

富锂掺杂 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 的合成及电化学性能研究

高媛 赖琼钰* 韦旒妮 胡向贵 卢集政 李月峰

(四川大学化学学院, 成都 610064)

关键词: 锂离子电池; $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$; 硝尿配合物; 掺杂; 电化学性能

中图分类号: O614.111; O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0778-05

Synthesis and Characterization of Lithium-rich $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ Powders

GAO Yuan LAI Qiong-Yu* WEI Ni-Ni HU Xiang-Gui LU Ji-Zheng LI Yue-Feng

(Department of chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ powders were prepared by heating metal-urea nitrate complexes precursors. The influence of synthesis conditions on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ was investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and charge-discharge experiments. The powders were well crystallized and with a narrow particle size distribution and regular morphology about 60 nm. Electrochemical performances indicated that $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ delivered a high capacity of $191 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 14th cycle due to additional 3 V (vs Li) plateau, $145 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 22nd cycle. The results show that there are two pairs of voltammetric wave (centered at 4 V (vs Li)) and a pairs of voltammetric wave (centered at 3 V (vs Li)), indicating an excellent reversibility.

Key words: Li-ion battery; spinel $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$; metal-urea nitrate complexes; doping; electrochemical performance

锂离子电池具有比能量高、功率大、使用寿命长、无记忆效应、性能价格比高等优点,从而成为可充式电源的主要选择对象。锰由于资源丰富、价廉、环境友好等优点,使锰酸锂(LiMn_2O_4)成为最有希望取代钴酸锂的正极材料。但锰酸锂的放电容量相对较低,结构欠稳定,容量衰减严重,作为正极材料还无法与钴酸锂相比,近年来做了大量的研究工作以改善它的电化学性能^[1~6]。最近 Youngjoon Shin 等研究发现^[7]用少量的 Li 与 Ni 共同替代 LiMn_2O_4 中的 Mn 得到的 $\text{LiMn}_{2-2x}\text{Li}_x\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的电化学性能要优于单元素替代的 $\text{LiMn}_{2-2x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 的电化学性能。但是大多数对锰酸锂的改性都是以牺牲其

比容量为代价来提高循环稳定性的^[1~6]。作者从缺陷化学的角度考虑,若掺入过量的锂,既可以防止 LiMn_2O_4 在高温烧结时由于锂挥发造成锂空位缺陷,又可以使过量的锂进入晶格间隙,形成固溶体 $[\text{Li}]_{\text{tetra}}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1+x}^{3+}\text{Mn}_{1-x}^{4+}]_{\text{octa}}\text{O}_4$ 。从电荷平衡考虑将发生如下反应 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, 这将增加 Mn^{3+} 含量,从而引起比容量的增加。但是 Mn^{3+} 是引起 Jahn-Teller 畸变的主要原因,为了增加材料的循环稳定性选取半径与 Mn^{3+} 相近的 $\text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}$ 协同掺杂的方式,来增强材料结构的稳定性,抑制了过多的 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 畸变,以期获得既有较高比容量又有良好的电化学可逆性与循环稳定性的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 正极

收稿日期:2004-11-15。收修改稿日期:2005-01-30。

教育部博士点基金资助项目(No.20020610027)。

*通讯联系人。E-mail: laiqr5@hotmail.com

第一作者:高媛,女,25岁,硕士研究生;研究方向:无机非金属材料。

材料。

本文工作用硝尿配合物为前驱体,在较低温度与较短烧结时间内,合成富锂掺杂型尖晶石 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 。并对 Li 过量掺杂型尖晶石材料的结构与电化学性能关系进行了讨论。

1 实验部分

1.1 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 的合成

将硝酸锰(50%, C.R.), 硝酸锂(A.R.), 硝酸铬(A.R.), 硝酸钴(A.R.), 按比例称取, 据文献^[8]中所述方法配成凝胶状前驱体。将前驱物放入真空干燥箱中, 驱除水分, 再放入马弗炉中缓慢升温到 230 °C 下保温, 直至燃烧。燃烧后得一黑色粉末状物质, 将研磨后粉末分别 400 °C, 600 °C, 800 °C 烧结 7 h。

1.2 表征

采用日本理学电机公司 D/max-rA 型旋转阳极 X 光衍射仪对物品进行物相和结构分析(管压: 40 kV, 管流: 100 mA, Cu $K\alpha$ 射线, 扫描范围: 10°~70°, $\lambda=0.15418$ nm); 采用日立公司 S-450 型扫描电子显微镜观察分析样品颗粒的大小和形貌, 电压 5 kV, 电流 30 mA。

1.3 电化学性能测试

电池充放电测试采用二电极体系正极为 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$, 乙炔黑和 PVDF 按 85:10:5 的混合物。集流极为不锈钢网, 以 9.8×10^6 Pa 压力压制成正极片。负极为 0.2 mm 厚的金属锂片。电解液由 $\text{LiPF}_6(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 与 EC+DEC(1:1 体积比)组成。电池的充放电性能测试在新威电池程控测试仪上进行, 电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电压范围 2.7~4.4 V(vs Li)。循环伏安测试采用以 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 为研究电极的活性物质, Li 作为对电极及参比电极, 组成的三电极体系, 在上海辰华仪器电化学工作站的 CH10061b 型循环伏安测试仪上对实验电池进行循环伏安扫描, 扫速 $v=1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电压范围 3.2~4.6 V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同条件烧结后所得产物的 XRD 图。由图 1 中(a)看出在 230 °C 瞬间燃烧后产物中已经形成了尖晶石相的(111), (311)与(400)晶面, 伴随有 Mn_2O_3 杂相的存在。在 400 °C 烧结 7 h 后(b), 尖晶石相基本形成, 峰强度较弱, Mn_2O_3 杂相依然存在。随着烧结温度升高, 在 600 °C 烧结 7 h(c)产物的尖晶石特征

峰继续生长, 但还是有杂相峰。在 800 °C 烧结 7 h 后的产物(d)为单一立方尖晶石结构, 衍射峰尖锐, 产物晶化程度好, 其空间群为 $Fd3m$, 这表明掺杂元素已完全进入尖晶石的晶格中。根据衍射数据, 由 Rietveld 公式进行计算可得, 在 800 °C 烧结 7 h 的 $\text{Li}_{1.06}\text{Cr}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 样品的晶胞参数 a 为 0.820 9 nm, 这比母体尖晶石的晶胞参数 $a=0.8241$ nm 明显减小。可能正是晶胞参数的减小, 使 $\text{Li}_{1.06}\text{Cr}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 正极材料的结构更加稳定, 当锂离子脱出时结构不会发生坍塌。

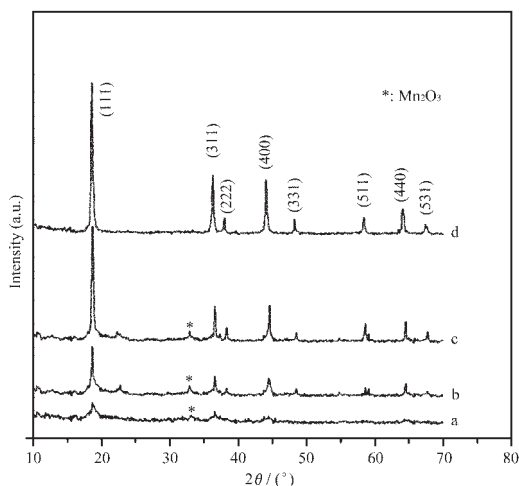


图 1 不同条件下烧结后样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ at various synthesis conditions

(a) calcined at 230 °C; (b) calcined at 400 °C for 7 h; (c) calcined at 600 °C for 7 h; (d) calcined at 800 °C for 7 h

2.2 SEM 分析

图 2 为 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4(800 \text{ °C}, 7 \text{ h})$ 材料的扫描电镜图。从图中可以看出材料粒度均匀, 分布窄, 平均粒度为 60 nm, 呈球形颗粒。这与实验中加入尿素有极大的关系。第一, 在产生胶体前驱阶段, 尿素既作为配位体与 Mn, Cr, Co 形成硝酸盐尿素配合物, 使反应物在分子水平上达到均匀分布, 有利于前驱物在更低的烧结温度下生成尖晶石相。同时尿素作为均相沉淀剂缓慢水解释放出 OH^- , 控制了粒子的生长速度^[9], 这样生成超微粒的团聚现象大大减小。第二, 在前驱物燃烧过程中, 尿素燃烧放出大量的热, 促使硝尿配合物分解生成尖晶石, 同时燃烧放出的大量气体又可抑制晶粒的生长。另外, 本实验在生成前驱物胶体粒子时选用乙醇做反应介质, 使胶体表面羟基被乙氧基团($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)取代而不形成

氢键,而且乙醇分子阻碍了胶粒之间的靠近,因此在干燥与煅烧过程中不会生成“氧架桥”键,阻碍了颗粒的硬团聚,得到粒度分布均匀的 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 球形颗粒。

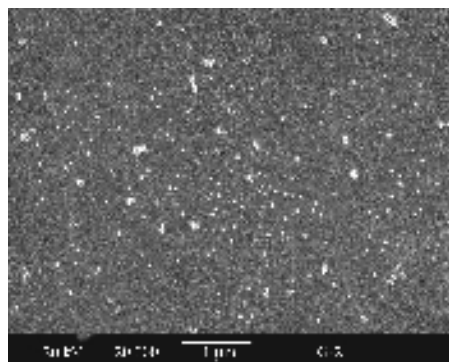


图 2 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 的 SEM 照片

Fig.2 SEM of the $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$

2.3 电化学性能测试

2.3.1 循环伏安测试

图 3 为产物 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ (800 °C, 7 h) 的循环伏安图。我们可以很清晰地在上看到 4.13 V (vs Li) 和 4.26 V (vs Li) 有两个氧化电位峰,相应的在 3.90 V (vs Li) 和 4.11 V (vs Li) 有两个还原电位峰,很清晰地显示了 Li^+ 的脱嵌与嵌入的可逆过程:



此时的电极材料由两种晶体都是立方结构的物质组成^[10],在这个区域锂离子的脱嵌与嵌入都很容易,正极材料的可逆性很好。同时可以看出掺入 Cr, Co 与过量的 Li 后,4 V (vs Li) 左右的两对氧化还原峰逐渐靠近,并有两个峰融合为一个峰的趋势。这意味着掺入 Cr 和 Co 与过量的 Li 后尖晶石的结构稳定性更好,容量衰减比纯 LiMn_2O_4 更低。

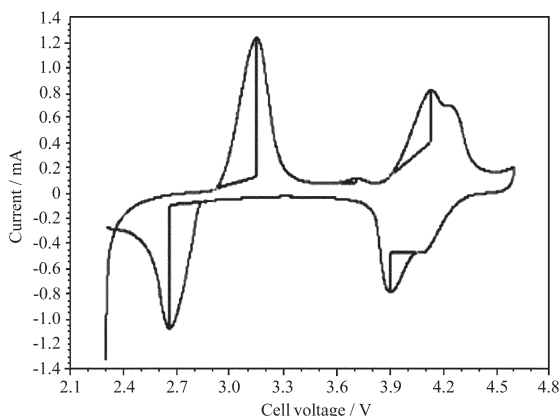


图 3 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 样品的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammogram of $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$

让我们感兴趣的是在 3.15 V (vs Li) 和 2.66 V (vs Li) 有一对氧化还原电位峰,在 3 V (vs Li) 电压下锂离子进行脱嵌与嵌入反应^[11]:



3 V (vs Li) 左右氧化还原电位峰包围的面积较大,据我们推测:一是因为 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 电极材料中含有较多 Mn^{3+} ,这是由于制备硝尿配合物时使用尿素中的羰基具有还原性,在前驱物的燃烧过程中尿素将部分 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} 。还有一部分 Mn^{3+} 可能来自材料本身的缺陷,我们合成的为富锂型尖晶石材料,充放电时在电流的作用下过量锂进入了晶格,带来多余的正电荷,为达到电荷平衡,将通过 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 降价来补偿过量的 Li^+ 带来的正电荷。我们通过化学滴定^[12]得到 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 中锰的平均氧化数为 3.45,比化学计量 LiMn_2O_4 中锰的理论氧化数(3.5)低,这与我们的推测相符合。第二因素也不容忽视:Ammundsen 等^[13]报道,在充放电循环中掺入的铬会发生可逆的氧化还原反应 $\text{Cr}^{3+} \longleftrightarrow \text{Cr}^{6+}$,这将增加 3 V (vs Li) 区的比容量。3.15 V (vs Li) 氧化峰还对锂离子电池的应用非常有利,由于此时锂离子从四方相中脱嵌出来,既可弥补初次充放电时损失的锂,又可以使四方相向立方相转化,稳定了晶体的结构^[14]。

2.3.2 充放电性能测试

从材料的放电容量随循环数变化图 4 中我们可以看出,在 800 °C 烧结 7 h 的 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 样品初始放电容量为 $109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但是随着循环次数增加材料的放电容量也随之增加,13 次循环后达到 $154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,这可能是因为材料在充放电过程中,在电流的作用下使过量的 Li 逐渐进入晶格中,这必将带来过多的正电荷,为了达到电荷平衡尖晶石中的 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 降价来补偿过量的 Li^+ 带来的正电荷, Mn^{3+} 的逐渐增加必将引起材料的比容量的逐渐增加。在图 4 中我们还发现当循环到第 14, 15 次时正极材料的容量急剧升高,第 15 次放电比容量达 $190 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为材料中含有较多的 Mn^{3+} ,随着循环次数的增加,发生了 Jahn-Teller 畸变,材料在 3 V (vs Li) 左右出现了立方与四方的混合相,我们在前面 2.3.1 中讨论了,此时掺入的铬发生可逆的氧化还原反应 $\text{Cr}^{3+} \longleftrightarrow \text{Cr}^{6+}$ ^[13],引起了 3 V (vs Li) 区锂离子的脱嵌与嵌入,使材料 3 V (vs Li) 平台的容量展现了出来,图 4 的结果与前面的循环伏安测试结果相吻合。

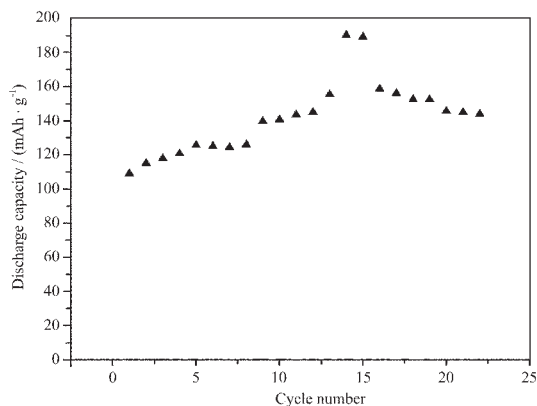


图4 放电容量随循环次数变化图

Fig.4 Evolution of discharge capacities with cycle number

材料的充放电曲线图5中我们可以清楚地看见:第15次充放电时出现了3 V(vs Li)左右充电平台与2.8 V(vs Li)左右放电平台,与第13次放电比容量相比,正极材料的比容量增加了 $36 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当循环到第22次时材料的比容量下降至 $145 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 3 V (vs Li) 平台依然存在但是对材料比容量的贡献已经比较弱了。这是因为材料中较多的 Mn^{+3} , Mn^{+3} 在使材料 3 V(vs Li)平台容量增加的同时,也是引起 Jahn-Teller 畸变的主要原因,多次循环后材料中出现了四方相与立方相的混合物,致使 3 V(vs Li)区容量衰减。Tabuchi^[11]和 Huang^[14]等在对缺陷型尖晶石 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-2x}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的研究中也出现了在 3 V(vs Li)左右出现放电平台,容量急剧增加两次循环后出现衰减的现象,这与我们的实验结果类似。但是从图4看出,虽然循环15次后容量出现大的衰减,

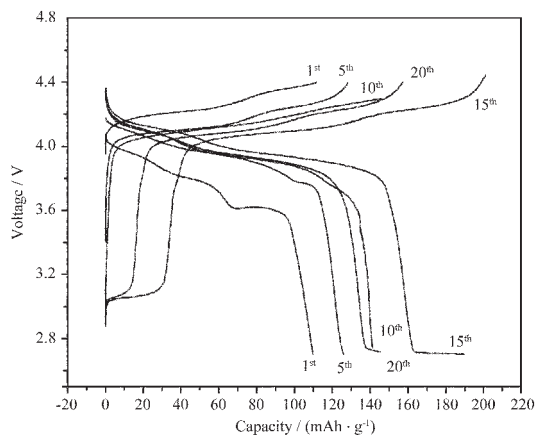
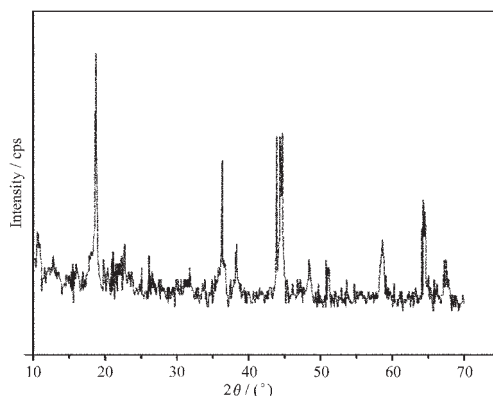


图5 充放电容量随循环次数变化图

Fig.5 Charge-Discharge capacities with cycle number of $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$

之后从第16次到第22次循环材料比容量衰减变得平稳,从 $156 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减为 $145 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 中掺入 Cr, Co 的缘故,掺入的 Cr, Co 占据部分 16d 位置,而 Cr-O, Co-O 键键能大于 Mn-O 键键能,使晶胞参数变小($a=0.8209 \text{ nm}$),增强了材料结构的稳定性,这正好抑制了过多的 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 畸变。图6为进行22次充放电循环后正极材料的 XRD 图,从图中可以看见经过多次充放电循环后,材料的立方结构基本没变。材料 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 具有优异的比容量与循环稳定性。

图6 22次充放电循环后 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 的 XRD 图Fig.6 XRD pattern of $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ after 22 cycles

3 结论

本文采用硝尿配合物为前驱物,在 800°C 烧结 7 h 得到单相 $\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 。产物分散均匀,粒径分布窄,平均粒度为 60 nm ,呈球形颗粒。材料具有优异的电化学性能,在 15 次充放电循环后展现了 3 V (vs Li) 放电平台,总放电比容量达到 $191 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,此后容量有所衰减,但由于协同掺入的 Cr, Co 稳定了材料的结构,循环 22 次后材料立方结构基本不变,放电比容量仍能保持 $145 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。循环伏安曲线显示,材料具有良好的电化学可逆性与循环稳定性。

参考文献:

- [1] Wa She-huang, Su H J. *Mater Chem Phys.*, **2002**,**78**:189~195
- [2] Fu Y P, Su Y H, Lin C H. *Solid State Ionics.*, **2004**,**166**:137~146

- [3] Hon Y M, Fung K Z, Lin S P, et al. *J. Solid State Chem.*, **2002**,**163**:231~238
- [4] Lee S W, Kim K S, Lee K L, et al. *J. Power Sources.*, **2004**,**130**:233~240
- [5] Matsuda K, Taniguchi I. *J. Power Sources.*, **2004**,**132**:156~160
- [6] Eftekhari Ali. *J. Power Sources.*, **2003**,**124**:182~190
- [7] Shin Y, Manthiram A. *J. Power Sources.*, **2004**,**126**:169~174
- [8] QIU Yu(邱羽), GAO Lian(高濂). *Wuji Cailiao Xuebao (Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2004**,**19**(1):63~68
- [9] ZHANG Jin(张金). *Gongneng Cailiao(Chinese J. Functional Mater.)*, **1998**,**29**(3):287 289
- [10] Ohzuku T, Kitagawa M, Hirai T. *J. Electrochem Soc.*, **1990**,**137**:769~775
- [11] Tabuchi M, Masquelier C, Kobayashi H, et al. *J. Power Sources.*, **1997**,**68**:623~628
- [12] CHEN Yong-Xi(陈永熙), ZHOU Li-Juan(周立娟), GUO Li-Ping(郭丽萍), et al. *Wuhan Ligong Daxue Xuebao(Chinese J. Wuhan University of Technology.)*, **2001**,**23**(10):1~3
- [13] Ammundsen Brett, Paulsen Jens, Davidson Isobel, et al. *J. Electrochem Soc.*, **2002**,**149**(4):A431~A436
- [14] Huang H, Chen C H, Perego R C, et al. *Solid State Ionics.*, **2000**,**127**:31~42

第五届全国配位化学会议第一轮通知

诚征会议论文摘要

第五届全国配位化学会议将于 2005 年 11 月 5 日至 9 日在广州举行, 本次会议将全面回顾近年的新成绩, 展望更光辉的未来, 推动我国配位化学研究向更高的目标迈进。

会议征文范围: (1) 功能配合物化学; (2) 生物无机化学; (3) 无机超分子化学; (4) 原子簇化学; (5) 溶液与界面配位化学; (6) 理论配位化学; (7) 配位反应动力学; (8) 配位化学其他领域。

论文摘要: A4 纸一页, 用 WORD 格式(DOC 或 RTF 格式)通过电子邮件(或软盘)送会议秘书处。不符合格式的论文恕不受理。

基本格式: 在白色 A4 纸上打印, 上、下、左、右各留空 30 mm。标题用 4 号黑体居中, 作者名字用 5 号楷体另起一行并居中, 单位用 5 号楷体另起一行并居中, 正文用 5 号宋体, 单倍行距。“参考文献”用 5 号黑体另起一行并居左, 具体文献条文用小 5 号宋体或 Time New Roman 字体。

2005 年 7 月 15 日 论文摘要截止日期

2005 年 9 月 第三轮会议通知

2005 年 11 月 5 日 会议报到及注册

联系方式: 广州市新港西路 135 号中山大学化学学院, 滕咏梅老师或洪惠玲老师收(邮编: 510275)

电邮: cedc@zsu.edu.cn(滕咏梅); cedc24@zsu.edu.cn(洪惠玲)

电话: 020-84110384; 传真: 020-84112245。

网址: <http://ce.sysu.edu.cn/pwhx-5/>

第五届全国配位化学会议组织委员会

2004 年 10 月