

## Ni 替代对锂离子电池材料 $\text{LiMnTiO}_4$ 性能的影响

张 栩, 王 禹, 李 悦, 杨 猛, 赵相玉, 马立群

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法结合固相反应制备了具有立方尖晶石结构的  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 锂离子电池正极材料。通过场发射扫描电镜(FESEM)观察材料的表面形貌, 所制备的材料均呈现出典型的烧结体特征; 用 X 射线衍射仪(XRD)分析材料的物相变化, Ni 替代前后均产生杂相  $\text{TiO}_2$ , 但没有产生与替代元素相关的杂相。通过循环伏安、恒电流充放电等测试研究样品的电化学性能。结果表明:  $\text{LiMnTiO}_4$  有两对氧化还原峰, 分别对应  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  的转变, 而 Ni 替代后出现了额外的氧化还原对, 即  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  的转变。  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 的电化学性能均优于  $\text{LiMnTiO}_4$ , 尤其当 Ni 替代量为 0.1 时,  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  在 30 mA/g 电流密度下的首次放电容量为 171.6 mAh/g, 48 次循环后容量为 162.8 mAh/g, 容量保持率为 82.7%。对  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  进行非原位 XRD 测试发现, 材料一次循环后结构无明显变化, 不存在立方相与四方相之间的转变。

**关 键 词:** 锂离子电池;  $\text{LiMnTiO}_4$ ; Ni 替代; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Effect of Nickle Substitution on the Performance of Lithium Ion Battery Material $\text{LiMnTiO}_4$

ZHANG Xu, WANG Yu, LI Yue, YANG Meng, ZHAO Xiang-Yu, MA Li-Qun

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Spinel  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) cathode materials were prepared by Sol-Gel method. The surface morphology and phase structure of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) were characterized by FESEM and XRD. FESEM analysis indicated all the samples consisted of irregular particles and XRD patterns showed that all the materials had impurity  $\text{TiO}_2$ , but there were no impurities related to Ni element. Electrochemical studies of doped and undoped spinels were carried out by cyclic voltammetry (CV) and constant current charge-discharge. CV results showed that  $\text{LiMnTiO}_4$  had two couples of sharp redox peaks corresponding to  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  redox reactions. However, after Ni substitution, there appeared the third redox coupled, which was related to the  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  redox reaction.  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) exhibited improved electrochemical properties compared with  $\text{LiMnTiO}_4$ . When the Ni substitution was 0.1, the first discharge capacity of  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  was 171.6 mAh/g at current density of 30 mA/g, and after 48 charge-discharge cycles, the discharge capacity was 162.8 mAh/g, with the capacity retention of 82.7%. The Ex XRD pattern of  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  showed that the material structure had no changes after the first cycle, and there was no transition between cubic phase and tetragonal phase.

收稿日期: 2015-01-30; 收到修改稿日期: 2015-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(51404142); 江苏省自然科学基金(BK20140936); 教育部高等学校博士点基金(20133221110009); 江苏高校优势学科建设工程(PAPD)

National Natural Science Foundation of China (51404142); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20140936); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20133221110009); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institution(PAPD)

作者简介: 张 栩(1990—), 女, 硕士研究生. E-mail: happyyizhan@163.com

通讯作者: 马立群, 教授. E-mail: maliqun@njtech.edu.cn; 杨 猛, 讲师. E-mail: yangmengyy@njtech.edu.cn

**Key words:** lithium ion batteries; LiMnTiO<sub>4</sub>; Ni substitution; Sol-Gel

新一代化学电源锂离子二次电池, 由于具有高的能量密度和功率密度、高电压、自放电率低、无记忆效应、轻型化、无污染等独特优势, 而迅速成为最具有发展前景的新型蓄电池。而锂离子电池正极材料将直接影响到锂电池的性能。目前已经商品化的正极材料有层状的 LiCoO<sub>2</sub>、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, 橄榄石型的 LiFePO<sub>4</sub> 及尖晶石型的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[1]</sup>。尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有原料便宜、无毒和电压平台高等优点, 是锂离子电池理想的正极材料。但是它在充放电循环中容量容易衰减, 主要原因如下: 1) 表面 Mn<sup>3+</sup> 发生歧化反应和电解液中酸的侵蚀引起 Mn 的溶解, 产生的 Mn<sup>2+</sup> 溶解到电解液中, 造成容量损失; 2) Mn<sup>3+</sup> 引起的 Jahn-Teller 效应。Jahn-Teller 效应导致晶体结构中发生立方相向四方相的转变, 晶格参数  $c/a$  值增大, 结构出现较大收缩与膨胀, 阻碍了锂离子传输的通道, 破坏了尖晶石晶格, 使颗粒间的接触松散, 造成 Li<sup>+</sup> 脱嵌困难<sup>[2-3]</sup>。

改善电极材料循环性能大致有两类方法: 一是对正极材料的表面包覆, 主要是在活性材料表面包覆一层氧化物或非氧化物颗粒, 使电解液和锂电池正极活性物质之间的接触面积变小, 减少电解液的分解, 提高材料在高温下的循环寿命; 二是对其掺杂改性, 也称为内部结构修饰。掺杂改性包括阳离子掺杂、阴离子掺杂及混合离子掺杂, 例如: Geng 等<sup>[4]</sup>用模板法将 Al 掺杂到 LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> 中发现, Al 能增强材料的稳定性, 提高容量, LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> 的容量在 70~120 mAh/g 之间, Al 掺杂后, 其容量提高到 140 mAh/g, 200 次循环后容量保持率达 70%; LIU 等<sup>[5]</sup>将 B 取代 LiMnPO<sub>4</sub> 中 10%(原子比)的 P 能显著提高电极的循环性能及高倍率性能; 适量复合掺杂阴阳离子 Al-F 能提高锂离子正极材料 Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> 的结晶度, 改善层状结构, 从而大大改善其循环性能<sup>[6]</sup>。

对于 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料, 适量掺杂合适元素可以稳定材料结构, 抑制锰的溶解, 抑制 Jahn-Teller 效应<sup>[7]</sup>。近年来有研究发现<sup>[8-9]</sup>, Ti<sup>4+</sup> 替代 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中的 Mn<sup>4+</sup> 可以很好地抑制 Jahn-Teller 效应。Ti-O 键键能为 662 kJ/mol, 高于 Mn-O 键的 402 kJ/mol, 能形成更稳定的 [Mn<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>4</sub> 结构, 从而抑制 Jahn-Teller 效应。此外, Ti 替代能使部分 Mn<sup>3+</sup> 还原为 Mn<sup>2+</sup>, 降低导致 Jahn-Teller 效应的 Mn<sup>3+</sup> 的浓度, 在抑制 Jahn-Teller 效应的同时提高放电容量, 但与理论放电容量相比还有一定差距。在研究尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 时发现, Ni 替代 Mn(LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>) 提高了电极材料

的放电容量和循环稳定性<sup>[10-11]</sup>。为了提高 LiMnTiO<sub>4</sub> 的放电容量, 本工作采用溶胶-凝胶法结合固相反应制备 LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>TiO<sub>4</sub> ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ), 研究 Ni 替代对 LiMnTiO<sub>4</sub> 电化学性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>TiO<sub>4</sub> ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的制备

按照化学计量比, 称取一定量的乙酸锂、乙酸锰、乙酸镍及钛酸四丁酯, 溶于无水乙醇中, 采用集热式磁力搅拌器 80℃ 恒温搅拌 24 h, 再在鼓风干燥箱中 80℃ 干燥 12 h 得干凝胶前驱体, 将其研磨后置于箱式炉中 650℃ 焙烧 10 h, 即可制得尖晶石结构 LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>TiO<sub>4</sub> ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 活性材料。

### 1.2 实验分析仪器

Rigaku D/Max-2500 型 X 射线衍射仪, 日本理公司; 测试时采用 Cu 靶 K $\alpha$  辐射。HITACHI S-4800 型高分辨场发射扫描电子显微镜(FESEM), 日本日立公司; CHI660D 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; BT2000 型 Arbin 多通道电池测试系统, 美国阿宾公司。

### 1.3 电极制备及电池组装

将制备好的活性物质与导电剂(乙炔黑)、粘结剂(PVDF)按质量比 8:1:1 配料。将导电剂和活性物质在玛瑙质研钵中进行充分研磨, 并将分散剂与粘结剂(PVDF)在烧杯中充分搅拌, 可得到有一定粘度的浆液, 用刮刀将其均匀涂覆于铝箔(集流体)上。然后将其置于真空干燥箱中进行恒温(100℃)烘干, 持续 12 h 以上, 以去除分散剂。将表面涂覆活性物质的铝箔作为正极, 锂片作为负极, 聚丙烯多孔膜作为隔膜, 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC-EMC(体积比 1:1:1)作为电解液, 在氩气保护的手套箱内组装成模拟电池。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的结构与形貌表征

图 1 是 LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>TiO<sub>4</sub> ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 未替代时, LiMnTiO<sub>4</sub> 各衍射峰强而尖锐, 主相为典型的立方尖晶石结构(空间群为: Fd-3m), 含有部分 TiO<sub>2</sub> 杂相(杂相含量如表 1 所示)。Ni 替代后, 没有出现与替代元素有关的其它衍射峰, TiO<sub>2</sub> 杂相仍然存在, 但随着 Ni 含量

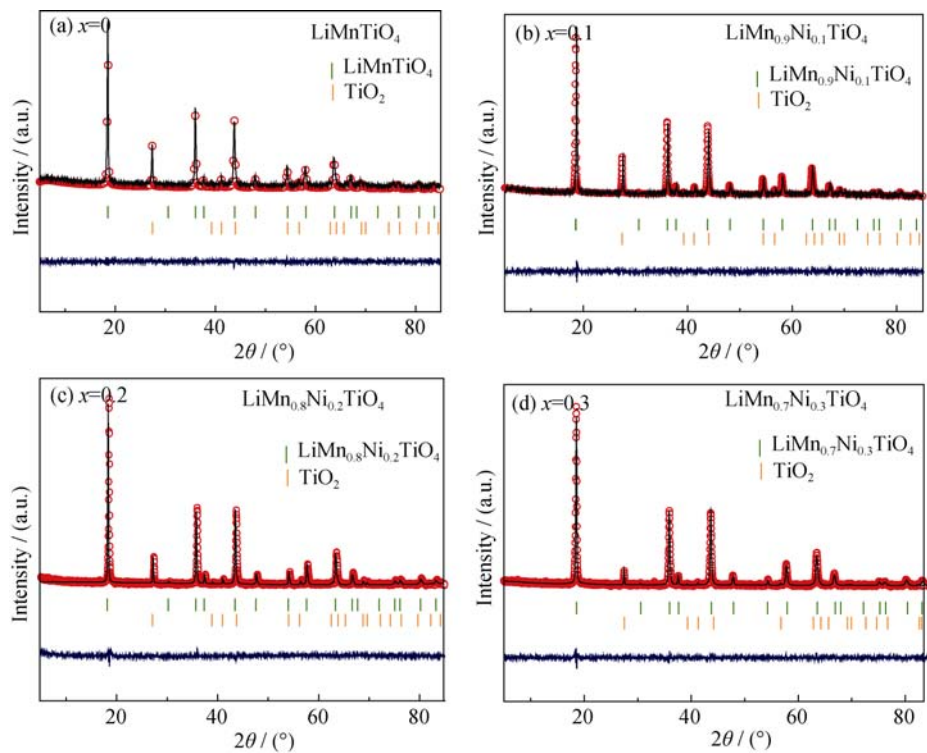


图 1  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$

的增加, 杂相的含量逐渐减少(如表 1 所示)。从表 1 也可以看出, Ni 替代对晶胞参数及晶胞体积的影响无规律可循。当 Ni 的替代量为 0.1 时, 晶格参数变小, 晶胞体积收缩, 这是由于  $\text{Ni}^{3+}$  的离子半径(0.056 nm)小于  $\text{Mn}^{3+}$  的离子半径(0.066 nm), Ni 替代后晶格收缩。另外 Ni—O 的键能(1029 kJ/mol)都比 Mn—O 的键能(946 kJ/mol)大<sup>[12]</sup>, 使得平均键强增大, 键长减小, 晶格参数变小, 晶胞体积发生收缩, 从而提高材料的稳定性能<sup>[13]</sup>。但是, 当 Ni 的替代量为 0.2、0.3 时, 晶胞参数反而变大, 晶胞发生膨胀, 这可能是由于  $\text{TiO}_2$  杂相的含量减少造成的。 $\text{TiO}_2$  杂相含量减少, 说明有更多的 Ti 进入到晶格中, 使得化合物更接近化学计量, 化合物中由  $\text{Ti}^{4+}$  缺失引起的空位也会明显降低, 最终出现晶格膨胀, 晶胞体积增大的现象。

表 1  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0$ 、0.1、0.2、0.3)精修后  
晶胞参数比较

Samples	$a/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$	Impurity ( $\text{TiO}_2$ )/wt%
$\text{LiMnTiO}_4$	8.258	563.182	19.1
$\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$	8.253	562.049	21.0
$\text{LiMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{TiO}_4$	8.266	564.786	15.1
$\text{LiMn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{TiO}_4$	8.287	569.225	6.8

图 2 是  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0$ 、0.1、0.2、0.3)的 FESEM 照片, 由图可知, Ni 替代前后, 样品在形貌上均没有明显的区别, 都呈现典型的烧结体团聚现象, 且团聚体由许多细小的不规则颗粒组成, 这些细小颗粒尺寸分布在 50~100 nm 范围内。这一结果表明, Ni 替代对材料的形貌特征没有明显的影响。

2.2 电化学性能

图 3 给出的是  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0$ 、0.1、0.2、0.3)电极在 30 mA/g 的电流密度下测得的前三次充放

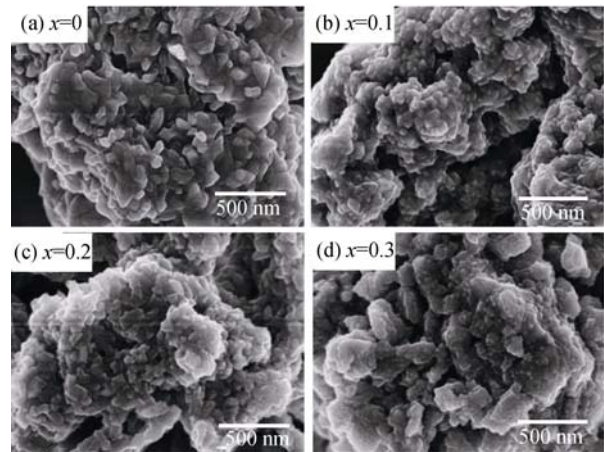


图 2  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  的 FESEM 照片  
Fig. 2 FESEM images of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$

电曲线。 $\text{LiMnTiO}_4$  电极首次充电时在 4.1 V 左右出现了一个电压平台, 对应  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  的转变; 而在放电时分别在 4.1 V 和 2.9 V 附近出现明显的电压平台, 对应于  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  以及  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  之间的转变<sup>[8]</sup>。 $\text{Ti}^{4+}$  在 2.0~4.8 V 电压区间内没有电化学活性, 但图 3 中在 1.5~2.0 V 电压范围内, 放电曲线均出现不太明显的斜坡, 可能是由  $\text{Li}^+$  在  $\text{TiO}_2$  中嵌入造成的, 这在一定程度上增加了电极材料的放电容量<sup>[14-15]</sup>。复合材料体系的放电容量一般都高于原始电极材料的放电容量, 类似协同效应在  $\text{LiFePO}_4\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  复合材料中也有报道<sup>[16]</sup>。 $\text{Ni}$  替代之后,  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  在 4.7 V 附近出现对应于  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  转变的电压平台, 且  $\text{Ni}$  含量越高, 此处电压平台

越明显。当  $x=0.3$  时,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  之间的转变已经被  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  转变所取代。比较四种电极的充放电容量发现, 电极材料均呈现出良好的可逆性, 充电容量和放电容量几乎一致。从表 2 可以看出,  $\text{Ni}$  替代后, 三种电极首次放电容量均明显高于原始  $\text{LiMnTiO}_4$  电极, 这主要与  $\text{Ni}$  参与电化学反应有关。值得注意的是当  $x=0.3$  时,  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{TiO}_4$  电极在前三次充放电过程中, 充放电容量出现明显的衰减, 三次循环之后放电容量由初始的 216.9 mAh/g 衰减为 155.1 mAh/g。如此大的容量衰减可能是由于过多  $\text{Ni}$  取代之后, 在充电后期大量强氧化性高价  $\text{Ni}^{4+}$  离子氧化电解液所致<sup>[16]</sup>。由此看来, 采用  $\text{Ni}$  取代  $\text{Mn}$ , 取代的量不宜过多。

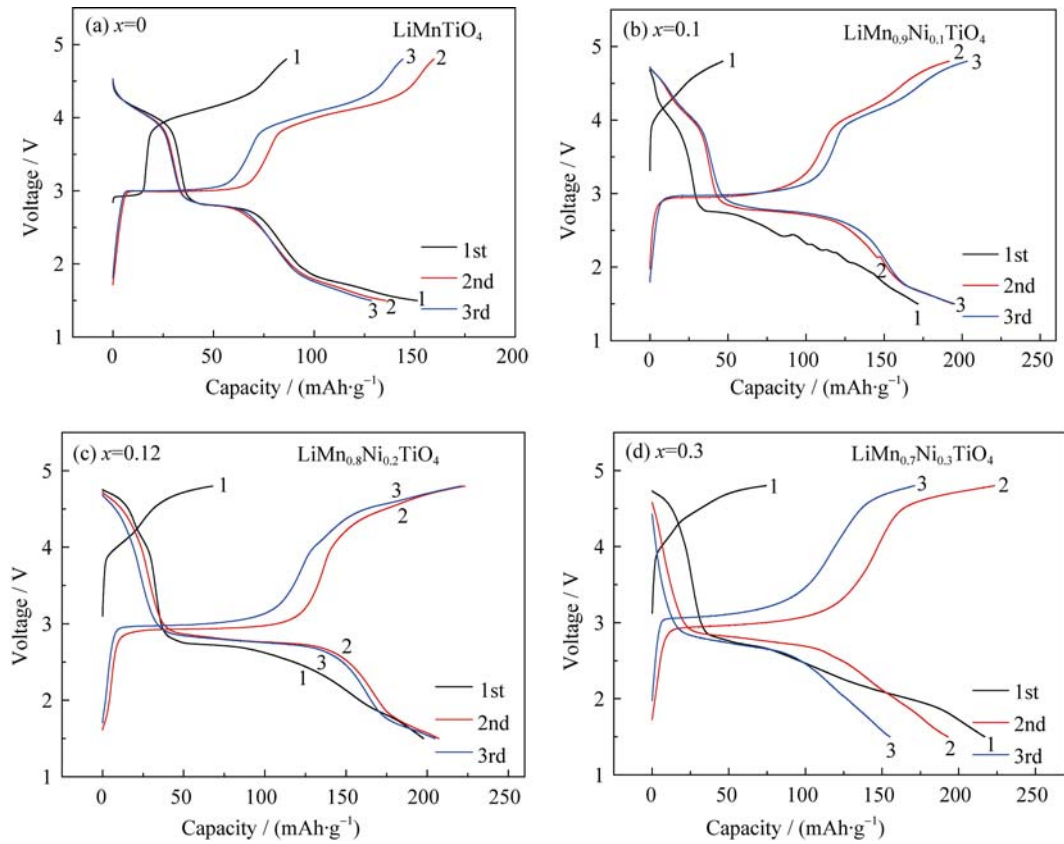


图 3  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  前 3 次充放电曲线  
Fig. 3 The first three charge and discharge curves of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$

表 2  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 前 3 次容量  
Tabel 2 The first three discharge capacities of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ )

Samples(including $\text{TiO}_2$ )	1st discharge capacity/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	2nd discharge capacity/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	3rd discharge capacity/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$\text{LiMnTiO}_4$	151.2	135.7	128.6
$\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$	171.6	193.9	195.0
$\text{LiMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{TiO}_4$	197.7	207.1	204.7
$\text{LiMn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{TiO}_4$	216.9	193.0	155.1

图 4 显示的是  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 电极在  $30\text{mA/g}$  电流密度下,  $1.5\sim 4.8\text{ V}$  区间内室温下测得的循环稳定性曲线。 $\text{LiMnTiO}_4$  与  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{TiO}_4$  电极在最初的循环中, 容量均出现明显的衰减, 4 次循环之后容量衰减趋于平稳。 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  与  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{TiO}_4$  则是容量先有所上升达到最大值, 再开始缓慢衰减。表 3 是  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 48 次循环后容量保持率的比较。 $\text{LiMnTiO}_4$  在 48 次循环后, 放电容量为  $109.0\text{ mAh/g}$ , 容量保持率为  $72.1\%$ 。而  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  放电容量提高最为明显, 48 次循环后放电容量为  $162.8\text{ mAh/g}$ , 容量保持率为  $82.7\%$ 。

为了进一步分析 Ni 替代对  $\text{LiMnTiO}_4$  的影响, 图 5 给出了容量提高最为明显的  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  及  $\text{LiMnTiO}_4$  的循环伏安(CV)特性曲线。从图 5 可以看出,  $\text{LiMnTiO}_4$  电极在  $2.0\sim 4.8\text{ V}$  的电压范围内存在两对明显的氧化还原峰 A/B 和 C/D, 其中 A/B 对应于  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  之间的转变, C/D 对应于  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  的转变。另外, 在  $1.5\sim 2.0\text{ V}$  电压区间内出现了电流急剧增大的现象, 这与  $\text{TiO}_2$  杂相中  $\text{Li}^+$  嵌入反应有关<sup>[14]</sup>, 但是在氧化过程并没有观察到相应明显的  $\text{Li}^+$  离子脱出过程, 这可能是  $\text{TiO}_2$  电化学活性不高造成的。相比之下,  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  电极在  $4.5\sim 5\text{ V}$  的电压范围内出现了额外的氧化还原对 E/F, 代表  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$

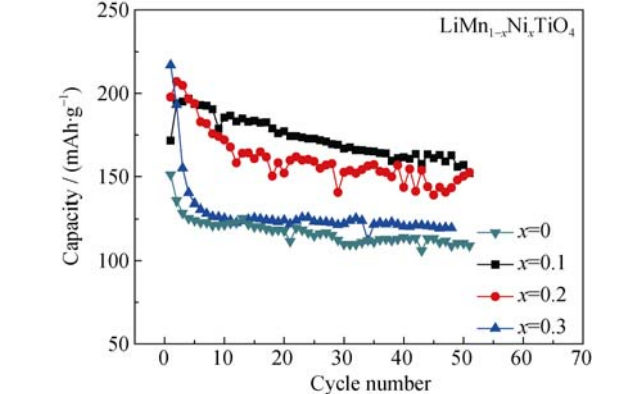


图 4  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  循环稳定性曲线  
Fig. 4 Cycling performance of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$

之间的转变<sup>[17-18]</sup>。另外, 从上述氧化还原反应对应的峰电位发现, Ni 替代之后, 相互对应的氧化还原反应之间电位差都有明显降低。例如, Ni 替代之后, A/B 之间的电位差由  $0.9\text{ V}$  减小为  $0.3\text{ V}$ , C/D 之间的电位差由  $0.3\text{ V}$  减小为  $0.05\text{ V}$ 。这一结果表明 Ni 替代之后明显降低了氧化还原过程的电极极化, 利于电化学反应的进行。

YANG 等<sup>[8]</sup>研究认为 Ti 替代尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的材料中, Ti 替代能抑制 Jahn-Teller 效应, 抑制立方相与四方相的转变, 从而提高充放电过程中尖晶石结构的稳定性, 提高循环稳定性。为了进一步分析充

表 3  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 在 48 次循环后的放电容量及容量保持率比较  
Table 3 Electrochemical performance of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) after 48 cycles

Samples(including $\text{TiO}_2$ )	1st discharge capacity/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	48th discharge capacity/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Capacity retention/%
$\text{LiMnTiO}_4$	151.2	109.0	72.1
$\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$	171.6	162.8	82.7
$\text{LiMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{TiO}_4$	197.7	143.4	72.5
$\text{LiMn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{TiO}_4$	216.9	119.5	55.1

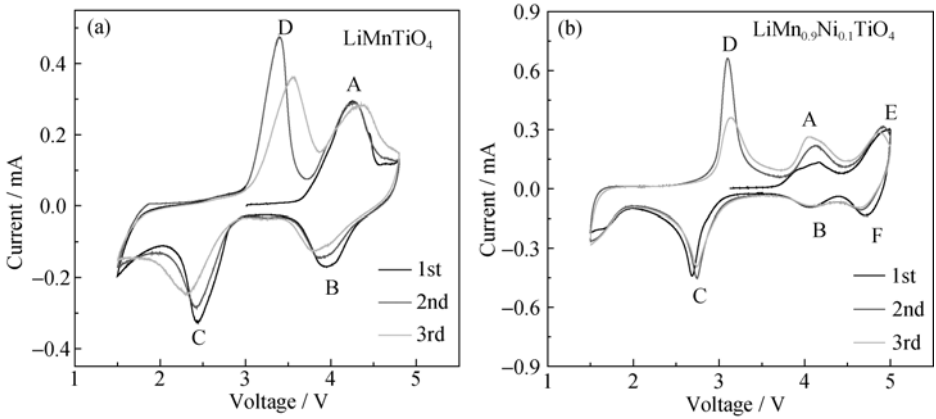


图 5 (a) $\text{LiMnTiO}_4$  和(b) $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  循环伏安曲线  
Fig. 5 Cyclic voltammogram of (a)  $\text{LiMnTiO}_4$  and (b)  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$



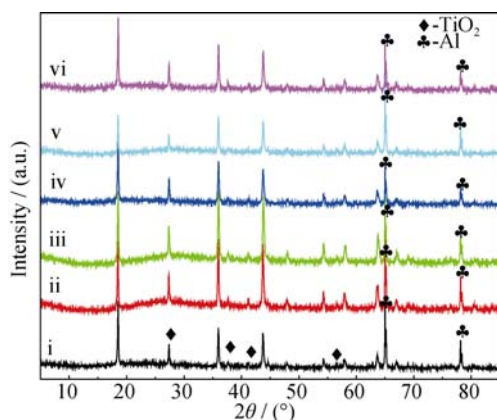


图 6  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  一次循环后的非原位 XRD 图谱

Fig. 6 Ex XRD patterns of  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  after the first cycle

i: As-prepared; ii: Charged to 4 V; iii: Charged to 4.8 V; iv: Discharged to 4.5 V; v: Discharged to 3.75 V; vi: Discharged to 2.9 V

放电过程  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  结构的变化, 文中给出了不同充放电状态的 XRD 图谱, 如图 6 所示, 从图中可以看出,  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  在充放电过程中均没有出现立方相到四方相的转变, 原有的立方尖晶石结构仍然存在, 表明 Ni 替代后, 此类材料具有稳定的结构。

### 3 结论

1) Ni 替代未改变  $\text{LiMnTiO}_4$  的尖晶石结构及形貌特征, 也没有产生与替代元素相关的杂相。

2) 采用 Ni 取代 Mn, 取代的量不宜过多, 替代量过多, 电极材料的充放电容量会出现明显衰减。

3) 当 Ni 替代量为 0.1 时,  $\text{LiMnTiO}_4$  的电化学性能有了明显提高,  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_4$  在 48 次循环后放电容量为 162.8 mAh/g, 容量保持率为 82.7%。这主要归功于 Ni 替代后降低了氧化还原过程的电极极化, 从而利于电化学反应的进行。

### 参考文献:

- [1] MA XIAO-LING. The research status of lithium batteries. *Science & Technology Information*, 2012, **17**: 240.
- [2] 熊礼龙. 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料的体相掺杂和表面包覆改性研究. 西安: 西安交通大学博士学位论文, 2011.
- [3] SCROSATI B. Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochimica Acta*, 2000, **45**(15/16): 2461–2466.
- [4] GENG SHU-DONG, ZHAI YU-CHUN. Effect of cobalt doping on the performance of lithium ion battery material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Journal of Materials and Metallurgy*, 2014, **13**(3): 233–236.

- [5] LIU X L, LI D, MO Q L, GUO X Y, *et al.* Facile synthesis of aluminum-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  hollow microspheres and their electrochemical performance for high-voltage Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **609**: 54–59.
- [6] HU C L, YI H H, WANG F X, *et al.* Boron doping at P-site to improve electrochemical performance of  $\text{LiMnPO}_4$  as cathode for lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 2014, **255**: 355–359.
- [7] 廖力. 阴离子复合掺杂  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ . 湘潭: 湘潭大学硕士学位论文, 2006.
- [8] WANG S H, YANG J, WU X B, *et al.* Toward high capacity and stable manganese-spinel electrode materials: a case study of Ti-substituted system. *Journal of Power Sources*, 2014, **245**: 570–578.
- [9] CHEN R Y, KNAPP M, YAVUZ M, *et al.* Reversible  $\text{Li}^+$  storage in a  $\text{LiMnTiO}_4$  spinel and its structural transition mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**: 12608–12616.
- [10] GU X, LI X W, XU L Q, *et al.* Synthesis of Spinel  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.16$ ) and their high rate charge-discharge performances. *Journal of Electrochemical Science*, 2012, **7**(3): 2504–2512.
- [11] WANG F X, XIAO S Y, SHI Y, *et al.* Spinel  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 2013, **93**: 301–306.
- [12] LUO FEI, ZHANG LIN, GUO YU-ZHONG, *et al.* Influence of Ni, Cr Substitution on spinel lithium manganese oxides crystal Structure and electrochemical performance. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2014, **39**(2): 19–22.
- [13] YI TING-FENG, HU XIN-GUO, HUO HUI-BING, *et al.* Review of research on spinel cathode materials  $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for 5 V lithium ion battery. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, **35**(9): 1350–1353.
- [14] SHIN J Y, SAMUELIS D, MAIER J. Sustained lithium-storage performance of hierarchical, nanoporous antase  $\text{TiO}_2$  at high rates: emphasis on interfacial storage phenomena. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**: 3464–3472.
- [15] ARILLO M A, CUELLO G, LÓPEZ M L, *et al.* Structural characterisation and physical properties of  $\text{LiMMnO}_4$  ( $M=\text{Cr}, \text{Ti}$ ) spinels. *Solid State Sci.*, 2005, **7**: 25–32.
- [16] GUO X D, ZHONG B H, LIU H, *et al.* Electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  composite material prepared by solid-hydrothermal method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, **21**: 1761–1766.
- [17] 吴宇平 戴晓兵, 马军旗. 锂离子电池—应用与实践. 北京: 化学工业出版社, 2004: 143.
- [18] LIN M, WANG S H, GONG Z L, *et al.* A strategy to improve cyclic performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  in a wide voltage region by Ti-doping. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, **160**(5): A3036–A3040.