

2014-02-25

Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ ($x= 0, 0.02, 0.05, 0.1$) as Positive Materials for Lithium-ion Batteries

Mei-ling YOU

Qing-song TONG

Xiu-hua LI

Min LIN

Xing-kang HUANG

Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 35007, China,; xkhuang@126.com

Yong YANG

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China,; yyang@xmu.edu.cn

Recommended Citation

Mei-ling YOU, Qing-song TONG, Xiu-hua LI, Min LIN, Xing-kang HUANG, Yong YANG. Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ ($x= 0, 0.02, 0.05, 0.1$) as Positive Materials for Lithium-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014 , 20(1): 22-27.

DOI: 10.13208/j.electrochem.121122

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss1/5>

DOI: 10.13208/j.electrochem.121122

Artical ID:1006-3471(2014)01-0022-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 22-27

Http://electrochem.xmu.edu.cn

锂离子正极材料 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ 与 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$) 的制备及其电化学性能

游美玲¹, 童庆松¹, 李秀华¹, 林 恣², 黄行康^{1*}, 杨 勇^{2*}

(1. 福建师范大学化学系, 福建 福州 350007; 2. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用固相法合成掺杂镁和铝尖晶石 LiCoMnO_4 材料, 研究镁和铝掺杂量对尖晶石 LiCoMnO_4 电极的初始容量、放电平台以及循环性能的影响. 利用扫描电子显微镜、粉末 X-射线衍射仪观察分析材料形貌及结构. 结果表明, 所合成材料的粒径分布均匀, 结晶性较好. LiCoMnO_4 电极初始容量为 $87.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 少量镁或铝掺杂使电极初始容量有所增加, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_4$ 和 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{MnO}_4$ 电极初始容量分别为 91.3 和 $93.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 提高了其 5 V 放电平台的比例, 过量掺杂则其容量降低. 此外, 掺杂 Al 显著改善了 LiCoMnO_4 电极的循环性能, 而掺杂镁对电极的循环性能其影响不明显.

关键词: 固相合成; 尖晶石 LiCoMnO_4 ; 镁掺杂; 铝掺杂; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: TM911

文献标识码: A

LiCoMnO_4 具有尖晶石结构, 放电比容量约为 $145 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电电位平台介于 $4.9 \sim 5.1 \text{ V}$ (相对 Li^+/Li), 能量密度优于 LiMn_2O_4 , 是有潜力的下一代锂离子电池候选正极材料^[1-4], 其高工作电位对电解液要求相对较高^[5-11]. Kawai 等^[10]采用固相法由 Li_2CO_3 , CoO 及 MnCO_3 制备了 LiCoMnO_4 样品, 其放电平台约 5.0 V , 该平台对应于 16d 位的 Co(III) 和 Co(IV) 之间的变价, 有别于尖晶石 LiMn_2O_4 4 V 平台即来自 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的变价. 在高电压锂离子电池体系, LiCoMnO_4 正极有高能量密度和良好的循环性能. Stoyanova 等^[11]采用电子顺磁共振技术, 测定固相合成的 LiCoMnO_4 阳离子排布和 Mn^{4+} 电子结构, 其立方结构的 Co 和 Mn 混排于立方相晶格的 16d 位, 且其排列分布与合成过程的冷却速率有关, 高温快速冷却形成 Co 与 Mn 随机混排, 而低温或慢速冷却则易形成 $\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的短程有序排布. 在短程范围 (约 3 个离子间隔) $\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的八面体结构排序不影响立方尖晶石 LiCoMnO_4 的对

称性^[12-15]. Alcantara 等^[16]合成了 $\text{LiCo}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{2-(x+y)}\text{O}_4$. 其放电容量约 $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 20 周期循环其放电容量保持率约 90%. 当 Fe 和 Co 取代 Mn 5 V 平台的比容量增加, 4 V 平台比容量减少.

本研究采用固相合成法将镁和铝元素掺入 LiCoMnO_4 尖晶石相中, 以获得较高的初始容量和良好的高电压放电平台.

1 实 验

1.1 材料制备

将碳酸锂 (或醋酸锂)、醋酸钴、醋酸锰按 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:1$ (by mole) 比均匀混合研磨, 放置于马弗炉中, 以 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 恒温煅烧 1 h , 自然冷却至室温, 得前驱体. 将前驱体粉碎研磨, 置于管式炉中通氧气、 200 min 升至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 又以升温速率 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $750 \text{ }^\circ\text{C}$, 恒温煅烧 24 h , 之后以降温速率 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 冷却至室温即得尖晶石 LiCoMnO_4 正极材料. 将碳酸锂 (或

收稿日期: 2012-11-22, 修订日期: 2013-01-10 * 通讯作者, Tel: (86-591)83439030, (86-592)2185753, E-mail: xkhuang@126.com; yyang@xmu.edu.cn

福建省教育厅科技项目(A类, No. JA10072)、福建省高校杰出青年科研人才计划项目(No. JA11040)以及福建省自然科学基金计划项目(No. 2011J05021)资助

醋酸锂)、醋酸钴、碱式碳酸镁(氧化铝)、醋酸锰以摩尔配比 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Mg}(\text{Al}):\text{Mn} = 1:(1-x):x:1$ 均混研磨, 以上述步骤制得 Mg 和 Al 掺杂 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ 样品($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$)。

1.2 材料表征

使用粉末 X 射线衍射仪(Philips PANalytical X'Pert, 荷兰)分析样品物相, $\text{Cu K}\alpha$ 靶衍射、高能探头、连续扫描采样, $0.0167^\circ/\text{步}$ 、每步停留 10 s。采用 Hitachi S-4800(日本)扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌。

1.3 扣式电池组装及电化学性能测试

活性物质:乙炔黑:聚偏氟乙烯(PVDF)按质量配比 80:10:10 混合, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 球磨($500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 3 h)混匀, 将浆料均匀涂覆于铝箔上, 110°C 烘干 2 h, 20 MPa 压片, 110°C 下再烘干 0.5 h, 即得正极。在充满氩气的手套箱, 将正极、金属锂负极、Celgard2400 聚丙烯隔膜和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiFP_6 的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC, 1:1, by volume) 电解液组装成 CR2025 型扣式电池。采用新威电池测试系统(深圳)测试电池充放电性能。电压范围 $3.0 \sim 5.3 \text{ V}$, 电流密度 $140 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。应用电化学工作站 CHI660B (上海辰华)测量电极循环伏安曲线(扫描速率 $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 和交流阻抗(交流电幅值 5 mV , 频率范围 $0.1 \sim 10000 \text{ Hz}$)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为固相法制得 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ 和 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ 样品($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$)的 X 射线衍射谱图。如图 1 所示, LiCoMnO_4 样品有尖晶石典型的衍射峰^[9], 属立方晶系 $Fd\bar{3}m$ 空间点群的面心立方结构。掺杂样品峰形和峰位置几乎没有变化, 各衍射峰均为尖晶石型立方晶系衍射峰, 少量 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 金属离子已嵌入尖晶石结构中, 而未形成新结晶相, 仍有完整尖晶石结构。 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 掺入至尖晶石 LiCoMnO_4 结构 Co 的 16d 位, 形成良好的固熔体。

2.2 SEM 表征

图 2 给出固相法制得的 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$) 的 SEM 照片。从图中可看出, LiCoMnO_4 的粒径较大, 掺杂 Mg^{2+} (或 Al^{3+}) 材料的粒径减小, 且颗粒分布更均匀。材料粒径细小、分布

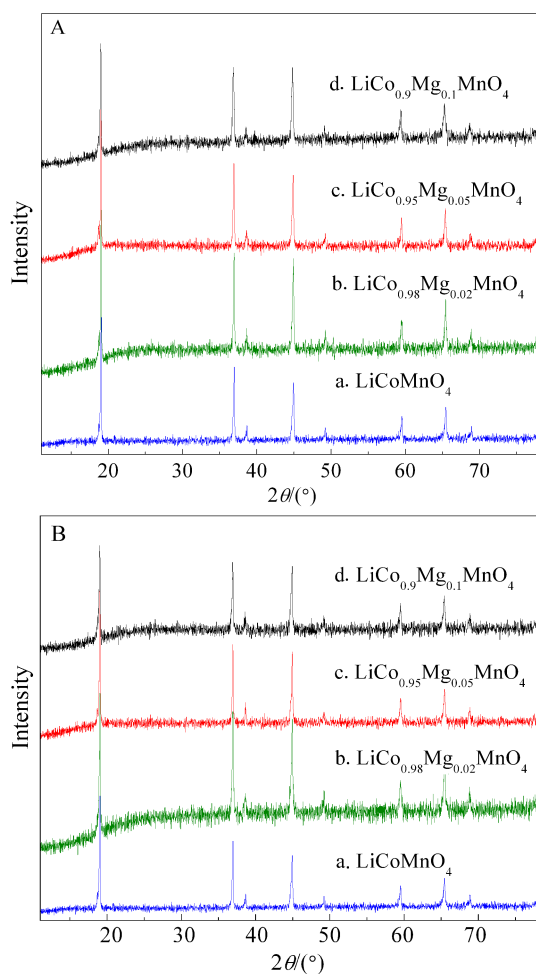


图 1 掺镁 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ (A) 和掺铝 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ (B) 样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns for samples $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$) (A) and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$) (B)

均匀、比表面积大有利于锂离子的迁移及嵌入。

2.3 电化学性能

图 3 示出 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ 和 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$) 电池首次及 10 周期放电曲线。由图 3 可知, 尖晶石 LiCoMnO_4 电池放电曲线呈现 4 V 和 5 V 两个放电平台, 其 4 V 放电平台主要源自 4 V 尖晶石相^[1,7]。 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 的掺杂改变了曲线 4 V 和 5 V 两个放电平台的比例。 LiCoMnO_4 电池的 4 V 放电平台容量为 5 V 放电平台容量的 20%, 而 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0.02, 0.05, 0.1$) 电池 4 V 与 5 V 放电平台容量的比例分别为 16.8%、22.2% 和 22.4%, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$) 电池 4 V 与 5 V 放电平台容量比分别为

17.5%、19.8%和 24.5%。少量 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 掺杂使 4 V 放电平台比例减少,随 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 掺杂量增大,

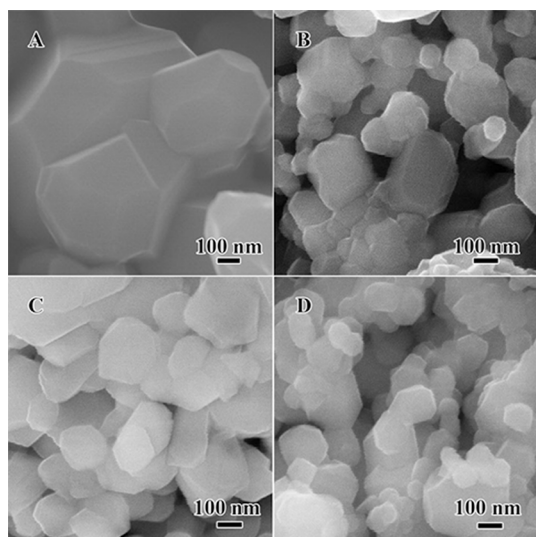


图 2 样品 $LiCoMnO_4$ (A), $LiCo_{0.98}Mg_{0.02}MnO_4$ (B), $LiCo_{0.95}Mg_{0.05}MnO_4$ (C) 和 $LiCo_{0.9}Mg_{0.1}MnO_4$ (D) 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $LiCoMnO_4$ (A), $LiCo_{0.98}Mg_{0.02}MnO_4$ (B), $LiCo_{0.95}Mg_{0.05}MnO_4$ (C), and $LiCo_{0.9}Mg_{0.1}MnO_4$ (D)

4 V 放电平台比例反而有所增大. 这可能主要归因于 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的半径与 3 价锰离子的半径相近, 可形成稳定的 d^3 结构, 优先置于八面体位置; 不变价 Mg 和 Al 取代活性点位, 可使其容量减小, 但能抑制 Mn^{3+} 的形成, 有利于改善循环性能且提高电池放电平台. 掺杂量过多, 反使 Co 活性大幅度降低, $LiCo_{0.9}Mg_{0.1}MnO_4$ 电池极化显著高于 $LiCoMnO_4$ 电池.

图 4 给出了掺杂前后的 $LiCoMnO_4$ 电池的循环寿命曲线. 由图 4 可知, 掺杂镁并没有改善电池的循环性能, 其电池极化增大, 掺杂量增大, 其极化越严重 (见图 3A'). 其主要原因可能是镁离子半径小, 占据锂离子的部分点位、堵塞锂离子的扩散通道. 与之相比, 掺杂铝可明显改善电池循环性能, $LiCo_{1-x}Al_xMnO_4$ 电池 10 周期循环的放电容量分别为首次放电的 79.5%、82.7%、84.9%和 90.4%, 掺杂 $LiCo_{1-x}Al_xMnO_4$ 电池不同程度地减小了放电极化 (见图 3B').

图 5 为 $LiCo_{1-x}Mg_xMnO_4$ 和 $LiCo_{1-x}Al_xMnO_4$ 电池 ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$) 的循环伏安曲线, 扫描电位区间 3.0 ~ 5.3 V, 扫描速率 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 从图 5 可看

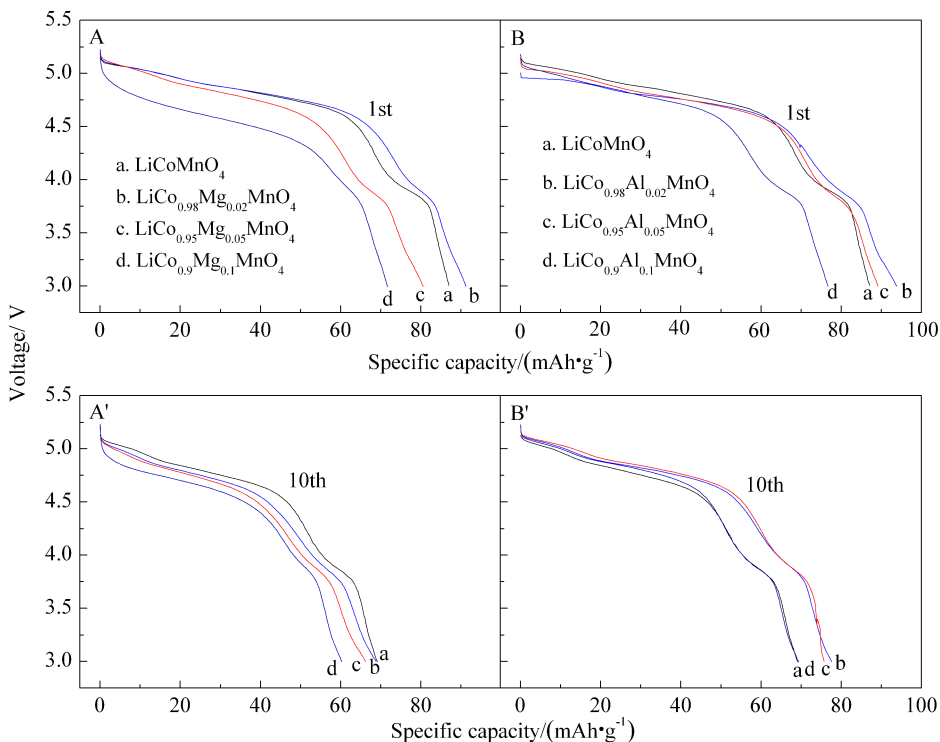


图 3 掺镁 $LiCo_{1-x}Mg_xMnO_4$ 电池(A, A')和掺铝 $LiCo_{1-x}Al_xMnO_4$ 电池(B, B')首周期及 10 周期放电曲线

Fig. 3 Discharge curves of $LiCo_{1-x}Mg_xMnO_4$ (A, A') and $LiCo_{1-x}Al_xMnO_4$ (B, B') ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$) during the first and tenth cycles

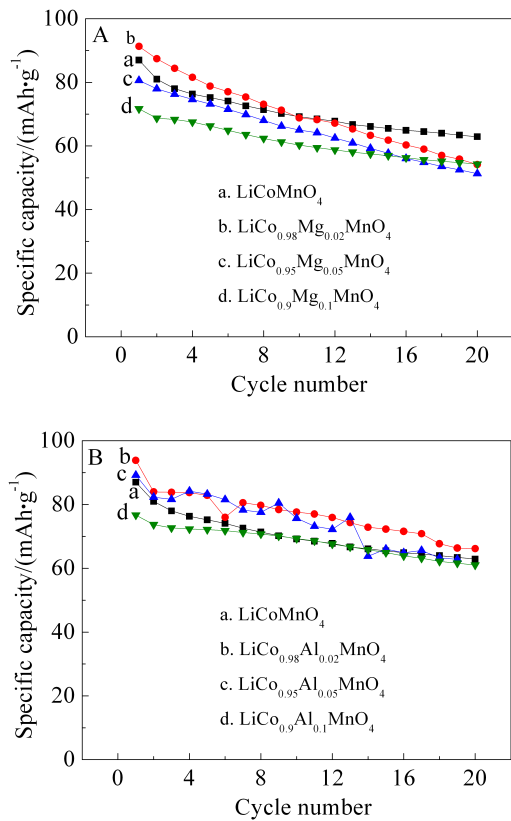


图 4 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ (A)和 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ (B)电池的循环寿命曲线
Fig. 4 Cycle performances of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ (A) and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ (B) ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$)

出,尖晶石型正极氧化和还原过程均出现了一对电化学峰,其峰型明显出现分裂,电流峰分裂可视为尖晶石结构阳离子之间相互作用的结果^[13]. $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$ 之间的相互作用导致嵌入能量分裂,在其循环伏安曲线表现为 2 个峰,放电曲线即为 2 个平台. 5 V 峰对应 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化还原,而 4 V 峰对应 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原. 未掺杂的尖晶石 LiCoMnO_4 电极两对氧化还原峰清晰分明,随掺镁铝量增加($x \leq 0.05$),其两对峰变窄,当 $x = 0.1$ 时,其 5 V 峰几乎消失,这可能是掺杂金属元素达到一定量后,尖晶石晶格结构由有序转为区域无序化,故两步还原氧化过程显得不清晰.

尖晶石电极表面的反应过程可归纳为锂在液相中的扩散、电荷在固液两相之间转移,锂在固相扩散及嵌入或脱嵌^[13-14]. 图 6 给出了 LiCoMnO_4 和 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_4$ 电极的交流阻抗谱,高频区的半圆反映在表面膜中的迁移以及电化学传荷过程,低频区的斜线反映锂离子在固体中的扩散. 该电化学

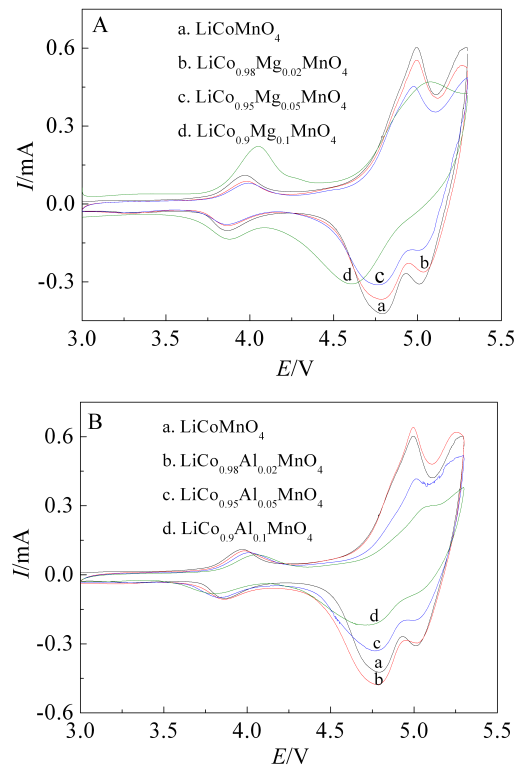


图 5 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ (A)和 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ (B)电极的循环伏安曲线
Fig. 5 Cyclic voltammograms of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ (A) and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ (B) ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$, the cut off potentials: 3.0 ~ 5.3 V (vs. Li^+/Li); sweep rate: $0.0005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$)

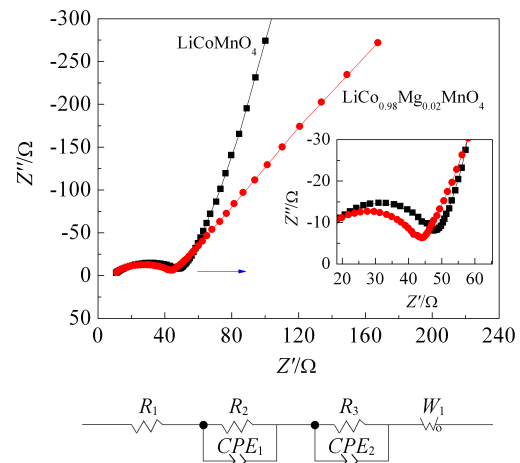


图 6 LiCoMnO_4 (■)和 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_4$ (●)电极的 EIS 实验数据及拟合结果(下方:拟合等效电路)(■、●为实验数据,实线为拟合结果)
Fig. 6 Comparison of EIS experimental data (symbol) and simulation results (solid line) for LiCoMnO_4 (■) and $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_4$ (●) electrodes using the equivalent circuit shown on the bottom

过程可用等效电路来描述^[17]. 图中 R_1 电解液电阻、 R_2 和 CPE_1 分别表示表面膜电阻和电极界面电容、 R_3 和 CPE_2 分别表示传荷电阻和双电层电容、 W_1 表示离子在固体活性物质中扩散阻抗. 从图可看出, 实验数据与拟合曲线相吻合. 拟合结果表明, LiCoMnO_4 和 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_4$ 的 R_1 分别为 9.46 和 8.61 Ω , 即二者溶液电阻相差无几, 而电极传荷阻抗差异明显, 尖晶石 LiCoMnO_4 的电荷迁移电阻较大, 掺入 Mg^{2+} 使尖晶石 LiCoMnO_4 的电荷迁移电阻明显减小. 掺 Al^{3+} 也有类似结论.

3 结 论

通过固相法 750 $^\circ\text{C}$ 煅烧制备尖晶石 LiCoMnO_4 材料, 其电极首次放电比容量可达 90 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 在 4 V 和 5 V 有两个放电平台, 其电化学性能较佳. 掺入镁或铝 (如 2% 的镁或铝), 其尖晶石结构不变, 且提高 5 V 放电平台的比例, 改善尖晶石材料的充放电性能. 过量掺杂则使其容量明显下降. 掺杂铝改善了 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ 电池循环性能, 掺杂镁电极循环寿命则无明显变化.

参考文献(References):

- [1] Zhecheva E, Stoyanova R, Alcantara R, et al. EPR studies of Li deintercalation from LiCoMnO_4 spinel-type electrode active material[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(2): 1389-1394.
- [2] Huang X K, Lin M, Tong Q S, et al. Synthesis of LiCoMnO_4 via a sol-gel method and its application in high power $\text{LiCoMnO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202: 352-356.
- [3] Zhang R G(张仁刚), Zhao S X(赵世玺), Xia J L(夏君磊), et al. Study on modification of spinel LiMn_2O_4 by overcoating[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2002, 8(3): 269-274.
- [4] Zhou D Q(周大桥). Preparation and performance of Co and La Co-doped Li-rich lithium Manganate[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2009, 15(1): 74-78.
- [5] Pasero D, de Souza S, Reeves N, et al. Oxygen content and electrochemical activity of $\text{LiCoMnO}_{4.8}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(41): 4435-4440.
- [6] Strobel P, Tillier J, Diaz A, et al. Search for new manganese-cobalt oxides as positive electrode materials for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 910-915.
- [7] Mandal S, Rojas R M, Amarilla J M, et al. High temperature Co-doped LiMn_2O_4 -based spinels. Structural, electrical, and electrochemical characterization[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(4): 1598-1605.
- [8] Ohzuku T, Takeda S, Iwanaga M. Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me:3d-transition metal) having spinel-framework structures: A series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 90-94.
- [9] Zhecheva E, Stoyanova R. Effect of allied and alien ions on the EPR spectrum of Mn-containing lithium-manganese spinel oxides[J]. *Solid State Communications*, 2005, 135(7): 405-410.
- [10] Kawai H, Nagata M, Tukamoto H, et al. A new lithium cathode LiCoMnO_4 : Toward practical 5 V lithium batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1998, 1(5): 212-214.
- [11] Stoyanova R K, Zhecheva E N, Gorova M Y. EPR evidence on short-range Co-Mn order in LiCoMnO_4 spinels [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10: 1377-1381.
- [12] Zhecheva E, Stoyanova R, Gorova M, et al. Co/Mn distribution and electrochemical intercalation of Li into $\text{Li}[\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y]\text{O}_4$ spinels, $0 < y \leq 1$ [J]. *Solid State Ionics*, 2001(1/2), 140:19-33.
- [13] Amdouni N, Gendron F, Mauger A, et al. $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) intercalation compounds synthesized from wet-chemical route[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 129(1/3): 64-75.
- [14] Kawai H, Nagata M, Tukamoto H, et al. A novel cathode $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ for lithium ion batteries operating over 5 volts[J]. *Journal of Materials Chemistry Communication*, 1998, 8(4):837-839.
- [15] Rojas R M, Amarilla J M, Pascual, L, et al. Combustion synthesis of nanocrystalline $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_4$ spinels for 5V cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(1): 529-535.
- [16] Alcantara R, Jaraba M, Lavela P, et al. Electrochemical, ^6Li MAS NMR, and X-ray and neutron diffraction study of $\text{LiCo}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ spinel oxides for high-voltage cathode materials[J]. *Chemical Materials*, 2003, 15(12): 1210-1216.
- [17] Lin Y(林永), Zhao K(赵锲), Wang M L(王曼丽). Study on synthesis of spinel- LiMn_2O_4 nanoparticles and its electrochemical impedance spectroscopies[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2011, 23(8): 975-979.

Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_4$ and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$) as Positive Materials for Lithium-Ion Batteries

YOU Mei-ling¹, TONG Qing-song¹, LI Xiu-hua¹, LIN Min², HUANG Xing-kang^{1*}, YANG Yong^{2*}
(1. Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 35007, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The Al-doped and Mg-doped LiCoMnO_4 materials were synthesized through solid-state reaction. The effects of doping amounts of Mg and Al on the initial capacities, discharge plateaus, and cycle performances were investigated. The morphologies and structures of the as-prepared materials were studied by scanning electron microscopy and powder X-ray diffraction. The results indicate that the as-prepared samples were composed of uniform, well-crystallized particles. The pristine LiCoMnO_4 possessed an initial capacity of $87.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, while $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_4$ and $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{MnO}_4$ delivered their initial values of 91.3 and $93.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The proper doping amount increased the capacity and the ratio of discharge plateau at 5 V while over-doping decreased the discharge capacity of LiCoMnO_4 . In addition, Al doping significantly improved the cycle performance of LiCoMnO_4 , while no apparent influence with Mg doping.

Key words: solid state reaction; spinel LiCoMnO_4 ; Mg doping; Al doping; lithium-ion battery; cathode material