

文章编号: 1000-324X(2003)04-0942-05

S-Co 复合掺杂 LiMn_2O_4 的合成与性能

夏君磊, 赵世玺, 刘韩星, 欧阳世翕
(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 为了扩大锂离子电池正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的工作电压范围, 在保证良好循环性能的基础上提高材料的容量, 本文对 S-Co 复合掺杂 LiMn_2O_4 的合成工艺和电化学性能进行了研究. 溶胶-凝胶法合成的各试样均为纯的立方尖晶石相, 且结晶状态良好. S-Co 复合掺杂综合了 S 掺杂效应和 Co 掺杂效应, 改善了 LiMn_2O_4 的电化学性能, 在 2.4~4.3V 充放电电压范围内, 初始容量较高, 达到 170 mAh/g, 30 次循环后容量不但没有衰减而且有一定增加.

关 键 词: 锂离子电池; 正极材料; LiMn_2O_4 ; S-Co 复合掺杂

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

1 引言

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 在充放电过程中, Li^+ 在尖晶石结构中可逆的嵌入脱出, 并在 $0 \leq x \leq 1$ 和 $1 \leq x \leq 2$ 范围内分别形成 3V 和 4V 两个放电平台, 在 4V 范围内 Li^+ 插入尖晶石结构的四面体 8a 位, 在充放过程中, 容量衰减较慢. 目前的研究也主要集中在该范围. 但是在 3V 区, Li^+ 插入尖晶石结构中的八面体 16c 位, 引起强烈的 Jahn-Teller 畸变, 容量迅速的衰减, 因此 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石正极材料的充放电电压被限制在 4V 区, 其理论容量也只是 $x=1$ 时的 148mAh/g. 如果 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石正极材料能够克服在 3V 区的 Jahn-Teller 畸变, 使该材料能够在 3V 和 4V 两个范围内使用, 那么该材料的理论容量将增加近一倍, 达到 285mAh/g, 电池的能量密度将增加 2/3. 所以改善 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石正极材料在 3V 区的性能是非常必要的. 以往的阳离子掺杂, 都不能改善材料在 3V 区的性能^[1,2], 因此研究者们寄希望于阴离子掺杂. 通过单纯 S 掺杂的研究表明, S 掺杂可以改善材料 3V 范围的循环性能, 容量不但没有衰减而且在前 20 次循环还有一定的增加. 然而对材料在 4V 区的性能却没有什么改善^[3]. Yang-Kook Sun 等人^[4~7] 用溶胶-凝胶法合成了 $\text{LiMn}_{1.76}\text{Al}_{0.24}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$, 研究了 S-Al 复合掺杂 LiMn_2O_4 尖晶石的电化学性能, 经测试发现该材料经 35 次循环充放电后材料保持完好的立方尖晶石结构, 即该材料消除了 Jahn-Teller 效应, 另外, 该材料在 3V 区的容量随循环次数的增加而不断的增加. 单纯的 S 掺杂对材料循环性能的改善局限于 3V 区, 而阴阳离子复合掺杂有望改善材料在 3~4V 范围的循环性能, 并且 Co 被认为是最佳的掺杂阳离子^[8], 因此本文进行了 S-Co 复合掺杂 LiMn_2O_4 的研究.

2 实验

2.1 原料和检测仪器

收稿日期: 2002-07-02, 收到修改稿日期: 2002-09-16

基金项目: 国家自然科学基金 (59972026)

作者简介: 夏君磊 (1977-), 男, 硕士. 通讯联系人: 刘韩星.

固相法所用合成原料为 MnO_2 (纯度 $\geq 91\%$)、 Li_2CO_3 (纯度 $\geq 99\%$)、 MnS (纯度 $\geq 99\%$)、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99\%$); 溶胶 - 凝胶法为 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99\%$)、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99\%$)、 MnS (纯度 $\geq 99\%$)、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99\%$), 螯合剂为柠檬酸。

采用 X 射线衍射仪 (D/MAX-III A 型) 对尖晶石进行 XRD 测定; 扫描电子显微镜 (SX-40 型) 对合成样品进行 SEM 测定; 用原子吸收光谱仪 (Varian-Spectra-30 型) 测定材料中 Li, Mn 的含量。S 分析仪 (CS444 型) 测定 S 的含量。采用 PCBT-138-8D-A 型电池程控测试仪对电池进行充放电测试。

2.2 实验工艺

2.2.1 材料合成

(1) 固相法合成首先将各种原料按一定的比例混合, 然后在球磨机中混料 24h, 经干燥压片后在 500°C 保温 10h, 然后冷却, 再次经研磨压片后在 750°C 保温 48h, 第二次热处理完成后样品随炉温自然冷却。

(2) 溶胶 - 凝胶法合成首先将各种原料按一定的比例溶解于 80°C 的水中, 螯合剂按与阳离子摩尔比为 4:1, 配成溶液, 并把两种溶液混合, 用氨水调节其 pH 值为 8~9, 然后在 80°C 蒸发水分, 形成溶胶, 难溶解的 MnS 均匀分散于粘稠的溶胶之中, 在真空干燥箱中 100°C 干燥, 直至形成干凝胶。干凝胶经排胶后研磨压片, 在 500°C 保温 10h, 然后再在 750°C 保温 48h, 第二次热处理完成后样品随炉温自然冷却。

2.2.2 电池装配

正极由合成材料粉末与 20% 的乙炔黑和聚四氟乙烯组成, 负极为锂片, 电解液采用 1mol/L LiPF_6 的碳酸丙烯酯 (PC) 和碳酸二乙酯 (DMC) (体积比为 1: 1) 的混合溶液。电池的充放电电流为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$, 充放电电压范围为 $2.4\sim 4.3\text{V}$ (vs. Li/Li^+)。

3 结果和讨论

3.1 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ 的物相与形貌

合成工艺对材料的结构和性能有很大的影响, 为了获得纯的掺杂立方尖晶石相, 对 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ 的合成采用固相法和溶胶 - 凝胶法两种工艺。合成各试样的配料组成如表 1 所示。

表 1 溶胶 - 凝胶法合成各试样的配料组成和实际组成
Table 1 Initial and the actual compositions of all samples synthesized by the sol-gel method

	Initial composition	Actual composition
Sample a	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$	$\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$
Sample b	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.96}\text{S}_{0.04}$	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.96}\text{S}_{0.04}$
Sample c	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.94}\text{S}_{0.06}$	$\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.94}\text{S}_{0.06}$
Sample d	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{1.93.92}\text{S}_{0.08}$	$\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{1.93.92}\text{S}_{0.08}$
Sample e	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{1.93.9}\text{S}_{0.10}$	$\text{Li}_{0.99}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{1.93.9}\text{S}_{0.10}$

图 1(a) 为固相法合成的各试样的 XRD 图谱, 由图可见, 各试样均不能合成出纯的立方尖晶石相, 都不同程度的含有 Mn_2O_3 的衍射峰, 因此又进行了溶胶 - 凝胶工艺的合成。溶胶 - 凝胶法合成各组分试样的物相 (如图 1(b)) 均为纯立方尖晶石相, 且各衍射峰位置随 S 掺杂量的增加而向小角度偏移, 根据衍射公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知, 衍射峰向小角度偏移说明

晶面间距增大(如表 2), 晶格常数也相应的增大. 因为 S^{2-} 的离子半径 (1.82\AA) 大于 O^{2-} 的离子半径 (1.35\AA), Co^{3+} 的离子半径 (0.65\AA) 也比 Mn^{3+} 的离子半径 (0.62\AA) 大, 两者的共同作用使晶格尺寸扩大. 单纯掺杂 S 的试样在 x 较大时, 两种合成方法都难以合成出纯的立方尖晶石相^[3]. 但 S-Co 复合掺杂的试样由于复合掺杂效应而合成出纯的立方尖晶石相.

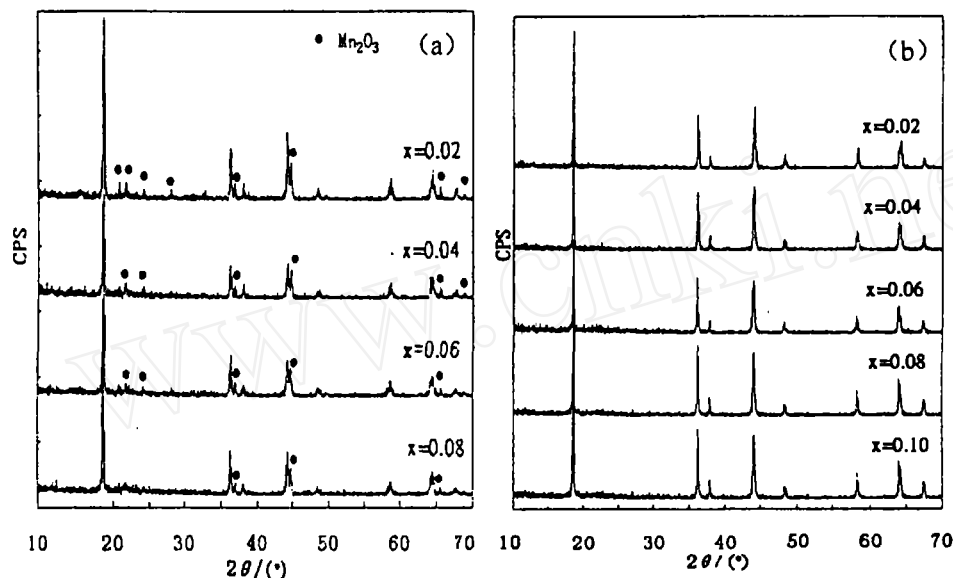


图 1 固相法 (a) 和溶胶 - 凝胶法 (b) 合成 $LiCo_{0.1}Mn_{1.9}O_{4-x}S_x$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $LiCo_{0.1}Mn_{1.9}O_{4-x}S_x$ synthesized by solid method (a) and sol-gel method (b)

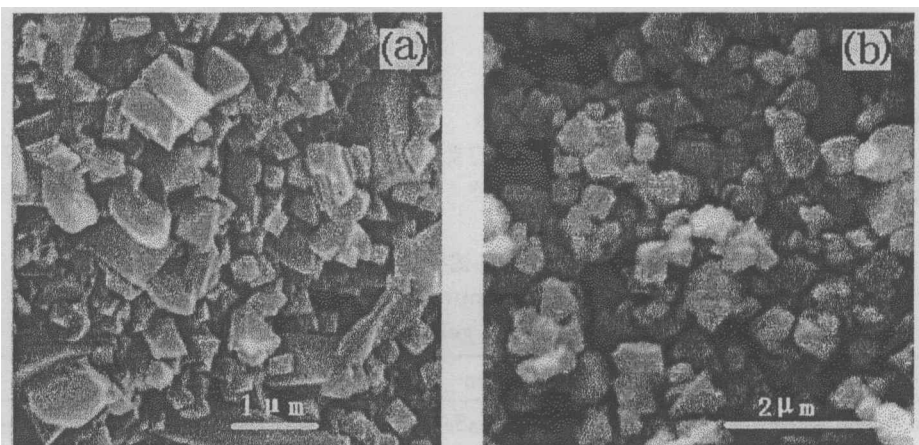


图 2 固相法 (a) 和溶胶 - 凝胶法 (b) 合成 $LiCo_{0.1}Mn_{1.9}O_{4-x}S_x$ 材料 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $LiCo_{0.1}Mn_{1.9}O_{4-x}S_x$ materials synthesized by (a) solid method, (b) sol-gel method

表 2 溶胶 - 凝胶法合成各试样 (111) 面的晶面间距

Table 2 (111) crystal plane distance of all samples synthesized by the sol-gel method

Sample No.	a	b	c	d	e
Distance/ \AA	4.751	4.756	4.761	4.766	4.766

影响正极材料性能的另一重要因素是材料的结晶状态, 结晶状态关系到材料的抗电解

液的溶蚀性, 锂离子的扩散阻力, 晶粒的抗畸变能力等方面^[9]. 因此对两种合成工艺所合成的材料进行了微观形貌的研究. 固相法合成的材料(如图 2(a))晶粒尺寸较大, 大多在 $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ 之间, 而溶胶-凝胶法合成的材料(如图 2(b))晶粒较小, 大多在 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 左右, 其尺寸分布比固相法合成的材料更均匀.

3.2 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ 的电化学性能

把以上溶胶-凝胶法合成的各试样装配成电池在 PCBT-138-8D-A 电池程控测试仪上对电池进行电化学性能测试.

单纯掺杂的 S 试样在 $2.4\sim 4.3\text{V}$ 范围内的容量较纯的 LiMn_2O_4 在 4V 区 ($3.2\sim 4.3\text{V}$) 的容量 (120mAh/g) 有了很大的提高, 初始容量都在 160mAh/g 左右. 但其循环性能仍有待提高, 30 次循环后容量保持率为 72.7% ^[3]. 而 S-Co 复合掺杂的各试样的初始容量较单纯的 S 掺杂试样有了进一步提高, 最高达 170mAh/g (试样 b). 其循环性能表现出独特的变化趋势, 30 次循环后, 容量不但没有衰减, 而且有一定的提高, 试样 b($x=0.04$) 经 30 次循环后容量上升到 194.3mAh/g , 提高了 14.3% , 性能优于其它试样(如图 3), 所以 $\text{LiCo}_{0.10}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.96}\text{S}_{0.04}$ 为最佳成分组合. 各复合掺杂试样在 $2.4\sim 4.3\text{V}$ 范围内循环 30 次, 容量不但不衰减而且都有不同程度的增加, 即复合掺杂材料可以在该电压范围内使用, 把材料的工作电压范围从 $3.2\sim 4.3\text{V}$ 扩大到 $2.4\sim 4.3\text{V}$, 由此可以得出结论, S-Co 复合掺杂方法扩大了 LiMn_2O_4 尖晶石正极材料的工作电压范围, 大大提高了材料的容量, 并且在更大的充放电电压范围内获得了良好的循环性能.

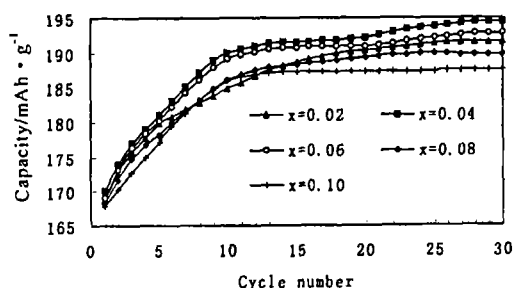


图 3 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ 在 $2.4\sim 4.3\text{V}$ 范围的循环性能比较

Fig. 3 Cyclabilities of $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ in voltage range $2.4\sim 4.3\text{V}$

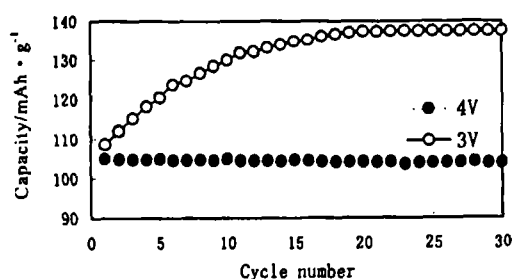


图 4 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.96}\text{S}_{0.04}$ 在 3V 和 4V 区的循环性能

Fig. 4 Cyclabilities of $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.96}\text{S}_{0.04}$ in 3V and 4V regions

在 $2.4\sim 4.3\text{V}$ 范围内, S-Co 复合掺杂 LiMn_2O_4 尖晶石的容量随循环次数的增加而增大的趋势和以往的阳离子掺杂, 阴阳离子 F-Al 复合掺杂^[10] 的变化趋势都完全不同, 虽然对这一变化规律还没有确切的解释, 但可以推断, 这种独特的变化规律是阴阳离子 S-Co 共掺的复合掺杂效应造成的. 因为单纯掺 Co、掺 S 的研究中都没有出现这种变化规律^[3,8].

对试样 $\text{LiCo}_{0.10}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.96}\text{S}_{0.04}$ 进行了不同电压范围的电化学性能测试(如图 4). 在 4V 区该材料的初始容量较小只有 105mAh/g , 但其表现出良好的循环性能, 循环 30 次后容量保持率为 98.9% , 几乎没有损失. 在 3V 区 ($2.4\sim 3.5\text{V}$), 初始容量 (108.6mAh/g) 略大于 4V 区, 同单纯掺 S 试样在该电压范围内的变化趋势相同, 随着循环次数的增加, 容量不断的增加, 直到循环 20 次后才逐步达到稳定. 也正是因为材料的容量在 4V 区容量不衰减, 在 3V 区有一定的增加, 使得材料在 $2.4\sim 4.3\text{V}$ 整个充放电范围内总体表现出上升的趋势.

$\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ 在 4V 区表现出的稳定的循环性能, 是由于 Co 掺杂的稳定晶格作用减弱了 Jahn-Teller 畸变^[8], 因为在 S 掺杂不能改善材料在 4V 区的循环性能, 在 4V 区出

现较大的衰减^[3]. 而 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ 在 3V 区表现出的容量增加趋势则是因为 S 掺杂效应. S 的电子云比 O 更容易变形, 在形成八面体配位场时可以缩小 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道之间的能量差值^[11], 由此可以推断 S 掺入也可以缩小由于 Mn^{3+} 的电子不对称分布 (d^4) 造成的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 之间的能量分裂值, 即从根本上减弱了甚至消除了 Jahn-Teller 效应. 另外由于 S^{2-} 的离子半径大于 O^{2-} , S^{2-} 取代 O^{2-} 后增大了晶格的自由度, 扩大了 Li^+ 的扩散通道, 促进了 Li^+ 的脱嵌. 所以 S 掺入不但在某种程度上克服了 3V 区所发生的 Jahn-Teller 畸变, 使容量不衰减, 而且还对材料产生了积极的影响, 使容量有所提高.

4 结论

通过固相法和溶胶-凝胶法对 S-Co 复合掺杂 LiMn_2O_4 的合成研究表明, 溶胶-凝胶法是更适合掺杂的合成方法, 所合成各组分试样都为纯的立方尖晶石相, 且结晶完全, 晶型完整, 晶粒尺寸分布均匀.

S-Co 复合综合了 Co 掺杂效应和 S 掺杂效应. 通过 Co 掺杂稳定晶格的作用改善材料在 4V 区的循环性能. 通过 S 掺杂使材料在 3V 区容量随循环不但不衰减而且有一定的增加, 两种效应的综合使材料在 2.4~4.3V 电压范围内表现出优良的电化学性能, 不但初始容量很高, 而且循环性能优良, 在前 30 次循环不但没有衰减还有一定的增加.

参考文献

- [1] Tsutomu Ohzuku, Sachio Takeda, *et al.* *J. Power sources*, 1999, **81-82**: 90-95.
- [2] West K, Vitins G, *et al.* *Electrochimica Acta*, 2000, **45**: 3141-3147.
- [3] 夏君磊, 等. S 掺杂 LiMn_2O_4 尖晶石的合成与性能, 电池.
- [4] Sang Ho Park, Ki Soo Park, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**: 2116-2121.
- [5] Sun Yang-Koo. *Electrochemistry Communication*, 2001, **3**: 199-202.
- [6] Sun Yang-Koo, Gyeong-Su Park, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**: A994-A998.
- [7] Sun Yang-Koo, Bookeun Oh, *et al.* *Electrochimica Acta*, 2000, **46**: 541-546.
- [8] Amarilla J M, Martin J L, *et al.* *Solid State Ionics*, 2000, **127**: 73-77.
- [9] Kanamura S, Toriyama S, Shiraishi Z I. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (5): 1383-1389.
- [10] Amatucci G G, Pereira N, *et al.* *J. Power Sources*, 1999, **39-43**: 39-43.
- [11] Lubomir B, Jean-Luc B, *et al.* *J. Solid State Chemistry*, 1999, **145**: 503-510.

Synthesis and Performance of S-Co Co-doped LiMn_2O_4

XIA Jun-Lei, ZHAO Shi-Xi, LIU Han-Xing, OUYANG Shi-Xi

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: To extend the charge/discharge voltage range of cathode material $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ for Li-ion battery and elevate its capacity on the basis of good cyclability, the synthesis and electrochemical performance of S-Co co-doped LiMn_2O_4 were researched. All the samples synthesized by the sol-gel method possess the structure of the pure cubic spinel phase and the crystallization is superior. The electrochemical performance of $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ is satisfying too. In voltage range of 2.4~4.3V, the initial capacity amounts to 170 mAh/g and it increases to some extent instead of decreasing after 30 cycles.

Key words Li-ion battery; cathode materials; LiMn_2O_4 ; S-Co co-dopant