

# Al<sup>3+</sup> 掺杂对 Li<sub>1.02</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结构和电化学性能的影响\*

徐茶清 田彦文 刘丽英 翟玉春

(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004)

**摘 要** 用固相法合成了 Li<sub>1.02</sub>Al<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ ) 锂离子电池正极材料, 研究了 Al<sup>3+</sup> 对尖晶石型 Li<sub>1.02</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的结构及电化学性能的影响. 结果表明, 当掺杂量  $x$  小于 0.2 时, 没有出现杂相, 掺杂量为 0.3 时, 出现杂相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Al<sup>3+</sup> 的掺入能稳定晶体结构, 使材料在充放电过程中很好地保持稳定, 减弱 Li<sup>+</sup> 的能级分裂, 改善材料的耐过充性能. 当  $x=0.15$  时, 初始最高容量为 118.7 mAh·g<sup>-1</sup>, 160 次循环容量衰减至 113.8 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率为 95.8%. Al<sup>3+</sup> 的加入使材料的电导率降低, 但材料结构更加稳定, 循环性能变得更好.

**关键词** 无机非金属材料, 正极材料, 掺 Al, 电导率, 循环伏安

**分类号** TB321, TM911

**文章编号** 1005-3093(2006)05-0544-04

## Influence of Al<sup>3+</sup> doping on structure and electrochemical properties of Li<sub>1.02</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

XU Chaqing TIAN Yanwen\*\* LIU Liying ZHAI Yuchun

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

\* Supported by Qing-hai Science and Technology Fund(20022G2102).

Manuscript received July 28, 2005; in revised form May 9, 2006.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83687731, E-mail: tianyw@smm.neu.edu.cn

**ABSTRACT** The Li<sub>1.02</sub>Al<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ , respectively) were prepared by solid state reaction method. The influence of Al<sup>3+</sup>-doped contents on lithium manganese oxides were investigated. The results show that when  $x$  is no more than 0.2, Li<sub>1.02</sub>Al<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> has good crystal structure and there is other phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at  $x=0.3$ . Al<sup>3+</sup> doping can stabilize the crystal structure during the charge-discharge process. Al<sup>3+</sup> doping can availablely avoid the energy level splitting and remarkably improve the endurance of overcharge. The initial discharge capacity is 118.7 mAh·g<sup>-1</sup> at  $x=0.15$ . The capacity and the maintaining ratio after 160 cycles are 113.8 mAh·g<sup>-1</sup> and 95.8%, respectively. The small amount of Al<sup>3+</sup> doping can reduce the material conductivity, which has no influence on their electrochemical property due to its more stable structure and good cycling performance.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, cathode material, Al<sup>3+</sup> doping, conductivity, cyclic voltammogram

锂钴氧化物 (LiCoO<sub>2</sub>) 具有二维层状结构, 适宜锂离子的脱嵌, 性能稳定、比容量高和循环性能好. 但是, 钴的价格昂贵使锂钴氧化物的应用受到限制<sup>[1]</sup>. 以尖晶石结构的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 代替 LiCoO<sub>2</sub> 作为锂离子电池正极材料, 可以降低成本. 但是, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在充电过程中容量严重衰减<sup>[2~4]</sup>. 为了改善性能, 对 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 进行掺杂引起研究者的广泛关注<sup>[5]</sup>. 可采用轻质量的非过渡金属元素来取代过渡金属

元素<sup>[6~11]</sup>. Aydinol 等<sup>[7]</sup> 利用第一原理研究锂离子插入时电荷密度的变化过程中发现, 传统的锂离子电池阴极插入材料的电子受体是氧, 而不是过渡金属元素. 非过渡金属 Al 半径与 Mn 相当, 质量较轻, 变价少, Al<sup>3+</sup> 电子构型稳定. 同时, Al 的储量丰富, 价格低廉, 毒性小. 本文研究 Al<sup>3+</sup> 的加入对尖晶石型锰酸锂的结构、电导率和电化学性能的影响.

### 1 实验方法

以 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、电解 MnO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料, 按 Li<sub>1.02</sub>Al<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ ) 称取原料, 置于球磨罐中, 加入适量的无水乙醇. 充分混合研磨后, 将产物放入 100 °C 干燥箱中, 干燥 2 h

\* 青海省科技厅 2002-2G-2102 资助项目.

2005 年 7 月 28 日收到初稿; 2006 年 5 月 9 日收到修改稿.

本文联系人: 田彦文, 教授

后压块. 将压块在程序控温仪控制升温的电加热炉内, 进行  $600\text{ }^\circ\text{C}$  10 h 和  $750\text{ }^\circ\text{C}$  8 h 两段烧结, 自然冷却后得到掺  $\text{Al}^{3+}$  的  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  材料.

将  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、导电剂乙炔黑和粘结剂 PVDF 按质量比 85 : 10 : 5 混合均匀, 涂布于直径为 1.5 cm 的铝箔上, 在  $110\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥 2 h, 在压样机上以 30 MPa 的压力压平, 为正极片.

以金属锂片为负极, Celgard 2400 为隔膜, 使用浓度为  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的电解液  $\text{LiPF}_6$  (EC : DMC = 1 : 1), 组装成模拟电池. 利用 LAND-2001A 电池测试系统进行电化学性能测试, 电压范围  $3.2\sim 4.30\text{ V}$ .

循环伏安测试 (CV) 和材料的导电率均在 Solatron 1255 Frequency Response Analyser 和 1286 Electrochemical Interface 电化学工作站上测试, 参比电极和对电极均为锂片, 电压范围  $3.0\sim 4.6\text{ V}$ , 扫描速率  $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . 采用交流阻抗法测量材料的导电率. 交流阻抗测试在室温下进行, 所用的交流电压振幅为 30 mV, 频率范围  $10^7\sim 1\text{ Hz}$ .

用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪 (铜靶) 对样品进行 XRD 分析, 40 kV, 100 mA, 扫描速度是  $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ , 步长  $0.02^\circ$ ; 用 JSM-5800 型扫描电镜观察各样品的形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Al}^{3+}$ 对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 晶体结构的影响

由图 1 可见, 当  $x$  小于 0.2 时, 所有衍射峰归属于尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 没有出现锰和铝的氧化物和其它锂锰氧化物的特征峰, 说明它们均为尖晶石型结构. 当掺杂量为 0.3 时, 出现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的杂相峰. 使用最小二乘法可计算出不同掺  $\text{Al}^{3+}$  量时材料的晶格常数<sup>[12]</sup>(图 2). 从图 2 可以看出, 随着掺杂量的增加, 晶格常数逐渐降低. 不同掺  $\text{Al}^{3+}$  量材料的晶格常数均比未掺杂的尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的晶格常数 ( $a=0.82363\text{ nm}$ ) 小.

六配位  $\text{Al}^{3+}$  的半径为 0.058 nm, 六配位的  $\text{Mn}^{3+}$  的半径为 0.066 nm, 六配位的  $\text{Mn}^{4+}$  的半径为 0.054 nm,  $\text{Al}^{3+}$  的掺入取代了六配位的  $\text{Mn}^{3+}$ , 晶格常数相应减小;  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  都占据八面体位, 它们的能级分别为  $t_{2g}^3e_g^1$  和  $2s^22p^6$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  产生了强烈的 Jahn-Teller 效应,  $\text{Al}^{3+}$  则没有; 在 298 K  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的标准生成吉布斯自由能 ( $\Delta_f G^\theta$ ) 分别为  $-1573\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-881\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 说明 Al-O 比 Mn-O 键的键能更大. 因此, 在 Al 掺杂的  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  材料中, 总体上金属-氧键 (Me-O) 应比在  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中强. 从而可以推断, Al 掺杂后有利于结构的稳定, 减少 Jahn-Teller 效应对晶格的扭曲, 有利于尖晶石骨架结构的稳定, 改善材料的循环性能.

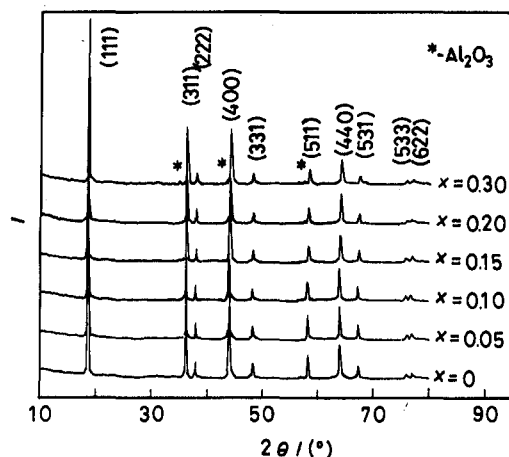


图 1  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

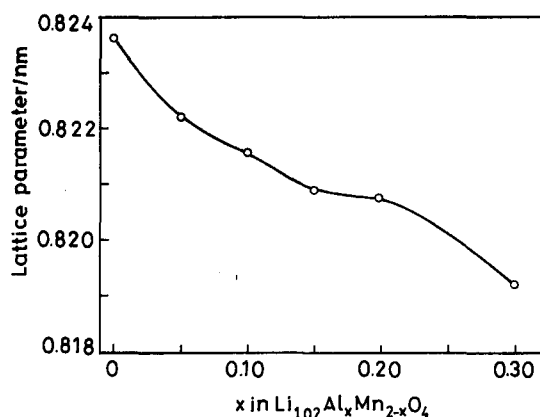


图 2 晶格常数与  $\text{Al}^{3+}$  掺杂量的关系

Fig.2 Relationship between lattice parameter and  $x$  in  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

### 2.2 掺 $\text{Al}^{3+}$ 对材料电化学性能的影响

图 3 表明, 未掺杂  $\text{Al}^{3+}$  的锰酸锂初始容量最高, 为  $126.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 但循环性能不佳, 130 次后放电容量仅剩  $101.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 80.0%. 掺入  $\text{Al}^{3+}$  后, 初始容量有所下降, 但循环性能都有不同程度的改善. 当  $x=0.10$  时, 初始最高容量为  $118.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 160 次循环容量衰减至  $109.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 92.2%; 当  $x=0.15$  时, 初始最高容量为  $118.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 160 次循环容量衰减至  $113.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 95.8%; 大大改善了循环性能. 这个结果说明,  $\text{Al}^{3+}$  的加入起到了稳定晶体结构的作用, 有效地抑制 Jahn-Teller 效应, 循环性能得到改善. 最好的掺 Al 样品, 初始容量为  $118\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环次数 100 次循环后保持在  $102\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[7,10]</sup>.

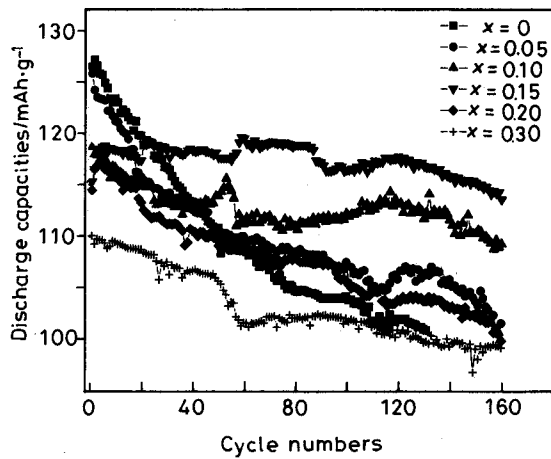


图3  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  的放电容量与循环次数的关系

Fig.3 Relationship between discharge capacities and cyclic numbers of  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

### 2.3 循环伏安测试

由图4可见,纯尖晶石相有两对明显的氧化还原峰,锂离子的脱嵌还是分两步进行:首先一部分锂离子从四面体的8a位置脱嵌,此时克服的是Li和Li之间的相互作用,然后,另一部分锂离子从四面体余下的8a位置脱嵌,每个嵌入的 $\text{Li}^+$ 将受到周围相邻4个 $\text{Li}^+$ 的相互作用,导致嵌入能级的分裂,在循环伏安曲线中表现为2个峰.而掺杂量为0.15时,循环伏安曲线发生了本质的变化,两对明显的氧化还原峰转化为不明显的两对氧化还原峰.这说明 $\text{Al}^{3+}$ 的掺入对 $\text{Li}^+$ 脱嵌产生了影响.两对氧化还原峰间距减小,表明 $\text{Al}^{3+}$ 的加入使脱嵌逐渐变得容易进行, $\text{Al}^{3+}$ 的加入能削弱锂离子之间的相互作用力.掺入量达到一定程度时,就可能避免脱嵌能级分裂.

为了研究少量 $\text{Al}^{3+}$ 的加入对材料充放电性能的影响,对 $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 进行了不同扫描速率实验(图5).从图5可见,在不同扫描速率下,循环伏安曲线的氧化还原峰还是很对称,且随着扫描速率的增加,氧化峰向高电位移动,还原峰向低电位移动,并且只能看到一对氧化还原峰.扫描速率为 $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,材料的对称性基本不变,说明少量 $\text{Al}^{3+}$ 的加入可以改善材料的大电流充放电性能,提高材料的耐过充性.该材料160次循环后容量基本没有损失,对这一结果是一个有力的证明.

### 2.4 $\text{Al}^{3+}$ 对电池材料电导率的影响

图6表明,在不同掺 $\text{Al}^{3+}$ 量所得材料的交流阻抗谱图,均只由一个半圆组成.根据所压圆柱的厚度 $l$ 和截面积 $S$ ,由公式 $\sigma = \frac{l}{RS}$ 可得到材料的电导率<sup>[13,14]</sup>,计算结果列于表1.由表1可见,随着掺杂

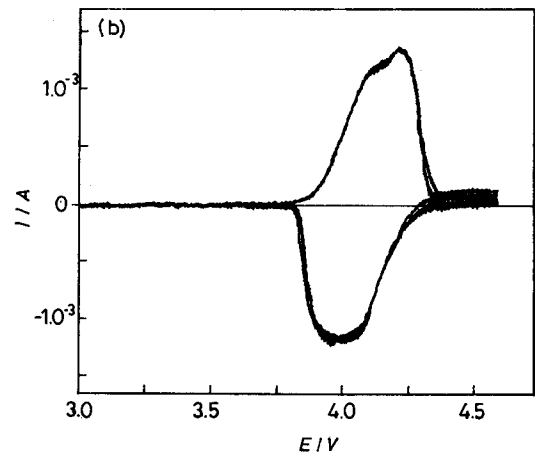
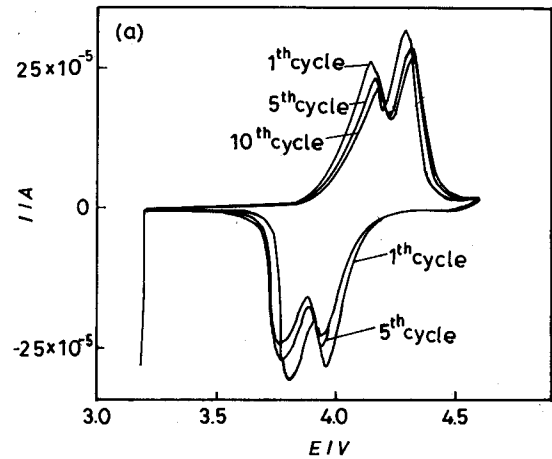


图4  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  样品的循环伏安曲线

Fig.4 3 Cyclic voltammogram of the bare and Al-doped samples (a)  $x=0.00$ , (b)  $x=0.15$

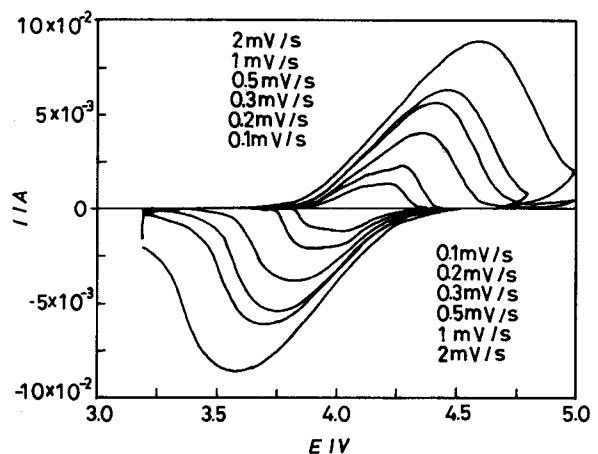


图5  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  样品不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammogram of the  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  with different scanning rates

量的增加,材料的电导率均出现不同程度的减小.从

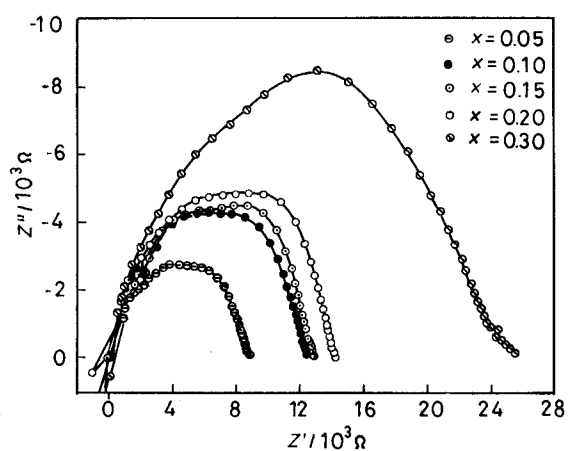


图 6  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  样品的交流阻抗图谱  
Fig.6 AC plots of the  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

表 1 材料的电导率与电阻

Table 1 Results of the AC impedance

Sample	$\sigma_{\text{jb}}/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{total}}/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
$x=0$	$9.83 \times 10^{-3}$	$3.13 \times 10^{-4}$
$x=0.05$	$1.55 \times 10^{-2}$	$1.25 \times 10^{-4}$
$x=0.1$	$3.10 \times 10^{-3}$	$8.39 \times 10^{-5}$
$x=0.15$	$4.48 \times 10^{-3}$	$8.12 \times 10^{-5}$
$x=0.2$	$3.38 \times 10^{-3}$	$7.78 \times 10^{-5}$
$x=0.3$	$4.06 \times 10^{-3}$	$4.53 \times 10^{-5}$

材料的循环性能与掺杂量的关系可以看出, 在掺杂量为  $x=0.15$  时, 循环性能最佳, 而此时晶粒电导和电导率都不是最大. 这说明掺杂对电导率与有一定的影响, 但不是决定性的因素<sup>[15,16]</sup>.

### 3 结 论

$\text{Al}^{3+}$  的掺入能够稳定  $\text{Li}_{1.02}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  的晶格结构, 使材料在充放过程中很好地保持稳定性, 且可以减弱  $\text{Li}^+$  的能级分裂, 大大改善材料的耐过充性能, 并使电导率减小. 当  $x=0.15$  时, 初始最高容量为  $118.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 160 次循环容量衰减至  $113.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 95.8%.

### 参 考 文 献

- 1 C.Julien, G.A.Nazri, A.Rougier, *Solid State Ionics*, **135**, 121(2000)
- 2 J.Kim, K.Amine, *J. Power Sources*, **104**, 33(2002)
- 3 C.H.Han, Y.S.Hong, K.Kim, *Solid State Ionics*, **159**, 241(2003)
- 4 G.M.Song, Z.M.Xu, Y.J.Wang, Y.Zhou, *Electrochemistry Communications*, **5**, 907(2003)
- 5 Y.K.Sun, *Electrochemistry Communications*, **2**, 6(2000)
- 6 LI Yibing, CHEN Baizhen, LI Gaibian, JIN Jiming, *Chinese Journal of Materials Research*, **20**(1), 83(2006) (李义兵, 陈白珍, 李改变, 金基明, *材料研究学报*, **20**(1), 83(2006))
- 7 M.K.Aydinal, A.F.Kohan, G.Deder, *Computational Materials Science*, **8**(1~2), 161(1997)
- 8 G.M.Song, Y.J.Wang, Y.Zhou, *Journal of Materials Science*, **39**, 357(2004)
- 9 JIANG Xiaobing, ZHAO Xinbing, ZHANG Lijuan, CAO Gaoxin, LU Chunping, ZHOU Bangchang, *Chinese Journal of Materials Research*, **15**(4), 469(2001) (蒋小兵, 赵新兵, 张丽娟, 曹高劼, 吕春萍, 周邦昌, *材料研究学报*, **15**(4), 469(2001))
- 10 I.Taniguchi, *Materials Chemistry and Physics*, **92**, 172(2005)
- 11 G.T.K.Fey, C.Z.Lu, T.P.Kumar, *Materials Chemistry and Physics*, **80**, 309(2003)
- 12 CHEN Jingzhong, *Modern Crystal Chemistry-Theory and Method* (Beijing, High Education Press, 2001) p.60 (陈敬中, *现代晶体化学 - 理论与方法* (北京, 高等教育出版社, 2001) p.60)
- 13 M.Guilnard, C.Pouillier, L.Croguennec, C.Delmas, *Solid State Ionics*, **160**, 39(2003)
- 14 WANG Changzhen, *Solid Electrolyte and Chemical Sensor* (Beijing: Metallurgy Industry Press, 2000) p.33 (王常珍, *固体电解质和化学传感器* (北京, 冶金工业出版社, 2000) p.33)
- 15 J.H.Lee, J.K.Hong, D.H.Jang, Y.K.Sun, S.M.Oh, *J. Power Sources*, **89**(1), 7(2000)
- 16 Y.Lee, A.J.Woo, K.S.Han, K.S.Ryu, D.Sohn, D. Kim, H.Lee, *Electrochimica Acta*, **50**, 491(2004)