

Cr、Al 掺杂尖晶石锂锰氧化物材料研究

The Study About (Cr, Al) -doped Li-Mn Oxide Spine

二次锂电池是以金属锂为负极(阳极),适合于 Li^+ 迁移的锂盐溶液为电解质(非水溶液或固体电解质), Li^+ 可以方便嵌入、脱出的材料为正极(阴极)的电池体系。二次锂离子电池是从二次锂电池的研究、开发、改进过程中产生和发展而来的。对于锂离子电池,尖晶石 LiMn_2O_4 是最吸引人的,它可同碳对电极组成高能量密度的锂离子电池,它具有相对较高的电池输出电压(3.75V)和最高的析氧温度(400℃),较 LiCoO_2 、 LiNiO_2 稳定。尖晶石 LiMn_2O_4 在内部有较好的循环特性,但随着充放电循环的进行,其容量缓慢衰减,且具有一定的温度效应,温度上升时容量损失加快。容量的衰减是目前 LiMn_2O_4 材料应用困难之处。

目前,对锂离子电池正极材料尖晶石 LiMn_2O_4 的改性以单元素掺杂为主,结果并不十分理想,而多元素掺杂则较少。当多元素掺杂时,有可能产生协同(互补)效应,相互弥补一些单元素掺杂造成的不足,使其有更好的电化学性能。该论文对Cr、Al掺杂尖晶石锂锰氧化物材料($\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 和 $\text{LiCr}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$)的制备、结构、形貌、电化学性能等进行了研究,并得到以下结论:

1. 以氢氧化锂、醋酸锰、硝酸铬、硝酸铝为前体物,柠檬酸为络合剂,用溶胶-凝胶法合成了纳米级Cr、Al掺杂尖晶石锂锰氧化物材料,并通过TG-XRD技术研究了合成反应的机理:在溶液体系中,反应经历了络合、聚合形成溶胶、凝胶,然后干凝胶进行热分解两个阶段。干凝胶随掺Cr、Al、Cr+Al的不同而有不同的分解历程。同时,在280℃烧结时,它们形成的立方尖晶石的结晶品质依以上次序逐步升高。

2. 从合成条件上讨论了温度、烧结时间、

冷却方式、掺杂水平对材料结构和原始粒度的影响。随烧结温度由500℃提高到800℃,尖晶石材料的晶格常数、结晶度、离子占位有序度和原始粒度逐渐增大;烧结时间在8h时晶格常数、结晶度出现极大值,随烧结时间的延长,有序度减少,粒度增加;在不同的冷却方式中,淬冷由于具有较大的晶格应力 and 较多的氧缺陷,致使有序度降低。随炉冷却和控温冷却时,粒度较小,有序度较高;随Cr、Al掺杂水平的增加,晶格常数、结晶度逐步减小,其中 Al^{3+} 由于半径小而晶格常数减小更快。总的看来,在700~800℃,烧结8h,随炉冷却条件下得到低水平量的掺杂材料有相对较好的结晶度、有序性和粒度。

3. 利用XPS进行了Cr、Al掺杂材料中元素价态分析,Mn为+3、+4价,O为-2价,与掺杂前 LiMn_2O_4 中的价态相同;Cr和Al都为+3价。从结构上探讨了Cr、Al掺杂使尖晶石骨架稳定化的原因,一是Al-O、Cr-O键都比Mn-O键的键能大,总体上使金属-氧键(Me-O)得到增强,并且能量分布相对均匀,有利于骨架结构的稳定;另一方面是 Mn^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 的最外层电子构型分别为 $t_{2g}^3 e_g^1$ 、 $t_{2g}^3 e_g^0$ 、 $2s^2 p^6$, Mn^{3+} 在能量高的 e_g 轨道上电子出现非简并态,产生了强烈的Jahn-Teller效应,使晶格扭曲,而 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 则没有这种效应。同时, Cr^{3+} 比 Mn^{3+} 有更大的晶体场稳定化能($12Dq > 6Dq$)。因此,掺杂Cr、Al都有利于尖晶石骨架结构的稳定,使材料的循环性能得到增强。探讨了掺杂元素在材料中的离子占位。 Cr^{3+} 以形成八面体场最为稳定,八面体位择优能 $\text{OPE}_{\text{Cr}^{3+}} > \text{OPE}_{\text{Mn}^{3+}} > \text{OPE}_{\text{Li}^+}$,因此 Cr^{3+} 更容易占据八面体位(16d)。同样, $\text{OPE}_{\text{Al}^{3+}} > \text{OPE}_{\text{Li}^+}$,且掺Al后材

料的有序度增大, XRD 图中也未见锂铝阳离子混杂 (Li, Al) Mn_2O_4 的特征 $[220]$ 峰 ($2\theta = 30.5^\circ$) 出现, 这些都说明 Al^{3+} 比 Li^+ 更趋向于占据八面体位。

4. 利用 SEM、AFM 观测了材料的表面微观形貌, 并通过 Scherrer 公式估算了材料的原始粒度。 $\text{LiCr}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 的原始粒度在 700°C 时为 145nm , 次生粒度在 $0.3\mu\text{m}$ 左右。掺 Al 材料晶形稍差, 原始粒度小, 掺 Cr、Cr + Al 材料晶形较好, 原始粒度大, 总体上 Cr、Al 掺杂锂锰氧化物材料粒度小而均匀, 但有团聚现象。

5. Cr、Al 双掺杂尖晶石锂锰氧化物的循环伏安测试表明, 在 4.14V 、 4.26V 、 4.51V 处有三个氧化峰, 前两个氧化峰较大, 相应于 Li^+ 从尖晶石结构中 $8a$ 位分两步脱出, 后一个峰较小, 相应于 Li^+ 从 $16d$ 位脱出, 这也说明有少量锂锰阳离子混杂现象存在。它们都伴随有 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 的氧化过程。其中 3.88V 和 4.01V 处有两个还原峰, 它们对应于 Li^+ 在 $8a$ 位的两步插入过程。其中 3.88V 的峰较宽, 可能包含有 Li^+ 在 $16d$ 位的插入过程, 此位置的氧化还原峰位相差较大, 可逆性较差。在 $3.5\text{V} \sim 4.8\text{V}$ 的充放电过程中, Cr 和 Al 保持 +3 价, 价态不变。

6. 以 Cr、Al 掺杂尖晶石锂锰氧化物材料作正极活性物质, 分别组装成锂离子电极实验电池 $\text{Li}/\text{LiClO}_4 + \text{EC} - \text{DEC}/\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}/\text{LiClO}_4 + \text{EC} - \text{DEC}/\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}/\text{LiClO}_4 + \text{EC} - \text{DEC}/\text{LiCr}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$, 在 $3.0\text{V} \sim 4.3\text{V}$

之间做充放电测试。掺 Cr + Al 材料与 LiMn_2O_4 相比, 充放电库仑效率和循环性能显著提高。随烧结温度的增加, 掺 Cr + Al 材料的容量逐步增大, 但由于氧缺陷的缘故, 可逆性变差。随掺杂量的增加, 初始容量逐步降低, 但循环性能显著增强, 其中低水平掺杂的材料 $\text{LiCr}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 充放电循环 14 次容量基本不变, 保持在 119mAh/g 左右, 有相对最好的电化学性能。

7. 利用交流阻抗法研究了充放电过程中电池 $\text{Li}/\text{LiCr}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 阻抗的变化, 充电时, 与电池 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 相比, 表面层电阻较小, 电极表面层厚度薄, 因此电池的自放电率较小。在 Li^+ 插入过程中, $\text{LiCr}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 电极表面逐渐变得粗糙, 厚度增加, 电池阻抗增大。利用恒电流间歇库仑滴定法测定了掺 Cr + Al 材料的开路电压曲线 (OCV), 在 4.11V 和 3.97V 处有两个电化学平台, 分别相应于 Li^+ 插入过程中尖晶石结构的变化。由于材料有很大的 4V 平台, 有利于提高电池在高电压区的容量。利用电流脉冲驰豫法 (CPR) 测定了 $\text{LiCr}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 材料中 Li^+ 的扩散系数 D_{Li^+} 在 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 之间, 当 Li^+ 插入/脱出一半时, 材料的结构对称性高, D_{Li^+} 出现极大值。

该论文为硕士学位论文, 于 2001 年 6 月在中国科学院青海盐湖研究所完成。论文完成者毕谓滨。

论文导师: 高海春 (中国科学院青海盐湖研究所, 研究员), 金增瑗 (首都师范大学, 副教授)。

(供稿 宋粤华)