthesis and characterization of lithium aluminum-doped spinel ($\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$) for lithium secondary battery[J]. Journal of Power Sources, 2001, 96(2): 376-384.

- [18] LEE K S, MYUNG S T, BANG H J. Co-precipitation synthesis of spherical $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Al}$) spinel and its application for lithium secondary battery cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 5201–5206.
- [19] 李志光, 刘素琴, 黄可龙. 不同锰源合成尖晶石型 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(2): 255–258.
LI Zhi-guang, LIU Shu-qing, HUANG Ke-long. Synthesis of spinel typed $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and its properties[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(2): 255–258.
- [20] YI T F, WANG D L, GAO K, HU X U. Powder electrochemical properties with different particle sizes of spinel $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ synthesized by sol-gel method[J]. *Rare Metals*, 2007, 26(8): 330–334.
- [21] AMARAL F A., BOCCHI N, BROCCENSCI R F. Structural and electrochemical properties of the doped spinels $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$ ($\text{M}=\text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{or Co}^{3+}$; $\text{N}=\text{S}^{2-} \text{ or F}^-$) for use as cathode material in lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 3293–3299.
- [22] 李智敏, 罗发, 张玲. Al离子掺杂正极材料 LiMn_2O_4 的高温循环性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(2): 623–626.
LI Zhi-min, LUO Fa, ZHANG Ling. Cycling performance of LiMn_2O_4 cathode materials doped with Al^{3+} at elevated temperature[J]. *Rare Metals Materials and Engineering*, 2007, 36(2): 623–626.
- [23] LI Xi-fei, XU You-long, WANG Chun-lei. Suppression of Jahn–Teller distortion of spinel LiMn_2O_4 cathode[J]. *Alloys and Compounds*, 2009, 479: 310–313.

(编辑 李艳红)