

最小二乘法在精确测定  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 掺杂中的应用\*郑宇亭<sup>1</sup>, 郝晓剑<sup>2</sup>, 牛甲明<sup>1</sup>, 胡慧中<sup>1</sup>, 潘保武<sup>1,3</sup>(1 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2 中北大学仪器与电子学院, 太原 030051;  
3 国防科技重点实验室, 太原 030051)

**摘要** 正交层状锰酸锂( $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub>)是高能量密度锂离子电池关键正极材料之一,是当前的研究热点。掺杂改性是提高晶体结构稳定性,改善循环性能的有效方法之一。采用水热法分别进行了 Cr、Y、Mg 掺杂实验及掺杂分析,得出了最优掺杂条件。在此实验基础上,以正交晶系法式方程,利用最小二乘法精确测定了  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 最优掺杂量(4%Cr、4%Y(原子分数))的晶格常数,验证了对主体晶格的影响,与理论相吻合。并且通过计算 Mg 的不同掺杂量引起的晶格常数变化逆向证明了该方法的可靠性,得出对于层状结构 6%Mg(原子分数)为最优掺杂比例。

**关键词**  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 掺杂 最小二乘法 晶格计算

中图分类号: TG115.23; TM910.1

文献标识码: A

Application of Least Square Method in Precise Measurement of  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> DopingZHENG Yuting<sup>1</sup>, HAO Xiaojian<sup>2</sup>, NIU Jiaming<sup>1</sup>, HU Huizhong<sup>1</sup>, PAN Baowu<sup>1,3</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051; 2 School of Instruments and Electronic, North University of China, Taiyuan 030051; 3 Key Laboratory of Science and Technology for National Defence, Taiyuan 030051)

**Abstract** Layered orthogonal LiMnO<sub>2</sub>, a hot spot in current research, is a key cathode material for the high energy density lithium ion battery. Doping modification is an effective way to improve the crystal structure stability and cycle performance. Hydrothermal method was used for Cr, Y, Mg doping respectively and the best synthesis condition was investigated. Based on the products, orthogonal crystal system normal equation and the least square method was used to accurately figure out the lattice constant of  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub>, the optimal doping amount (atomic ratio 4at% Cr or 4at% Y) and influence of doping to host lattice was confirmed, as well as the result was consistent with theory analysis. Additionally, the difference of  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> lattice constant which caused by Mg doping were reversely testified the reliability of this method, and 6at%Mg is the optimal Mg doping ratio for layered structure was investigated.

**Key words** orthogonal LiMnO<sub>2</sub>, doping, least square equation method, crystal lattice calculation

锂离子电池在工业领域是发展速度最快的高能量存储设备,而电极材料的发展是锂离子电池发展的关键。作为能量来源,其广泛应用于电子设备,甚至电动车/混合动力汽车,而正极材料能量密度和功率的最大化将大大促进这些技术的应用<sup>[1-5]</sup>。锂锰氧化物因其污染小、储量大、价格低,特别是不存在过充安全性问题,成为目前最具吸引力的正极材料<sup>[6]</sup>。其主要为尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和层状结构的 LiMnO<sub>2</sub>。

层状结构拥有着特殊的化学和物理特性,具有二维空间氧化物层能够允许离子或质子反复地实现嵌入和脱出,这种结构使其能够在可充电电池的电极材料中实现应用<sup>[7,8]</sup>。因此层状结构的 LiMnO<sub>2</sub> 实际放电可逆容量可达 200 mAh/g 以上,且比容量高、价格低、毒性小,符合锂离子电池的高性能、低成本和环境友好的发展趋势,是一种具有极大发展前景的正极材料<sup>[9,10]</sup>。然而其循环稳定性并不能满足要求,主

要是在充放电过程中由于高自旋的 Mn<sup>3+</sup> (t<sub>2g</sub><sup>3</sup> e<sub>g</sub><sup>1</sup>) 引起的 Jahn-Teller 畸变效应使得氧的排列发生畸变,易向类尖晶石转换,并且 Mn 溶解也导致其容量迅速衰减<sup>[11]</sup>。然而,有很多方法可以改善这一缺点,如包覆改性<sup>[12,13]</sup>、与 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 复合化<sup>[14]</sup>以及掺杂技术<sup>[15]</sup>。其中原子掺杂因能提高 LiMnO<sub>2</sub> 电化学性能而被广泛研究和应用<sup>[16]</sup>。

目前研究较多的是选择适当的离子取代 Mn<sup>3+</sup>,一方面可以稳定层状结构,减小塌陷;另一方面能够使更多的 Li<sup>+</sup> 参与嵌入与脱出过程。这些原子的置换将导致晶格畸变,从而导致晶格常数发生变化,因此精确测定点阵常数可以证明掺杂的作用和实验的可行性。精确测定点阵常数是研究晶体材料的重要方法之一,通常利用最小二乘法消除误差就是列出它们的法式方程,精确测定晶格参数<sup>[17]</sup>。另外,因水热反应条件温和,通过对水热条件的控制,可制备出纯度高、结晶

\* 国家自然科学基金面上项目(61473267);国防技术基础科研基金(JSJC2013408C009)

郑宇亭:男,1990 年生,硕士生,主要研究层状结构 LiMnO<sub>2</sub> 的制备与掺杂 E-mail:nevermoreKEVIN@163.com 潘保武:通讯作者,男,1964 年生,博士,教授,主要研究锂离子电池正极材料与金属材料 E-mail:pan\_mail@nuc.edu.cn

性好、形貌规整、粒度分布均匀、电化学性能优越的产物<sup>[18]</sup>, 故为保证相对计算数值的准确性, 本实验采用水热法进行  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 的合成与掺杂。

## 1 实验

### 1.1 原料与仪器

氢氧化锂(LiOH·H<sub>2</sub>O)、二氧化锰(MnO<sub>2</sub>)、无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、氧化镁(MgO)、三氧化二铬(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 以上均为分析纯; 氧化钇(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 光谱纯; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (自制: 由 MnO<sub>2</sub> 经 800 °C 煅烧 12 h)。

DH-500A 型精密电子天平, 精度为 0.01 g; 采用 SX2-2、5-12 型箱式电阻炉制备 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 采用 ND-7 系列行星式球磨机对粉末进行机械活化; SG-5404A 型恒温磁力加热搅拌器; 采用 DH101-3S 型电热恒温鼓风干燥箱对反应釜进行加热, 提供反应所需高温高压环境, 以及干燥产物; 采用日本理学 D/Max-rB X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer)进行物相鉴定, Cu-K $\alpha$  辐射源(波长为 0.154179 nm), 工作电流 100 mA, 工作电压 40 kV, 扫描速度 5(°)/min, 步长 0.01°; 采用 Nova Nano SEM-430 型及 SU-1500 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope)进行产物形貌和元素分析。

### 1.2 实验过程

#### (1) 制备与掺杂工艺(I)

称取 Li/M(Mn+Doped Elements)物质的量比为 4:1 的 LiOH·H<sub>2</sub>O、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与掺杂元素的氧化物, 按球料比 20:1 将药品倒入球磨罐中进行球磨混料, 转速为 140 r/min, 球磨 3 h。而后称取 5 g 球磨料, 倒入 100 mL 烧杯中, 加入 60 mL 去离子水, 置于磁力搅拌器上搅拌 2 h。将磁力搅拌后的原料慢慢倒入反应釜中, 置于 180 °C 电热恒温鼓风干燥箱中, 反应 24 h。然后将水热反应后的药品倒入烧杯中, 用酒精洗涤 5~6 次, 直至药品呈中性, 最后将洗涤好的药品放入电热恒温鼓风干燥箱中 80 °C 干燥 2 h。

#### (2) 制备与掺杂工艺(II)

在按工艺(I)的步骤制备纯的层状 LiMnO<sub>2</sub> 基础上, 根据计算称取一定量的掺杂元素的氧化物, 倒入装有层状 LiMnO<sub>2</sub> 的烧杯中, 往烧杯中加入 60 mL 去离子水, 将烧杯放于磁力搅拌器上搅拌 2 h。而后将磁力搅拌后的原料慢慢倒入反应釜中, 盖好反应釜后将反应釜置于电热恒温鼓风干燥箱中, 180 °C 反应 24 h。然后将水热反应后的药品倒入烧杯中, 用酒精洗涤 5~6 次, 直至药品呈中性, 最后将洗涤好的药品放入电热恒温鼓风干燥箱中 80 °C 干燥 2 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 的 Y 掺杂制备

图 1(a) 为掺杂 4% Y (原子分数) 的样品实验前后的 XRD 图谱, 将水热法制备的纯净  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 与 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁力搅拌混合后再次水热, (b) 为掺杂 4% Y (原子分数) 的样品的元素能谱图。从图 1 中可看到, 最终样品 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰消失, 产物中存在 Y 元素。用上述掺杂工艺, 对 Y/M(Mn+Y) 原子分数为 4%、6%、8%、10% 的原料进行水热合成实验。只有工艺

(II) 掺杂 4% Y 样品中未发现 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y(OH)<sub>3</sub> 或 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 因此可以证明 Y 元素成功掺入到  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 中。

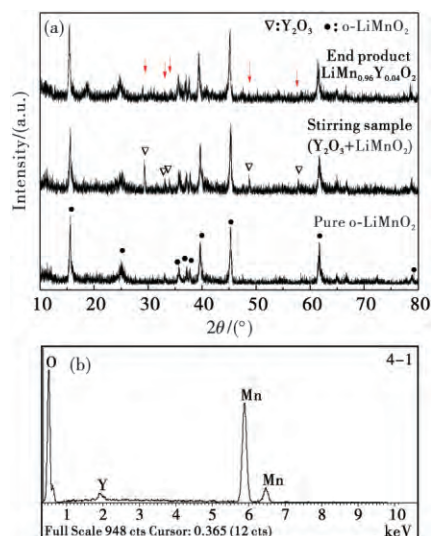


图 1 掺杂 4at%Y 的样品实验前后的 XRD 图谱(a)和掺杂样品的扫描能谱图(b)

Fig. 1 XRD diagrams of samples doped with 4% Y before and after the experiment (a) and scanning spectrum chart of the doping sample (b)

### 2.2 $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 的 Cr 掺杂制备

图 2(a) 为掺杂 Cr 样品的 XRD 图谱, (b) 为掺杂 4% Cr 的样品的元素能谱图。用上述掺杂工艺, 对 Cr/M(Mn+Cr) 的原子分数为 4%、6%、8%、10% 的原料进行水热合成实验。在工艺(I)条件下, 只有掺杂 4% 样品中未发现 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。从图 2(b) 中可以看出, 产物中存在 Cr 元素, 因此 Cr 元素已经掺入到  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 中, 与 XRD 分析结果一致。

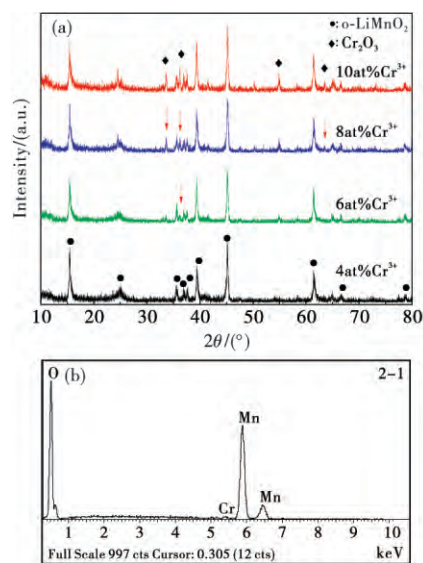


图 2 掺杂 Cr 样品的 XRD 图谱(a)和掺杂 4%Cr 样品的扫描能谱图(b)

Fig. 2 XRD diagrams of samples doped Cr (a) and scanning spectrum chart of the doped 4at% Cr sample (b)

### 2.3 o-LiMnO<sub>2</sub> 的 Mg 掺杂制备

图 3(a)为掺杂 Mg 样品的 XRD 图谱,(b)为掺杂 4%Mg (原子分数)的样品的元素能谱图。用上述掺杂工艺,对 Mg/M(Mn+Mg)原子分数为 4%、6%、8%、10%的原料进行水热合成实验。在工艺(I)条件下,产物较理想。从图 3 中可看出,掺杂前后所得样品均为正交型 o-LiMnO<sub>2</sub> (PDF # 35-0749),样品衍射峰峰形尖锐,无杂相生成。图 3(b)显示存在 Mg 元素。图 3 与图 1、图 2 相比, Mg 在工艺(I)条件下掺杂相对容易,且 o-LiMnO<sub>2</sub> 主体结构对 Mg 元素的固溶度较大。

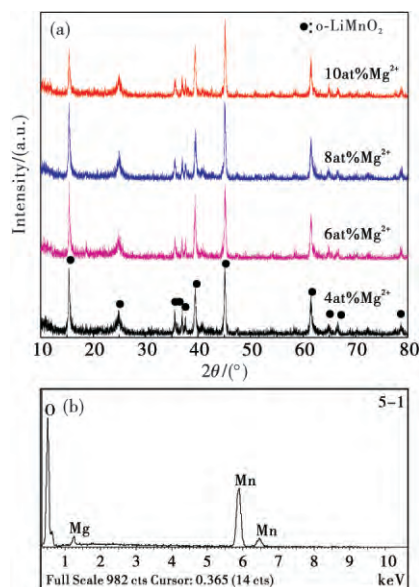


图 3 掺杂 Mg 样品的 XRD 图谱(a)和掺杂 4%Mg 的样品的扫描能谱图(b)

Fig. 3 XRD diagrams of samples doped Mg (a) and scanning spectrum chart of the doped 4at% Mg sample (b)

图 4(a)为水热法 180 °C 下 10 h 制备的纯净 o-LiMnO<sub>2</sub> 的 SEM 扫描照片,样品颗粒细小,产物呈球团状,表面有纳米级团簇,并有团聚现象,最小粒径  $D_{\min} < 0.232 \mu\text{m}$ 。图 4(b)为 LiMn<sub>0.96</sub>Y<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>,掺杂 4%Y,样品颗粒结晶良好,表面光洁,分布均匀。图 4(c)为 LiMn<sub>0.96</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>,颗粒分布与(b)相近,但表面光洁度较差。图 4(d)为 LiMn<sub>0.96</sub>Cr<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>,颗粒结晶较差,表面如图 4(a)有大量团簇,颗粒团聚,分散不

均。故不同的掺杂元素,不仅在微观的晶格结构上可起到不同的作用,在颗粒形貌及分布也有不同影响,其导致的振实密度和粒径分布的不同对于其电化学性能也起到不同的影响作用。

### 3 以正交晶系法式方程,最小二乘法计算与验证

#### 3.1 正交晶系法式方程

胡正希<sup>[17]</sup>在精确测定非立方晶系中实现了最小二乘法的应用。利用最小二乘法消除误差,导出正交晶系的法式方程,并推导出非立方晶系的基本形式,并以六方晶系为例,给出方程组的求解过程。

用德拜法测定非立方晶系的点阵参数,其外推函数是  $\frac{1}{2}(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta})\cos^2\theta$ ,其误差可表示为:  $\frac{\Delta d}{d} = k(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta})\cos^2\theta$ ,并与布拉格方程  $\sin\theta = \frac{\lambda}{2d}$  经推导得出法式方程,如式(1)所示:

$$\begin{cases} A \sum \alpha_i^2 + B \sum \beta_i \alpha_i + C \sum \chi_i \alpha_i + D \sum \delta_i \alpha_i = \sum \alpha_i \sin^2 \theta_i \\ A \sum \alpha_i \beta_i + B \sum \beta_i^2 + C \sum \chi_i \beta_i + D \sum \delta_i \beta_i = \sum \beta_i \sin^2 \theta_i \\ A \sum \alpha_i \chi_i + B \sum \beta_i \chi_i + C \sum \chi_i^2 + D \sum \delta_i \chi_i = \sum \chi_i \sin^2 \theta_i \\ A \sum \alpha_i \delta_i + B \sum \beta_i \delta_i + C \sum \chi_i \delta_i + D \sum \delta_i^2 = \sum \delta_i \sin^2 \theta_i \end{cases} \quad (1)$$

式中:  $\frac{\lambda^2}{4a_0^2} = A, \frac{\lambda^2}{4b_0^2} = B, \frac{\lambda^2}{4c_0^2} = C, \omega = D, H^2 = \alpha, K^2 = \beta, L^2 = \chi$ 。

据克莱姆法则,即可精确求得真实值  $a_0, b_0$  和  $c_0$ ,即  $a_0 = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}}, b_0 = \frac{\lambda}{2\sqrt{B}}, c_0 = \frac{\lambda}{2\sqrt{C}}$ 。

表 1 掺杂 4at%Y 样品的测试数据

Number	hkl	$\theta_1$	$\sin^2 \theta_1 (k\alpha_1)$
1	010	7.6935	0.01792
2	110	12.427	0.04631
3	200	19.71	0.10782
4	021	22.555	0.14712
5	221	30.7395	0.26126

表 2 掺杂 4at%Y 样品的最小二乘法的计算数据

Table 2 Least squares calculation data of the sample doped 4at% Y

Number	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\chi_1$	$\delta_1$	$\alpha_1 \beta_1$	$\alpha_1 \chi_1$	$\alpha_1 \delta_1$	$\alpha_1 \sin^2 \theta_1$	$\beta_1 \chi_1$	$\beta_1 \delta_1$	$\beta_1 \sin^2 \theta_1$	$\chi_1 \delta_1$	$\chi_1 \sin^2 \theta_1$	$\delta_1 \sin^2 \theta_1$
1	0	1	0	0.5367	0	0	0	0	0	0.5367	0	0	0	0.0096
2	1	1	0	0.8377	1	0	0.8377	0.04631	0	0.8377	0	0	0	0.0388
3	4	0	0	1.2253	0	0	4.9012	0.43128	0	0	0	0	0	0.1321
4	0	4	1	1.3296	0	0	0	0	4	5.3184	0	1.3296	0	0.2261
5	4	4	1	1.5371	16	4	6.1484	1.04504	4	6.1484	1.04504	1.5371	0.26126	0.4016
$\Sigma$	—	—	—	5.4664	17	4	11.8873	1.52263	8	12.8412	1.04504	2.8667	0.26126	0.8082

3.2  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 掺杂的晶格计算(1)  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 掺杂 Y 的计算

表 1 为掺杂 4%Y(原子分数)样品的 XRD 实验数据,表 2 为最小二乘法的计算数据。将表 2 中相应的数据代入式(1)中,得到方程组:

$$\begin{cases} 33A + 17B + 4C + 11.8873D = 1.52263 \\ 17A + 8B + 4C + 12.8412D = 1.04504 \\ 4A + 8B + 2C + 2.8667D = 0.26126 \\ 11.8873A + 12.8412B + 2.8667C + 6.6217D = 0.8082 \end{cases} \quad (2)$$

解方程得:  $A=0.06126$ ,  $B=0.08647$ ,  $C=0.04925$ , 从而得到  $a=0.45797$  nm,  $b=0.57497$  nm,  $c=0.28049$  nm。

(2)  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 掺杂 Cr 的计算

表 3 为掺杂 4%Cr(原子分数)样品的 XRD 实验数据,表 4 为最小二乘法的计算数据。将表 3、表 4 中相应的数据代入式(1)中,得到方程组:

$$\begin{cases} 33A + 17B + 4C + 11.8167D = 1.54586 \\ 17A + 8B + 4C + 12.8145D = 1.04504 \\ 4A + 8B + 2C + 2.8606D = 1.04480 \\ 11.8167A + 12.8145B + 2.8606C + 5.4135D = 0.8080 \end{cases}$$

解方程得:  $A=0.06147$ ,  $B=0.03578$ ,  $C=0.04925$ , 从而得到  $a=0.45545$  nm,  $b=0.57438$  nm,  $c=0.28044$  nm。

表 3 掺杂 4at%Cr 样品的测试数据

Table 3 Test data of the sample doped 4at% Cr

Number	$hkl$	$\theta_1$	$\sin^2\theta_1(k\alpha_1)$
1	010	7.715	0.01802
2	110	12.426	0.04630
3	200	19.705	0.11369
4	021	22.570	0.14731
5	221	30.736	0.26120

表 4 掺杂 4at%Cr 样品的最小二乘法的计算数据

Table 4 Least squares calculation data of the sample doped 4at% Cr

Number	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\chi_1$	$\delta_1$	$\alpha_1\beta_1$	$\alpha_1\chi_1$	$\alpha_1\delta_1$	$\alpha_1\sin^2\theta_1$	$\beta_1\chi_1$	$\beta_1\delta_1$	$\beta_1\sin^2\theta_1$	$\chi_1\delta_1$	$\chi_1\sin^2\theta_1$	$\delta_1\sin^2\theta_1$
1	0	1	0	0.5346	0	0	0	0	0	0.5346	0	0	0	0.0096
2	1	1	0	0.8375	1	0	0.8375	0.04630	0	0.8375	0.04630	0	0	0.0388
3	4	0	0	1.2146	0	0	4.8584	0.45476	0	0	0	0	0	0.1320
4	0	4	1	1.3304	0	0	0	0	4	5.3216	0	1.3304	0.14731	0.2261
5	4	4	1	1.5302	16	4	6.1208	1.04480	4	6.1208	4.17920	1.5302	0.26120	0.4015
$\Sigma$	—	—	—	4.9584	17	4	11.8167	1.54586	8	12.8145	4.22550	2.8606	1.04480	0.8080

表 5 为掺杂计算结果与标准卡片数据的对比。 $Y^{3+}$  的离子半径为 0.09 nm,  $Mn^{3+}$  (HS) 的离子半径为 0.0645 nm,  $Cr^{3+}$  的离子半径为 0.0615 nm<sup>[19]</sup>。从表 5 中可以看出,第三类原子的掺杂确实对  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 的晶格有一定的影响。 $Y^{3+}$  的离子半径大于  $Mn^{3+}$  的离子半径,  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 主体晶胞常数  $a$  和  $b$  都明显增大,而  $Cr^{3+}$  的离子半径与  $Mn^{3+}$  的离子半径极其相近,故引起的晶格常数变化不大。

表 5 实验计算与标准数据的差异

Table 5 The difference of experimental calculation and standard data

Lattice parameter	Y-doped	Cr-doped	$\alpha$ -LiMnO <sub>2</sub> (PDF # 35-0749)
$a$	0.45797	0.45545	0.45686
$b$	0.57497	0.57438	0.57505
$c$	0.28049	0.28044	0.28057

## 3.3 晶格计算的逆向验证

表 6 为  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 掺杂 Mg 样品晶胞参数。经过 XRD 测试得出数据,通过最小二乘法计算,将所得数据带入式(1)得出,表 6 中  $2\theta_{(021)}$  为掺杂不同量 Mg 的  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> (021) 晶面衍射峰角度 XRD 测试值。

图 5 为  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 掺杂 Mg 样品 (021) 晶面的 XRD 衍射图谱。Mg 掺杂  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 样品 (021) 晶面的衍射峰位置与未掺杂样品相比均向小角度发生偏移,符合布拉格方程。这

说明 Mg 原子进入  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 晶格,取代 Mn 原子的位置,引起晶面间距变化,从而使衍射峰位置产生偏移。当掺杂量为 6%(原子分数)时,图 5 中 (021) 晶面峰明显向左偏移,但当掺杂量达到 10% 时其衍射峰相较掺杂量为 6% 的衍射峰却略微向右回移,这与表 6 中计算所得结果分析相吻合。在  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 结构中,晶胞常数  $a$  代表 LiMO<sub>2</sub> 的基本单元 M-O-M 厚度特征,  $c$  代表 MO 层和 Li<sub>2</sub>O 层间距离,  $c/a$  表征层状结构的二维特征,比值越大,则二维层状结构稳定性越好<sup>[18]</sup>。

表 6  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> 掺杂 Mg 样品的晶胞参数Table 6 Crystal cell parameters of the  $\alpha$ -LiMnO<sub>2</sub> doped Mg samples

Samples	$a$ /nm	$b$ /nm	$c$ /nm	$c/a$	$2\theta_{(021)}$
LiMnO <sub>2</sub>	0.4573	0.5754	0.2804	0.6132	45.106
LiMn <sub>0.96</sub> Mg <sub>0.04</sub> O <sub>2</sub>	0.4575	0.5751	0.2806	0.6133	45.112
LiMn <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub>	0.4570	0.5752	0.2809	0.6147	44.928
LiMn <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>	0.4582	0.5750	0.2806	0.6124	45.073

注:  $2\theta_{(021)}$  为 XRD 测试值

由表 6 中可看出, Mg 的掺入使晶胞体积增大,这是由于  $Mg^{2+}$  的离子半径 (0.072 nm) 大于  $Mn^{3+}$  的半径 (0.0645 nm), 又由于部分  $Mn^{3+}$  化合价的变化, 层外电子向层内转移, 使得层内原子之间的相互作用增强, 层内结合更加紧密, 而层与层之间的相互作用减弱。镁掺杂量为 6% 时,  $c/a$  的比值增大, 其层状属性更加明显, 但当掺杂量达到 10% 时,  $c/$



$a$  的比值却明显减小。

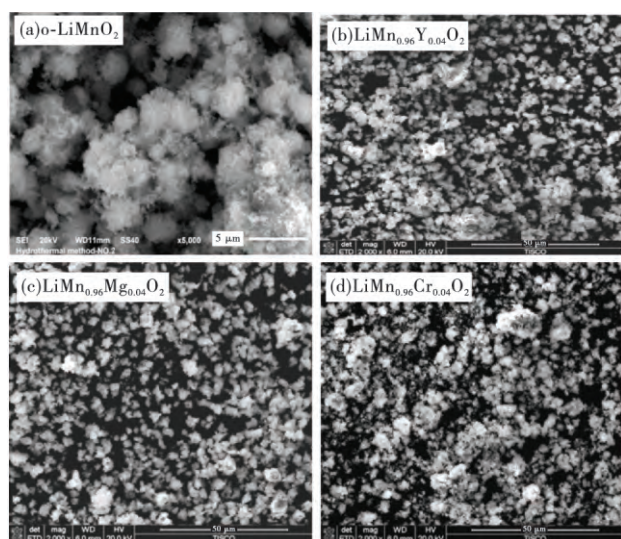


图 4 o-LiMnO<sub>2</sub> 及掺杂 4at% 不同元素的 o-LiMnO<sub>2</sub> 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of o-LiMnO<sub>2</sub> and doped 4at% different element o-LiMnO<sub>2</sub>

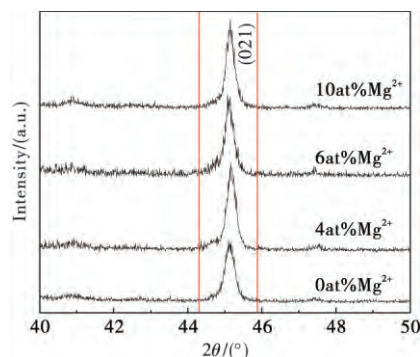


图 5 o-LiMnO<sub>2</sub> 掺杂 Mg 样品 (021) 晶面的 XRD 衍射图谱  
Fig. 5 XRD diffraction diagram of (021) crystal face of o-LiMnO<sub>2</sub> doped Mg samples

### 3 结论

(1) 以正交晶系法方程, 用最小二乘法计算 o-LiMnO<sub>2</sub> 掺杂 Y 元素后, 其晶格常数为  $a=0.45797$  nm,  $b=0.57497$  nm,  $c=0.28049$  nm; 掺杂 Cr 元素后, 其晶格常数为  $a=0.45545$  nm,  $b=0.57438$  nm,  $c=0.28044$  nm, 所得结果与设想一致。

(2) 逆向验证计算不同比例掺杂 Mg 的 o-LiMnO<sub>2</sub>, 得出的结果分析与 XRD 衍射图谱晶面峰偏移现象相吻合, 并得出掺杂 6% Mg (原子分数) 对于层状结构为最佳掺杂比例。

### 参考文献

- 1 Aifantis K E, Hackney S A, Kumar R V. 高能量密度锂离子电池: 材料、工程及应用[M]. 赵铭妹等译. 北京: 机械工业出版社, 2012: 85

- 2 Goodenough J B, Youngsik Kim. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chem Mater, 2010, 22(3): 587
- 3 Park O K, Cho Y, Lee S. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(5): 1621
- 4 He Y, et al. Influence of Al<sup>3+</sup> ions on the morphology and structure of layered LiMn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cathode materials for the lithium ion battery[J]. J Alloys Compd, 2013, 569: 67
- 5 Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials [J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4271
- 6 陈峰, 张希艳, 刘全生. 层状结构正极材料的改性与研究[J]. 材料导报, 2007, 21(8): 263
- 7 Paulsen J M, Dahn J R. Studies of the layered manganese bronzes, Na<sub>2/3</sub> [Mn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> with M = Co, Ni, Li, and Li<sub>2/3</sub> [Mn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> prepared by ion-exchange [J]. Solid State Ionics, 1999, 126(1-2): 3
- 8 Kim D, Kang S H, Balasubramanian M, et al. High-energy and high-power Li-rich nickel manganese oxide electrode material[J]. Electrochem Commun, 2010, 12(11): 1618
- 9 Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Performance of layered Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> as cathode for Li-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2002, 48(2): 145
- 10 Scrosati B. Recent advances in lithium ion battery materials [J]. Electrochim Acta, 2000, 45(15-16): 2461
- 11 Ceder G, Mishra S K. The stability of orthorhombic and monoclinic-layered LiMnO<sub>2</sub> [J]. Solid-State Lett, 1999, 2(11): 550
- 12 Kim H S, Kim Y S, Kim S II. Enhanced electrochemical properties of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode material by coating with LiAlO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. J Power Sources, 2006, 161(1): 623
- 13 栗智, 翁之望, 申重. 锂离子电池正极材料 LiMnO<sub>2</sub> 的表面修饰及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1183
- 14 Croy J R, et al. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-based composite cathodes for lithium batteries: A novel synthesis approach and new structures[J]. Electrochem Commun, 2011, 13(10): 063
- 15 Suresh P, Shukla A K, Munichandraiah N. Characterization of Zn- and Fe-substituted LiMnO<sub>2</sub> as cathode materials in Li-ion cells[J]. J Power Sources, 2006, 161(2): 307
- 16 Ishida N, et al. Synthesis and electrochemical properties of layered Li<sub>1.0</sub>Mn<sub>0.82</sub>Ni<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub> prepared by chemical lithium insertion[J]. J Power Sources, 2013, 244: 505
- 17 胡正西. 最小二乘法在精确测定非立方晶系中的应用[J]. 广西科学院学报, 2004, 20(1): 20
- 18 Wei M, Lu Y L, Evans D G. Layered Li-Mn oxides with the O<sub>2</sub> structure: Preparation of Li<sub>2/3</sub> [Mn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> (M = Li, Cr, Mg, Al) by ion exchange[J]. Solid State Ionics, 2003, 161(1-2): 133
- 19 麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学[M]. 第 2 版. 北京: 北京大学出版社, 2006: 91