

四元尖晶石相 $\text{Li}-\text{M}-\text{Mn}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{V}$) 嵌入电极的研究

何 涛 吴浩青*

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 制备了用不同价态的几种金属阳离子(Ni^{2+} , Cr^{3+} , V^{5+} , Mo^{6+})修饰的尖晶石 LiMn_2O_4 嵌入化合物作为锂二次电池的阴极材料,对 $\text{Li}/\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 电池进行了电化学和 X 射线衍射研究.结果表明,其它离子的掺杂使标准尖晶石 LiMn_2O_4 电极对锂的反复脱嵌和嵌入有了更强的承受力,但在不同程度上降低了其初始容量.循环性能的提高归于掺杂的金属阳离子使尖晶石结构趋于更稳定.同时还讨论了修饰离子对尖晶石相在充放电时 5V 电压平台出现的影响.

关键词 金属阳离子,尖晶石相,锂二次电池,掺杂

作为锂二次电池的阴极材料,层状化合物 LiCoO_2 ^[1,2], LiNiO_2 ^[3,4] 和三元尖晶石化合物 LiMn_2O_4 ^[5-12] 被广泛地研究.尽管前两者的比容量较高,但从经济和环境角度考虑,低价格和低毒性的尖晶石 LiMn_2O_4 阴极材料具有更大的应用前景.在 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石相中,锂能在 $0.1 \leq x \leq 1$ 和 $1 \leq x \leq 2$ 范围内可逆地嵌入-脱嵌,分别对应于 4V 和 3V 两个电压平台区.但是,尖晶石 LiMn_2O_4 材料在 3V 区由于锂的嵌入导致了从立方到四面体相的相转移,放电容量衰减很快^[8,11],所以目前主要应用其 4V 区的容量.但由于充放电过程中尖晶石相中锰的溶解^[13],其 4V 区的充放电循环性能也不理想.目前许多研究者已经进行了用其它元素替换部分锰的尖晶石材料的研究^[5,11],Bittihn 等^[14]报道钴掺杂的尖晶石材料充放电循环性能有了提高.为了比较全面地研究不同掺杂离子对标准尖晶石 LiMn_2O_4 性能的影响,本文分别以较低价态的 Ni^{2+} , Cr^{3+} 离子和较高价态的 V^{5+} , Mo^{6+} 离子掺杂取代部分 Mn,在 750℃ 气氛中制备四元尖晶石相 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 材料,并用电化学方法和 X 射线衍射法研究其 4V 区及 5V 区的性能变化及其原因.

1 实验

按计量比的 Li_2CO_3 (99%, 上海试剂二厂)、电解 MnO_2 (703 厂)以及分别添加 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, 上海试剂二厂), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, 北京五七六零一化工厂), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, 合肥工业大学化学试剂厂), NH_4VO_3 (99%, 上海试剂三厂),充分混合均匀.混合物于空气中保持在 750℃ 下反应 3d,然后在炉中慢慢地自然冷却,得到四元尖晶石材料

* 男,84岁,教授,院士,博士生导师

收稿日期:1998-05-18,修回日期:1998-09-07,国家自然科学基金(29673013)资助项目

$\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 粉末 X 射线衍射分析(XRD)使用日本 Rigaku 公司的 2077 型 12kW 转靶 X 射线衍射仪,使用铜靶,石墨单色器.尖晶石材料与 20%(质量比,下同)的乙炔黑以及 5%的聚偏氟乙烯(PVDF)混合均匀压在 1cm^2 的镍网上制成电池的阴极,其电极厚度约 0.2mm,电极总重为 100mg,并以锂片作为阳极.除作特别说明外,以 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiClO_4 溶于碳酸丙烯酯(PC)与乙二醇二甲醚(DME)的混合溶液(1:1)作为电池的电解液.电池在室温下以 $0.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度充放.放电后的材料均经无水 DME 充分洗涤,在真空下抽干后作 XRD 测量.

2 结果和讨论

2.1 $\text{LiM}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 的粉末 X 射线衍射分析

图 1 是 $\text{LiM}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 的粉末 X 射线衍射图,其中 M 分别代表 Mn, Cr, Ni, Mo, V,所有的样品均具有单一的尖晶石相,空间群是 $Fd3m$,锂离子占据四面体的 $8a$ 位置,过渡金属离子则占据八面体的 $16d$ 位置.从图中可以看出,相对于标准尖晶石相,掺杂金属阳离子后的尖晶石相所对应的衍射峰都在不同程度上向高衍射角方向移动,表明掺杂了金属阳离子 M 后,尖晶石相的晶胞发生了收缩.根据 XRD 结果计算各个样品的立方晶格参数 a_0 ,当 M 为 Mn, Cr, Mo, V, Ni 时其 a_0 值分别为 0.8246nm, 0.8235nm, 0.8232nm, 0.8230nm, 0.8212nm,可见经掺杂后,各样品的晶格参数 a_0 值均有减小,其中以掺杂镍的样品减小最多.

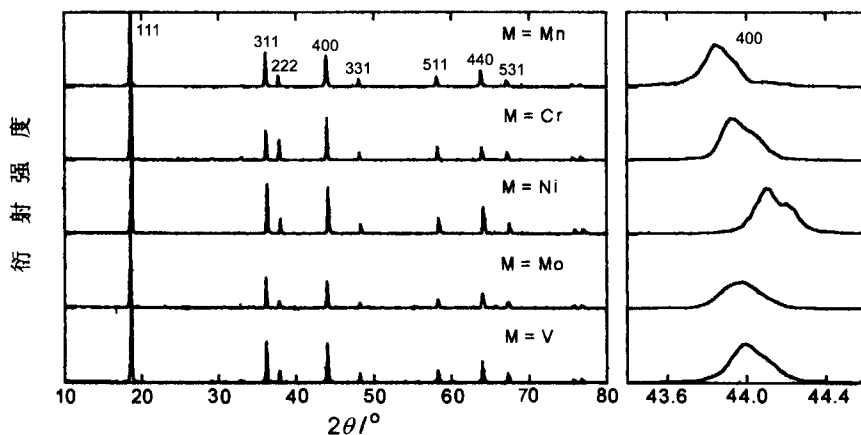


图 1 $\text{LiM}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 的 XRD 谱(右边为放大的 400 峰)

2.2 修饰后材料的充放电行为及结构变化

图 2 为 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{M}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 电池在 3.0~4.5V 电压范围内的第一次充电和放电曲线,图 3 为 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 电池($y = 0.1, 0.2, 0.3$)在同一电压范围内的第一次放电曲线,可以看出,掺杂了其它金属阳离子后,电极的初始容量均有不同程度的降低,掺杂量越大,初始容量降低的幅度越大.在标准尖晶石 LiMn_2O_4 中,由于 Li^+ 从尖晶石结构中脱嵌时从电荷平衡上来说必然伴随着 Mn^{3+} 被氧化到 Mn^{4+} ,所以尖晶石相中 Mn^{3+} 的多少决定了能脱嵌的 Li^+ 的量^[15].而与其它金属阳离子取代部分锰后尖晶石相初始容量下降的现象表明在 4V 区显然只有 Mn^{3+} 对充电容量有贡献.在本文的合成条件下,所掺杂阳离子的稳定氧化态应该分别为 Cr^{3+} , Ni^{2+} , V^{5+} 和 Mo^{6+} .根据一般的说法,在掺杂量(原子比)相同的情况下,掺杂原子的氧化态越高,修饰后的尖晶石相中的锰的平均氧化态应该越低,而能脱嵌的 Li^+ 的量也应越多.从我们的结果

看,掺杂铬的尖晶石相的初始容量比掺杂镍的要高似乎也证实了这一点,但是与所期望的相反,对于修饰高氧化态 V^{5+} 和 Mo^{6+} 离子的尖晶石相来说,显然并不是这样简单,容量下降幅度

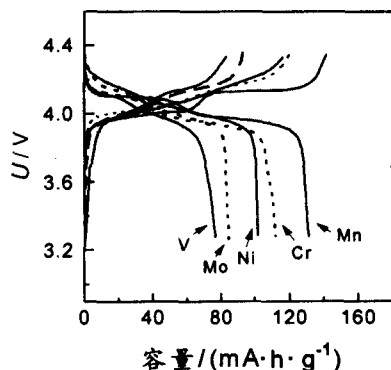


图2 $Li/Li_xMn_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ 电池第一次充放电曲线

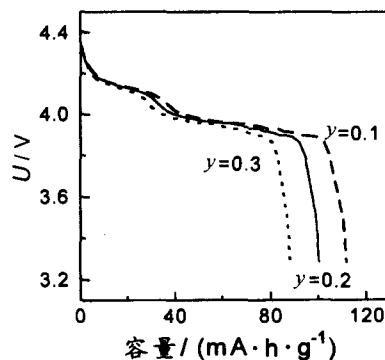


图3 $Li/Li_xCr_yMn_{2-y}O_4$ 电池第一次放电曲线

反而最大.这可能有多方面的原因,有待于进一步的深入研究.另外我们发现,掺杂了其它金属阳离子后,尖晶石相原来在电压 4V 左右清晰的两步脱嵌和嵌入过程(分别对应充放电曲线的两个平台)变得不明显了,这可以从微分容量曲线更清楚地看到(图4).其中掺杂了镍的尖晶石相在充电和放电过程中几乎只有一个较倾斜的平台,在微分容量曲线中相应的只有一个较宽的峰,这与前面的 XRD 结果中掺镍的尖晶石相的 a_0 值最小是一致的.另外从图1 XRD 的结果看,经掺杂后样品的 X 射线衍射峰也有不同程度的变宽迹象,由此我们认为,掺杂了这些金属阳离子后,尖晶石结构变得更为无序化了.

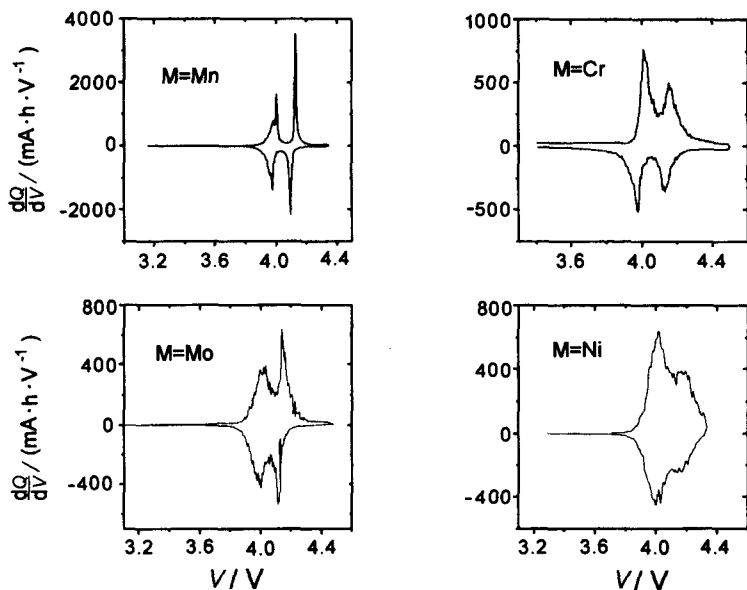


图4 $LiMn_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ 的微分容量曲线(数据来自图2的充放电曲线)

图5是 $Li_xCr_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ 尖晶石相当 $x=0.3, 0.5$ 和 0.8 时的 XRD 图,可以看出,所有的峰都可归属为立方尖晶石相,表明在锂从修饰后的尖晶石相脱嵌过程中,尖晶石结构仍保持着均匀的立方相,这跟 $Li_xMn_2O_4$ 在整个电化学脱嵌锂过程中($x \leq 1$)保持单相是一致的^[16].当然,锂的嵌入也会使得 $[Mn_2O_4]$ 晶格发生微小变化,从图中可以看到,随 x 增大,衍射峰(特别是高

角度衍射峰)向 2θ 小角度方向偏移,且衍射峰有弥散的趋势.这可能是锂的嵌入使晶粒发生破坏而形成了微晶.

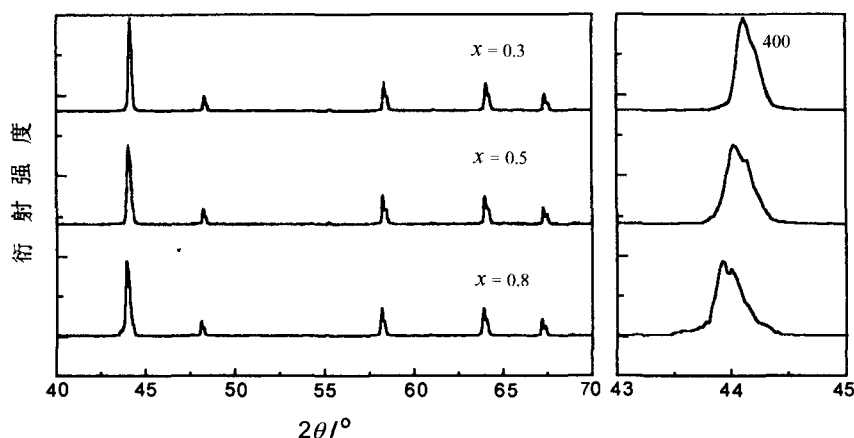


图5 $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 的 XRD 谱(右边为放大的 400 峰)

2.3 不同材料的充放电循环特性

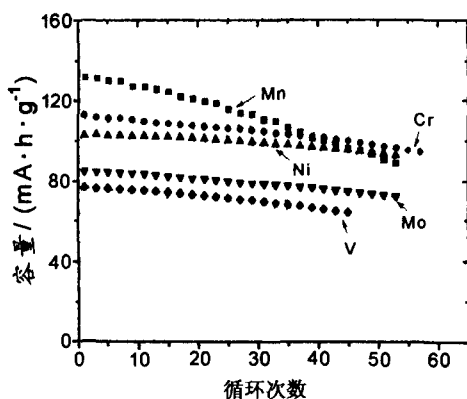


图6 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 电池的充放电循环特性曲线

图6是 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 电池在 4V 区的充放电循环次数与放电容量关系曲线.很明显,不管掺杂的是低价态的 Ni^{2+} , Cr^{3+} 离子,还是高价态的 V^{5+} , Mo^{6+} 离子,其电池的容量衰退被不同程度地抑制了,表明掺杂后的尖晶石相更有利于锂的反复脱嵌和嵌入.循环后期各个电池容量都有较大幅度下降,可能与电解液的分解有关.对于 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电池的充放电循环容量下降较快的原因,可能是一方面 Li 在尖晶石结构中反复嵌入和脱嵌时,晶粒发生一定的膨胀或收缩,另一方面嵌入或脱嵌分两步进行,其间必有一个内部不同相转化的过程,从而造成尖晶石结构的不稳定,在反复充放过程中部分 Mn 以氧化物形式溶出,使循环容量降低.

而从我们前面的结果来分析,以掺杂离子取代部分 Mn 后,尖晶石相的晶格在一定程度上收缩以及晶格结构无序化,嵌入和脱嵌的两步过程变得不明显,表明尖晶石结构的稳定性得到增强,虽然初始容量下降,却可以提高尖晶石相对锂的反复脱嵌和嵌入的承受能力,延缓尖晶石结构的破坏和 Mn 的溶出,使材料的循环特性得到改善,提高材料的应用价值.从容量和循环寿命两方面综合考虑,掺杂了镍和铬的尖晶石材料应该还是比较理想的.

2.4 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 电池在 5V 区的特性

Sigala 等发现^[17], $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料 4V 区部分失去的容量可以在 4.9V 的电压平台得到补偿,而且 Cr 含量越大,4.9V 平台的容量越大.为检验所掺杂几种离子的材料是否都有此特性,于是我们采用耐高电压充放的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 碳酸亚乙酯(EC) - 二甲基碳酸酯(DMC)溶液(1:1)作为电解液,把 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 电池充到 5V,发现 M 为 Cr 和 Ni 时分别在 4.9V 和 4.7V 处有一电压平台,如图 7 所示,而以标准尖晶石材料作阴极的 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电池在 5V 区

却没有这样的电压平台. 这可以说明, 在 4.9V 或 4.7V 的电压平台应分别对应于 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{4+} 或 Ni^{2+} 氧化成 Ni^{3+} , 而不是 Mn^{4+} 氧化成更高价, 显然就 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 与 Mn^{3+} 比较而言, 需

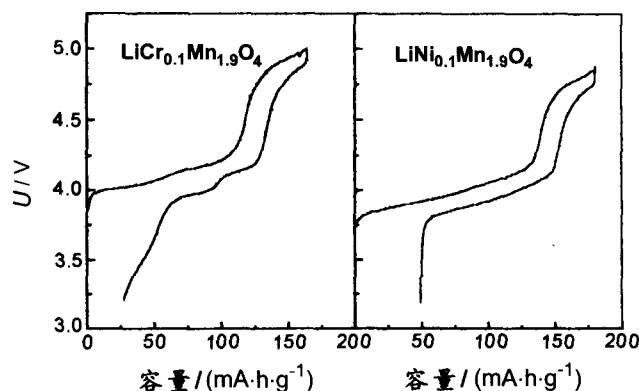


图7 截止电压为5V的充放电曲线

要在更高的电压下才能被氧化. 而同 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电池一样, 我们发现 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{V}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 电池在 5V 区也没有充放电容量. 我们认为, 掺杂 V 和 Mo 的材料由于 V^{5+} 和 Mo^{6+} 是最高价, 所以就不存在进一步被氧化的可能, 因此在 5V 区没有出现另一个电压平台, 这也间接证明了掺杂 Ni, Cr 的材料在 5V 区所补偿的容量应该源于 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 的被氧化. 另一方面, 从我们进行多次充放电循环的结果来看, 5V 电压平台区的容量衰减得很快. 对此我们认为, 这很可能是与 Mn 类似^[13], Cr 和 Ni 参与电荷转移后, 使尖晶石结构变得不稳定了, 因此虽然它们在 5V 区具有容量补偿, 但这部分容量的实用性还有待于检验.

References

- 1 T. Nagaura, K. Tazawa, *Prog. Batteries Solar Cells*, **1990**, 9, 20.
- 2 K. Ozawa, *Solid State Ionics*, **1994**, 69, 212.
- 3 W. Ebner, D. Fouchard, L. Xie, *Solid State Ionics*, **1994**, 69, 238.
- 4 J. R. Dahn, U. Von Sacken, M. R. Jukow, H. Aljanaby, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 2207.
- 5 J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. Mckinnon, S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 2859.
- 6 T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 769.
- 7 J. M. Tarascon, D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, **1991**, 38, 1221.
- 8 J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, F. Coowar, T. N. Boowmer, G. Amatucci, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 1421.
- 9 D. Guyomard, J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **1994**, 69, 222.
- 10 J. M. Tarascon, D. Guyomard, *Solid State Ionics*, **1994**, 69, 293.
- 11 R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **1994**, 69, 59.
- 12 Yu Aisui, Wu Haoqing, *Acta Chimica Sinica*, **1994**, 52, 763 (in Chinese).
- 13 Y. Y. Xia, Y. H. Zhou, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 2593.
- 14 R. Bittihn, R. Herr, D. Hoge, *J. Power Sources*, **1993**, 43/44, 223.
- 15 Y. Y. Xia, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 325.
- 16 G. Pistoia, G. Wang, *Solid State Ionics*, **1993**, 66, 135.
- 17 C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, *Solid State Ionics*, **1995**, 81, 167.

The Study of Quaternary Spinel Phase Li – M – Mn – O (M = Ni, Cr, Mo, V) Cathode

HE Tao WU Hao – Qing*

(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433*)

Abstract The quaternary spinel compounds $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M = Ni, Cr, Mo, V) were prepared as the cathode material of 4V lithium secondary batteries. X – ray diffraction and electrochemical studies were carried out using the $\text{Li}/\text{Li}_x\text{M}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ cells. The results show that these cathodes were more tolerant to repeated lithium extraction and insertion at the expense of some initial capacity. The improvement in cycling performance is attributed to the stabilization in the spinel structure by the doped metal cations. The performance of $\text{LiM}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ in 5V range is also discussed.

Keywords metal cation, spinel phase, Li secondary battery, dope

(Ed. PAN Bing – Feng)