

DOI: 10.13208/j.electrochem.150113

Artical ID:1006-3471(2015)04-0382-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 382-386

Http://electrochem.xmu.edu.cn

尖晶石型 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料的制备及其增强的倍率性能

胡俊艳, 王蒙蒙, 刘洪涛*

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 通过溶胶-凝胶和高温固相掺杂反应可控合成了形貌均匀、结晶性好的尖晶石型 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 正极材料, 探究了 Al 部分取代 Mn、F 部分取代 O 后对结构的影响, 测试并比较了电极材料的倍率性能和循环充放电性能. 结果表明, 尖晶石型 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 和 LiMn_2O_4 有同样的晶型, 但电极较传统的 LiMn_2O_4 电极倍率稳定性有显著提高. 在连续混合(如 0.1C、0.5C 和 1C)充放电 150 次后, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 电极的容量仍能保持 90% 以上.

关键词: 尖晶石锰酸锂; 锂离子电池; 溶胶-凝胶; 倍率性能; 容量保持

中图分类号: O646

文献标识码: A

正极材料是锂离子电池技术的关键, 作为锂离子电池正极材料的过渡金属氧化物有钴酸锂、镍酸锂、钒酸锂、锰酸锂等, 其中尖晶石型 LiMn_2O_4 具有价格低廉、对环境友好以及热稳定性好等优点, 被视为最有发展前途的正极材料之一. 但由于 Mn 的溶解及其造成的材料结构变化、钝化膜的形成造成的电极极化增大、Jahn-Teller^[1] 扭曲效应造成的材料破坏和电解液分解造成的欧姆极化增大等原因导致尖晶石型 LiMn_2O_4 存在严重的容量衰减问题^[2]. 掺杂改性是提高尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料充放电容量和循环寿命的一种有效方法^[3], 通过掺杂, 引入 Co、Al、Li、Cu 和 Ni 等低价金属元素, 部分替代 Mn, 减少 Mn^{3+} 的含量, 从而减少 LiMn_2O_4 结构的 Jahn-Teller 畸变效应^[4]. 其中, Al 质量轻、资源丰富、价格相对低, 因此 Al 部分替代 Mn 的尖晶石型正极材料具有比能量高、成本低、无毒等特点. F 的电负性强, 与 Mn 缔和紧密, 使材料结构更加紧密, 且 F 掺杂后降低了 Mn 的平均价态, 从而有利于提高材料的比容量^[5].

此前, Kang 等^[6] 将 LiOH 、 Mn_3O_4 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 LiF 混合后分别在氧气和空气中依次煅烧得到 Al、F 共掺杂的尖晶石锰酸锂, 测试表明其晶格结构比

未掺杂样更稳定. Yi 等^[7] 用溶胶-凝胶法制备了 Al、F 共掺杂的尖晶石锰酸锂, 发现其电化学性能有明显提高. 但上述两种方法除尖晶石相外均有杂质相生成, 因而在某种程度上对材料的性能会有一定影响. 本文通过优化尖晶石材料的制备方法, 采用溶胶-凝胶结合固相高温掺杂的方式成功制备了无明显杂质的尖晶石型 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$, 并测试了该材料的电化学性能, 对其增强的充放电倍率性能进行了解析.

1 实验

1.1 样品的制备

按摩尔比 1:2:3 分别称取适量的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸. 将 CH_3COOLi 饱和溶液在搅拌条件下缓慢加入到 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液中, 再将柠檬酸溶液逐滴加入到上述混合溶液中, 电磁搅拌 30 min. 用氨水调节 pH 为 6, 在 80 °C 下电磁搅拌 4 h. 除去过量的氨和水, 形成的金属柠檬酸盐沉淀物在 100 °C 下干燥 10 h, 然后转入 300 °C 下分解 6 h, 除去有机物质. 分解得到的粉末研磨后在 800 °C 下气氛中煅烧 10 h, 得到 LiMn_2O_4 粉末, 标记为 AF-0.

将得到的 LiMn_2O_4 粉末与 Al_2O_3 、 LiF 按摩尔

收稿日期: 2015-01-13, 修订日期: 2015-03-23 * 通讯作者, Tel: (86-731)88830886, E-mail: liuht@csu.edu.cn

湖南省科技计划重点项目(No. 2014FJ2007)、湖南省自然科学基金重点项目(No. 10JJ2004)及国家自然科学基金面上项目(No. 20976198)资助

比 0.95:0.05:0.05 充分混合后在空气气氛中 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 8 h, 制得由 Al、F 分别部分取代 Mn、O 的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料, 标记为 AF-1.

1.2 样品表征

使用日本 Rigaku-D-Max Ra 型转靶 X 射线衍射仪测试合成材料的晶体结构, $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源, 扫描范围 $2\theta = 10^{\circ} \sim 80^{\circ}$, 波长 0.15406 nm , 管电压 20 kV , 管电流 20 mA ; 使用 Nova Nano SEM 230 扫描电子显微镜观察样品的表面形貌.

1.3 电极制备与电化学性能测试

将合成样品、乙炔黑、粘结剂(10%的 PTFE)按质量比 80:10:10 混合均匀后用异丙醇调浆. 将浆料均匀涂在铝箔上, 真空干燥后在压片机上压实, 冲成直径为 14 mm 的电极片. 以所制备的电极片为正极, 聚丙烯微孔膜 Celgard2300 为隔膜, 金属锂片为负极, 电解液为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ 溶液(溶剂体积比为 1:1:1, EC 为碳酸乙烯酯, DMC 为碳酸二甲酯, EMC 为碳酸甲乙酯), 在充满 Ar 气的扣式电池封口箱(德国 Mbraun)组装成 CR2016 型扣式电池.

使用 CHI660D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测试扣式电池循环伏安曲线, 扫速 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 使用 LANDCT2001A 型蓝电电池测试系统(武汉金诺电子有限公司)测试电池恒电流充放电曲线, 电压范围 $3.00 \sim 4.35\text{ V}$.

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 是样品 AF-0、AF-1 分别放大 20000、50000 倍的 SEM 形貌图. 由图片 A 和 A' 可以看出, 制备的 LiMn_2O_4 颗粒呈不完全规整的方块状, 表面略显粗糙. 由图片 B 和 B' 可以看出, 经过改性后的材料大小比较均匀, 表面光滑, 基本呈 $100 \sim 200\text{ nm}$ 的立方块状.

2.2 晶体结构表征

图 2 是 AF-0、AF-1 样品的 XRD 谱图. AF-0 的主要衍射峰与尖晶石结构的 LiMn_2O_4 标准衍射峰(JCPDS card No.35-0782)相符, 为结构单一的立方相尖晶石 LiMn_2O_4 . 改性材料 AF-1 相对于尖晶石 LiMn_2O_4 , 没有杂相峰出现, 仅仅是各峰强度略有增加. 这表明所制备的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料保持了尖晶石的立方相主体结构, Al 和 F 替代 Mn 和 O 占据相应的晶格位置, 没有新相出现. 经计算, AF-0 和 AF-1 样品的晶胞参数 a 值分别为

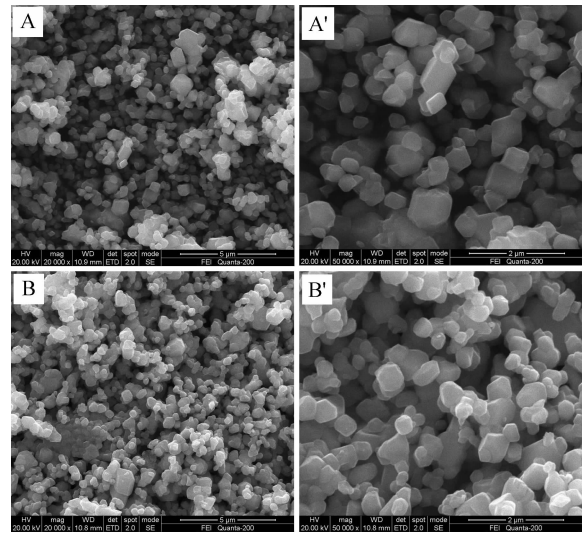


图 1 样品 AF-0(A、A')和 AF-1(B、B')的扫描电镜图
Fig. 1 SEM images of AF-0 (A, A') and AF-1 (B, B')

0.82476 nm 、 0.8221 nm , 与标准尖晶石相的 LiMn_2O_4 的 a 值(0.8239 nm)基本接近. Al 和 F 的引入导致晶格常数比未掺杂的尖晶石 LiMn_2O_4 晶格常数小, 可能是由于 Al^{3+} 的半径(0.0535 nm)比 Mn^{3+} 的半径要小, 引入到尖晶石结构中, 占据四面体位置, 晶格有发生收缩的趋势, 导致晶胞参数 a 随铝的增加而变小^[9-10].

2.3 电化学性能

图 3 为 AF-0 和 AF-1 电极在扫速为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线. 可以看到, 均出现两对明显的氧化还原峰(氧化峰位于 4.1 V 两侧, 还原峰位于 3.9 V 两侧), 表明尖晶石结构的锂电正极材料存在两步脱嵌锂的反应, 对应充电过程位于 4.1 V 左右的

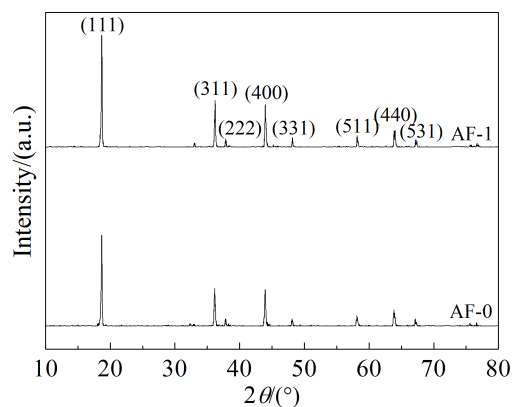


图 2 AF-0 和 AF-1 样品的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of samples AF-0 and AF-1

两个充电平台和放电过程位于 3.9 V 左右的两个放电平台(见充放电曲线).比较 AF-0 和 AF-1 可以发现,AF-1 样品电极的峰电流更大,峰电位差更小,表明所制备的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料对锂的扩散更有利,电极过程可逆性更好.

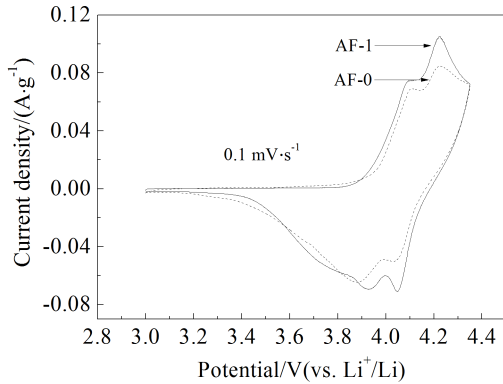


图 3 AF-0 和 AF-1 电极在扫速为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of AF-0 and AF-1 at a scanning rate of $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 4 是 AF-0 和 AF-1 在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线.可以看到尖晶石材料两个明显的充放电平台,与循环伏安两对氧化还原峰相对应,肯定了材料的基本结构.但 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料的首次充放电容量均较 LiMn_2O_4 小,可能是由于活化不充分造成前者活性材料还没有完全被利用引起的.图 5 是 AF-0 和 AF-1 在 1C 倍率下的首次充放电曲线,由于极化明显增大,氧化还原反应对应的两个平台并不十分明显.对比 AF-0 和 AF-1 的充放电曲线,发现 LiMn_2O_4 材料的放电容量较 0.1C 倍率下减少 $33 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 电极材料的放电容量与 0.1C 倍率相比仅减少约 $8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.在 1C 倍率下, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 电极的放电容量较 LiMn_2O_4 电极多约 $20 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.这表明,改性后的尖晶石材料更能适应较大电流充放电,其倍率性能相比传统 LiMn_2O_4 电极材料有显著提高.

为进一步比较充放电电流对 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 尖晶石新材料与 LiMn_2O_4 传统材料性能的影响,测试了在不同倍率条件下的循环充放电容量衰减曲线.图 6 示出 AF-0 和 AF-1 样品电极分别在 0.1C、0.5C 和 1C 条件下连续循环充放 50 次,一共充放

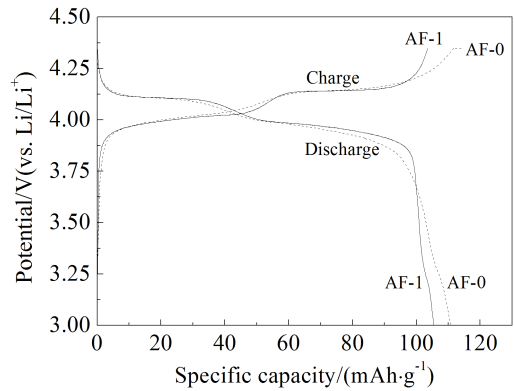


图 4 AF-0 和 AF-1 电极在 0.1C 条件下的首次充放电曲线
Fig. 4 The initial charge-discharge curves of AF-0 and AF-1 electrodes at 0.1C

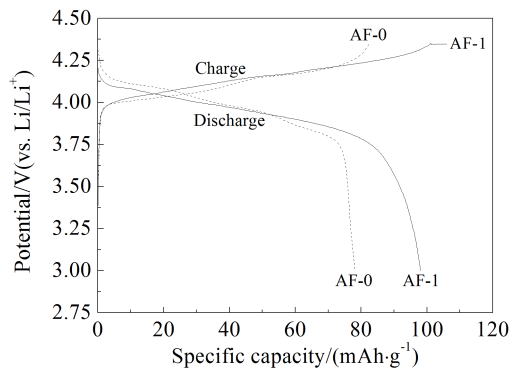


图 5 AF-0 和 AF-1 电极在 1C 条件下的首次充放电曲线
Fig. 5 The initial charge-discharge curves of AF-0 and AF-1 electrodes at 1C

电 150 次的放电容量衰减曲线.总体上看,AF-1 样品电极随循环次数的增加,容量趋于缓慢下降,充放电倍率的增大并没有对其容量损失造成较大影响.而 AF-0 样品电极随充放电倍率的增大,其容量衰减下降趋势也明显增大,导致较大电流下充放电循环性能很差.在不同倍率下完成 150 次充放电后,AF-1 样品电极仍能保持初始容量的 90%以上,而 AF-0 样品电极仅有初始容量的 50%左右.

同时,也可以看到 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 电极的活化相对较慢,在小电流充放条件下,10 次充放电循环尚未达到最佳活化态,这可能与该材料晶体结构较为致密有关,使得电解质的渗入相对较慢.另外, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 电极材料的初始放电容量比 LiMn_2O_4 材料稍低,可能是由于 Al 进入晶格结构中取代部分 Mn,使得参与电极反应的活性粒子数

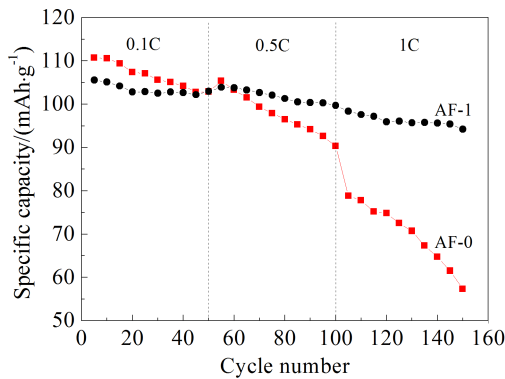


图6 AF-0和AF-1的倍率性能图

Fig. 6 Rate performance of AF-0 and AF-1

(Al本身不参与氧化还原过程)减少,从而引起容量的降低^[11-12]。

总之,尖晶石型 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 电极材料性能的改善,可以通过以下分析进行解释:首先,F⁻的离子半径(0.131 nm)与O²⁻的离子半径(0.135 nm)接近,不会造成晶体构型和晶胞体积的明显变化。F的电负性较O大,Mn—F键比Mn—O键的键能大,故F部分取代O可保持尖晶石型锰酸锂材料的结构稳定,提高了材料的循环稳定性,减小了充放电过程中容量的衰减^[13-14]。其次,Al部分取代Mn可以使晶格中活性Mn的平均氧化态升高,在一定程度上抑制了Jahn-Teller效应^[15-16]。同时,也有助于抑制Mn⁴⁺发生歧化反应,导致锰溶解到电解质溶液中损失活性物质。

3 结论

用溶胶-凝胶结合固相热处理技术成功合成了晶型完整、不含杂相的纳米立方尖晶石型 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 电极材料。通过与传统的 LiMn_2O_4 电极材料相比,发现 LiMn_2O_4 电极材料尽管具有较高的初始放电容量,但其倍率性能很差,只能在小电流条件下循环充放,而 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 正极材料在较高电流密度条件下的充放电性能优越,在0.1C到1C范围内容量的变化几乎不受充放电倍率的影响,能维持较高的容量保持率。尖晶石型 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 材料性能的改善与Al部分取代Mn抑制了晶体的Jahn-Teller形变和电负性大的F部分取代O稳定了晶体结构有关,使得活性材料的溶解损失降低,充放电稳定性大大提高。

参考文献(References):

- [1] Morales J, Sanchez L, Tirado J. New doped Li-M-Mn-O (M = Al, Fe, Ni) spinels as cathodes for rechargeable 3V lithium batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1998, 2(6): 420-426.
- [2] Zheng Z S(郑子山), Tang Z L(唐子龙), Zhang Z T(张中太), et al. Development of research on LiMn_2O_4 cathode material for lithium batteries[J]. *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*, 2003, 18(2): 257-263.
- [3] Guo G H(郭光辉), Chen S(陈珊), Liu F F(刘芳芳), et al. Development of research on doping of spinel LiMn_2O_4 [J]. *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 2013, 41(10): 169-171.
- [4] Yi T F, Fang Z K, Xie Y, et al. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode with excellent fast charge-discharge performance for lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 147(20): 250-256.
- [5] Amatucci G G, Pereira N, Zheng T, et al. Failure mechanism and improvement of the elevated temperature cycling of LiMn_2O_4 compounds through the use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ solid solution [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(2): 171-182.
- [6] Kang Y J, Kim J H, Sun Y K. Structural and electrochemical study of Li-Al-Mn-O-F spinel material for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 237-240.
- [7] Yi T F, Zhu Y R, Zhu R S. Physicochemical properties of $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4\text{F}$, cathode material by citric acid-assisted sol-gel method[J]. *Ionics*, 2009, 15(2): 177-182.
- [8] Xu C Q(徐茶清), Tian Y W(田彦文), Zhai Y C(翟玉春), et al. The preparation of spinel LiMn_2O_4 using sol-gel method[J]. *Journal of Northeastern University of Natural Science(东北大学学报)*, 2004, 25(10): 998-1001.
- [9] Xu C Q(徐茶清), Tian Y W(田彦文), Liu L Y(刘丽英), et al. The effect of Al³⁺ doping on the structure and electrochemical performance of $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [J]. *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 2006, 20(5): 544-547.
- [10] Xia Y G, Zhang Q, Wang H Y, et al. Improved cycling performance of oxygen-stoichiometric spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ at elevated temperature[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(14): 4708-4714.
- [11] Yi T F, Hu X G, Gao K. Synthesis and physicochemical properties of $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ cathode material by the ultrasonic-assisted sol-gel method [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 636-643.
- [12] Kiani M A, Mousavi M F, Rahmanifar M S. Synthesis of

- nano- and micro-particles of LiMn_2O_4 : Electrochemical investigation and assessment as a cathode in Li battery[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, 6 (7): 2581-2595.
- [13] Zheng H, Zhang Q, Li L, et al. Synthesis and electrochemical properties of spinel $\text{LiMn}_{1.95}\text{M}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ for lithium ion batteries[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(7): 5124-5129.
- [14] Bao S J, Zhou W H, Liang Y Y, et al. Enhancement of the electrochemical properties of LiMn_2O_4 through chemical substitution[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 1(95): 188-192.
- [15] Yi T F, Hu X G, Wang D L, et al. Effects of Al, F dual substitutions on the structure and electrochemical properties of lithium manganese oxide[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2008, 15(2): 182-186.
- [16] Xiong L L, Xu Y L, Tao T, et al. Excellent stability of spinel LiMn_2O_4 -based composites for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(47): 24563-24568.

Preparation and Enhanced Rate Capability of Spinel $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$

HU Jun-yan, WANG Meng-meng, LIU Hong-tao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Spinel $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ cathode materials with good crystallinity were synthesized by a sol-gel process followed with a high-temperature solid reaction. The effects of partial substitution of Al for Mn, and F for O on the structure and the electrochemical performance were investigated. The results showed that $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ exhibited the same crystalline state as LiMn_2O_4 , but much better electrochemical stability at higher rate cycling. As a result, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ could maintain stable electrochemical lithium storage even suffering from different rate currents that retains over 90% of the initial capacity after 150 cycles at continuously varying currents (i.e. 0.1C, 0.5C, and 1C).

Key words: spinel lithium manganese oxide; lithium-ion battery; sol-gel method; rate capability; capacity retention