

文章编号: 1000-324X(2006)03-0627-06

$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 的固相合成及性能表征

任海伦¹, 戴永年², 姚耀春², 李伟宏²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 650093)

摘 要: 采用固相法合成锂离子正极材料尖晶石相 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$, 研究元素 Co、Cr 不同掺杂量对产物的结构、晶胞常数、电化学性能和电池内阻的影响. 分析表明, 掺杂少量的 Co、Cr 的 LiMn_2O_4 依然保持着尖晶石结构; 晶胞常数随掺杂量的增加而减小, 从而使尖晶石的比表面积增大, 有利于提高电池的初始容量; 并有效地抑制了充放电过程中的 Jahn-Teller 效应和 Mn^{3+} 的歧化反应. 掺杂 Co、Cr 后 $\text{Li}_{1.02}\text{MnO}_4$ 初始容量有所下降, 且随掺杂量增加而减小, 但能明显改善材料的循环性能.

关 键 词: 固相法; Co、Cr 掺杂; 电化学性能; 交流阻抗

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A

1 引言

锰资源丰富、价格低廉、对环境友好, 尖晶石相锰酸锂 LiMn_2O_4 作为锂离子二次电池正极材料和其他正极材料相比具有广泛的应用前景, 但它本身也存在着容量偏低、循环性能差等缺点. 这主要是在充放电过程中尖晶石结构发生 Jahn-Teller 畸变和锰在电解液中溶解所致^[1~3]. 众多研究者认为掺杂是解决这一问题的一个有效方法, 并做了大量的研究. LiMnO_4 的制备方法很多, 其中以固相合成法最为简单, 其他方法工艺较复杂不宜工业化生产^[4~6], 所以实验采用了固相合成法; Tarascon 和 Jong 等^[7,8] 认为“富锂”的尖晶石相具有更稳定的循环性能. 本文在“富锂”的情况下, 采用固相合成法、分段升温合成了晶型较好的尖晶石相 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$, 并通过 XRD、SEM、循环特性和交流阻抗等方法对其进行了表征, 结果表明 Co、Cr 的引入能大大改善尖晶石 $\text{Li}_{1.02}\text{MnO}_4$ 的综合性能.

2 实验

2.1 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 的合成

将 Li_2CO_3 、 MnO_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 Cr_2O_3 按摩尔比 $0.501:x:y:(2-x-y)$ (x, y 为 Co 和 Cr 化学计量数) 混合放入烘箱中一段时间除去结晶水, 以免在球磨的过程中结块, 然后按一定比例在球磨机中混合均匀; 放入马弗炉中焙烧, 第一阶段缓慢升温至 350°C 保温 6h, 再缓慢升温至 450°C 保温 6h, 最后升温至 700°C 保温 12h, 以 $1\sim 2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的降温速率降至室温,

收稿日期: 2005-06-07, 收到修改稿日期: 2005-07-07

作者简介: 任海伦 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: surpassren@126.com

得到产物 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$.

2.2 热重分析

采用德国产 NETZSCH STA409 PG/PC 热重分析系统. 程序升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 最终实验温度为 800°C , 混合原料合成在空气环境中进行. TGA-DTA 数据由软件自动采集.

2.3 样品的表征

用 X 射线衍射技术 (XRD) 对样品进行物相分析. 仪器采用日本 Regaku 公司生产的 X 射线自动衍射仪. 用扫描电镜 (SEM) 观察样品表面形貌. 仪器采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型电子扫描显微镜, 电子加速电压为 20kV.

2.4 电化学性能测试

以高纯金属锂片或 MCMB 为负极, 合成的材料为正极组装成模拟电池和手机电池进行电化学性能测试. 手机电池正极材料为 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$, 负极材料为 MCMB, 将其与其他辅助材料按一定比例球磨混合后, 涂布得正负极极片, 随后进行辊压、卷绕、焊接等程序, 电解液为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6+\text{EC}:\text{DEC}(1:1)$, 隔膜为 Cellgard2003. 经过严格干燥后, 用真空注液机注入电解液, 最后用激光焊接机封壳. 采用 BS-9300SM 对模拟电池和手机电池进行电化学性能测试. 充放电均以恒流方式进行, 除特别注明外, 充电电流为 $0.1C$ ($C = m \times Q$, $Q = 285\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 终止电压为 4.5V; 放电电流为 $0.1C$, 终止电压为 3.0V.

2.5 交流阻抗测试

采用对组装的电池进行交流阻抗测试. 具体操作如下: 先用 $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度进行三次循环伏安活化, 在待测电位下极化 40min(极化后期电流恒定, 且小于 5nA), 之后进行阻抗谱的测量, 频率范围为 $10^5 \sim 5 \times 10^{-3}\text{Hz}$ [9].

3 结果和讨论

3.1 反应温度的确定

图 1 为合成原料 Li_2CO_3 、 MnO_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 Cr_2O_3 按上述比例混合测得的 TGA-DTA

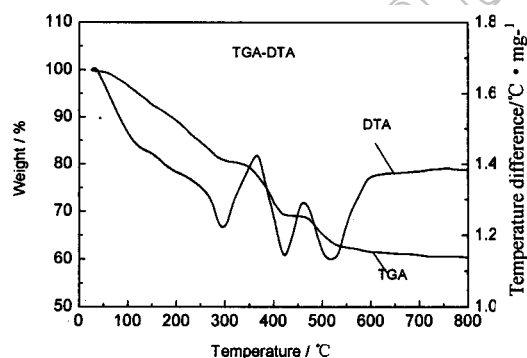


图 1 合成原料的 TGA-DTA 曲线

Fig. 1 TGA-DTA curves of raw materials

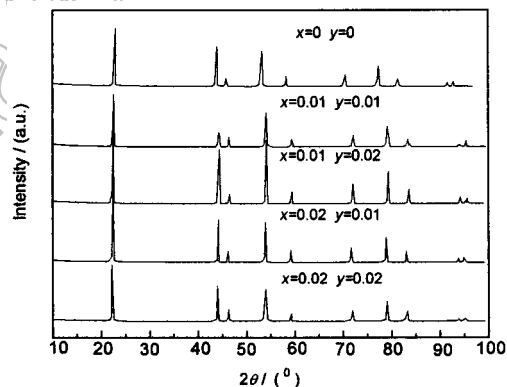


图 2 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$

曲线, 从图中 TGA 曲线可以看出有三个失重过程, 分别为 $50\sim 300$ 、 $350\sim 410$ 和 $450\sim 600^\circ\text{C}$. 从 DTA 曲线来看, 这三个失重过程都是吸热过程. 第一阶段为原料中少量的水挥发和原料的分解; $350\sim 410$ 和 $450\sim 530^\circ\text{C}$ 这两个失重过程为 Co、Cr 分别进入锰酸锂的骨架中. 由

此实验的焙烧分为三个阶段: 350°C 恒温 6h, 升温至 450°C 恒温 6h, 最后在 700°C 保温 12h.

3.2 不同掺杂量对材料结构的影响

图 2 和表 1 是按 2.1 节中所述的方法合成 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.01$ 、 0.02 ; $y=0.01$ 、 0.02) 的 XRD 图谱和晶胞常数、晶胞体积.

表 1 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 的晶胞常数及晶胞体积

Table 1 Cell parameter and cell volume of $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$

	Cell parameter/ \AA	Cell volume/ nm^3
$\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$	8.2444	0.5604
$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.01}\text{Cr}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$	8.1944	0.5502
$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.01}\text{Cr}_{0.02}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$	8.1939	0.5501
$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$	8.1927	0.5499
$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_{0.02}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$	8.1902	0.5492

从图 2 可以看出, 固相合成的 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 与 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 具有单一的尖晶石结构, 未出现任何杂相峰, 证明 Co 和 Cr 已经进入到 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的晶格中, 其中以 $x=0.01$, $y=0.02$ 的衍射峰最强, 说明得到了晶型好的尖晶石相; 而 $x=0.02$, $y=0.02$ 的衍射峰最弱, 表明 Co 和 Cr 已经进入到 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的晶格中, 但是随着掺杂量的继续增加 Co 和 Cr 就很难进入到 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的晶格中, 会出现杂峰. 为了考察掺杂 Co、Cr 后 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 晶体结构的变化, 利用所得的 XRD 数据, 通过最小二乘法计算晶体的晶胞常数和晶胞体积, 结果如表 1 所示. 可以看出, 在 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中引入 Co、Cr 后晶胞参数和晶胞体积都有所减小, 当两者的掺杂量总和增大时晶胞参数和晶胞体积也是下降的. 实验认为, Co-O ($1067\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和 Cr-O ($1142\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的键能都比 Mn-O ($946\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的键能大^[10], 使得 LiMn_2O_4 晶胞发生收缩, 尖晶石更紧密的结合在一起. 从本文后面的手机电池循环曲线图 4(b) 和交流阻抗图谱图 5 可以看出, 掺杂 Co、Cr 的尖晶石性能都优于未掺杂的, 尤其从图 5 可以看出 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.01}\text{Cr}_{0.02}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 的内阻比 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 小得多, 可见晶胞的收缩并未影响 Li^+ 的脱嵌. 另外, Co^{3+} (0.65\AA) 半径和 Cr^{3+} (0.62\AA) 半径比 Mn^{3+} (0.67\AA) 半径小, 所以在稳定尖晶石结构的同时, 并没有改变 Li^+ 嵌入与脱嵌相对孔道大小.

3.3 扫描电镜 (SEM) 测试

图 3 为 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.01$ 、 0.02 ; $y=0.01$ 、 0.02) 的 SEM 形貌照片. 从图中可以看出, 固相合成的 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 颗粒具有八面体尖晶石形貌, 形貌规整, 粒度分布比较均匀, 表面光滑, 平均粒径约为 $2\sim 3\mu\text{m}$, 进一步证实是 Co、Cr 完全进入到 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 晶格中.

3.4 不同掺杂量对 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电化学性能的影响

掺杂 Co、Cr 后的 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的首次放电比容量均比纯 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 低, 这是因为尖晶石正极材料的容量是由化合物中 Mn^{3+} 含量的多少决定的, 其含量越高, 首次放电容量就越高^[8,11]. 而我们在合成的过程中 Co、Cr 是取代 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中的 Mn^{3+} , 也就减少了 Mn^{3+} 的含量, 掺杂量越大, 初始容量下降的越多. 而 Co、Cr 的引入使 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的晶胞体积发生了收缩, 在一定程度上增大了粉末的比表面积, 从而提高了产物的电化学性能, Momchilov 等^[12] 认为比表面积大对提高产物的比容量有明显的影响, 这是因为比表面积增

大,使得 Li^+ 的扩散路径增多,嵌入与脱出更加方便. 综合这两点,使掺杂 Co、Cr 后的 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 初始容量下降得很小. 这一点在模拟电池首次放电比容量曲线图中得到了证实(图 4(a)), Co、Cr 的引入,使 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 在放电过程中有一个明显的高电压放电平台. 从图 4(b) 中可以看出, Co、Cr 的引入明显地改善了 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的循环性能,掺杂量越大,循环性能越稳定,但是比容量也随之下落的越多.

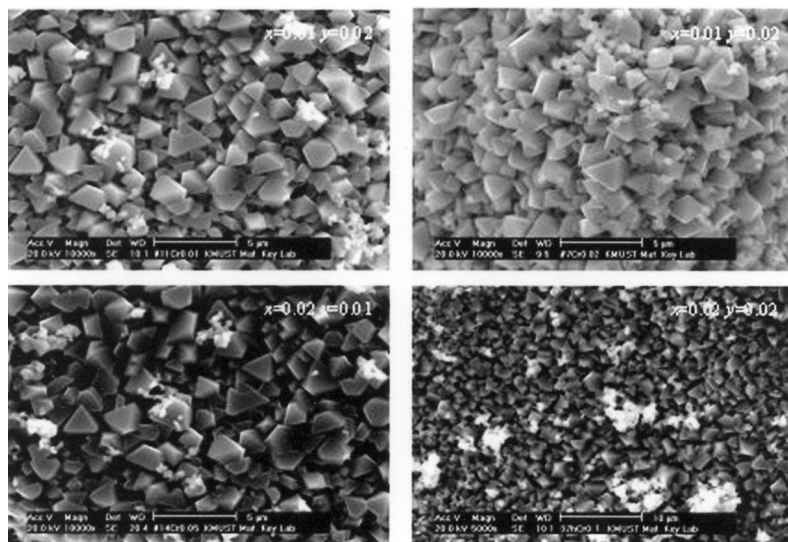


图 3 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.01, 0.02; y=0.01, 0.02$) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.01, 0.02; y=0.01, 0.02$)

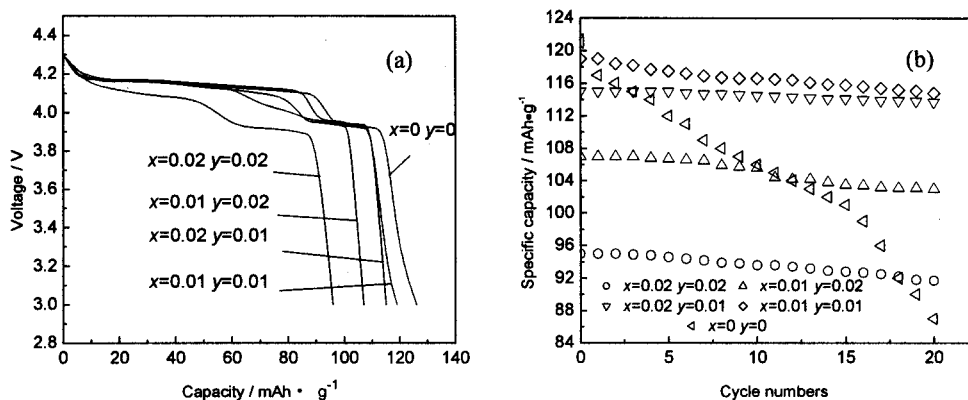


图 4 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.01, 0.02; y=0.01, 0.02$) 模拟电池和手机电池性能测试

Fig. 4 Performance test of model cells and battery of mobile phone of $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$

($x=0.01, 0.02; y=0.01, 0.02$)

(a) Initial discharge curve of model cells; (b) Cycle curve of battery of mobile phone

掺杂 Co、Cr 之所以能改善 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的性能, 是因为尖晶石 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 在充放电的过程中晶粒会发生反复的膨胀和收缩, 对于未掺杂 Co、Cr 的尖晶石, 晶胞常数较大, Mn-O 键较长, 晶胞体积变化也较大, 这样容易引起尖晶石骨架键的断裂, 从而使尖晶石结构受到破坏. 由于 Cr-O 键能和 Co-O 键能都比 Mn-O 键能要大, 掺杂 Cr 后的尖晶石晶胞常数、晶胞体积发生收缩, 有效地抑制了在充放电过程中的 Jahn-Teller 效应和 Mn^{3+} 的

歧化反应; 晶胞体积发生变化的幅度大大的降低. 另外, 在充放电过程中电解液锂盐 (LiPF_6) 与电池中少量的 H_2O 反应产生 LiF 和 HF 气体, 这会使电池气胀, 增大电池的内阻, 降低电池的使用寿命; 如果在制备电池的过程中引入少量的水, HF 气体就会溶解, 形成 HF 酸, 严重腐蚀尖晶石中的 Mn , 破坏晶格, 使电池的循环性能大大降低, 在实验的尖晶石相中 Li 是过量的, 锂的过量能抑制 LiPF_6 的分解. 综合以上几方面, $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 的循环性能优于未掺杂的 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

3.5 交流阻抗的测试

实验对未掺杂的 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 XRD、电化学性能较好的 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.01}\text{Cr}_{0.02}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 材料进行了交流阻抗测试, 组装电池在 4.30~3.65V 范围内进行交流阻抗测量, 得到交流阻抗谱, 从图 4 中可以看出, 交流阻抗谱分为三个部分: 首先在高频区有一个小半圆, 然后在中频区有一个较大的半圆, 在低频区还出现一段扩散区. 这和 Aurbach 等^[13,14] 的实验结果是一致的. 他们认为在中高频区的半圆反映了 Li^+ 覆盖在 LiMn_2O_4 电极表面的多层电解质膜中的迁移; 在中低频区的半圆反映了 Li^+ 在多层电解质膜和活性物的界面发生了电子交换; 低频区部分的半圆反映了 Li^+ 在固体中的扩散. 图 5 中 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 与 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.01}\text{Cr}_{0.02}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 阴极与电解液间的接触电阻 R_e 变化不大, 而材料内阻 R_{ct} 变化很大, 掺 Cr、Co 尖晶石的内阻 R_{ct} 明显小于纯的 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$, 这将有利于锂离子嵌入与脱嵌, 减少锂离子在迁移过程中的阻力, 大大改善了电池的循环性能.

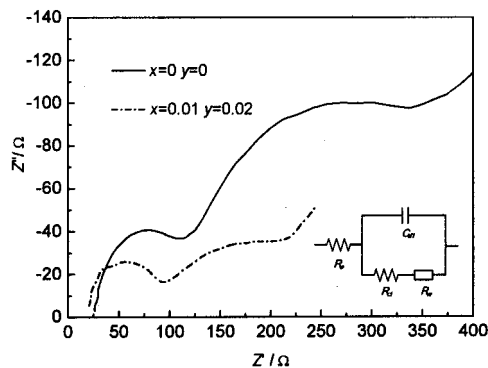


图 5 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 与 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.01}\text{Cr}_{0.02}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 的交流阻抗谱和等效电路图

Fig. 5 AC impedance patterns and equivalent circuit of $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.01}\text{Cr}_{0.02}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$

4 结论

1. 固相法合成的 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.01$ 、 0.02 ; $y=0.01$ 、 0.02) 材料晶形完整, 粒度较均匀在 $2\sim 3\mu\text{m}$ 之间.
2. 电化学性能测试表明, $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.01$ 、 0.02 ; $y=0.01$ 、 0.02) 的初始容量随 Co、Cr 掺杂量的增加而降低, 但其循环性能得到了明显的改善, 其中掺杂量 $x=0.01$ 、 $y=0.02$ 电化学性能最好.
3. Co、Cr 掺杂降低了 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的晶胞常数, 增大了尖晶石相 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的比表面积; 有效地抑制了电池内气体的生成, 使电池的综合性能得到提高.

参考文献

- [1] Song D, Ikuta H, Uchida T, et al. *Solid State Ionics*, 1999, **117**: 151-156.
- [2] 宫 杰, 杨景海, 王春忠等. 高等学校化学学报, 2002, **23**(12): 2322-2324.
- [3] Kim J H, Sun Y K. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**: 166-170.

- [4] Yongyao X, Yoshio M. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(3): 825–833.
- [5] Yongyao X, Yoshio M. *J. Power Sources*, 1995, **57**(1–2): 125–131.
- [6] 李智敏, 仇卫华, 胡环宇, 等 (Li Zhi-min, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(2): 342–348.
- [7] Tarascon J M, Mckinnon W R, Coowar F, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**(6): 1421–1431.
- [8] Jong H Lee, Jin K Hong, Dong H Jang, *et al.* *J. Power Sources*, 2000, **(89)**: 7–14.
- [9] Aurbach D, Levi M D. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(23): 4630–4640.
- [10] Wang G X, Bradhurst D H, Liu H K, *et al.* *Solid State Ionics*, 1999, **(120)**: 95–101.
- [11] Amatucci G G, Pereira, Zheng T, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**(2): A171–A182.
- [12] Momchilov A, Manev V, Nassalevska A. *J. Power Source*, 1993, **41**: 305–308.
- [13] Aurbach D, Levi M D, Gamulski K, *et al.* *J. Power Source*, 1999, **81–82**: 472–479.
- [14] Aurbach D, Gamulski K, Markovsky B, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**(4): 1322–1331.

Synthesis by Solid-state Reaction and Characterise of $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$

REN Hai-Lun¹, DAI Yong-Nian², YAO Yao-Chun², LI Wei-Hong²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Faculty of Material and Metallurgy Engineering, Kunming Institute of Science and Technology, Yunnan 650093, China)

Abstract: The spinel $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ as a cathode of lithium ion secondary battery was synthesized by a solid-state method. The influences of the different Cr and Co content in the LiMn_2O_4 on phase constitution and structure, lattice parameters and electrochemical properties were investigated. The spinel structure was kept still with inserting a small amount of Cr and Co to $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$. The Jahn-Teller distortion and the Mn^{3+} disproportionation reaction were restrained efficiently. With the substitution content of Cr and Co increased, the lattice parameters of $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ decreased, while specific surface area was increased, and the specific capacity of the cell was improved. In addition, the initial capacity was decreased, but the cycle performance of materials was improved obviously.

Key words solid-state method; doping Cr and Co; electrochemical performance; AC impedance