

锂电池阴极材料尖晶石型 $\text{LiMn}_2-x\text{La}_x\text{O}_4$ 的研究*

唐致远 冯季军

(天津大学化工学院应用化学系, 天津 300072)

摘要 采用高温固相法, 合成了掺杂改性的锂离子电池阴极材料尖晶石结构的 $\text{LiMn}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$). 用 XRD 对材料的晶体结构进行了表征. 从材料的晶体结构、充放电测试和循环性能等方面分析了掺杂元素镧在稳定晶体结构中的作用. 实验表明, 掺杂后的材料在常温和高温下的循环性能均得到了明显改善. 而且当掺杂量 $x \leq 0.04$ 时, 材料有较高的放电比容量.

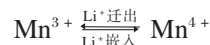
关键词: 阴极材料, 尖晶石, 掺杂, 循环性能

中图分类号: O646

随着微电子技术和可移动电子设备的快速发展, 对高比能量密度电池的需求日益增长. 碱金属离子能够在过渡金属氧化物的晶体结构中可逆地嵌入迁出, 这一过程已被应用于新一代的化学电源. 其中最引人注目的就是锂离子电池的飞速发展^[1-3]. 可作为锂离子电池阴极材料的过渡金属氧化物有很多, 如钴酸锂、镍酸锂、钒酸锂、锰酸锂等. 其中以钴酸锂性能最稳定, 容量也较高, 因此仍在锂离子电池阴极材料中占市场主导地位. 但由于地球上钴资源贫乏, 且钴有较大毒性, 从经济或环保的角度, 钴酸锂被取代是大势所趋. 在众多的替代材料中, 研究最多的要属层状结构的镍酸锂和尖晶石结构的锰酸锂. 锰酸锂以其价廉、无毒、安全性好等优点成为钴酸锂最有希望的替代者. 但锰酸锂在充放电循环中的容量衰减, 特别是高温 (55 °C) 下的循环性能差是阻碍其应用的重要问题. 引起尖晶石型锰酸锂容量衰减的原因主要有: (1) 由于其具有较高的充放电电压平台 (对 Li/Li^+ 电极在 4 V 左右), 电解质在高压下不稳定, 易氧化; (2) 电极表面发生歧化反应, $2\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$, 而使锰溶解在电解液中; (3) 在充放电过程中, 尖晶石结构易发生 Jahn-Teller 效应, 而由立方晶系向四方晶系转变, 阻碍锂离子进出的通道, 从而使容量衰减^[4-6].

为了改善尖晶石锰酸锂的循环性能, 学者们投入了大量的研究, 也取得了一定的成效. 目前用于

改善循环性能的方法主要有: (1) 改进合成方法^[7-9]; (2) 掺杂改性; (3) 材料表面包覆改性^[10]. 报导较多的掺杂离子主要是一些与锰离子有相近离子半径的过渡金属, 如 Co、Ni、Cr、Fe 等, 且掺杂量多在 0.1 ~ 0.3 (对锂摩尔比) 之间^[11-13]. 掺杂可以在一定程度上改善材料的循环性能, 但却是以初始容量的下降为代价的. 因为锂离子在锰酸锂中的嵌入迁出, 实际上伴随着如下的可逆反应:



而掺杂元素进入晶格结构中八面体 16d 的位置, 取代了一部分锰, 必然会引起容量的降低.

本研究尝试用与锰离子半径相差较大, 但却有较高的金属-氧键能和八面体场择位能的稀土金属元素镧对尖晶石锰酸锂进行掺杂改性, 且掺杂量很小. 结果发现, 掺杂后的材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 不仅循环性能得到了明显改善, 而且由于掺杂量很小, 掺杂后材料的初始容量与未掺杂的 LiMn_2O_4 相比也相差无几.

1 实验

1.1 试剂和仪器

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Mn_2O_3 、 La_2O_3 均为分析纯. 真空干燥器 (DZG-404 型, 天津天宇技术实业有限公司). 手套箱 (MB150B-G, 德国 MBRAUN 公司). X 射线衍射分析仪 (BDX3300 型, 北京大学仪器厂). 电池

程控测试仪(武汉力兴电源有限公司).

1.2 样品制备

按锂锰镧摩尔比称取原料,在玛瑙研钵中研磨,混合均匀后置于刚玉坩埚中,于470℃预烧10h,冷却后取出,再次研磨混匀.然后升温到750℃煅烧48h,缓慢降温,轻度研磨后得阴极活性物质.将制得的阴极活性物质与导电剂乙炔黑和粘结剂聚四氟乙烯按质量比85:10:5混合,用无水乙醇做分散剂,超声波振荡10min,使之充分混合均匀.制成面积约1cm²,厚度约200μm的圆片压在集流体铝箔上构成正极,将其在120℃真空干燥12h(真空度为0.07Pa).然后在充氩气的手套箱中装成2032型扣式电池,对电极为锂片,隔膜为美国Celgard 2400膜,电解液为1mol·L⁻¹LiPF₆的碳酸二乙酯(DEC)和碳酸乙烯酯(EC)的混合溶液(DEC与EC的摩尔比为1:1).

1.3 XRD表征

采用BDX3300型X射线衍射分析仪对所制得的阴极材料LiMn_{2-x}La_xO₄(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10)进行了结构分析,射线源为Cu K_α,管电流20mA,管电压36kV,扫描速度为8(°)·min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

XRD结果见图1.由图1可以看出,当掺杂量很小时(0≤x≤0.04),图中没有出现异常的衍射峰,所得产物呈完好的尖晶石结构,属Fd3m立方晶系,其中Li占据四面体8a位置,Mn占据八面体16d位置,O占据32e的位置.随掺杂量的增加

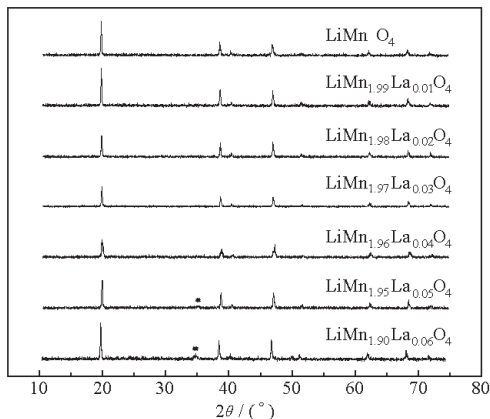


图1 阴极材料的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of cathode materials

●: La₂O₃ peak

表1 金属离子半径和M-O键能^[14-15]

Table 1 Ionic radius(*r*) and M-O bond energy (*E_{M-O}*) of La and Mn

M ⁿ⁺	<i>r</i> /nm	<i>E_{M-O}</i> /kJ·mol ⁻¹
Mn ³⁺	0.065	401
Mn ⁴⁺	0.072	≤414
La ³⁺	0.106	782

(x≥0.05),图中出现了属于La₂O₃的特征峰,当x=0.10时,此峰已经很明显.这说明此时合成的产物已不是纯的尖晶石结构,有部分镧元素并未进入尖晶石结构内取代八面体16d位上的锰.

表1列出了镧、锰的金属离子半径和金属-氧键能.由表中数据可以看出,镧的离子半径远大于锰的离子半径.掺入镧的尖晶石LiMn_{2-x}La_xO₄的晶格参数(*a*)应该比未掺杂LiMn₂O₄的大,且随*x*增大,*a*值也应呈增大的趋势,但实验数据却并不支持这样的推论.图2给出了LiMn_{2-x}La_xO₄(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10)的晶胞参数*a*和晶胞体积*V*随*x*的变化趋势.由图中可以看出,镧的掺入不仅未使*a*值和*V*值增大,反而使其减小了.引起这一现象的原因有两方面.一方面,在化学计量比的LiMn₂O₄中,锰的平均价态为3.5,也就是锰元素一半以Mn³⁺离子形式存在,另一半则以Mn⁴⁺形式存在.由于La³⁺的掺入,使得锰的平均价态升高,Mn⁴⁺的含量大于Mn³⁺的含量,而Mn⁴⁺的离子半径(0.065nm)要小于Mn³⁺的离子半径(0.072nm),从而使晶胞参数减小.另一方面,La-O键的键能比Mn-O要大得多,有更高的八面体场择位能,从而使得键长减小,晶胞参数变小.

2.2 充放电曲线

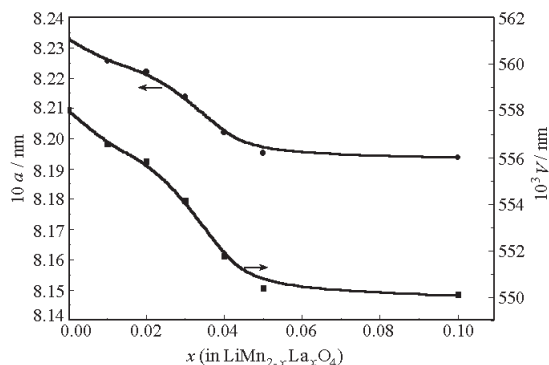


图2 LiMn_{2-x}La_xO₄(x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10)的晶胞参数

Fig. 2 The lattice parameter of LiMn_{2-x}La_xO₄ (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10)

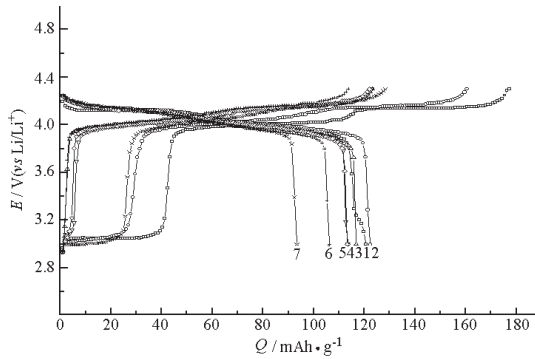


图3 $\text{LiMn}_2-x\text{La}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$) 的首次充放电曲线

Fig. 3 The first-cycle charge and discharge curve of $\text{LiMn}_2-x\text{La}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$)

- 1) LiMn_2O_4 , 2) $\text{LiMn}_{1.99}\text{La}_{0.01}\text{O}_4$, 3) $\text{LiMn}_{1.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$,
- 4) $\text{LiMn}_{1.97}\text{La}_{0.03}\text{O}_4$, 5) $\text{LiMn}_{1.96}\text{La}_{0.04}\text{O}_4$, 6) $\text{LiMn}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_4$,
- 7) $\text{LiMn}_{1.90}\text{La}_{0.10}\text{O}_4$

图3给出了尖晶石阴极材料 $\text{LiMn}_2-x\text{La}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$) 的首次充放电曲线。由图中可以看出, 随掺杂量 x 增大, 材料的放电容量降低。在 x 值较小时 ($x \leq 0.04$), 这种影响并不显著, 甚至 $\text{LiMn}_{1.99}\text{La}_{0.01}\text{O}_4$ 的首次放电比容量 ($122.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 比 LiMn_2O_4 ($120.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 还要稍高一点。而当 $x \geq 0.05$ 时, 容量的降低就变得比较显著。从图3中的充放电曲线还可以看出, 掺杂后材料的两个充放电平台 (对锂电极为分别在 3.95 V 和 4.10 V 附近) 之间的电位突跃变得不明显, 甚至两个平台几乎并为一个平台。为了更明确地认识这一点, 我们以 LiMn_2O_4 和 $\text{LiMn}_{1.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$ 的充电曲线为例, 对曲线进行微分, 得到 $dE/dQ - Q$ (其中 E 为电池电压, Q 为质量比容量) 曲线, 如图4所示。由图4可以看出, 对于未掺杂的 LiMn_2O_4 ,

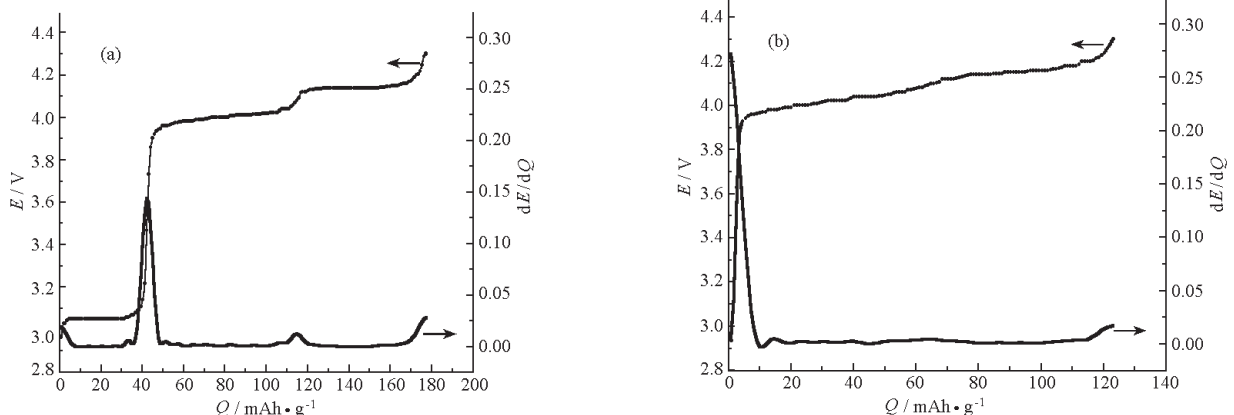


图4 LiMn_2O_4 (a) 和 $\text{LiMn}_{1.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$ (b) 的 $E - Q$ 和 $dE/dQ - Q$ 曲线

Fig. 4 The $E - Q$ and $dE/dQ - Q$ curve of LiMn_2O_4 (a) and $\text{LiMn}_{1.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$ (b)

$E - Q$ 曲线的两个平台分界鲜明, 两平台之间的过渡对应于微分曲线上的拐点。而对于掺杂后的材料 $\text{LiMn}_{1.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$, 其充电微分曲线几乎呈一平坦的斜线, 两平台的界限几近消失。对应于 LiMn_2O_4 化学计量比的阴极材料, 在充放电过程中对应着 Li^+ 的迁出与嵌入, 而 Li^+ 的迁出与嵌入都是分两步进行的, 分别对应着充放电曲线上的两个平台。以充电过程为例, 从结晶学的角度, 原 8a 位上的锂分裂为两组占位, 坐标分别为 $4a(0, 0, 0)$ 和 $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ 。第一步, 4a 位上有强的 Li-Li 相互作用的 Li 迁出, 能量变化较低, 对应着 3.95 V 处的电压平台; 第二步, 4c 位上受较多 Mn^{4+} 吸引的 Li 迁出, 能量变化较高, 对应着 4.10 V 处的电压平台。掺入镧元素以后, 从晶体结构上一定程度地扰乱了 Li^+ 占位的有序性, 降低了这两步反应间的势垒, 使得两电位平台间的分界变得模糊, 而成为近似的一个平台。

2.3 循环性能

图5是尖晶石阴极材料 $\text{LiMn}_2-x\text{La}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$) 在常温 (25°C) 下放电比容量和放电容量保持率 (Q_n / Q_{initial}) 随循环次数变化的曲线。由图中可以明显地看出, 未掺杂的材料 LiMn_2O_4 循环性能很差, 20 次循环后容量就下降到 $90.87 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 仅为初始容量的 75.21%。而掺镧后的材料循环性能得到了显著的改善, 充放电循环 50 次后都能保持初始放电容量的 95% 以上。特别是 $\text{LiMn}_{1.99}\text{La}_{0.01}\text{O}_4$ 和 $\text{LiMn}_{1.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$, 不仅有着较高的比容量, 而且有很好的循环性能, 表现出充放电反应的良好可逆性。循环 50 次后, $\text{LiMn}_{1.99}\text{La}_{0.01}\text{O}_4$ 和 $\text{LiMn}_{1.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$ 仍有 $117.02 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $113.78 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量, 分别

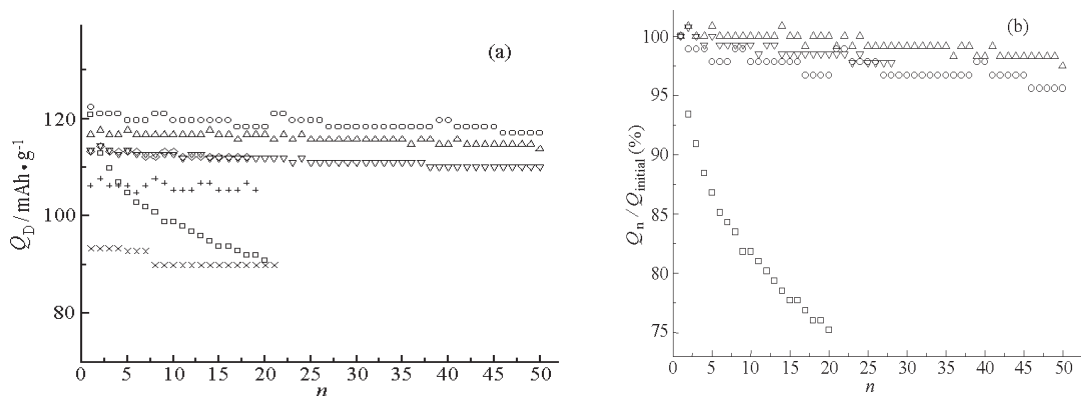


图 5 $\text{LiMn}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$) 的循环性能 (25 °C)

Fig. 5 The cyclic performance of $\text{LiMn}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$) at 25 °C

□ LiMn_2O_4 , ○ $\text{LiMn}_{1.99}\text{La}_{0.01}\text{O}_4$, △ $\text{LiMn}_{1.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$, ▽ $\text{LiMn}_{1.97}\text{La}_{0.03}\text{O}_4$, ◇ $\text{LiMn}_{1.96}\text{La}_{0.04}\text{O}_4$,
+ $\text{LiMn}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_4$, × $\text{LiMn}_{1.90}\text{La}_{0.10}\text{O}_4$; n : cycle number

是其初始放电容量的 95.60% 和 97.46%。

掺镧后的材料在高温 (55 °C) 下仍有较高的放电比容量和很好的循环性能。其中 $\text{LiMn}_{1.99}\text{La}_{0.01}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$ 和 $\text{LiMn}_{1.97}\text{La}_{0.03}\text{O}_4$ 在高温下循环 20 次后, 比容量分别为 110.19、111.64 和 109.73 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 为其各自初始容量的 93.67%、96.67% 和 97.40%。当 $x \leq 0.05$ 时, 掺杂量 x 越大, 材料的循环性能越好, 放电容量保持率越高。

掺杂后的材料之所以有如此良好的充放电反应可逆性, 主要是由于降低了 Jahn-Teller 效应。在尖晶石结构的锰酸锂中, Mn^{3+} 离子有着高自旋 $3d^4$ 电子云结构 (t_{2g})³(e_g)¹, 呈非八面体对称性。按晶体场理论, 过渡金属阳离子的 d 电子在 6 个阴离子形成的八面体场中会分裂为 3 个低能级的 t_{2g} 轨道和 2 个高能级的 e_g 轨道。 t_{2g} 轨道与正对阴离子的方向成 45°角, 而 e_g 的 2 个轨道正好面对 6 个阴离子。如果 e_g 轨道不均等占有, 电子云失去八面体对称性, 则会引起配位八面体的变形, Mn^{3+} 离子的高自旋 $3d$ 电子云 (t_{2g})³(e_g)¹ 正是这种情况。其结果是 z 轴方向的键长被拉长而发生 Jahn-Teller 畸变。尖晶石结构中 Mn^{3+} 离子占总的锰离子数 50% 或更多, 即锰的平均氧化态 ≤ 3.5 时, 最易发生 Jahn-Teller 效应。这时晶体结构由立方晶系转变为能量更低、结构更稳定的四方晶系, 晶格常数 c/a 之比由 1:1 变为 1.6:1, 使锂离子嵌入迁出的通道受阻, 导致容量衰减。而由于 La^{3+} 的掺入, 提高了锰离子的平均氧化态, 有效地抑制了 Jahn-Teller 效应。另外, 由于掺杂的 La^{3+} 离子不参与锂离子嵌/脱过程的电化学变化, 只对尖晶石结构起“支撑”和

“钉扎”的作用, 使其能够较好地保持立方对称结构。而且由于 $\text{La}-\text{O}$ 键比 $\text{Mn}-\text{O}$ 键要强得多, 且有很高的八面体场择位能, 使 $[\text{MnO}_6]$ 八面体更加稳定。同时由于 $\text{La}-\text{O}$ 键比 $\text{Mn}-\text{O}$ 键强, 导致 $\text{Li}-\text{O}$ 键变弱, Li^+ 扩散系数增大, 使得 Li^+ 更便于在尖晶石的三维隧道结构中沿 -8a-16c-8a- 的路径嵌入迁出^[16-18]。

3 结论

在尖晶石结构锂锰氧化物阴极材料 LiMn_2O_4 中掺入少量稀土金属元素镧, 可有效地抑制 Jahn-Teller 效应, 稳定晶体结构, 提高 Li^+ 嵌/脱反应的可逆性。从而在保证较高容量的前提下, 使得材料在常温和高温下的循环性能均有明显改善。

References

- Molenda, J.; Swierczek, K.; Molenda, M.; Marzec, J. *Solid State Ionics*, **2000**, *135*: 53
- Grincourt, Y.; Storey, C.; Pavidson, I. J. *Journal of Power Sources*, **2001**, *97*: 711
- Dell, R. M. *Solid State Ionics*, **2000**, *134*: 139
- Hong, Y. S.; Han, C. H.; Kim, K.; Kwon, C. W.; Campet, G.; Choy, J. H. *Solid State Ionics*, **2001**, *139*: 75
- Kaneko, M.; Matsuno, S.; Miki, T.; Nakayama, M.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M.; Kawamura, K. *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*: 1727
- Amatucci, G. G.; Pereira, N.; Zheng, T.; Plitz, I.; Tarascon, J. M. *Journal of Power Sources*, **1999**, *81*: 39
- Kosova, N. V.; Devyatkina, E. T.; Kozlova, S. G. *Journal of Power Sources*, **2001**, *97*: 406
- Yang, W. S.; Liu, Q. G.; Qiu, W. H.; Lu, S. G.; Yang, L. L. *Solid State Ionics*, **1999**, *121*: 79
- Yang, W. S.; Zhang, G.; Xie, J. Y.; Yang, L. L.; Liu, Q.

- G. *Journal of Power Sources*, **1999**, **81**: 412
- 10 Liu, Z. L.; Wang, H. B.; Fang, L.; Lee, J. Y.; Gan, L. M. *Journal of Power Sources*, **2002**, **104**: 101
- 11 Banov, B.; Todorov, Y.; Trifonova, A.; Momchilov, A.; Manev, V. *Journal of Power Sources*, **1997**, **68**: 578
- 12 Liu, R. S.; Shen, C. H. *Solid State Ionics*, **2003**, **157**: 95
- 13 Julien, C.; Ruth, M. I.; Selladurai, S.; Massot, M. *Solid State Ionics*, **2002**, **149**(4): 1031
- 14 Yang, P.; Gao, X. H. Chemical bonding and structure-property relations, Beijing: Higher Education Press, 1987: 356-359 [杨频, 高孝恢. 性能 - 结构 - 化学键. 北京: 高等教育出版社, 1987: 356-359]
- 15 Lange's handbook of chemistry. Trans.: Shang, J. F.; Cao, S. J. Beijing: Science Press, 1991: 3-130 [兰氏化学手册. 尚久方, 操士杰译. 北京: 科学出版社, 1991: 3-130]
- 16 Wu, X. M.; Yang, Q. H.; Wu, H. Q.; Zong, X. F. *Electrochemistry*, **1998**, **4**: 365 [吴晓梅, 杨清河, 吴浩青, 宗祥福. 电化学 (*Dianhuaxue*), **1998**, **4**: 365]
- 17 Song, D.; Ikuta, H.; Uchida, T.; Wakihara, M. *Solid State Ionics*, **1999**, **117**: 151
- 18 Chen, Y. B.; Han, J. L.; Zhang G. *Chinese Journal of Power Sources*, **2000**, **24**(4): 238 [陈彦彬, 韩景立, 张刚. 电源技术 (*Dianyuan Jishu*), **2000**, **24**(4): 238]

Studies on Spinel $\text{LiMn}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ Cathode Material for Lithium-ion Batteries*

Tang Zhi-Yuan

Feng Ji-Jun

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The lanthanum doped modified spinel lithium manganate $\text{LiMn}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$) used for cathode of lithium-ion batteries was prepared by solid-state method. The structure of the prepared cathode material was characterized by XRD. The effects of doping lanthanum on stabilizing the crystal structure were analyzed in terms of the material structure, charge and discharge testing results and cycle performance. The cycle performance of the modified material was obviously improved at both normal temperature and high temperature. Moreover, when the x in $\text{LiMn}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ was less than 0.04, high capacity can be observed. For instance, $\text{LiMn}_{1.99}\text{La}_{0.01}\text{O}_4$ and $\text{LiMn}_{1.98}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$ have as high capacity as $122.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and $116.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (see Fig. 5(a)) respectively compared with the $120.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ of LiMn_2O_4 . In addition, these two cathode materials can hold 95.60% and 97.46% of the initial capacity respectively after 50 cycles.

Keywords: Cathode material, Spinel, Dope, Cycle performance