

$\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Al}$) 尖晶石相阴极材料研究

毕渭滨¹, 高海春¹, 孙长敏¹, 金增瑗², 马杰², 朱若华²

(1. 中国科学院青海盐湖研究所二部, 陕西 西安 710043; 2. 首都师范大学 北京)

摘要: 用溶胶-凝胶法制备了 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Al}; x \leq 0.2$) 尖晶石相锂离子电池阴极材料。SEM 表面观测显示材料的晶形好, 粒度均匀, 粒径小于 0.5 微米。电化学测试表明, 低水平量 ($0.02 \leq x \leq 0.05$) 的 Cr、Al 掺杂材料初始容量稍有降低, 但却较大地改善了循环性能。在 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中, 掺 Al 降低了 Li^+ 、 Mn^{3+} 占位的无序度; Cr^{3+} 和 Al^{3+} 取代了其中的部分 Mn^{3+} , 占据八面体位(16d), 抑制了 Jahn-Teller 效应, 增强了尖晶石骨架的稳定性, 提高了其电化学性能。在 3.0~4.3V 的充放电过程中, 材料中的 Cr、Al 都保持 +3 价不变, 不发生氧化还原。

关键词: 尖晶石 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; 阴极材料; 锂离子电池

中图分类号: O614.111 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2001)03-0038-05

0 引言

锂离子电池因具有高的单体电压、高的能量密度、较长的循环寿命以及无记忆效应等优越性能而成为手提电话、笔记本电脑、摄录一体机等移动电器设备中最理想的电源, 尖晶石相 LiMn_2O_4 以其低廉的成本, 良好的环境效益而被认为是最有前途的锂离子电池阴极材料。但是 LiMn_2O_4 在 4V 平台循环时容量逐步衰减, 成为它实际应用的最大障碍, 这有以下几个原因^[1-2]: (1) 锰在电解质中的溶解; (2) 充电时, 高电压导致电解质的分解; (3) 更重要的是 Mn^{3+} 产生强烈的 Jahn-Teller 效应, 使尖晶石结构发生形变, 产生破坏作用。

为了改进 LiMn_2O_4 的电化学循环性能, 掺杂元素被引入体系中, 如 Li、Mg、Ni、Zn、Cu、Al、Cr、Fe、Co、Ga、Ti^[1-10], 以取代部分 Mn。掺杂后的材料降低了 Mn^{3+} 的相对含量, 使锰的平均价态 ≥ 3.5 , 抑制了 Jahn-Teller 效应, 稳定了尖晶石结构, 虽不同程度地提高了其循环性能, 但这是以牺牲电池容量为代价的。B.C.Wang 和 L.Hernan 等人的研究表明^[6-7], 掺 Cr 材料显示出良好的循环性能, 但是掺杂量较大 ($\text{Cr} \geq 0.1 \text{ m/o}$), 造成初始容量较低; 由于 Cr 本身有污染, 因此 Cr 的掺杂应尽量取低水平

量。对于 Al 的掺杂, A.D.Robertson 等人认为 Al^{3+} 取代四面体位的 Li^+ , 使 Li^+ 移到八面体位, 这时 Li^+ 在约 4V 时不能脱出, 因此容量下降较多^[8], 但 A.dekock 等的结果却表明低水平掺 Al 时电化学性能较好^[9]。我们认为 Al 质量较轻, 是非过渡金属, 变价少, Al^{3+} 电子构型稳定, 因此, 掺 Al 的材料可能有更好的容量和循环性能, 而且 Al 也具有储量丰富, 价格低廉, 毒性小等优势。在本文中, 我们用溶胶-凝胶法合成了低水平掺杂的材料 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Al}, x \leq 0.2$), 用 SEM 观测了其表面形貌, 测试了其电化学性能, 详细探讨了 Cr、Al 掺杂对材料结构的影响。

1 实验

1.1 材料制备

实验中除 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为化学纯外, 其余所用试剂均为分析纯, 水为二次水。样品用溶胶-凝胶法制备: 按 $(2-x) : 0.7 : x : 1$ 的摩尔比依次称取 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (柠檬酸)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,

收稿日期: 2001-04-20

作者简介: 毕渭滨(1974-), 男, 中国科学院青海盐湖研究所硕士研究生, 专业: 无机材料。

逐次加入水中,充分搅拌溶解后,在蒸发皿中加热缓慢蒸发,生成溶胶、凝胶,然后在 120 ℃ 真空下干燥 12h,研细。在马弗炉中 300 ℃ 预分解 1h,充分研磨,再在 500 ℃ 或 700 ℃ 下烧结 8h,随炉冷却得所需样品。

1.2 材料表征

XRD 由日本理学 D/max-γ 型 X-射线粉末衍射仪测定。

SEM 表面形貌用 JSM-5800 型扫描电子显微镜观测。

1.3 电化学测试

将 700 ℃ 样品、乙炔黑、粘结剂(PTFE)按 100:13.5:5 的质量比混合调浆,在 Ni 网上均匀涂并碾压为直径 1.1cm 的圆片,120 ℃ 下真空干燥 24h 后得正极片,在充干燥氩气的手套箱中,以 Celgard2400 为隔膜,光亮 Li 片为负极,EC+DEC(体积比 1:1)+1mol/L ClO₄ 为电解液,装配成 Li/LiM_xMn_{2-x}O₄ 实验电池。

充放电容量及循环性能测试用 DC-5 型电池程控测试仪进行,电压范围:3.0~4.3V,电流密度:0.4mA/cm²,恒流。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图 1-a、b 分别是溶胶-凝胶法合成并在 700 ℃ 烧结的 LiCr_{0.02}Mn_{1.98}O₄、LiAl_{0.02}Mn_{1.98}O₄ 样品,50000X、30000X 下的 SEM 照片。可见掺 Cr、Al 材料粒度小,分布均匀,粒径分别为 0.2 μm、0.3 μm 左右,其中掺 Cr 的材料晶形更完整,多晶较少,掺 Al 的材料粒度分布似乎更为均匀。

2.2 LiM_xMn_{2-x}O₄(M=Cr、Al) 的电化学性能

表 1 是不同掺杂水平下 LiM_xMn_{2-x}O₄(M=Cr、Al) 的初始充放电容量。随掺杂量的增大,材料的初始充放电容量逐渐降低,并且掺 Cr 的材料比掺 Al 的材料有相对较高的放电容量和库仑效率。

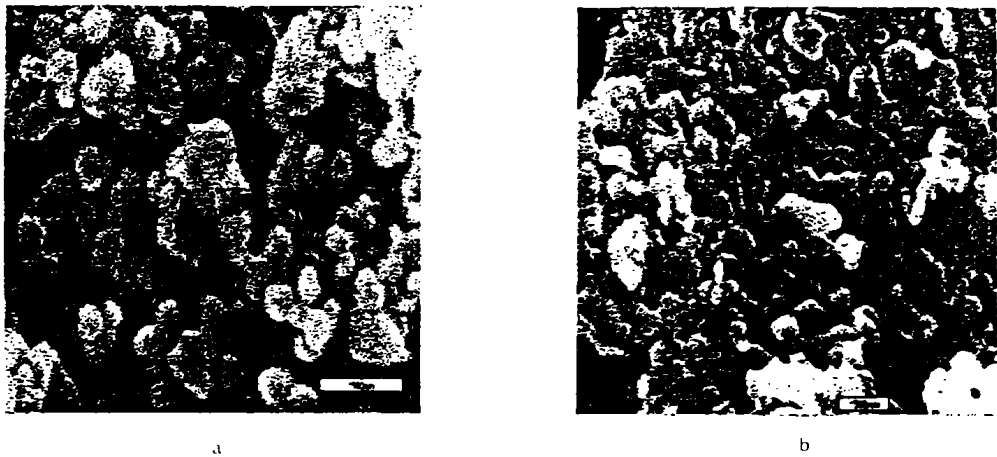


图 1 LiM_{0.02}Mn_{1.98}O₄ 的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of LiM_{0.02}Mn_{1.98}O₄

a: M=Cr, 50000X; b: M=Al, 30000X

表 1 不同掺杂水平下 LiM_xMn_{2-x}O₄(M=Cr、Al) 的初始充放电容量

Table 1 Variation of initial charge-discharge capacity with x in LiM_xMn_{2-x}O₄(M=Cr、Al)

掺杂水平 x		0	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2
LiCr _x Mn _{2-x} O ₄	充电容量(mAh/g)	135.2	127.2	125.2	118.2	117.6	95.57
	放电容量(mAh/g)	126.6	123.5	118.7	114.2	111.8	87.18
LiAl _x Mn _{2-x} O ₄	充电容量(mAh/g)	135.2	128.1	118.5	121.8	120.0	96.87
	放电容量(mAh/g)	126.9	121.1	11.32	112.5	108.1	89.27

图 2、3 分别是不同 Cr、Al 掺杂量时，材料 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的放电容量与循环次数的变化图。由图可见，相对于标准尖晶石 LiMn_2O_4 来说，低水平量 Cr、Al 掺杂 ($0.02 \leq x \leq 0.05$) 时，容量仅稍有下降，循环性能却得到了较大的改善。同样掺杂水平下，掺 Cr 的材料要比掺 Al 的材料容量更高，综合电化学性能更好。

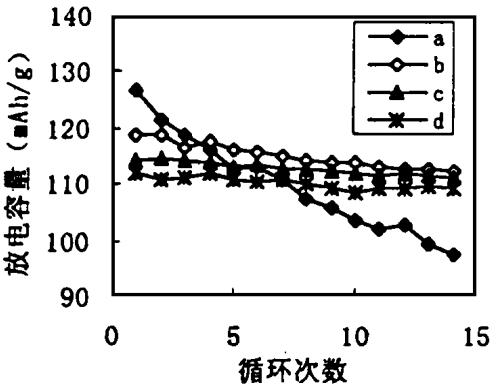


图 2 $\text{Li}/\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 电池的放电容量随循环次数的变化图

Fig. 2 Discharge capacity plotted vs. cycle number for $\text{Li}/\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ batteries
a: $x=0$; b: $x=0.02$; c: $x=0.05$; d: $x=0.10$

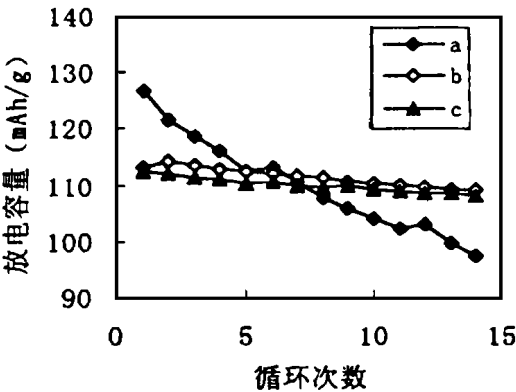


图 3 $\text{Li}/\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 电池的放电容量随循环次数的变化图

Fig. 3 Discharge capacity plotted vs. cycle number for $\text{Li}/\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ batteries
a: $x=0$; b: $x=0.02$; c: $x=0.05$; d: $x=0.10$

2.3 结构分析

在 LiMn_2O_4 立方尖晶石结构(空间群 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) 中， Li^+ 、 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 和 O^{2-} 分别占据氧立方密堆积(ccp) 中的四面体位($8a$)、八面体位($16d$) 和 $32e$ 位，这种结构为锂的插入和脱出提供了 3 维通道。图 4 显示出 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($m = \text{Cr}, \text{Al}; x = 0.2$) XRD，与纯 LiMn_2O_4 相比，无其它杂峰出现，说明当 Cr 或 Al 的掺杂量 $x \leq 0.2$ 时，体系均能形成单一的立方尖晶石相固溶体。其中掺 Al 的材料衍射峰有宽化现象，说明它的晶形稍差。

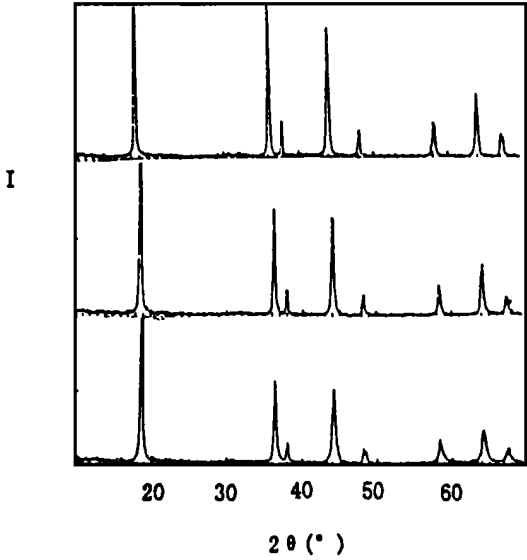


图 4 不同样品的 X 衍射图
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of samples
a: LiMn_2O_4 b: $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$
c: $\text{LiAl}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$

图 5 为 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的晶格常数(a) 随 Cr、Al 掺杂量的变化曲线。随着 Cr 或 Al 掺杂量的增大，晶格常数逐渐变小，其中掺 Al 的变化更为显著。这可

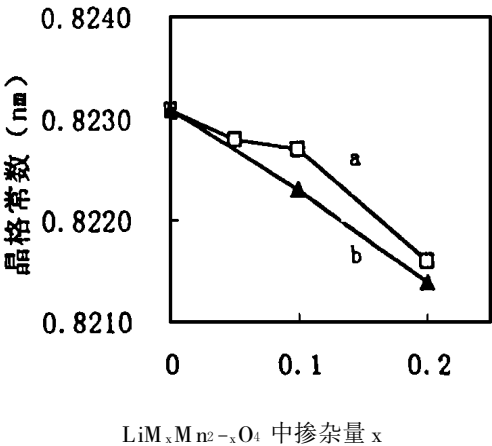


图 5 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的晶格常数随掺杂量 x 的变化图

Fig. 5 Lattice constant plotted vs. x in $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$
a: $M = \text{Cr}$ b: $M = \text{Al}$

由 6 配位下的离子半径(/nm) 得以解释: $R_{Al^{3+}} = 0.0530$, $R_{Cr^{3+}} = 0.0615$, $R_{Mn^{3+}}$ (低自旋) = 0.0580, $R_{Mn^{3+}}$ (高自旋) = 0.0645, $R_{Mn^{4+}} = 0.0540$, $R_{Li^{+}} = 0.059$ (4 配位), 即 $R_{Al^{3+}} < R_{Mn^{4+}} < R_{Mn^{3+}}$ (低自旋) $< R_{Li^{+}} < R_{Cr^{3+}} < R_{Mn^{3+}}$ (高自旋)。说明在尖晶石相中 Mn^{3+} 是以高自旋态存在的, 掺杂的 Cr^{3+} 应取代八面体位的 Mn^{3+} , Al^{3+} 取代的是 Mn^{3+} 或 Li^{+} 。

C 衍射峰强度比 $I_{[311]}/I_{[111]}$ 可以用来表征 Li^{+} 、 Mn^{3+} 占位无序度。在 500 ℃ 时合成的 $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ 中, 当 $x = 0、0.1、0.2$ 时, $I/I_{[111]}$ 分别为 0.3290、0.3257、0.2956, 随掺 Al 量的增大, 峰强比越来越小, 有序度提高, 即 Li^{+} 更多地占据四面体位。说明 Al^{3+} 并未抢占四面体位, 把 Li^{+} 挤向八面体位, 而是取代了八面体位的 Mn^{3+} 。同时, 在 XRD 图中, 也未见 (Li, Al) Mn_2O_4 的 $[220]$ 峰($2\theta = 30.5^\circ$) 出现, 也说明 Al^{3+} 取代的是 Mn^{3+} 。

表 2 给出本体系中各金属离子的八面体位择优能(OPE) 和共价键优先配位场^[5]。表中 (1) 八面体位择优能(OPE) 由尖晶石中马德隆常数、短程作用能和晶体场稳定化能综合导出。 $OPE_{Cr^{3+}} > OPE_{Mn^{3+}}$, Cr^{3+} 更容易占据八面体位, 这也得到了中子衍射的证实; $OPE_{Al^{3+}} + OPE_{Li^{3+}}$, Al^{3+} 比 Li^{+} 更趋向于占据八面体位。(2) 共价键优先配位场来自杂化共价键(共价键的几何形状和键的强度) 的影响。 Li^{+} 和 Al^{3+} 只能形成离子键; 而 Mn^{3+} 和 Cr^{3+} 可以形成共价键, 并分别有最稳定的配位场: 平面正方形场和八面体场, 说明在尖晶石中, Mn^{3+} 的八面体配位场不稳定, 而 Cr^{3+} 可以形成最稳定的八面体场。

表 2 不同离子的八面体位择优能(OPE) 和共价键优先配位场

Table 2 Octahedral site preference energies of some ions and occurrence of covalent bonds

掺杂离子	八面体位择优能(kJ/mol)	共价键优先配位场*
Li^{+}	-15.0	--
Al^{3+}	-10.5	--
Cr^{3+}	69.4	八面体场(d^2sp^3)
Mn^{3+}	13.0	平面正方形场

* 共价键形成时的最稳定配位场。

由以上可知, 在 $LiM_xMn_{2-x}O_4$ (M = Cr、Al) 尖晶石中, Mn^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 都占据八面体位。它们的

能级分别为 $t_{2g}^3 e_g^1$ 、 $t_{2g}^3 e_g^0$ 、 $2s^2 2p^6$, Mn^{3+} 产生了强烈的 Jahn-Teller 效应, 而 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 则没有; 同时, Cr^{3+} 比 Mn^{3+} 有更大的晶体场稳定化能($12Dq > 6Dq$)。Cr、Al 掺杂后, 晶格变小, 也进一步减少了 Jahn-Teller 效应对晶格的扭曲, 有利于保持材料的立方对称性。这些都说明掺杂 Cr、Al 都有利于尖晶石骨架结构的稳定。

在 298K 下 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 的标准吉布斯生成自由能(ΔG_f^θ) 分别为 -1573、-1058、-881kJ/mol, 说明 Al-O、Cr-O 比 Mn-O 键的键能更大, 因此在 Cr、Al 掺杂的 $LiM_xMn_{2-x}O_4$ 材料中, 总体上金属-氧键(Me-O) 应比在 $LiMn_2O_4$ 中强, 这有利于结构的稳定, 增强材料的循环性能。

另外, 由于 Al^{3+} 在 3.0~4.3V 的充放电过程中不能再被氧化提供电子, 而 Cr^{3+} 在八面体场中, 最外层轨道 t_{2g} 上只有 3 个电子, 半充满, 构型比较稳定, 不易被氧化; 而容量总是随掺杂 Cr 或 Al 量的增多而减小, 它们取代部分 Mn^{3+} 后再不会引起 Li^{+} 的脱出, 因此, 可以认为在 $LiM_xMn_{2-x}O_4$ (M = Cr、Al) 中, Cr、Al 都是 +3 价, 在充放电过程中价态不变。

3 结论

(1) 用溶胶-凝胶法合成的 $LiM_xMn_{2-x}O_4$ (M = Cr、Al) 材料粒度小而均匀, 其中掺 Cr 的材料晶形更完整, 多晶较少, 掺 Al 的材料粒度分布似乎更均匀。

(2) 电化学测试表明, $LiM_xMn_{2-x}O_4$ (M = Cr、Al) 材料的初始容量随 Cr、Al 掺杂量的增加而降低; 低水平量($0.02 \leq x \leq 0.05$) 的 Cr、Al 掺杂材料初始容量虽稍有减小, 但循环性能却有了较大的改善, 其中掺 Cr 的材料电化学性能更好。

(3) 从结构方面看, 掺 Al 降低了尖晶石中 Li^{+} 、 Mn^{3+} 占位的无序度。 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 倾向于占据八面体位($16d$), 取代了其中的部分 Mn^{3+} , 抑制了 Jahn-Teller 效应, 且使晶格变小, 更趋于稳定; 另外, Cr^{3+} 比 Mn^{3+} 的晶体场稳定化能高, Al-O、Cr-O 键比 Mn-O 键键能大; 这些因素都增强了尖晶石骨架的稳定性, 提高了材料的循环性能。

(4) 在 $LiM_xMn_{2-x}O_4$ (M = Cr、Al) 中, Cr、Al 都是 +3 价, 在 3.0~4.3V 的充放电过程中价态不变。

参考文献

- [1] R·J·Gummow, A·de Kock, M·M·Thackeray· Improved capacity retention in rechargeable 4V Li/Li_xMn₂O₄ cells [J]· Solid State Ionics, 1994, 69(1) :59-67.
- [2] G·Pistoia, et al· Effect of partial Ga³⁺ substitution for Mn³⁺ in LiMn₂O₄ on its behaviour as a cathode for Li cells [J]· Electroanal· Chem·, 1996, 410:115-118.
- [3] Y·Gao, J·R·Dahn· The high temperature phase diagram of Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ and its implications [J]· Electrochem· Soc·, 1996, 143(6) :1783-1788.
- [4] Q·M·Zhong, et al· Synthesis and Electrochemistry of LiN_xMn_{2-x}O₄[J]· Electrochem· Soc·, 1997, 144(1) :205-213.
- [5] G·Pistoia, A·Antonini, Rosati· Doped Li-Mn spinels: physical/chemical characteristics and electrochemical performance in Li batteries [J]· Chem· Mater, 1997, 9:1443-1450.
- [6] B·C·Wang, et al· Studies of spinel LiCr_xMn_{2-x}O₄ for secondary lithium battery [J]· Power Sources, 1993, 43-44:540-546.
- [7] L·Hernan, et al· Use of Li_{1-x}M_xMn₂O₄ (M = Co, Cr, Ti) spinels prepared by a sol-gel method as cathodes in high-voltage lithium batteries [J]· Solid State Ionics, 1999, 118:179-185.
- [8] A·D·Robertson, S·H·Lu, W·F·Howard, Jr· M³⁺-modified LiMn₂O₄ spinel intercalation cathodes, I Admetal effects on morphology and electrochemical performance [J]· Electrochem· Soc·, 1997, 144(10) :3500-3505.
- [9] A·de kock, E·Ferg, R·J·Gummow· The effect of multivalent cation dopants on lithium manganese spinel cathodes [J]· Power Sources, 1998, 70:247-252.
- [10] B·N·Popov, R·E·White· Development of novel cathode materials for Li-ion batteries [A]· H·A·Frank, et al· Annu· Battery Conf· Appl· Adv·, 13th[C]· New York, N.Y·:Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1998, 387-392.

The Spinel Phases LiM_xMn_{2-x}O₄ (M=Cr, Al) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries

BI Wei-bin¹, GAO Hai-chun¹, SUN Chang-min¹, JIN Zeng-yuan², MA Jie², ZHU Ruo-hua²

(¹. Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China;)
 2. Capital Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: In order to improve the cycle performance of LiMn₂O₄, the spinel phases LiM_xMn_{2-x}O₄ (M=Cr, Al, x≤0.2) as the cathode for Li-ion batteries are synthesized by a solgel method. SEM images indicate they have good crystallinity and uniform particle sizes (≤0.5 μm). By substituting at the lower level of Cr and Al (0.02≤x≤0.05), the cycle performance is remarkably improved at the little loss of an initial capacity. In LiM_xMn_{2-x}O₄ doping Al makes the disorder of Li⁺ and Mn³⁺ decreased. Both Cr³⁺ and Al³⁺ replace Mn³⁺ on 16d octahedral site, so the Jahn-Teller distortion is suppressed and the spinel skeleton structure is stabilized. Furthermore, Cr and Al maintain +3 valence at the process of 3.0-4.3V charge and discharge.

Key words: LiM_xMn_{2-x}O₄ Spinel; Cathode material; Li-ion batteries