

2002-05-28

## An investigation on Sr-doped spinel phase-LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>

Hui ZHAN

Yun-hong ZHOU

---

### Recommended Citation

Hui ZHAN, Yun-hong ZHOU. An investigation on Sr-doped spinel phase-LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002, 8(2): 165-171.

DOI: 10.61558/2993-074X.1453

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss2/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2002)02-0165-07

# 掺锶尖晶石相-LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 的合成和电化学性能研究

詹 晖, 周运鸿\*

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北, 武汉 430072)

**摘要:** 采用固相合成方法制备掺锶尖晶石型锂锰氧化物, 通过 X 射线衍射法对材料的结构进行了表征. 结果表明, 当掺入的锶含量较低时, 得到的产物具有尖晶石结构特征, 并表现出极佳的电化学性能, 材料在充放电循环 90 周次后仍能保持 95 % 的容量.

**关键词:** LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>; 尖晶石相; 循环性能

**中图分类号:** TM911; O646

**文献标识码:** A

尽管锂锰氧化物具有价格便宜、对环境污染较小的优点, 但由于它的比容量相对较低, 容量衰减相对较快, 因此其在锂离子电池实际体系中的应用一直大受限制. 为了使锂锰氧化物材料能早日在实际中得以运用, 人们对尖晶石型锂锰氧化物材料电化学性能的改善作了大量研究<sup>[1,2]</sup>. 这当中, 在化学计量尖晶石材料中掺杂已被证明是一种改善材料循环性能的有效手段. 目前最通常使用的掺杂离子为过渡金属阳离子及 Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 等<sup>[3-7]</sup>. 这些掺杂离子一般为 +2 或 +3 价, 具有与 Mn<sup>3+</sup>、Li<sup>+</sup> 近似的离子半径, 在尖晶石骨架中占据 8a 或 16d 位置, 它们的存在会降低尖晶石型锂锰氧化物材料中 Mn<sup>3+</sup> 的含量, 以及由 Mn<sup>3+</sup> 所引起的 Jahn-Teller 效应; 另一方面, 掺杂离子同时可以稳定整个尖晶石结构, 材料的循环性能也因此而得到明显改善.

于尖晶石型锂锰氧化物中掺 Sr, 迄今未见报道. 本文采用固相法成功地合成了掺锶尖晶石相 LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>, 应用 X 射线衍射法对材料结构作初步表征, 通过循环伏安法和充放电循环研究材料电化学性能与掺锶量之间关系. 研究表明, 当掺入的锶含量较低时, 即可得到具有尖晶石结构特征的掺杂材料, 并且产物表现出极佳的电化学性能. 上述循环伏安实验结果同时也为掺锶尖晶石相 LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 性能改善的机理提供了初步依据.

## 1 实 验

### 1.1 掺锶锂锰氧化物材料的合成

将 LiNO<sub>3</sub>、电解二氧化锰 (EMD)、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 按一定比例均匀混合, 混合物在 270 °C 预处理

收稿日期: 2001-11-17

\* 通讯联系人, E-mail: y. h. zhou @263. net, Tel: (86 - 27) 87686931, Fax: 027 - 8764617

基金项目: 国家自然科学基金 (29833090) 资助项目

一段时间后,于 470 和 600 分别加热 48 h 和 24 h 得到最终产物.

## 1.2 掺锶锂锰氧化物材料结构及电化学性能表征

所有产物的结构都通过 XRD 方法确定 (Ragaku Dmax- A 型 X 射线衍射仪, Cu- K $\alpha$ ).

充放电循环实验在模拟两电极电池上进行. 将活性材料、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 按 63 % 25 % 12 % 的比例均匀混合后碾压成膜, 然后压在不锈钢网上制成正极, 锂片作负极. 电解液为 1 mol/L 的 LiClO<sub>4</sub> + EC + DMC (其中 EC 与 DMC 的体积比为 1 : 1).

充放电实验通过 CT2001A 型程控电池测试仪 (武汉蓝电公司) 与计算机联机控制. 充放电截止电压 3.5 V ~ 4.4 V, 充放电电流为 1 mA (约 C/3).

循环伏安实验应用粉末微电极技术<sup>[8]</sup>. 将活性物质与乙炔黑粉末以 7 : 3 的比例均匀混合后填入电极空腔中作研究电极, 对电极与参比电极均为锂片, 电解液同样为 1 mol/L 的 LiClO<sub>4</sub> + EC + DMC (体积比 1 : 1). 扫描范围为 3.5 ~ 4.4 V, 扫描速度为 1 mV/s.

## 2 结果与讨论

### 2.1 对掺锶锂锰氧化物材料的结构分析

图 1 为采用固相法制备的掺锶锂锰氧化物-LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.15) 的 X 射线衍射图. 如图可见, 当 x < 0.05 时, 材料的 XRD 谱图并未显示出任何的杂质峰. x 超过 0.05 后, 则可观察到明显的衍射峰裂分. 同时, 对应于 SrMnO<sub>3</sub> 和 LiMnO<sub>2</sub> 杂质的衍射峰 (图中分别用 \* 和 ♦ 标记) 开始出现, 且其强度随着 x 值的增大而有所加强.

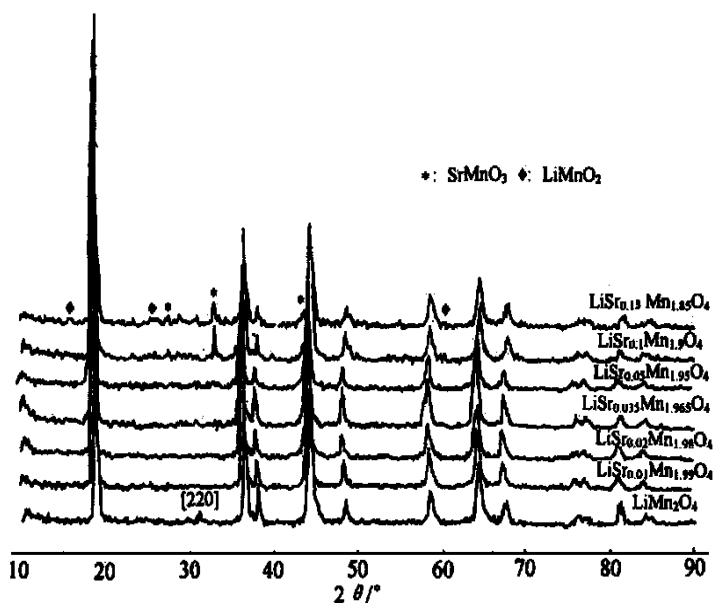
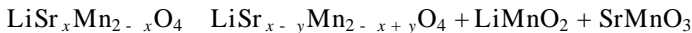


图 1 不同掺锶量的 LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> X 射线衍射图谱

Fig. 1 The XRD patterns for samples LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0, 0.01, 0.02, 0.035, 0.05, 0.10, 0.15)

我们还从各样品的 XRD 图谱发现一个有趣现象. 即  $x = 0.05$  时, LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 的 X 射线衍射峰随  $x$  值的增加逐渐向低角度位移.  $x$  过了 0.05 之后, 除杂质相衍射峰的出现外, 其他各衍射峰峰位均无明显改变. 此现象表明  $x = 0.05$  时, 掺锶的锂锰氧化物材料具有尖晶石结构特征, 并且材料的晶胞体积随掺锶量的增加而慢慢增大.

由于 Sr<sup>2+</sup> 的离子半径为 0.112 nm, 远大于 Mn<sup>3+</sup> 的离子半径(0.68 nm), 因而在化学计量的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中掺入 Sr 必然会引起晶胞体积的膨胀. 当掺入的 Sr 量较低时, 材料的结构不致受到明显影响. 但是过多 Sr<sup>2+</sup> 的引入必将导致晶胞体积的过度膨胀及晶格中局部张力的失衡, 从而使材料的不稳定性大为增加. 为了稳定晶格结构, 当掺锶量达到  $x = 0.05$  时, 尖晶石型 LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 即倾向于转变为锶含量较低、结构相对稳定的尖晶石相 LiSr<sub>x-y</sub>Mn<sub>2-x+y</sub>O<sub>4</sub>. 可以推测在这一转变发生的同时, 会伴随有副产物 LiMnO<sub>2</sub> 和 SrMnO<sub>3</sub> 的产生. 该转变过程可能依照下式进行:



据此, 即可解释掺锶量较高的锂锰氧化物材料中杂质出现的原因及其衍射峰位置的变化趋势.

在 LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> ( $x > 0$ ) 的 XRD 谱图上, 我们并未观察到 [220] 衍射峰的出现, 而这一衍射峰在化学计量的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> X 射线衍射图上明显存在 (见图 1). 据文献报道, [220] 衍射峰的存在标志着尖晶石骨架中有部分的阳离子, 即 Li<sup>+</sup> 和 Mn<sup>3+</sup> 晶格位置混排, Li<sup>+</sup> 出现在 16 d 位, 而 Mn<sup>3+</sup> 则存在于 8 a 位. 但对 LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 样品, 因其 [220] 衍射峰完全消失, 可充分说明在掺锶尖晶石材料中, Li<sup>+</sup> 和 Mn<sup>3+</sup> 的分布非常有序, 它们分别处于四面体 8 a 位和八面体 16 d 位上. 然而, 以上的 X 射线衍射分析仍无法确切判断掺杂 Sr<sup>2+</sup> 在尖晶石骨架中所处位置, 目前我们正在对尖晶石材料进行结构模拟, 以期为 Sr 定位.

综上所述: 通过对掺锶量的合理控制, 利用固相法就可以得到尖晶石相的 Li-Sr-Mn-O 四元化合物. 与化学计量的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相比, 掺锶尖晶石材料的晶胞体积表现出明显的膨胀. 尽管合成过程中也可以对传统的固相合成法进行一定的改进和优化, 但毕竟免不了通常的高温煅烧和长时间加热, 这可能就是出现问题的关键, 不妨设想, 可否通过使用较温和的合成条件 (如溶胶凝胶法等) 得到具有锶掺杂量较高且不含任何杂质的掺锶尖晶石材料? 有关研究正在进行当中.

## 2.2 电化学性能分析

### (1) 循环伏安实验

图 2 示出 LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> ( $0 < x < 0.15$ ) 样品的循环伏安实验结果. 可以看到, 各样品的循环伏安曲线都显示出两对氧化还原峰. 其中两阳极峰位于 4.03 V 和 4.15 V 左右, 两阴极峰约在 3.98 V 和 4.10 V 附近. 这两对氧化还原峰分别代表 Li<sup>+</sup> 在 LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 材料中脱嵌时的“两步”可逆过程. 与 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相比, LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 的循环伏安曲线表现出不同的特征, 即随着掺锶量的增加, 各氧化还原峰的强度也随之降低, 这预示着掺锶尖晶石材料中嵌入脱出 Li<sup>+</sup> 数量减少.

由于 Sr 以 +2 价存在于尖晶石骨架中, 它的掺入无疑会影响材料中 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 的相对

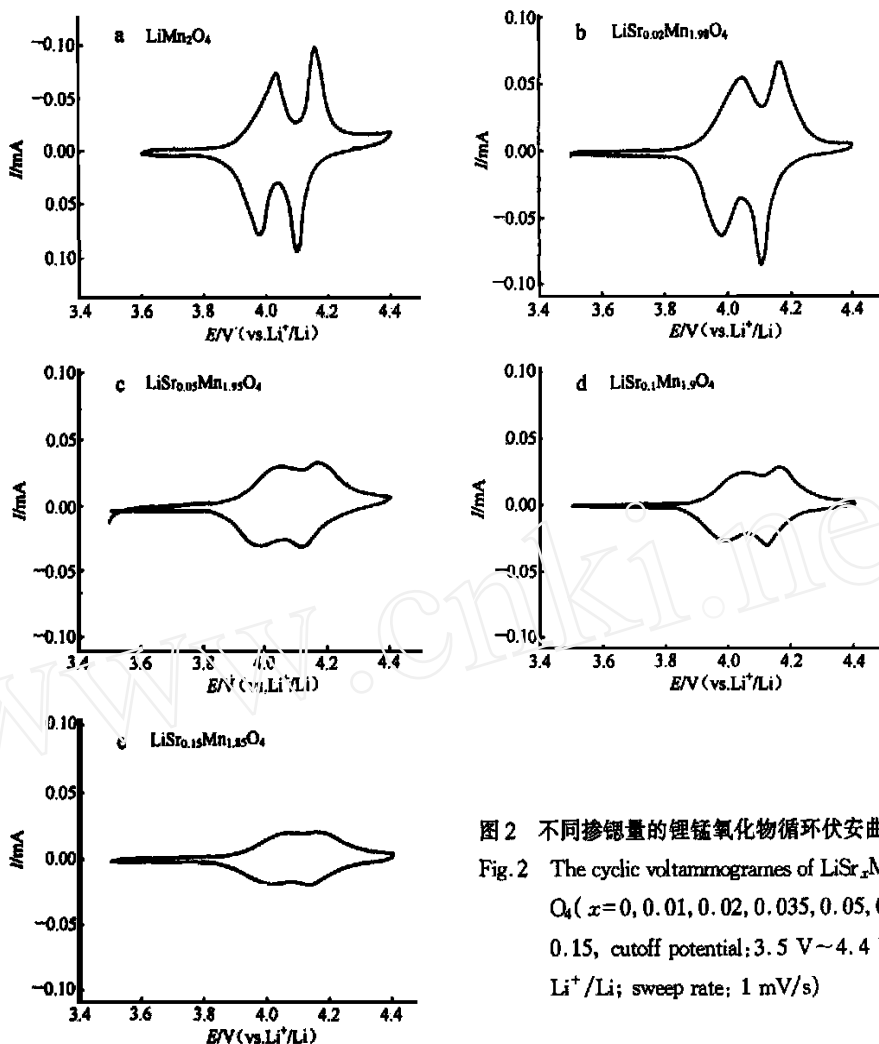


图2 不同掺锶量的锂锰氧化物循环伏安曲线  
 Fig.2 The cyclic voltammograms of  $\text{LiSr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.035, 0.05, 0.10, 0.15$ , cutoff potential;  $3.5\text{ V}\sim 4.4\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ; sweep rate;  $1\text{ mV/s}$ )

含量,造成  $\text{Mn}^{3+}$  数量减少,从而使材料的容量降低,这已在充放电实验中得到证实。

从图2还可以发现,随着掺锶量的增加,两对氧化还原峰间的分离愈来愈不明显,尤其是当  $x$  增加至 0.1 后,几乎难以分辨,明显地表现出“一步” $\text{Li}^+$  脱嵌过程的特征。

(2) 充放电循环性能

图3示出  $\text{LiSr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  掺锶量与初始容量及容量衰减的变化关系。其中,容量衰减数据乃系充放电循环 95 周后测得的结果。由于在尖晶石材料中掺入锶可以减少  $\text{Mn}^{3+}$  的含量,并降低由于  $\text{Mn}^{3+}$  而引起的 Jahn-Teller 效应和材料在充放电过程中的结构畸变;而且,较强的 Sr-O 键有利于尖晶石结构中整个 8a 位置的稳定,所以,掺锶可明显改善尖晶石材料的循环性能。尽管至今为止,关于掺锶尖晶石型锂锰氧化物中 Mn-O 键和 Sr-O 键的强度缺乏具体的实

验数据, 但根据它们各自的氧化物键能比较, 可约略作出相对估计. 比如已知: 在二元化合物中 SrO 的 Sr-O 键能测定值为 101.7 kcal/mol; MnO 的 Mn-O 键能测定值为 96.3 kcal/mol. 由此推测, 在掺锶的尖晶石型锂锰氧化物中, Sr-O 键的键能应相对较大.

从图 3 还可看到, 当  $x = 0.05$  时样品材料的容量陡然降低, LiSr<sub>0.035</sub>Mn<sub>1.965</sub>O<sub>4</sub> 样品的初始容量为 101 mAh/g, 而 LiSr<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.954</sub> 的仅为 82 mAh/g. 这一结果正好印证了前面的 X 射线衍射实验结果. 总之, 在尖晶石型锂锰氧化物中掺入过多的 Sr<sup>2+</sup>, 将对材料的电化学性能带来影响, 尤其是容量的大幅下降.

(3) 嵌锂行为初步研究

实验表明, 以 LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 材料制作的电池, 其放电曲线出现两个较为明显的“平台”分别对应着 Li<sup>+</sup> 在尖晶石骨架中嵌入时的“两步”过程. 在较高的电势区所进行的 Li<sup>+</sup> 脱嵌为一两相反应, 通常尖晶石材料的容量衰减发生在这一区域; 而在较低电势区所进行的 Li<sup>+</sup> 脱嵌为一均相反应. 为了更好地了解“两步”脱嵌锂反应所对应的具体过程, 图 4 示范给出化学计量的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的微分容量曲线. 同时于表 1 中列明掺锶量与  $Q_{cathod1} / (Q_{cathod1} + Q_{cathod2})$  的变化关系. 其中,  $Q_{cathod1}$  和  $Q_{cathod2}$  分别代表图 4 中所标记的阴极过程  $Q_{cathod1}$  和  $Q_{cathod2}$  包含的容量.

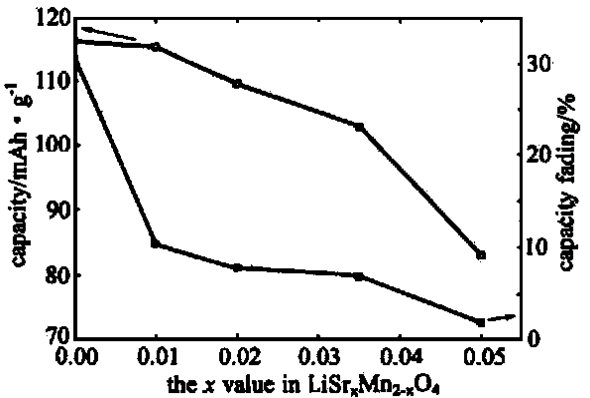


图 3 掺锶锂锰氧化物样品-LiSr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.05) 的循环性能比较

Fig. 3 The relationship between the content of dopant Sr, initial capacity and capacity fading

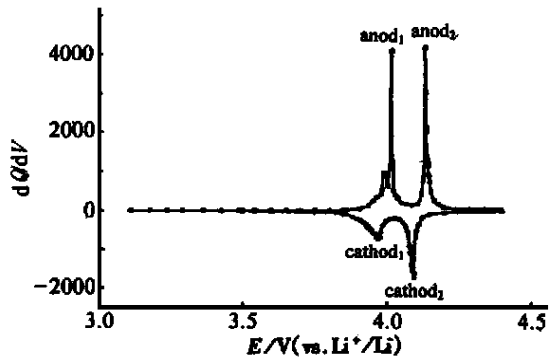


图 4 化学计量的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的微分容量曲线

Fig. 4 The differential capacity curve of sample LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

表 1 掺锶量与  $Q_{\text{cathod1}} / (Q_{\text{cathod1}} + Q_{\text{cathod2}})$  的关系Tab. 1 Relationship between the content of dopant Sr and  $Q_{\text{cathod1}} / (Q_{\text{cathod1}} + Q_{\text{cathod2}})$ 

$x$ in the $\text{LiSr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	0	0.01	0.02	0.035	0.05
$Q_{\text{cathod1}} / (Q_{\text{cathod1}} + Q_{\text{cathod2}})$	52.6 %	54.7 %	58.2 %	63.2 %	67.6 %

注:由于在  $\text{LiSr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  和  $\text{LiSr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  样品的微分容量曲线上“两步”脱嵌锂过程表现得极为模糊,其嵌锂容量无法分别准确确定,故表 1 中未列出这两种样品所对应的  $Q_{\text{cathod1}} / (Q_{\text{cathod1}} + Q_{\text{cathod2}})$  值

表 1 给出,随着掺锶量的增加,  $Q_{\text{cathod1}} / (Q_{\text{cathod1}} + Q_{\text{cathod2}})$  持续变大. 这表明在尖晶石型锂锰氧化物中,锶的掺入使得  $\text{Li}^+$  在骨架中的脱嵌倾向于发生在均相反应区. 正是因为这样,掺锶尖晶石材料在  $\text{Li}^+$  脱嵌过程中所经历的相变较少,材料的尖晶石结构更容易保持,这对循环性能的改善是非常重要的.

### 3 结 论

1) 利用固相合成法制得掺锶尖晶石锂锰氧化物材料,当掺锶量较低时,材料的尖晶石结构可以很好地得到保持.

2) 在尖晶石型锂锰氧化物中掺杂 Sr,可明显改善产物的电化学性能,特别是材料的循环性能得到了大幅提高,这种改善可以归因于  $\text{Sr}^{2+}$  的稳定作用.

3) 与掺杂尖晶石材料一样,掺锶对  $\text{Li}^+$  在尖晶石骨架中的脱嵌行为有极大的影响,具体表现在掺锶后  $\text{Li}^+$  的脱嵌倾向于发生在电势较低的均相反应区.

## An investigation on Sr-doped spinel phase- $\text{LiSr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

ZHAN Hui, ZHOU Yun-hong\*

(College of chemistry & molecule Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** Sr-doped spinel phase- $\text{LiSr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  was successfully prepared by solid-state method. Structural and electrochemical characterizations were carried out. Although  $\text{Sr}^{2+}$  has a large ion radius-1.12 Å, the spinel structure can be well maintained for  $\text{LiSr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  sample as far as the  $x$  value doesn't surpass 0.05. Electrochemical study presents supporting evidence that doping the stoichiometric  $\text{LiSr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  phase with Sr is an effective way to improve the cycleability of  $\text{LiSr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  spinel material. A remarkable enhancement of the cycleability with retention of the initial capacity >90 % after 95 cycles was observed for the Sr-doped spinel.

**Key words:**  $\text{LiSr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , Spinel phase, Cycleability

## References :

- [1] XIA Yong-yao, ZHOU Yun-hong, Masaki Yoshio. Capacity fading on cycling of 4 V Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells[J]. J. Electrochem. Soc. ,1997 ,144 :2 593~2 600.
- [2] Dong H Young, Young J Shin, Seung M Oh. Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V Li/Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells[J]. J. Electrochem. Soc. ,1996 ,143 :2 204~2 211.
- [3] Guohua L, Ikuta H, Uchida Y, et al, The spinel phases LiM<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Cr, Ni) as the cathode for rechargeable lithium batteries[J]. J. Electrochem. Soc. ,1996 ,143 :178~182.
- [4] Arora P, Popov B N, White R E, Electrochemical investigation of Cobalt-Doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as cathode material for lithium-ion batteries[J]. J. Electrochem. Soc. ,1998 145 :807~815.
- [5] SUN Yang-Kook, KIM Dong-Won, Choi Young-Min. Synthesis and characterization of spinel LiMn<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> for lithium/polymer battery applications[J]. J. Power Sources ,1999 ,79 :231~237.
- [6] Cras F Le, Bloch D, Anne M, et al. Lithium intercalation in Li-Mg-Mn-O and Li-Al-Mn-O spinels[J]. Solid State Ionics ,1996 ,89 :203~213.
- [7] Cras F Le, Bloch D, Anne M, et al. Lithium intercalation in Li-Mg-Mn-O and Li-Al-Mn-O spinels[J]. Solid State Ionics ,1996 ,89 :203~213.
- [8] Cha C S, Li C M, Yang H X, et al. Powder microelectrodes[J]. J. Electroanalytical Chem. ,1994 ,368 :47~54.

www.cnki.net