

# 锂离子电池阴极材料尖晶石结构 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的研究

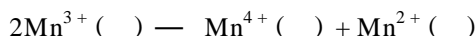
吴晓梅\* 杨清河 金忠翎 吴浩青 宗祥福

(复旦大学材料科学研究所 上海 200433)

**摘要** 本文报导尖晶石结构阴极材料  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) 的制备方法, 讨论温度及原料对合成材料的电化学特性的影响, 用电化学及结构化学理论研究了化学计量尖晶石结构  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中, 过量锂占据晶格中锰的位置, 对电池初始容量及循环寿命产生的影响。

**关键词** 锂离子电池, 尖晶石结构, 初始容量

可充电锂离子电池因其具备许多优良特性, 例如: 使用温度范围宽, 电池电压高, 体积和质量能量密度高, 以及优良的循环特性, 被用作便携式电子产品的能源, 展现了良好的发展前景。据证实, 尖晶石结构的锂锰氧化物是锂离子二次电池中最有发展前景的阴极材料, 因为它价廉、无毒。但经多次循环, 容量的衰减是一个首要问题, 阻碍了其作为锂离子电池阴极材料的广泛应用<sup>[1]</sup>。容量的衰减可能是由于以下三种原因造成: 1) 当电池充放电时, 电解质在高电压下不稳定; 2) 由于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极慢慢溶解在电解液中,  $\text{Mn}(\ )$  发生如下歧化反应:



3)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在深度放电时, 尖晶石结构  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  发生 Jahn-Teller 效应, 使立方晶系向四方晶系转变。

大多数研究工作趋向于在尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中添加其它杂质离子如 Co、Ni、Fe 和 Mg 形成  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$  和  $\text{Mg}$ ) 以减缓容量的衰减。虽然这可改善其循环特性, 但却会引起起始容量的降低。优化阴极材料的主要目标是降低阴极材料的溶解性, 尽可能降低 Jahn-Teller 效应。据报道, 循环过程中, 电池容量的衰减仅发生在化学计量阴极锂锰材料(分子式如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 的第二步(充电曲线的 4.16 V 平台), 而非化学计量的  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{y+4}$  ( $x \geq 0, y > 0$ ), 亦即锂或氧的过量会很大程度地改善其循环过程的容量衰减。

本文论述了在制备尖晶石结构阴极材料  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  过程中, 温度及原料对合成材料电化学特性的影响, 实验表明在化学计量尖晶石结构  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中增加过量锂, 是影响电池的初始容量及循环寿命的关键因素。

本文 1997-11-21 收到, 1998-02-23 收到修改稿

\* 通讯联系人

## 1 实验部分

在通干燥空气的情况下,由  $\text{MnO}_2$  (CMD) 与  $\text{LiNO}_3$  制备样品 A、B、C;由 CMD 和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  制备样品 D. 以上分别以不同摩尔配比,放在氧化铝舟中,经连续热处理步骤制得. 第一步热处理升温至  $450^\circ\text{C}$ , 恒温 24 h, 自然降温, 取出研磨; 第二步再升温至  $750^\circ\text{C}$ , 灼烧 24 h, 控制降温速度为  $20^\circ\text{C}/\text{h}$ , 取出研磨; 第三步热处理升温至  $750^\circ\text{C}$ , 不通气灼烧 48 h, 控制降温速度为  $13^\circ\text{C}/\text{h}$ , 取出研磨, 所制备样品为蓝黑色粉末.

样品 A 进行 TGA 测试, 在空气中升温到  $1100^\circ\text{C}$ , 测试其重量的变化, 以确定制备的最佳温度.

样品电学性质的测试利用三电极测量电池, 以金属锂分别作对电极和参比电极. 工作电极采用涂膜法, 即将所制备的样品与乙炔黑、粘结剂 (PVDF) 以一定比例混合, 涂于镍网或铝箔上, 并施加一定的压力, 烘干备用. 电池装配在充 Ar 气的干燥箱中进行, 电解液为  $1\text{ mol/L LiPF}_6$  的 EC DMC = 1:1 (w %) 溶液.

电池充放电实验: 充放电倍率  $0.1\text{ C}$ , 电压范围  $3.3 \sim 4.5\text{ V}$ . 循环伏安实验: 扫描速度  $10\text{ mV}/\text{min}$ , 扫描下限  $3.4\text{ V}$ , 上限  $4.8\text{ V}$ . X-射线分析实验:  $\text{Cu K}\alpha_1$   $40\text{ kV}$ ,  $100\text{ mA}$ , 扫描范围  $10 \sim 100^\circ$ , 扫描方式为连续扫描, 扫描速度为  $4^\circ/\text{分}$ .

原子吸收光谱法、化学分析测 Li、Mn 含量.

## 2 结果讨论

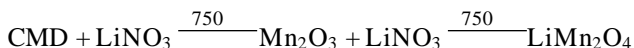
所使用的原料对反应的影响很明显, 因为固相反应的反应时间和反应温度取决于反应物之间的接触面积, 而传统的方法用  $\text{MnO}_2$  与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  作原料, 反应仅发生在两种物质的边界.  $\text{LiNO}_3$  的熔点为  $260^\circ\text{C}$ , 明显低于  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 当反应升温临近  $550^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiNO}_3$  成为熔融状态而渗透到  $\text{MnO}_2$  空隙中, 反应物之间接触面积增大, 使反应更易进行. 根据比表面数据 (如表 1)、说明由  $\text{MnO}_2$  与  $\text{Li}_2\text{NO}_3$  反应所得样品的比表面积明显大于以  $\text{MnO}_2$  与  $\text{LiCO}_3$  作原料制备的样品.

表 1 不同起始原料制备的尖晶石样品的比表面积数据

Tab. 1 Specific surface area data of the spinel sample  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$  prepared with different starting materials

样品	A	B	C	D
比表面积/ $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	2.65	3.04	2.26	1.68

反应温度控制对材料制备有很大影响, 反应过程中总是尽可能使材料合成为单相. 由于  $\text{MnO}_2$  在快速升温至  $550^\circ\text{C}$  以上时会分解为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 因此, 在合成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的过程中将伴随着  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  与锂盐的反应, 即反应经历下列步骤:



据报道<sup>[2]</sup>,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  在固相反应中随温度的升高, 反应时间的增加, 其粒子的增长速度比

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  快,由于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  是由  $\text{LiNO}_3$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  反应生成,很明显地,产物  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的比表面将降低.而在 550 °C 下,还会形成畸变尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,当温度升高至 600 ~ 800 °C,维持一定时间,畸变尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  将转变成尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ :



另外,根据图 1 TGA 曲线显示, $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在通干燥空气的情况下,温度升至 750 °C 时重量仍无变化,温度再升高,样品重量开始减少,并且伴随尖晶石中氧的缺失,使其结构由立方晶系  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  向四方晶系  $\text{LiMnO}_2$  转变,此时产物中出现两相共存.虽然,在降温过程中,重量有所回升,但非可逆程度较大.

化学计量比  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的尖晶石结构为  $\text{Fd}3\text{m}$  空间点群,可描述为以氧原子的立方密堆积为骨架,其中锂离子占据四面体 8a 位置,锰离子占据八面体 16d 位置.据报道<sup>[3]</sup>,可能存在锂离子既占据 8a 位置,又占据 16d 位置的情况,如  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}]\text{O}_4$ ),以及另一化合物  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ,其中离子分布为  $(\text{Li}_{0.89}\square_{0.11}[\text{Mn}_{1.78}\square_{0.22}]\text{O}_4)$ ,这里  $\square$  代表空位.这两种化合物都曾在锂电池的 3V 阴极材料报导中提到.

由不同原料所制备的样品经 XRD 测试结果如图 2 所示,图中所有衍射峰均与标准尖晶石结构化合物的衍射峰相吻合,晶格常数与标准值非常接近.表 2 列出化学组成与晶格常数及起始容量的关系.如表,样品晶格常数随锂添加量 ( $x$ ) 的增加而减少,这和随着 Mn 的价态增加,锰离子半径变小有关<sup>[4]</sup>.样品的起始容量也随  $x$  值的增加而降低.

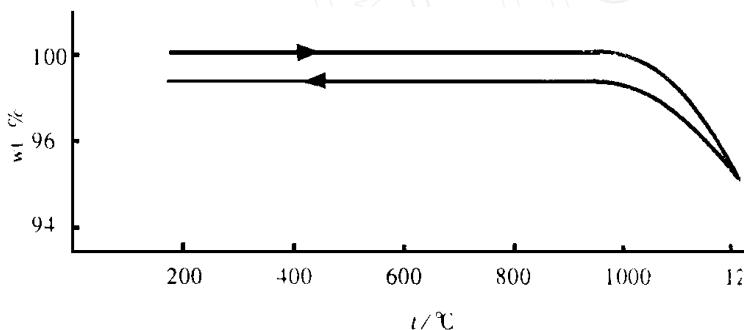


图 1 在流动空气中,标准  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  样品的 TGA 曲线,升温速度为 5 °C / min

Fig. 1 Thermogravimetric curves for standard  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  at a heating rate of 5 °C / min and under air flow

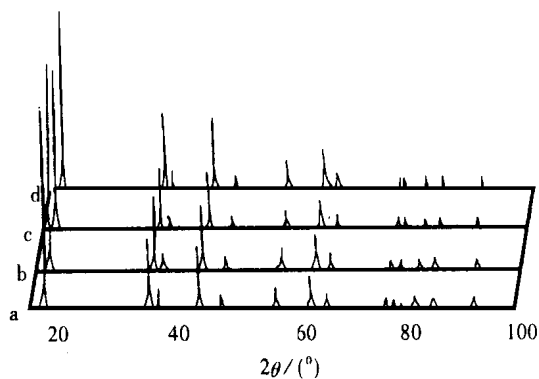


图 2 不同起始原料制备的尖晶石结构样品的 X-射线衍射图

Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns for spinel structure  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  prepared by solid state reaction with different starting materials. (a) Sample A (b) Sample B (c) Sample C (d) Sample D

表 2 不同起始原料制备尖晶石结构材料的化学组成与晶格常数及起始容量的关系

Tab. 2 Relationship between the chemical composition and the initial charge capacity, the lattice parameter ( $a_0$ ) for the spinel Structure  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  prepared by solid state reaction with different starting materials

样品	化学组成	晶格常数 $a_0/10^{-1} \text{ nm}$	起始容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$
A ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )	$\text{Li}_{0.998}\text{Mn}_{1.982}\text{O}_4$	8.2823	141.2
B ( $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_2\text{O}_4$ )	$\text{Li}_{1.008}\text{Mn}_{1.955}\text{O}_4$	8.2469	125.0
C ( $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_2\text{O}_4$ )	$\text{Li}_{1.015}\text{Mn}_{1.937}\text{O}_4$	8.2381	121.9
C ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{1.991}\text{O}_4$	8.2734	123.3 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

我们不能忽视锰离子占据 8a 四面体位置的可能性,按照 Tarascon 所述,如果尖晶石化合物四面体位置存在锰离子,在伏安循环曲线 4.5 V 处将出现氧化还原峰. 图 3 示出本文对不同实验样品的测试结果,由图可看出,所有样品在 4.5 V 处未出现氧化还原峰,样品 B、样品 C 各出现分隔很开的氧化还原峰,峰位在 4.00 V 和 4.10 V 处,两对氧化还原峰的出现说明锂离子的脱嵌和插入分两步进行,其中一半锂离子先从四面体位置脱嵌,这部分锂离子存在 Li 与 Li 之间的作用力,然后,另一半锂离子再从其它四面体位置脱嵌,这部分锂离子周围无锂离子与之相互作用. 然而,两步过程也可同时发生,即在有相互作用的一半锂离子未完全脱嵌的同时,无相互作用的另一半锂离子也开始脱嵌,这在伏安循环曲线中表现为两峰分不开,如样品 A 和样品 D 的图谱所示.

峰所处位置的电位不同取决于锂离子所处四面体位置的能量不同,即锂离子和周围离子之间的键能不同. 样品 B 和样品 C 氧化还原峰所处的位置电位高于样品 A 和 D,说明样品 B 和 C 的锂离子脱嵌需更多的能量,更多的八面体锰空位使氧和锰之间的作用加强.

锂离子二次电池阴极材料中,尖晶石结构

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料是可能代替价格较贵的  $\text{LiCoO}_2$  的材料之一,但许多实验事实证明,要制备高容量且可逆性好的尖晶石结构  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料并不是一件容易的事,原因之一来自尖晶石结构  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料中  $\text{Mn}^{3+}$  离子高自旋  $3d^4$  电子云结构  $(t_{2g})^3(e_g)^1$  的非八面体对称性. 按晶体场理论,过渡金属阳离子的 d 的电子在 6 个阴离子形成的八面体中会分裂为 3 个低能极的  $t_{2g}$  轨道

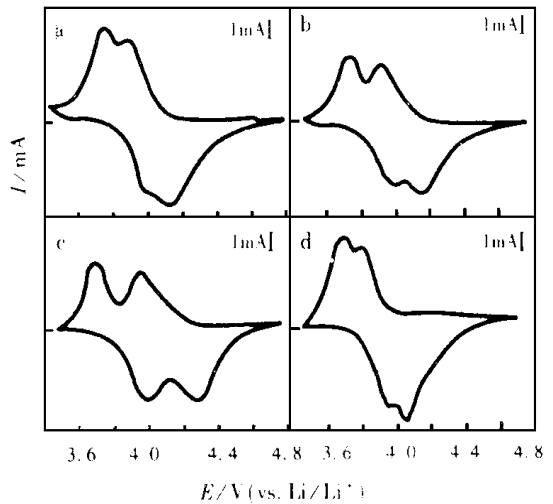


图 3 不同样品在  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4/\text{EC} + \text{DMC} + \text{LiPF}_6/\text{Li}$  体系中第一次循环的伏安循环曲线图,扫描范围 3.4 - 4.8 V,扫描速度 5  $\text{mV}/\text{min}$

Fig. 3 Cyclic voltammograms of different samples over the potential between 3.4 V and 4.8 V for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4/\text{EC} + \text{DMC} + \text{LiPF}_6/\text{Li}$  with a scan rate of 5  $\text{mV}/\text{min}$ . The first cycle was legend in the figure (a) Sample A (b) Sample B (c) Sample C (d) Sample D

和 2 个高能级的  $e_g$  轨道.  $t_{2g}$  轨道与正对阴离子的方向成  $45^\circ$  角, 而  $e_g$  的 2 个轨道正好面对 6 个阴离子, 如果  $e_g$  轨道不均等占有, 电子云失去八面体对称性, 则会引起配位八面体的变形.  $\text{Mn}^{3+}$  离子的高自旋  $3d^4$  电子云 ( $t_{2g}$ )<sup>3</sup> ( $e_g$ )<sup>1</sup> 正符合这种情况, 其结果是 Z 轴方向上的键长相对于 XY 方向上的键长拉长而发生 Jahn-Teller 效应, 因此在尖晶石结构锂锰氧化物材料中, 锰处于稍有变形的八面体 (非正八面体) 空隙位中. 深放电时, 尖晶石结构中锂锰氧化物所含  $\text{Mn}^{3+}$  离子占总锰离子数的 50% 或更多, 当锰离子的平均氧化态等于或小于 3.5 时, 最容易发生 Jahn-Teller 效应, 这时晶体结构由立方晶系变为能量更低而结构更稳定的四方晶系, c 轴/a 轴晶格常数比由 1:1 变为 1.6:1. 另外, 在反复的充放电过程中, 晶格经受反复过度的压缩与膨胀, 使得活性物质颗粒之间松动, 影响电子在电极中的传导, 这些因素会大大影响尖晶石结构  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料的可逆性. 在合成材料时, 掺入少量过量的锂而得到尖晶石结构  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  材料使锰离子的平均氧化态在充放电过程中始终保持大于 3.5 是防止 Jahn-Teller 效应, 提高其晶格结构稳定性<sup>[5]</sup> 进而改善电极可逆性的途径之一.

为保持电中性或价态平衡,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  分子式中的  $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  的个数应分别为  $(1-3x)$  及  $(1+2x)$  个, 因此可更明确地把  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  写为  $\text{Li}^+[(\text{Li}_x^+ \text{Mn}_{(1-3x)}^{3+}) \text{Mn}_{(1+2x)}^{4+}] \text{O}_4^{2-}$ . 其中  $\text{Li}^+$  占 8a 位,  $(\text{Li}_x^+ \text{Mn}_{(1-3x)}^{3+}) (\text{Mn}_{(1+2x)}^{4+})$  占 16d 位,  $\text{O}_4^{2-}$  占 32e 位. 可以算出锰的平均氧化

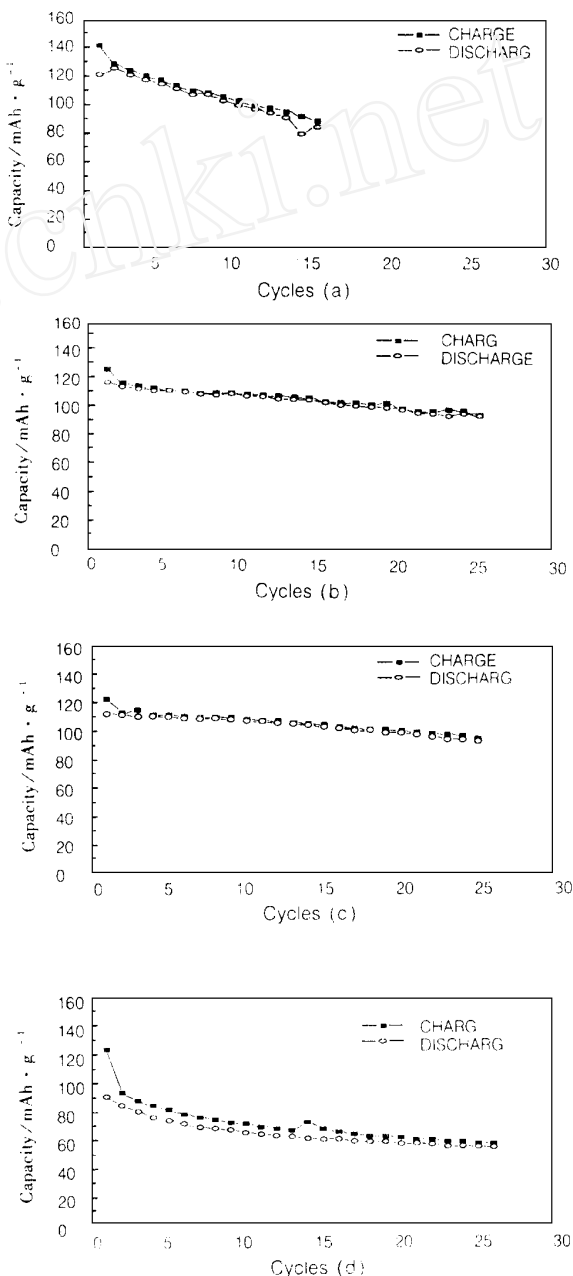


图 4 由不同起始原料制备的尖晶石样品组成  $\text{Li}_{1+x}\text{O}_4/\text{EC} + \text{DMC} + \text{LiPF}_6/\text{Li}$  充放电比容量与循环次数关系  
 Fig. 4 Relationship between charge/discharge capacity and cycle number for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4/\text{EC} + \text{DMC} + \text{LiPF}_6/\text{Li}$  of different samples, cycle at discharge/charge currents of 0.1 C between 3.3V and 4.5 V at 30 (a) Sample A (b) Sample B (c) Sample C (d) Sample D

态为

$$\frac{3(1-3x)+4(1+2x)}{(1-3x)+(1+2x)} = 1 + \frac{5}{2-x} \gg 3.5 \quad (0 < x < 1)$$

$\text{Li}_x^+$  占据部分  $\text{Mn}^{3+}$  位,使得容量有所下降.对于每个  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  分子,最多可脱的 Li 量并不是  $(1+x)$  个,而是  $(1-3x)$  个,这可以从 16d 位的  $\text{Mn}_{(1-3x)}^{3+}$  离子变为  $\text{Mn}_{(1+3x)}^{4+}$  离子得以理解.也即最大极限脱锂的最终产物是:  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$  脱  $(1-3x)$  个锂  $\text{Li}_{4x}^+\text{Mn}_{2-x}^{4+}\text{O}_4^{2-}$

因此可以计算出  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  的理论重量比容量为:

$$\frac{26800(1-3x)}{6.94(1+x) + 54.9(2-x) + 4 \times 16} = \frac{1-3x}{1-0.256x} \times 148 \text{ mAh/g}$$

一般  $x$  值不超过 10%.因此上式可以简化为  $148(1-3x)$  mAh/g.

图 4 为充放电容量与循环次数的关系.样品 A 的起始容量最大,但其容量经 15 次循环容量衰减 37%,样品 D 的容量衰减速度更快.样品 B 和 C 经 26 次循环,其容量衰减分别为 19% 和 20%.这说明在化学计量尖晶石结构  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中增加过量锂,可以改善电池的循环寿命.但是, Gummow 等人强调<sup>[4]</sup>,增加太多量的锂对改善容量不利,因为在充电过程中每个  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  分子可脱嵌的锂的总量为  $(1-3x)$  个.

### 3 结 论

由上所述,合成锂离子二次电池阴极材料,在尖晶石结构锂锰氧化物材料中掺入少量过量的锂而得到尖晶石结构  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  材料,使锰离子的平均氧化态在充放电过程中始终保持大于 3.5 是防止 Jahn-Teller 效应,提高其晶结构稳定性进而改善电极可逆性的途径之一,过量的锂有利于改善电极的可逆性,但起始容量会有所下降.

感谢黄耀老师在样品的原子吸收光谱分析和沈孝良老师在 X-射线分析中所给予的帮助!

## Studies of Spinal $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Rechargeable Lithium Ion Battery

Wu Xiaomei\* Yang Qinghe Jin Zhongkao Wu Haoqing Zong Xiangfu

(Inst. of Material Sci., Fudan Univ., Shanghai, China 200433)

**Abstract** The spinel Li intercalation compound  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) was prepared by using techniques of cyclic voltammetry. The electrochemical parameters of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}$

$\text{O}_4$  electrode vary as either the starting materials or the synthesis temperature changes. It was found that the initial capacity and reversible behaviors of the  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  electrode depends on the amount of the excess Li, represented as  $x$  in  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ . The reversible of Li intercalation process for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  electrode was demonstrate by cyclic voltammograms.

**Key words** Lithium on battery, Spinel, Initial capacity

## References

- 1 Yongyao Xia. An Investigation of Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 825
- 2 Momchilov. A. Rechargeable lithium battery with spinel-related  $\text{MnO}_2$ . J. Power Sources, 1993, 41: 305 ~ 314.
- 3 Pistoia. G. Some aspects of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrochemistry in the 4 volt range. 1995, 142: 2551.
- 4 Yuan Gao. Changes in the voltage profile of  $\text{Li}/\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  cell as a function of  $x$ . The American Physical Society, 1996, 54: 3878.
- 5 Tsutomu Ohzuku. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cells. J. Electrochem. Soc., 1991, 138: 2 556.