# Al 掺杂对尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结构及 循环性能的影响

### 杨丽娟,金头男,李于华

(北京工业大学材料科学与工程学院,北京 100022)

摘 要:用柠檬酸作为螯合物的载体,采用溶胶 — 凝胶法合成了 A1<sup>3+</sup>掺杂的锂离子电池正极材料 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>,并用 XRD、SEM 等多种测试手段研究了不同掺杂铝量对粉体形貌、晶体结构的影响。结果表明,800 ℃烧结可获得单一尖晶石结构的物相。随着 A1<sup>3+</sup>掺入量的增加,LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 的晶格常数变小,晶格 更趋于完整,有利于抑制固锂的反复脱嵌而造成结构的破坏。实验表明,当掺 A1 量为 0.05 时,首次放电容 量为103.8 mAh/g,25次循环后容量还有100.6 mAh/g,容量衰减仅为 3.08%。该正极材料具备高的容量和优 异的循环性能。

关键词: 溶胶-凝胶法; LiMn2O4; 掺杂; 尖晶石

中图分类号: TM911.14 文献标识码: A

文章编号:1008-858X(2006)03-0029-05

与锂钴氧化物、锂镍氧化物相比、锂锰氧化 物具有资源丰富、价格低廉、环境友好和安全性 能高等特点, 被公认为最有前途的锂离子二次 电池的正极材料之一。LiMn2O4 至今未取代 Li-CoO2 是因为其循环过程中的容量衰减。其可 能原因有, 尖晶石的分解<sup>[1]</sup>、Jahn — Teller 效 应<sup>[2]</sup>、晶格的不稳定性<sup>[3]</sup>。已有大量的研究工 作<sup>4-6</sup> 从稳定尖晶石结构方面入手改善其电化 学性能,大致有体相掺杂和表相掺杂两种途径。 +2、+3 等低价金属离子的掺杂一直是 LiMn2O4 改性研究的热点。通过低价金属离子  $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 等的掺杂可以降低 $Mn^{3+}$ 的相 对含量,减少其发生歧化溶解,同时也抑制 Jahn -Teller 效应。LeCras 等报导了 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 的脱插锂机制<sup>[7]</sup>。Park 等<sup>[8]</sup> 报导的 Al 掺杂锂 锰氧化物(Li1 02 Alo. 25 Mn1 75 O4) 在3~4 V电压范 围内的循环实验, 30 次循环后容量基本无衰 减。Song 等<sup>9</sup>人用 Al 和 Cr 取代部分 Mn, 尽管 初始容量有衰减,但提高了循环性,并且锂离子的化学扩散系数也提高了。S.G. Youn 等人<sup>[10]</sup> 用不同的 Mn 源通过固相烧结制备的 LiAlo<sub>1</sub> Mn<sub>1</sub> <sub>9</sub>O<sub>4</sub> 在 2.2 ~ 3.6 V 循环时,容量达到50 ~ 120 mAh/g。

合成掺杂 Al<sup>3+</sup>的 LiAl<sub>4</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 时煅烧温度 过高,容易生成杂项 AbO<sub>3</sub>,从而使合成产物的化 学配比难以控制。溶胶凝胶法为近十几年迅速 发展起来的一项新技术,不仅可以降低合成温 度、缩短反应时间以得到纯度高的相结构,同时, 化学计量关系得到很好的控制。粒子大小在纳 米级范围内、粒径分布窄、比表面积大等。因此, 有利于提高电池材料的容量,改善循环性能。

系统研究了以柠檬酸为螯合物的载体,用溶 胶一凝胶法体相掺杂制备掺 Al<sup>3+</sup>离子的 LiMn2O4 粉体材料,并用 XRD 和 SEM 对粉体的形态、晶粒 大小及晶体结构进行分析,并讨论了 Al 对正极材 料 LMn2O4 电化学充放电循环性能的影响。

收稿日期: 2006-3-21

基金项目:北京市教委科技发展项目资助(项目号:km200310005004)

作者简介:杨丽娟(1980-),女,江苏盐城人,硕士研究生,研究方向:锂离子电池正极材料.

<sup>(</sup>通讯传载:金头罗c教授a 鬼话: 000-67392063; ET mill: minime Publish filg House. All rights reserved. http://www.cnl

## 1 实验部分

1.1 正极材料 LiAkMn2-xO4 的制备

以柠檬酸作为螯合物的载体,按化学计量 比称取分析纯的 $CH_3COOLi \circ 2H_2O$ 、Mn (CH3COO) 2°4H2O、Al(NO3) 3°9H2O 溶于去离子 水中,磁力搅拌,边搅拌边加入到柠檬酸的饱和 水溶液中,加氨水调节pH 值至6.4~6.7之间。 粉红色溶液变为桔黄色,继续搅拌,同时加热, 使溶液在 60~80 °C蒸发,溶液变为粉红色粘稠 状溶胶,继续蒸发得凝胶。柠檬酸盐的沉淀物 在 100 °C干燥 10 小时,除去水分得干凝胶。干 凝胶在 300 °C预烧2 小时除去有机成分。所得 的粉轻轻研磨,分别在不同的温度下煅烧。

1.2 物性表征

采用德国 Bruker—D8型 X 射线衍射仪(Cu 靶)对所得凝胶各阶段燃烧产物进行 XRD 分 析,所用测试参数为:CuKa 作辐射源,波长 $\lambda$ = 0.154178 nm,扫描速度为  $6^2$ /min,管电压为 40 kV,管电流为20 mA,扫描范围为 10~80°;用 日本电子株式会社的 JEOL6500 型扫描电镜对 800 °C下煅烧时间为 10 小时的 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 形 貌观察,加速电压范围为30.0 kV。

1.3 电化学储锂性能的研究

将合成的正极材料、导电剂、粘结剂按80: 15:5 的比例混合,在玛瑙钵中研磨,加适量的 稀释剂,不断搅拌成膏状,用涂布机将膏状材料 涂于铝箔上。将涂好的电极放在真空干燥箱中 除去水分及稀释剂等液体,真空度保持在 0.1 MPa, 温度控制在 80 ~ 120 <sup>℃</sup>之间。从真空 箱中取出干燥好的电极, 用轧膜机进行辊轧, 这 样增加电极的粘附力。切膜, 将小膜片称量, 放 入手套箱。用锂片做对电极, 电解液为溶于碳 酸乙烯酯(EC) 和碳酸二乙酯(DEC) 混合溶液 (其体积比为1<sup>-1</sup>)的六氟磷酸锂(LPF<sub>6</sub>, 1 mol), 电池的充放电性能在 Land 电池测试仪 (CT2001A)上进行测试, 充放电电压范围 3.0~ 4.5 V。充放电倍率0.1 C。按照掺铝量的不同 给模拟电池编号, 掺 Al 量为 0、0.05、0.15 分别 编为 P1、P2、P3。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 晶体结构表征

图1是溶胶一凝胶法制备的 LiAkMn2-xO4 在不同煅烧温度下的 XRD 谱。从该图中可以 看出,前驱物经过300 ℃煅烧10 小时的衍射峰 与标准的 LiMn2O4 衍射峰位置基本相同, 峰形 特征基本一致,表明反应基本完成,生成 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。但衍射强度较低,峰形不尖锐,宽化 明显.这说明前驱物结晶化程度不高,晶形不完 整,里面含有许多结构缺陷。要得到结晶良好, 晶化完全的尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 必须对前驱物进 行进一步的煅烧。随着温度的升高,半峰宽变 窄,峰强也逐渐增大。在500 ℃和700 ℃热处理 下的XRD 可以看到有 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的杂质相存在,在 800 ℃下煅烧后,此相消失了,而且晶形完整, 得到纯尖晶石相。所以可以初步认为,溶胶一 凝胶法制备的锂离子正极材料锂锰氧的最佳烧 结温度为800℃。



图 1 溶胶-凝胶法制备的 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>在不同热处理条件下的 XRD 图(a) x=0, (b) x=0.05; (c) x=0.15 **Fig.** 1 XRD patterns of LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> synthesized by sol-gel method with different heat

(C)1994-2020 China Academic Lamana Tree 0:((b) + 0:05;(ii) + 0:05;(iii) + 0:05;(iii

利用 XRD 衍射数据可以计算出样品的晶 胞参数。表1 列出了LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiAl<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub>、 LiAl<sub>0.15</sub>Mn<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub> 三种样品的晶胞参数。可以看 出,掺铝后晶胞参数有所减小,这说明铝离子 进入 到尖晶 石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的晶格中,占据了 Mn<sup>3+</sup>的 位置,这是 因为铝离子的半径为 0.0535 nm,小于三价锰离子半径的缘故。铝 的引入只是取代了部分 Mn 原子,以键能较强 的金属氧键取代了键能较弱的 Mn-O 键,使 得 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的晶胞发生收缩,晶胞体积变小, 而没有改变尖晶石晶体的结构类型。这样提高 了 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作为电极材料时的结构稳定性,使 得电极材料的循环性能得到改善。

表 1 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>在800 <sup>℃</sup>下退火10 h的晶胞参数

under heat treatment at  $800 \ ^{\circ}C$  for 10 hrs

Sample	LiM n <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiAl <sub>0 05</sub> Mn <sub>1 95</sub> O <sub>4</sub>	LiA b. 15Mn1. 85O4
a⁄ 10 <sup>-10</sup> m	8. 2421	8. 2344	8 2154

#### 2.2 扫描电镜测试结果分析

图 2 是 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2−x</sub>O<sub>4</sub> 在800 <sup>℃</sup>焙烧 10 小时 后的 SEM 像,掺杂后产物的颗粒形状与未掺 杂的一样,有规则的几何形状,表现为立方晶体形状。这说明所得产物具有完整的晶体结构,晶化程度较高,未掺杂的LMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>颗粒细小,但团聚现象严重,随着掺铝量的增加,颗粒逐渐长大,团聚现象明显改善。当掺铝量为0.05时,样品表面形貌分散性好,棱角分明,表面光滑,而且粒度分布范围小,几乎达到了最佳状态,这将提高LMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作为电极材料的电化学性能,从而得到性能优越的锂离子电池正极材料。

#### 2.3 电化学性能测试

图 3 是 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 正极材料模拟电池的 前 5 次充放电电压一容量曲线,从图中可以看 出 P1、P2 的充电电位有两个平台,分别为 4.0 V和4.15 V,放电电位平台在4.5 V和4.2 V 左右; P3 的充放电电压不稳定,首次放电有 两个电位平台,后来的循环中只有一个放电平 台,且放电电位平台不明显,约在4.2 V左右, 这可能与其掺杂量有关,其放电机理有待进一 步查明。可能是因为锂的嵌入由原来的两步变 成了一步嵌入。







图 3 LiAl<sub>x</sub>M<sub>12-x</sub>O<sub>4</sub>前五次循环电压-容量曲线(a) x=0, (b) x=0.05; (c) x=0.15 **Fig.** 3 Curves of charge discharge capacity vs voltage for the initial five cycles for LiAl<sub>x</sub>M<sub>12-x</sub>O<sub>4</sub> (C)1994-2020 Chinsymbosized by curves an and method (na) 和句(d) x=0; (d) in y=0; (d) x=0; (d) x=0;

http://www.cnl

从图 3 中可以看出未掺 Al 的 LiM n<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极 材料的首次充电容量119.3 mAh/g, 首次放电容 量111.1 mAh/g, 首次充放电效率 93.1%。25 次循环后容量还有 93.7 mAh/g, 容量衰减 15.66%。而 LiA h<sub>0.05</sub> M n<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> 正极材料虽然前 几次循环的容量没有未掺 Al 的高, 但很明显循 环稳定性大大提高了。首次放电容量为 103.8 mAh/g, 25 次循环后容量还有 100.6 mAh/g, 容量衰减仅为 3.08%。LiAl<sub>0.15</sub> M n<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub> 的首次放电容量为91.7 mAh/g, 25 次 循环后容量为 78.8 mAh/g, 容量衰减为 14.07%, 但容量有起伏, 循环不稳定。



## 图 4 800 <sup>℃</sup>下制备的样品 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 容量- 循环次数曲线

Fig. 4 Curves of discharge capacity vs. cycle number for  ${\rm LiA1_xMn_{2-x}O_4} ~{\rm synthesized}~{\rm at}~800~^\circ\!\!{\rm C}$ 

## 3 结 论

1) 运用溶胶一凝胶法可以制备的纯尖晶石 结构的 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 电池材料。800 <sup>℃</sup>烧结时 可获纯尖晶石结构的 LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 粉体, 随着  $Al^{3+}$ 掺入量的增加,  $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ 的晶格常数 变小, 晶格更趋于完整。

2) 当 Al 掺杂量为 0. 05 时, 材料性能最佳, 首次放电容量位103. 8 mAh/g, 25 次循环后容量 为100. 6 mAh/g, 容量衰减仅为 3. 08%, 大大提 高了尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料的容量和循环稳 定性。

#### 参考文献:

- D. H. Jang, J. Y. Shin, S. M. Oh[J]. J. Electrochemical Socia 1996, 143: 2204-2210.
- [2] R. J. Gummow, A. Dekock, M. M. Thackerya [J]. Solid State Ionics, 1994, 69: 59-67.
- [3] A. Yamada[J]. J. Solid State Chemical 1996, 122:160-165.
- [4] Tarascon J M, Mckinnon W R, Coowar F et al. Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiM n<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. J. Electrochemical Society, 1994, 141 (6): 1421–1431.
- $$\label{eq:generalized_states} \begin{split} [5] & \mbox{Lee J H, Hong J K, Jang D H, et al. Degradation M echanisms in Doped Spinels of LiM_{0.05}Mn_{1.95}O_4(M=Li, B, Al, Co, and Ni) \\ & \mbox{for Li secondary Batteries} [J] . J Power Sources, 2000, 89(1): 7 \\ & -14. \end{split}$$
- [7] F. Le Cras, D. Bloch, M. Anne, et al. [J]. Solid State Ionics, 1996, 89: 203-213.
- [8] S. H. Park, K. S. Park, Y. K. Sun, et al. [J]. J. Electrochemical Social, 2000, 147(6): 2116-2121.
- [9] D. Song, H. Ikuta, T. uchida, et al. [J]. Solid State Ionics, 1999, 117: 151-156.
- [10] S. G. Youn, I. H. Lee, C. S. Yoon. Microstructure and cycling behavior of LiA  $b_{..1}Mn_{1.9}O_4$  cathode for Lithium secondary batteries at 3V [~J]. Journal of Power Source, 2002, 108: 97–105.

## Effect of Al Doping on the Structure and Capability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Synthesized by Sol-gel Method

YANG Li-juan, JIN Tou-nan, LI Yu-hua

(The College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, 100022, China)

Abstract: Spinel LiMn2O4 and Al-substituted spinel LiAl<sub>x</sub>Mn2-xO4( x=0.05, 0.15) were synthesized by a solgel method using citric acid as the chelating agent. Their morphologies and microstructure were examined by powder XRD analysis and SEM. The patterns of XRD suggested that when x is not very high, LiAl<sub>x</sub>Mn2-xO4 is still of spinel structure. The lattice constant decreased with increasing x. Highly crystallized LiAl<sub>x</sub>Mn2-xO4 was prepared by calcination at 800 °C. When x = 0.05, the capacity is 103. 8 mAh/g for the first cycle, and 100. 6 mAh/g after 25 cycles, only a 3. 08% decline. Therefore, the Al-doped material has better capacity and cycle performances.

Key words: Sol-gel; LiM n<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Dope; Spinel