

1003-7713/2005/02-233-4

Sc³⁺掺杂的尖晶石型 LiMn₂O₄ 正极材料制备及性质*

赵雪梅^a, 周复^a, 张祖德^{a**}, 沈涛^b, 唐琛明^b, 王兴威^b
(a. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; b. 海四达化学电源公司, 启东 226200)

摘要: 采用固相分段反应的方法, 以 LiOH·H₂O、MnO₂ 和 Sc₂O₃ 为原料, 合成了一系列 Sc³⁺ 掺杂的尖晶石型锂离子电池正极材料 Li_{1+x}Sc_yMn_{2-y}O₄ (y = 0.01、0.02、0.06、0.10). 利用 X 射线衍射测试研究了材料的结构, 掺杂后的 Li_{1+x}Sc_yMn_{2-y}O₄ 保持了尖晶石相 Fd3m 结构. 测试了材料的电化学性能, 初次放电容量最高可达到 135 mAh/g, 40 次循环后容量衰减率小于 2%, X 射线衍射测试显示尖晶石相得到了很好的保持. Sc³⁺ 掺杂显著提高了尖晶石型 LiMn₂O₄ 材料的性能.

关键词: 尖晶石型 LiMn₂O₄; 锂离子电池; 固相反应; 离子掺杂
中图分类号: TQ15, O61 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Sc-doped Li_{1+x}Sc_yMn_{2-y}O₄ Spinel Cathode Material for Li-ion Batteries*

Zhao Xuemei^a, Zhou Fu^a, Zhang Zude^{a**}, Shen Tao^b, Tang Chenming^b, Wang Xinwei^b
(a. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;
b. Highstar Chemical Power Source Co. Ltd., Qidong 226200)

Abstract A series of Sc³⁺-doped spinel lithium manganese oxides Li_{1+x}Sc_yMn_{2-y}O₄ (y = 0.01, 0.02, 0.06, and 0.10) were synthesized by solid state reaction using LiOH·H₂O, MnO₂, and Sc₂O₃ as starting materials. The results of powder X-ray diffraction indicated that the doped Li_{1+x}Sc_yMn_{2-y}O₄ maintain the cubic structure of spinel phase Fd3m. The electrochemical properties were characterized by electrochemical methods. The initial discharge capacity reached 135 mAh/g and the capacity fading rate was less than 2% after 40 cycles. The spinel phase was well preserved after 40 cycles. The doping of Sc³⁺ effectively improved the cycleability of spinels, and was a promising way for the improvement of spinel LiMn₂O₄ cathode materials.

Keywords Spinel LiMn₂O₄, Li ion batteries, Solid state reaction, Ion doping

1 引言

锂离子电池具有比能量和单位电压高, 循环寿命长等特点^[1], 其在便携式电器和电动汽车等领域有广阔的应用前景^[2], 所以近十年来锂离子电池的正极材料的研究一直备受关注. 锂离子电池的正极材料主要包括 LiCoO₂、LiNiO₂ 和 LiMn₂O₄ 等. 由于

LiCoO₂ 制备成本高, 对环境有较大的污染, 容量较低; LiNiO₂ 制备条件要求较高且结构不稳定^[3-4], 大大限制了它们在电池材料中的应用. 尖晶石型 LiMn₂O₄ 材料具有原料来源广、价格低、污染小、高电压、高容量等显著特点, 被视为最具应用前景的锂离子电池正极材料之一. 材料的制备方法主要有固相反应法、溶胶-凝胶法、微波烧结法、共沉淀法等.

* Project supported by the Ministry of Science and Technology of China (2002BA322C).

** Corresponding author, Email: zhanglab@ustc.edu.cn Received 30 December 2003; in final form 14 April 2004.

由于固相反应法操作简便,易于控制,适于大规模生产,成为主要的制备方法。

尖晶石型 LiMn_2O_4 属于 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群,其中氧原子呈面心立方密堆积,锰原子交替位于氧原子密堆积的八面体间隙位置.其中 Mn_2O_4 骨架便构成一个有利于 Li^+ 扩散的四面体与八面体共面的三维网络.锂离子可以直接嵌入由氧原子构成的四面体间隙位.因此,其结构可以认为锂占据四面体(8a)位置,锰占据八面体(16d)位置,氧占据面心立方(32c)位置.尖晶石型 LiMn_2O_4 作为电极材料的理论容量是 148 mAh/g ,实际研究中容量可达到 120 mAh/g 左右.尖晶石型 LiMn_2O_4 系列锂离子电池正极材料的循环性较差一直是制约其发展和应用的关键因素,研究表明, LiMn_2O_4 在 3V 区域的容量衰减主要是由于 Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) 的 Jahn-Teller 效应引起的尖晶石相立方晶格的变形^[5];在 4V 区域的容量的衰减主要是由于 Mn^{3+} 的歧化反应: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$,其中 Mn^{2+} 可溶于电解质溶液中^[6,7].目前研究的一个重要方向是改进尖晶石型 LiMn_2O_4 材料电化学性能,主要有元素掺杂,表面处理以及在电解液中加入添加剂等^[8-11],其中元素掺杂大大改善了材料的平均粒径^[12]、循环性能等化学物理性质。

本工作采用固相分段反应的方法对尖晶石型 LiMn_2O_4 材料进行 Sc^{3+} 掺杂,研究了不同的掺杂比例对材料性质的影响.研究表明, Sc^{3+} 掺杂能够显著稳定材料的结构从而提高尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的电化学性能。

2 实验

2.1 尖晶石型 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 的制备

首先,我们按化学计量比称取原料,进行热重分析(TGA)和差热分析(DTA),得到的结果见图1.由此,我们设计了反应路线:尖晶石型 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0.01, 0.02, 0.06, 0.10$) 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MnO_2 以及 Sc_2O_3 为原料经固相分段反应合成.按化学计量称取物料,混合并充分研磨;在 470°C 灼烧 5 h ,自然冷却,研磨;继续在 530°C 灼烧 5 h ,冷却,研磨;最后在 800°C 灼烧 24 h .灼烧过程均在空气气氛中进行,升温和降温速率均是 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.2 材料测试方法

对新制得的材料和经过了 40 次充放电后的材料进行粉末 X 射线衍射(XRD)分析,所用仪器型号为飞利浦 X'Pro 型超级衍射仪(Cu 靶、 $\text{K}\alpha$ 射线入

射 $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).测试范围为 $15^\circ \sim 80^\circ$ 。

电化学测试采用双电极测试,以质量百分比将 $85\% \text{ Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 、 10% 乙炔黑以及 5% 聚偏氟乙烯(PVDF)充分混合后溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP),调浆后涂于铝箔上, 120°C 烘干,在 300 kg/cm^2 的压力下压片,在真空干燥箱中 120°C 烘 40 h ,制得电池的正极极片;电解液组成为 EC(碳酸乙烯酯):DMC(二甲碳酸酯)为 $1:1+1 \text{ mol/L}$ LiPF_6 ;负极为锂片.模拟电池的装配在充满氩气的手套箱中完成.电池的充放电区间为 $2.5 \sim 4.2 \text{ V}$,以 0.2 C 充放电.为了检测材料的循环性,我们还将材料装配成 043048 型钮扣电池进行了 40 次充放电测试。

3 结果与讨论

图1是把原料按比例、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C 得到的 TGA 和 DTA 图.图中四个明显的吸热峰,分别对应 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 吸热脱去结晶水, LiOH 分解转变成 Li_2O , MnO_2 分解为 Mn_2O_3 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的生成阶段.生成 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的反应过程可以归纳为以下几个主要的阶段: $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱水阶段, LiOH 和 MnO_2 的分解阶段, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的生成阶段。

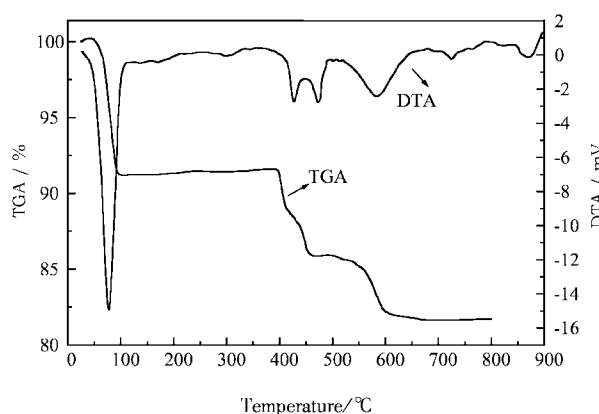
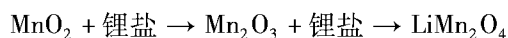


图1 合成 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的 TGA 和 DTA 图

Fig. 1 The TGA and DTA curves of synthesized $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

由于在快速升温至 550°C 以上时 MnO_2 会分解为 Mn_2O_3 ,因此,在合成 LiMn_2O_4 的过程中将伴随着 Mn_2O_3 与锂盐的反应^[13]:



当温度高于 550°C 时 Mn_2O_3 在固相反应中随温度的升高,反应时间的增加, Mn_2O_3 粒子的增长速度比 LiMn_2O_4 的增长速度快,由于 LiMn_2O_4 是由锂盐和 Mn_2O_3 反应生成的,所以初段的反应温度应控制在

550℃ 以下. 但在 550℃ 以下尖晶石结构的 LiMn_2O_4 易发生畸变, 而在 600 ~ 800℃ 维持一定时间, 畸变尖晶石结构的 LiMn_2O_4 又将转变成尖晶石结构^[14]. 因为固相反应的反应温度和反应时间取决于反应物之间的接触面积, 所以反应物在 470 和 530℃ 充分受热, LiOH 完全熔融, LiOH 在熔融状态下与反应物之间的接触面积明显增大, 有利于反应的进行. 最后在产物生成阶段(800℃), 让样品充分受热而得以获得足够的能量, 有利于晶体的生长.

图 2 是尖晶石型 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0.01, 0.02, 0.06, 0.10$) 样品的 XRD 谱. 从图 2 中可以看出, 以不同的 Sc^{3+} 比例掺杂制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 均为面心立方晶格, 其空间群为 $\text{Fd}3\text{m}$. 在 $\text{Fd}3\text{m}$ 结构中 Li^+ 占据 8a 位置, Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 和 Sc^{3+} 占据 16d 位置, O^{2-} 占据 32e 的位置. XRD 谱中没有出现杂峰, 证明 Sc^{3+} 掺杂没有影响到样品的尖晶石结构.

图 3 是尖晶石型 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0.01, 0.02, 0.06, 0.10$) 样品以 0.2 C 在 2.5 ~ 4.2 V 首

次充放电的曲线. 样品的首次放电容量分别是 125、100、135、128 mAh/g.

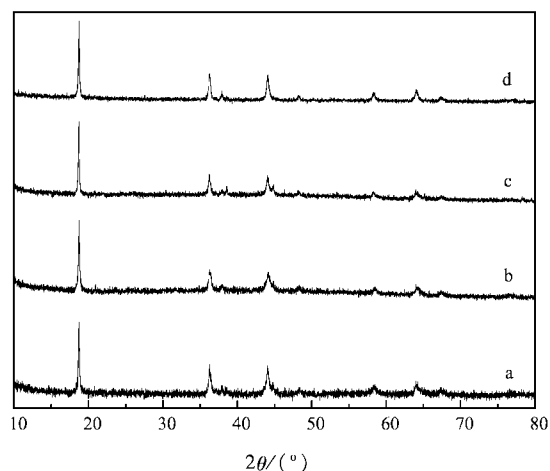


图 2 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

- a. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$; b. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$;
c. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$; d. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$.

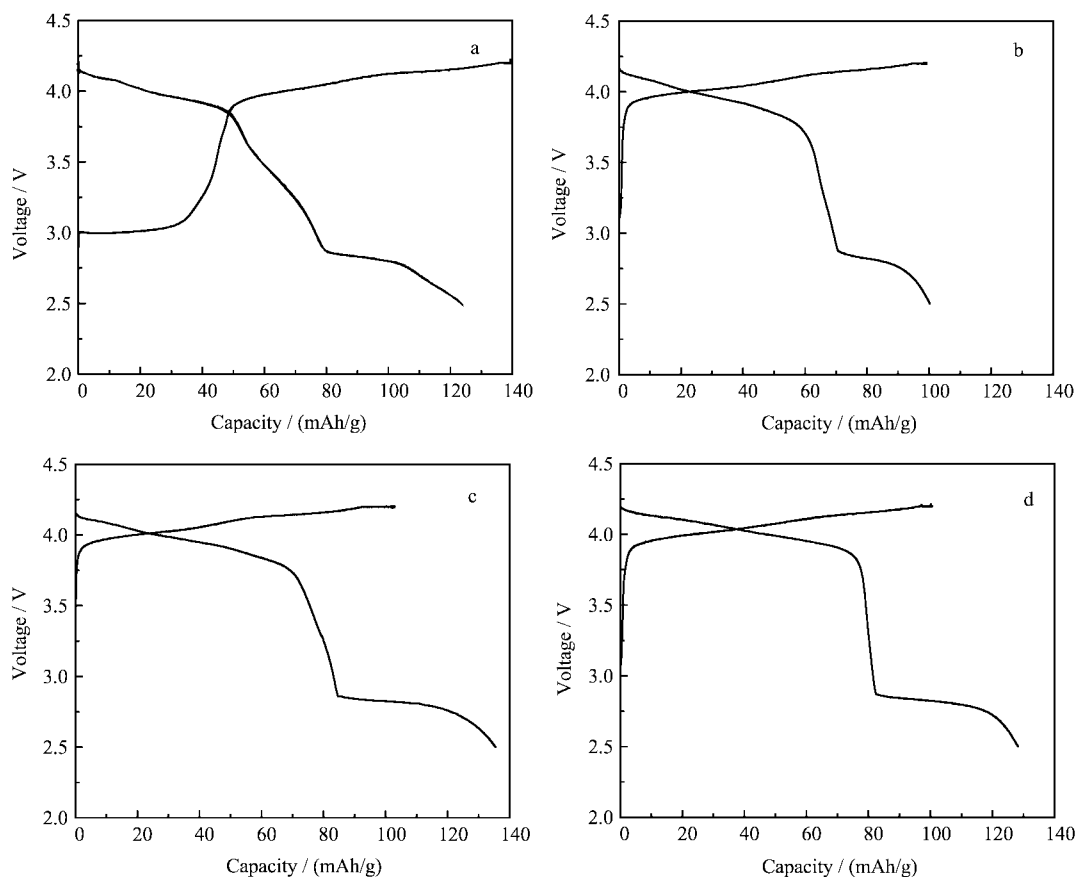


图 3 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 材料初次充放电曲线

Fig. 3 Voltage vs. capacity profiles during the first charging and discharging of $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

- a. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$; b. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$; c. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$; d. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$

江苏海四达公司以尖晶石型 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0.01, 0.02, 0.06, 0.10$) 为正极材料制成 043048 型电池,进行了 40 次充放电实验检测其循环性,结果显示样品的容量衰减小于 2%,见图 4.

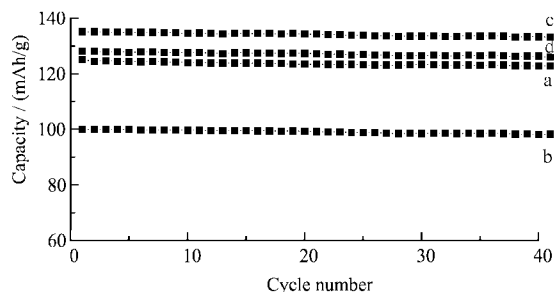


图 4 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 材料放电比容量与循环次数关系

Fig. 4 Relationship between discharge capacity

and cycle number for $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

a. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$; b. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$;

c. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$; d. $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$

我们也对 40 次充放电后的样品进行 XRD 测试. 经过 40 次充放电循环后,样品没有出现杂相峰,仍然保持尖晶石相结构的完整. Sc^{3+} 的掺杂能够稳定结构、显著改善尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的性能.

尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的低循环性主要由材料中的 Mn^{3+} 导致. Mn^{3+} ($3d^4$) 在八面体场中电子排布为 $t_{2g}^3e_g^1$, 这种电子排布属于非球形对称的. 这种电子构型的八面体配合物会发生 Jahn-Teller 效应, 这时晶体结构由立方晶系变为四方晶系, c/a 晶格常数比由 1:1 变为 1.6:1. Mn 配体的形变必然影响 Li 的正常四面体形状, 变成不规则四面体, 所以不利于 Li^+ 的嵌入和脱出, 导致材料的容量衰减.

Sc^{3+} 作为掺杂离子取代部分锰离子有几点优势: ① Sc^{3+} 是 $3s^23p^6$ 电子构型, 由于无 3d 电子而不产生 Jahn-Teller 效应; 由于 Mn-O 键的离解能为 607 kJ/mol, Sc-O 键的离解能为 674 kJ/mol^[15], 对材料的尖晶石型结构起到了稳定作用; ② Sc^{3+} 的掺杂减少了 Mn^{3+} 的含量, 提高了材料中 Mn 的平均价态, 从而减弱了由 Mn^{3+} 引起的歧化反应, 有助于循环性的提高. 所以掺入 Sc^{3+} 的样品能较好的保持尖晶石结构, 从而提高了材料的循环性能.

4 结论

通过固相分段合成方法制备了一系列的 Sc^{3+} 掺杂的尖晶石型 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 材料. XRD 测试

显示 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 为尖晶石相 Fd3m 结构. 采用 Li/LiPF₆-EC/DMC (体积比 1:1)/ $\text{Li}_{1.08}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 电池对 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 材料进行了电化学性质的研究, 首次放电容量分别是 125、100、135、128 mAh/g. 采用 043048 型电池研究了 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 材料的循环性, 40 次循环后的容量衰减小于 2%, 而 XRD 测试的结果也显示, 材料的尖晶石型结构保持完好. Sc^{3+} 的掺杂显著改善了尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的性能, 在电池工业中有着重要的意义.

参 考 文 献

- [1] Shi P F (史鹏飞), Dong B G (董保光). Chemical Power Source Technics (化学电源工艺学). Harbin (哈尔滨): Harbin Institute of Technology Press (哈尔滨工业大学出版社), 1992. 60
- [2] Wu L G (吴良根), Li A Y (李爱玉), Zhu Z Z (朱梓忠). Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报), 2003, **16**: 181
- [3] Dahn J R, Von Sacken U, Michel C A. Solid State Ionics, 1994, **69**: 265
- [4] Zhang Z, Fouchard D, Rea J R. J. Power Sources, 1998, **70**: 16
- [5] Ohzuku T, Kitagawa M, Hirai T. J. Electrochem. Soc., 1990, **137**: 769
- [6] Gummow R J, de Kock A, Thackeray M M. Solid State Ionics, 1994, **69**: 59
- [7] Tarascon J M, Mckinnon W R, Coowar F, et al. J. Electrochem. Soc., 1994, **141**: 1421
- [8] Amatucci C G, Blyr A, Sigala C, et al. Solid State Ionics, 1997, **104**: 13
- [9] Lee Y S, Kumada N, Yoshio M. J. Power Sources, 2001, **96**: 376
- [10] Bang H J, Donepudi V S, Prakash J. Electrochimica Acta, 2002, **48**: 443
- [11] Amatucci C G, Blyr A, Schmutz C, Tarascon J M. Prog. Batt. Batt. Mater., 1997, **16**: 1
- [12] Chen L S (陈林深), Feng C M (冯春木), Fu M S (傅毛生), Chen S Y (陈诵英). Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报), 2003, **16**: 487
- [13] Wu X M (吴晓梅), Yang Q H (杨清河), Wu H Q (吴浩青), et al. Electrochemistry (电化学), 1998, **4**: 365
- [14] Momchilov A. J. Power Sources, 1993, **41**: 305
- [15] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry 15th Ed., New York: McGraw-Hill, 1999.