

掺杂 Y^{3+} 的锂锰尖晶石的合成及其电化学性能研究

汤 昊 冯传启 刘浩文 雷太鸣 张克立* 孙聚堂*

(武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

摘要 采用流变相反应法合成了掺杂稀土钇离子的锂锰尖晶石 $LiY_xMn_{2-x}O_4$, 并对其结构和电化学性能进行了初步研究. 结果表明, 当掺入的 Y^{3+} 的含量较低 ($x = 0.02$) 时, 得到的产物能保持完整的尖晶石结构, 并表现出极佳的电化学性能. Y^{3+} 的掺入使材料的循环稳定性大幅度提高, 而这种提高是源于 Y^{3+} 对尖晶石结构的稳定作用. 电极材料 $LiY_{0.02}Mn_{1.98}O_4$ 显示了最优的电化学性能, 在 0.2 C 放电速率下, 其初始放电容量为 $118\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 100 次循环后仍能保持初始容量的 98%.
关键词 锂离子电池, 正极材料, 尖晶石, 流变相反应

Synthesis and Electrochemical Properties of Yttrium-doped Lithium Manganese Spinel

TANG, Hao FENG, Chuan-Qi LIU, Hao-Wen LEI, Tai-Ming
ZHANG, Ke-Li* SUN, Ju-Tang

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Yttrium-doped spinel $LiY_xMn_{2-x}O_4$ with single phase were synthesized by rheological phase reaction method. The structural and electrochemical properties of the material were studied by XRD and electrochemical measurements. The data of XRD show that the limit of Y solubility is $x = 0.02$. The beneficial effect of Y is evident by way of improved cyclability, which is due to the structure stability of the yttrium-doped spinel. The electrode of $LiY_{0.02}Mn_{1.98}O_4$ shows excellent electrochemical properties with a first discharge capacity of $118\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and retaining 98% of the initial capacity after 100 cycles at the current rate 0.2 C .

Key words lithium-ion battery, cathode material, spinel, rheological phase reaction

锂离子电池所用的正极材料主要有 $LiCoO_2$ ^[1], $LiNiO_2$ ^[2] 和 $LiMn_2O_4$ ^[3]. 其中尖晶石型锂锰氧化物 $LiMn_2O_4$ 以其独特的价格和环保优势而日益受到研究者的重视, 成为最有希望取代 $LiCoO_2$ 的正极活性物质. 但是由于受到 Jahn-Teller 效应以及尖晶石骨架八面体中弱的 Mn—O 键的影响, 尖晶石型锂锰氧化物在充放电中结构不稳定, 循环过程中的容量衰减较快^[4], 因而限制了其在实际中的应用. 对此, 研究者做了大量工作, 并取得了一些进展. 研究表明, 通过改进合成方法^[5,6]和适当的元素掺杂^[7,8]可在某种程度上提高材料的性能. 现在所用的合成法主要有固相法, 溶胶-凝胶法, 液相法, 熔盐浸渍法等. 已经试验过的添加元素有 Co, Cr, Ni, Ti, Fe, Ge, Al 等元素, 其中以 Co, Cr, Ni 掺杂效果最好. 然

而这些掺杂元素的离子半径一般都是小于或接近于 Mn 元素的离子半径, 而对于比 Mn 离子半径大的元素掺杂却很少报道. 在本工作中, 我们采用流变相反应法首次成功地合成了具有纯相 Y^{3+} 掺杂的尖晶石 $LiY_xMn_{2-x}O_4$, 并对其结构和电化学性能进行了初步研究.

1 实验

1.1 流变相反应法

流变相反应法是我们研究小组近年来发现的一种软化学合成方法, 作为制备反应, 具有独特的特征. 该方法是将固体反应物按一定比例充分混合、研磨, 加入适量的水或其他

* E-mail: klzhang@whu.edu.cn

Received July 26, 2002; accepted September 21, 2002.

国家自然科学基金(No. 20071026)资助项目.

溶剂调制成固体粒子和液体物质分布均匀的流变态,然后在适当条件下反应得到所需产物.反应中固体微粒和液体物质是混合均一的流变体,固体微粒的表面能有效利用,能和流体接触紧密、均匀,热交换良好,不会出现局部过热,温度调节容易.该方法具有合成温度较低,烧结时间较短,颗粒非常细,而且分布均匀等特点,这在我们以前的工作中有很好的验证^[9~12].

1.2 材料的制备与表征

称取适当比例量的 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 以及 Y_2O_3 (99.99%), 混合均匀,加入适量柠檬酸 (A. R.), 室温下充分研磨均匀,至反应体系逐渐由淡肉红色变为乳白色.然后加入适量去离子水调成流变态,转入反应釜,于 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 下反应 $10 \sim 12$ h 得一淡黄色固体.将其取出研细,在空气中于 750°C 下煅烧 12 h 即可得到目标产物尖晶石 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

XRD 表征在 Shimadzu XRD-600 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu K 辐射,石墨单色器,管压 40 kV,管流 50 mA,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$. X 射线光电子能谱 (XPS) 测量用 VG Scientific ESCALAB 220 F-XL 型光谱仪, Mg K 线.

充放电循环实验在模拟两极电池上进行,将自制的 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 样品作为正极材料,以乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液为粘结剂,按质量比 80:15:5 的比例均匀混合后碾压成膜做成正极片,以锂片为负极,以 $1 \text{ mol/L V}(\text{LiClO}_4/\text{EC}) \text{ V}(\text{DMC}) = 1:1$ 为电解质,美国产 Cellgard 2400 为隔膜,在充满氩气的手套箱里配成模拟电池,然后在 $3.6 \sim 4.4 \text{ V}$ 之间以 0.2 C 的放电率进行电化学性能测试.

2 结果与讨论

2.1 对掺钇尖晶石锂锰氧化物材料的结构分析

图 1 为未掺杂以及掺杂了不同量的 Y^{3+} 的 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石的 XRD 图谱.每种化合物都有很锐的衍射峰,表明样品有很好的结晶度.从图中可以看出,当 $x = 0.02$ 时,材料的 XRD 谱图中未显示出任何杂质峰.而当 x 超过 0.02 时,可观察到杂质 YMn_2O_5 的衍射峰出现,且其强度随着 x 的值的增大而有所加强,这一现象表明 Y^{3+} 掺入尖晶石晶格中的量不能超过 2%.虽然 Y^{3+} 掺入的量很少,然而它对尖晶石结构的影响还是很明显的,我们用 Rietveld 分析法对纯相化合物 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.02$) 的晶格常数进行了精确计算,结果如图 2 所示.从图中我们可以看出,随着尖晶石结构中 Y^{3+} 量的增加,其晶格常数 a 的值逐渐变小.当 $x = 0.02$ 时,其 a 值达到最小为 0.8212 nm ,远小于其母体尖晶石的 a 值 (0.8246 nm).这一现象表明掺杂的 Y^{3+} 代替 Mn^{3+} 进入晶格后能有效的减小尖晶石晶胞的大小,这一结果在随后的电化学性能方面得到了相应的体现.

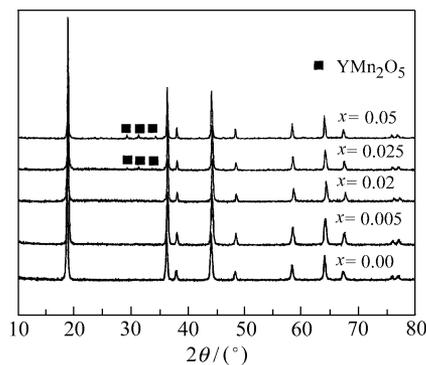


图 1 不同钇掺杂量 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ 的 XRD 图谱

Figure 1 The XRD pattern of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ powders

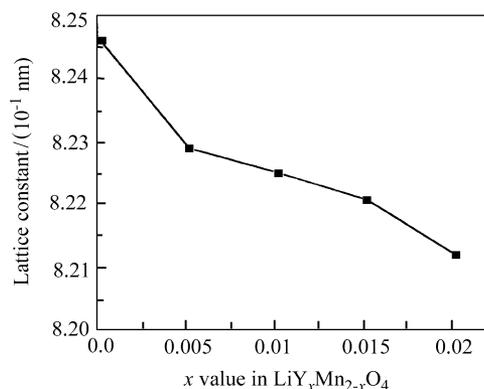


图 2 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中不同钇掺杂量所对应的晶格常数值

Figure 2 The variation of lattice constant with different x values in $\text{LiY}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

2.2 电化学性能分析

图 3 示出了 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.02$) 掺钇量与初始容量及循环衰减情况的变化关系.所有掺杂了钇离子的尖晶石初始容量均小于未掺杂的 LiMn_2O_4 ,但循环性能则有显著的提高.即使对于掺钇量最小的 $\text{LiY}_{0.005}\text{Mn}_{1.995}\text{O}_4$,在 100 次循环后仍能保持初始容量的 86%.当 $x = 0.02$ 时,随着 Y^{3+} 的掺杂量逐渐增加,其初始容量逐渐减小,但循环性能却逐渐提高, $\text{LiY}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 表现出了最佳的循环稳定性,这一现象正好印证了前面 X 射线衍射的结果.而当尖晶石中掺钇量 $x > 0.02$ 时,随着尖晶石中杂相的出现,其初始容量和循环性能均开始降低.当 $x = 0.05$ 时,其初始容量降为 $92 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,并且在循环 100 次后,容量仅剩 80% 左右.图 4 是尖晶石 $\text{LiY}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 第 1 次,第 50 次和第 100 次的充放电的电压-容量图.从图中可以看到电极在 4 V 和 4.16 V 附近有两个明显的平台,而且循环过程中电极的极化很小.尽管其初始容量仅有 $118 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,但表现出了极好的循环性能,在 0.2 C 电流下,100 次循环后仍能保持初始容量的 98%,并且其可逆效率几乎达到 100%,这样的电化学性能与目前使用的正极材料 LiCoO_2 以及 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 相比是极具竞争力的.

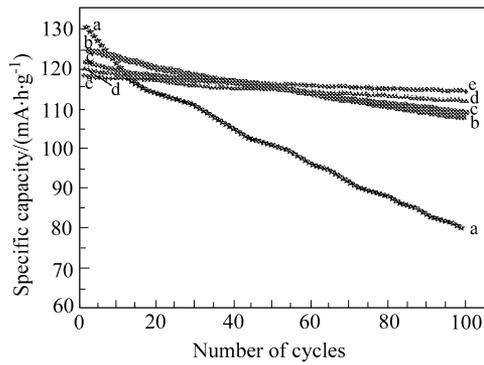


图3 不同钇掺杂材料 $LiMn_{2-x}Y_xO_4$ 的容量 - 循环图

Figure 3 The variation of capacity with cycle number for positive electrode materials $LiMn_{2-x}Y_xO_4$ ($x = 0.0 \sim 0.02$)

a $\rightarrow x = 0.00$; b $\rightarrow x = 0.005$; c $\rightarrow x = 0.01$; d $\rightarrow x = 0.015$; e $\rightarrow x = 0.02$

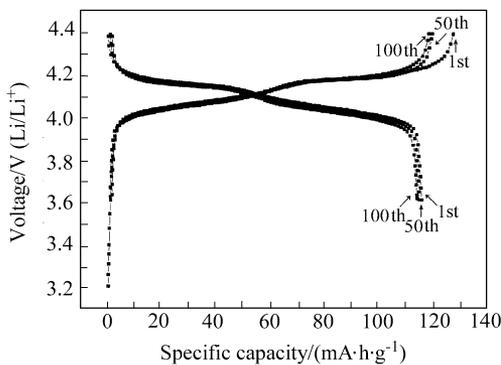


图4 电池 $LiMn_{1.98}Y_{0.02}O_4/Li$ 在 3.6 ~ 4.4 V 区域的充放电曲线

Figure 4 Charge-discharge curves for $LiMn_{1.98}Y_{0.02}O_4/Li$ cell in voltage range of 3.6 ~ 4.4 V

2.3 对材料循环稳定性的进一步探讨

为了探讨材料的循环稳定性的机理,我们选择电极材料 $LiY_{0.02}Mn_{1.98}O_4$ 进行了进一步研究.图5为样品 $LiY_{0.02}Mn_{1.98}O_4$ 的 $Mn2P_{3/2}$ 的 XPS 图,图中峰(1)的值 642.5 eV 与 MnO_2 中 Mn^{4+} 的键能 642.6 eV 相对应,说明样品中存在 Mn^{4+} . 图中峰(2)的值 641.6 eV 对应于 Mn_2O_3 的 $Mn2P_{3/2}$ 的键能 641.4 eV,说明样品中存在 Mn^{3+} . 曲线(1)和(2)合并得到曲线(3), (3)为实测样品的 XPS 图.用仪器自带的 Sigma plot 高级分峰程序对样品的分峰拟合处理得到 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的相对含量.实验结果表明,随着 Y^{3+} 含量的增加, Mn^{4+} 的相对含量增加,并且以 $LiY_{0.02}Mn_{1.98}O_4$ 为最高.钇离子的掺入使得尖晶石材料中 Mn^{3+} 的相对含量减少,从而降低了由 Mn^{3+} 而引起的 Jahn-Teller 效应和材料在充放电过程中的结构畸变,并且由于二元化合物 YO 中的 $Y-O$ 键能值大于 MnO 的 $Mn-O$ 键能值,钇进入尖晶石结构中,较强的 $Y-O$ 键有利于整个 8a 位置的稳定,因而能明显的改善尖晶石的充放电循环性能.

为了进一步地研究这种结构的稳定性,我们用 X 射线

粉末衍射对充放电循环了 100 次后的 $LiY_{0.02}Mn_{1.98}O_4$ 电极材料进行结构表征,结果如图 6 所示.从图中我们可以看到,循环了 100 次后的电极材料仍然保持完整的尖晶石立方结构,其主峰的位置和相对强度基本未发生变化,这表明材料在充放电过程中有着非常好的结构稳定性.我们认为母体尖晶石和掺钇后尖晶石结构的相对稳定性可以通过比较 Mn_2O_3 和 Y_2O_3 两者的吉布斯自由能而大致得到,由于 Y_2O_3 在 298 K 时的 G_f^0 值 (-1816.6 kJ/mol) 远小于 Mn_2O_3 的 G_f^0 值 (-881 kJ/mol),因此当 Y^{3+} 取代 Mn^{3+} 进入晶格后能够大大提高尖晶石结构的稳定性,从而明显改善材料在充放电循环过程中的稳定性.

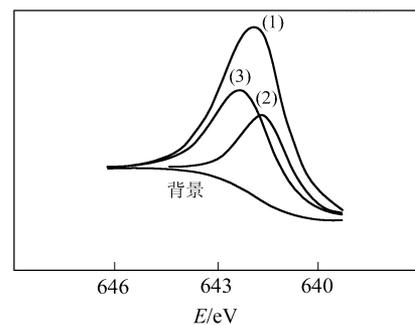


图5 $LiY_{0.02}Mn_{1.98}O_4$ 样品中 $Mn2P_{3/2}$ 的 XPS 图

Figure 5 The XPS pattern of the sample $LiY_{0.02}Mn_{1.98}O_4$

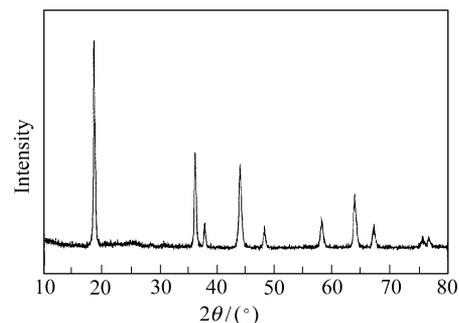


图6 $LiMn_{1.98}Y_{0.02}O_4$ 循环 100 周后的 XRD 图

Figure 6 The XRD pattern of $LiMn_{1.98}Y_{0.02}O_4$ electrode after 100 cycles

3 结论

(1) 流变相反应法为锂离子电池正极材料的制备提供了一种新的简单、有效的方法.

(2) 用流变相反应法制得的掺钇尖晶石锂锰氧化物材料,当掺钇量较低时,材料的尖晶石结构能得到很好的保持.

(3) 钇离子掺入尖晶石结构后,可使 Mn^{4+} 的含量提高,并能大幅度提高材料的循环稳定性能,这种改善源于 Y^{3+} 对尖晶石结构的稳定作用.

(4) 正极材料 $\text{LiY}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 表现出了极佳的电化学性能, 此种材料在经过适当地优化后有望用于锂离子电池的实际生产中.

References

- 1 Ohzuku, T.; Ueda, A. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2972.
- 2 Ohzuku, T.; Ueda, A.; Nagayama, M. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 186.
- 3 Gummow, R. J.; Dekock, A.; Thackeray, M. M. *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 59.
- 4 Momchilov, A.; Manev, V.; Nassalevska, A.; Kozawa, A. *J. Power Sources* **1993**, *41*, 305.
- 5 Barboux, P.; Tarascon, J. M.; Shokoohi, F. K. *J. Solid State Chem.* **1991**, *94*, 18.
- 6 Xia, Y.; Yoshio, M. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 825.
- 7 Guohua, L.; Ikuta, H.; Uchida, T.; Wakihara, M. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 178.
- 8 Arora, P.; Popov, B. N.; White, R. E. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 807.
- 9 Sun, J.-T.; Wei, X.; Yuan, L.-J.; Zhang, K.-L.; Wang, Q.-Y. *Mater. Sci. Eng. B* **1999**, *64*, 157.
- 10 Zhang, K.-L.; Jia, M.-K.; Tang, H.; Yuan, J.-B.; Yuan, L.-J.; Sun, J.-T. *J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Edn.)* **2001**, *47*, 657 (in Chinese).
(张克立, 贾漫珂, 汤昊, 袁杰兵, 袁良杰, 孙聚堂, 武汉大学学报(自然科学版), **2001**, *47*, 657.)
- 11 Zhang, Y.; Zhang, K.-L.; Jia, M.-K.; Tang, H.; Sun, J.-T.; Yuan, L.-J. *Chem. Lett.* **2002**, 176.
- 12 Tang, H.; Xi, M.-Y.; Huang, X.-M.; Feng, C.-Q.; Zhang, Y.; Zhang, K.-L. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 999.

(A0207265 SHEN, H.; LING, J.)