

2001-11-28

An Investigation of Structural Properties of Li-Al-mixed Doped Spinel Materials $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_y\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$

Zi-shan ZHENG

Zi-long TANG

Zhong-tai ZHANG

Wan-ci SHENG

Recommended Citation

Zi-shan ZHENG, Zi-long TANG, Zhong-tai ZHANG, Wan-ci SHENG. An Investigation of Structural Properties of Li-Al-mixed Doped Spinel Materials $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_y\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$ [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2001 , 7(4): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.3269

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol7/iss4/14>

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(2001)04-0433-06

铝锂混合掺杂尖晶石相 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 材料结构性能的研究

郑子山*, 唐子龙, 张中太, 沈万慈

(清华大学材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 北京 100084)

摘要:采用一种简单的合成工艺,将铝和锂混合掺入到主尖晶石相锰酸锂中,研究不同掺杂铝量对材料的初始容量及循环稳定性的影响.结果表明同时掺杂铝锂的材料要比单独掺杂铝或锂的循环稳定性好.利用扫描电镜、粉末 X-射线衍射仪、红外光谱仪对材料形貌及结构进行研究,结果表明所合成的掺杂铝锂材料颗粒细小、分布均匀,具有较好的结晶性能,较高的初始容量和良好的循环稳定性,其初始容量达 119 mAh/g,循环 200 次后容量仍然保持在 106 mAh/g.

关键词: 锂离子电池; LiMn_2O_4 ; 掺杂; 红外光谱

中图分类号: TM911

文献标识码: A

尖晶石相锰酸锂 LiMn_2O_4 作为锂离子二次电池正极材料是最有应用前景的,原因是锰的资源十分丰富、价格低、无任何污染、对环境友好.但也存在一些缺点,如容量偏低、循环稳定性不好等等.尤其是当温度大于 55 时循环稳定性更差^[1].影响材料循环稳定性的因素有多种.在充放电过程中发生 Jahn-Teller 畸变效应并伴随着材料结构的收缩与膨胀,故在来回充、放电过程中,随着锂离子的反复嵌入与脱嵌会造成结构的变形甚至坍塌,这是造成容量衰减的一个重要原因^[2~4].Tarascon 及其合作者利用卢瑟福背散射光谱首先在负极表面上检测到 Mn^[5],Gummow 认为 Mn 在电解质中的溶解是造成容量衰减的另一个重要原因^[2].Mn 在电解质中的溶解是由于 LiMn_2O_4 中的 Mn^{3+} 发生歧化反应即 $2\text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$,生成的 Mn^{2+} 会溶解于电解液中从而造成活性物质的损失.在高温下,这种溶解速度更快,容量衰减更明显^[1].

为了抑制容量的衰减,人们对材料进行改性以提高材料的循环稳定性.通常采用掺杂方法引入如 Li、Mg、Co、Ni、Fe、Cr、Al、Cu^[4,6~15]等低价元素原子以提高 Mn 的平均价态,减少 Jahn-Teller 畸变效应以及增加材料的结构稳定性能,降低充放电过程中结构破坏程度,减缓容量衰减速度,改善循环稳定性.采用少量的 Li 替代 Mn 的 16d 位置上的锂可补充在充放电过程中

收稿日期:2000-12-18;修订日期:2001-03-07

* 通讯联系人

锂的消耗从而使可脱出的锂能保持在一定的水平上^[13],掺杂铝钴材料可减缓容量衰减,则是由于 Al-O、Cr-O 键比之 Mn-O 键较强从而增强材料结构的稳定性^[8~11,14~15]. 钴酸锂在充电时体积膨胀而放电时体积收缩,情况正好与 LiMn₂O₄ 相反. 因此,通过掺杂钴可降低充放电过程中材料结构的变形程度,延缓结构破坏从而达到提高材料的循环稳定性^[11~12,15].

本研究采用一种简单的合成方法把将锂元素均匀地掺入主尖晶石相中并获得较高的初始容量和较好的循环稳定性材料,利用 XRD、IR 光谱及 SEM 研究了掺杂后材料结构变化.

1 实验部分

按起始反应物 Li Al 柠檬酸 Mn = 1.1 0.1 ~ 0.3 0.2 ~ 0.6 1.9 ~ 1.7 摩尔数比分别称取 LiOAc · 2H₂O(A. R), Al(NO₃)₃ · 9H₂O(A. R), 柠檬酸(A. R)和 Mn(OAc)₂ · 4H₂O(A. R). 先将醋酸锂和醋酸锰溶解于去离子水中形成均一溶液,再与含硝酸铝的柠檬酸络合物水溶液混合. 边加热边搅拌把水蒸发干,首先形成粘稠状混合物继而形成均匀的固体混合物前驱体. 将前驱体于 250 °C 下保温 3 h,把残余结晶水除掉,再于 400 °C 下保温约 6 h 使各混合物充分燃烧分解,然后经研磨过筛于 850 °C 下保温 10 h.

由 X-射线粉末衍射仪(Regaku D/Max B)确定最终产品为纯立方尖晶石结构. 利用 System-2000 傅里叶变换红外光谱仪测定反应物的红外吸收光谱. 利用扫描电子显微镜(S-450)对其形貌进行研究.

电池组装、封装均在氩气气氛手套箱中进行. 正极是由质量百分比分别为 80% 的活性物质,15% 乙炔黑,5% 聚偏氟乙烯(PVDF)组成. 混合物溶解于 N-甲基吡咯烷酮中,然后均匀地涂布于铝箔中,在 120 °C 下于真空中干燥 4 h,后在辊压机上压平. 从薄膜中取出 1 cm² 大小的片样,电解液采用 1 mol/L LiPF₆的 EC DMC (1:1) (MERCK 公司)混合液,隔膜采用 Celgard 2400,金属锂片作为负极. 由计算机控制的 LAND BTI-10 32 通道的电池循环测试仪自动采集记录充放电过程中电流电压及容量数据变化情况,充放电电压范围为 3.0 V 至 4.3 V,电流密度为 0.2 mA/cm².

2 结果讨论

从图 1 的 XRD 图谱可看出,由本法合成的掺杂材料仍为纯尖晶石相,无杂质相存在. 而材料中掺入的铝量越多,吸收峰越向高角度方向移动,晶胞长度越小. 表 1 列出掺杂材料与正常尖晶石晶胞参数,可看出掺锂后晶胞轴长较正常尖晶石的小,这是由于锂的半径较锰小,掺入的锂占据锰的位置而使晶胞发生收缩. 化合物 Li_{0.96}Mn₂O₄ 为缺锂尖晶石结构,其晶胞轴长也较正常尖晶石结构的小,这是由于缺锂尖晶石化合物中锰的平均价态较高,Mn⁴⁺ 含量较大之故. 混合掺入锂和铝的晶胞轴长更短,而且掺入铝量越多晶胞轴长越短. 晶胞体积变小是由于一方面掺杂铝原子的半径较锰小以及掺杂后 Mn⁴⁺ 含量增大,掺入的铝原子占据 Mn 的 16 d 位置后整个晶胞发生收缩;另一方面 Al-O 键较 Mn-O 键强度来得大,掺入铝后可增强 Mn-O 键的强度而使 Mn-O 键有所缩短,又使晶胞进一步发生收缩.

表 1 掺杂物量与所合成的尖晶石后晶胞参数变化关系

Tab.1 Lattice constants of spinel compounds versus various dopant contents

No	Molar ratios starting reactors				Theoretical * chemical formula	a (10 ⁻¹⁰ m)	Ref.
	LiOAc	Al(NO ₃) ₃	Citric acid	Mn(OAc) ₂			
A					LiMn ₂ O ₄	8.2434	[14]
B					Li _{0.96} Mn ₂ O ₄	8.2255	[16]
C	1.1	0	0	2.0	Li _{1.1} Mn ₂ O ₄	8.2114	This work
D	1.1	0.1	0.2	1.9	Li _{1.1} Al _{0.1} Mn _{1.9} O ₄	8.1982	This work
E	1.1	0.2	0.4	1.8	Li _{1.1} Al _{0.2} Mn _{1.8} O ₄	8.1722	This work
F	1.1	0.3	0.6	1.7	Li _{1.1} Al _{0.3} Mn _{1.7} O ₄	8.1694	This work
G					LiAl _{1/9} Mn _{17/9} O ₄	8.230*	[15]
H					LiAl _{1/3} Mn _{5/3} O ₄	8.200*	[15]

* Note: The Li contents in resulted materials are practically a little smaller than those of theoretical calculation due to Li evaporation during the high reaction temperature preparation[4,16].

图 2 为 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 的红外吸收光谱图. 从图中可看出掺杂(B 曲线)的两个 Mn-O 振动吸收峰分别为 612 cm^{-1} 和 507 cm^{-1} , 掺杂锂(C 曲线)的两个峰值为 617 cm^{-1} 和 517 cm^{-1} , 而混合掺杂锂和铝的峰值(D 曲线)又增为 623 cm^{-1} 和 519 cm^{-1} . Arora^[12]利用下列式子:

$$R_{\text{Mn-Mn}} = a\sqrt{2}/4$$

$$R_{\text{Mn-O}} = a(3\mu^2 - 2\mu + 0.375)^{0.5}$$

求算 $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中 Mn-Mn 和 Mn-O 间距离. 其中常数 $\mu = 0.265$ 为氧在晶胞中的分数坐标^[12,16]. 由此可知 $R_{\text{Mn-Mn}}$ 和 $R_{\text{Mn-O}}$ 与晶胞轴长 a 成正比关系. 由于锂的原子半径较小, 锂掺进后占据着 Mn 的 16 d 位置而使得晶胞发生收缩. a 变小则 Mn-O 键长变短, Mn-O 键强

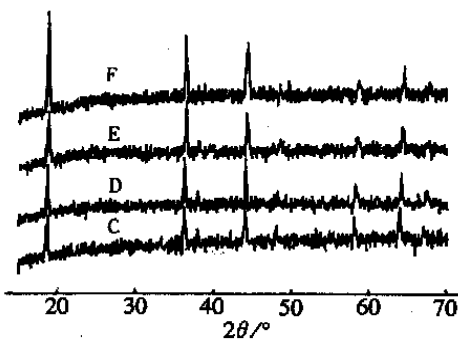


图 1 不同掺杂铝量材料的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of active materials with various doped-Al content

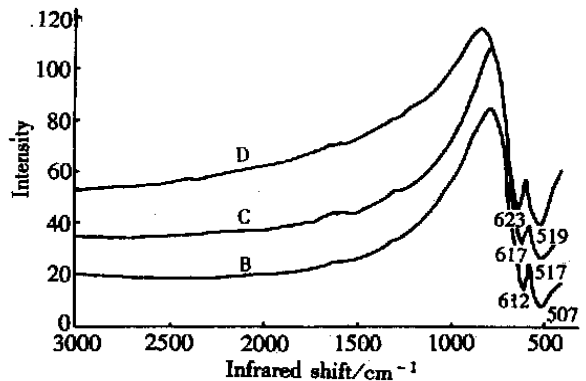


图 2 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 的 IR 光谱

Fig. 2 The IR spectroscopy of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

度增大. 红外吸收光谱的观察结果说明了这一点. 当锂铝同时掺入到主尖晶石相后, 吸收峰又进一步增大, 这是因为 Al-O 键比 Mn-O 键强, 况且由于 Al 的原子半径较 Mn 小, 掺入的 Al 替代 Mn 后也会使晶胞进一步发生收缩从而加强 Mn-O 键的强度. 尤其是同时掺入锂和铝元素后 Mn-O 键强度增加更大, 材料结构稳定性能更好. 这与材料的电化学循环测试结果是一致的.

在我们的另一项工作中详细分析和报道了掺杂锂对材料电化学性能的影响, 并得出了采用起始反应物摩尔数比 $\text{Li} : \text{Mn} = 1.1 : 2.0$ 所合成材料电化学性能较好的结论. 本研究是在原有掺杂锂的研究中又引入铝以进一步提高活性材料的循环稳定性能, 并考察了不同掺铝量对材料的初始容量及循环稳定性能的影响. 掺杂铝会降低材料中锰的含量, 致使初始容量有所下降, 但由于 Al-O 键较 Mn-O 键强度大, 铝的掺入可提高 Mn-O 强度从而增强材料结构的稳定性能以抑制因锂的反复多次的嵌入和脱出而造成结构的破坏. 从表 2 可看出掺入铝的量越大材料的循环稳定性能越好, 但初始容量下降也较严重. 综合考虑, 采用实验方案 D 即反应物摩尔数以 $\text{Li} : \text{Al} : \text{Mn} = 1.1 : 0.1 : 1.9$ 为最佳.

表 2 不同掺杂量的活性材料初始容量与循环稳定性能比较

Tab. 2 The comparison of initial capacity and cycling performance among active materials with various dopant contents

No.	Theoretical chemical formula	Initial capacity (mAh/g)	Capacity at 200 th cycle (mAh/g)	Average capacity loss (mAh/g cycle)
C	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$	128	102	0.13
D	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	119	106	0.07
E	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	105	95	0.05
F	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	92	84	0.04

图 3 为采用本制备技术所合成的掺杂锂(左)和掺杂锂铝(右)活性材料的 SEM 图. 从图中可看出所合成材料颗粒较为细小. 掺杂锂材料颗粒大小约为 $1 \mu\text{m}$, 而混合掺杂锂铝材料颗粒更为细小, 颗粒尺寸约为 $0.5 \mu\text{m}$, 且颗粒分布均匀, 结晶性能较好. 材料颗粒细小、分布均匀、比表面积大有利于锂离子的迁移及深层嵌入. 尽管掺入铝后三价锰的含量降低了, 但由于合成材料颗粒较细小, 分布均匀, 其初始容量仍保持在较高的范围值. 掺铝后材料的循环稳定性明显提高, 一方面除了掺铝后 Mn-O 键强度增强外, 另一方面与材料结晶性能也有关.

3 结论

在本合成工艺中, 由于各反应物是在水溶液中充分混合, 因此能使各反应物充分接触, 充分反应, 并使掺杂元素能均匀地掺入到主晶相材料中. 掺杂后晶胞发生收缩, Mn-O 键明显增强, 材料结构牢固性加大, 循环稳定性能明显提高. 同时掺入锂和铝可更有效地提高材料的电化学性能. 实验表明掺杂材料具有颗粒细小、分布均匀、结晶性能好等特点, 尤其是掺铝材料更加明显.

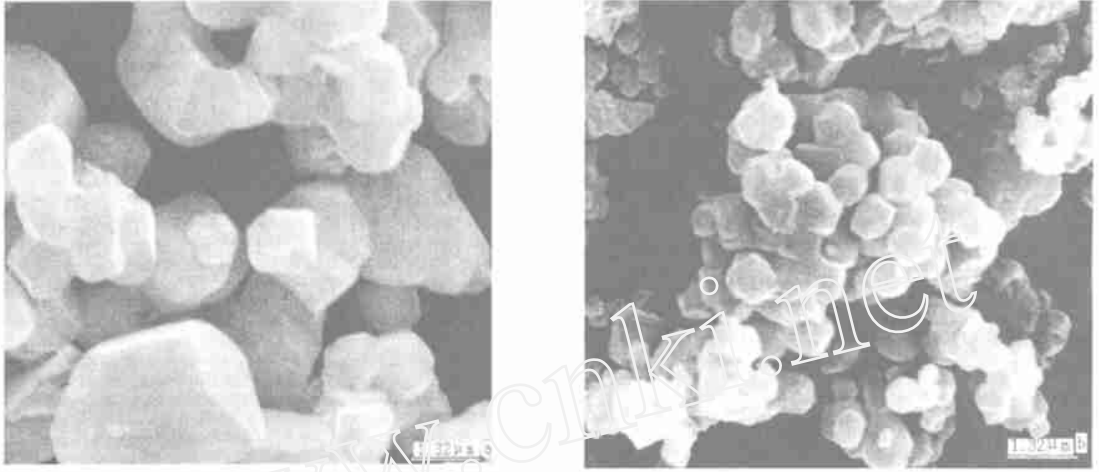


图 3 掺锂 (a) 和掺锂铝 (b) 活性材料的 SEM 图比较

Fig. 3 The comparison of SEM micrographs of active materials with doped Li (a) and co-doped Li and Al (b)

An Investigation of Structural Properties of Li-Al-mixed Doped Spinel Materials $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

ZHENG Zi-shan^{*}, TANG Zi-long, ZHANG Zhong-tai, SHENG Wan-ci

(Dept. of Materials Sci. and Engin. State Key Lab. of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua Univ., Beijing 10084, China)

Abstract: Al and Li elements were co-doped into host spinel lithium manganese oxide by a simple and economical preparation technology. There was an investigation of the influence of doped Al contents on the initial capacity and cycling performance of the materials. The investigation of the XRD patterns, the analysis of the SEM micrographs and the determination of IR spectroscopy showed that the particles of dopant materials are fine, narrowly distributed and well crystallized, and the bonds Mn-O are stronger than these of undoped materials. The resulted materials have a high initial capacity of 119 mAh/g and good cycling characterization. The capacity still kept at 106 mAh/g after 200 cycles.

Key words: Lithium-ion batteries, LiMn_2O_4 , Cation dopant, IR spectroscopy

References :

- [1] Xia Yongyao, Zhou Yunhong, Yoshio Masaki Capacity fading on cycling of 4V Li/LiMn₂O₄ [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144:2 593~2 600.
- [2] Gummow R J, Kock A de, Thackeray M M. Improved capacity retention in rechargeable 4V lithium manganese oxide (spinel) cells [J]. Solid state Ionics, 1994, 69:59~67.
- [3] Thackeray M M, Shao ~ Horn Y, Kahaian A J. Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4 V) Li/LixMn₂O₄ cells[J]. Electrochem Solid State Lett., 1998, 1:7~8.
- [4] Lee Jong H, Hong Jin K, Jang Dong H, et al. Degradation mechanisms in doped spinels of LiM_{0.05}Mn_{1.95}O₄ (M=Li, B, Al, Co, and Ni) for Li secondary batteries[J]. J. Power Sources, 2000, 89:7~14.
- [5] Arora P, Popov B N, White R E. Electrochemical investigations of cobalt-doped LiMn₂O₄ as cathode material for lithium-ion batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1998 145:807~814.
- [6] Tarascon J M, Mckinnon W R, Coowar F, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn₂O₄[J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141:1 424~1 431.
- [7] Vogler C, Butz A, Dittrich H, et al. Electrochemical and structural comparison of doped lithium manganese spinels[J]. J. Power Sources 1999, 84:243~247.
- [8] Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F, K. The spinel phase of LiMn₂O₄ as a cathode in secondary lithium cells [J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138:2 859~2 864.
- [9] Robertson A D, Lu S H, Howard W F. M³⁺-modified LiMn₂O₄ spinel intercalation cathodes Electrochemical stabilization by Cr³⁺ [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144:3 500~3 512.
- [10] Wohlfahrt-Mehrens M, Butz A, Oesten R. The influence of doping on the operation of lithium manganese oxide spinel[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 68:582~585.
- [11] Li Guohua, Ikuta H, Uchida T, Wakihara M. The spinel phases LiM_yMn_{2-y}O₄ (M=Co, Cr, Ni) as the cathode for rechargeable lithium batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143:178~182.
- [12] Arora P, Popov B N, White R E. Electrochemical investigations of cobalt-doped LiMn₂O₄ as cathode material for lithium-ion batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145:807~815.
- [13] Pereamuaige D, Abraham K M. Preparation and electrochemical characterization of overlithiated spinel LiMn₂O₄[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145:1 131~1 136.
- [14] Wang G X, Bradhurst D H, Liu H K, et al. Improvement of electrochemical properties of the spinel LiMn₂O₄ using a Cr dopant effect[J]. Solid State Ionics, 1999, 120:95~101.
- [15] Song D, Ikuta H, Uchida T, Wakihara M. The spinel phases LiAl_yMn_{2-y}O₄ (y=0, 1/2, 1/3, 1/6, 1/3) and Li(Al, M)_{1/6}Mn_{11/6}O₄ (M=Cr, Co) as the cathode for rechargeable lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 1999, 117:151~156.
- [16] Ohzuku T, Kitagawa M, Hirai T. Electrochemistry of manganese dioxide in lithium nonaqueous cell . X-ray diffractational study on the reduction of spinel-related manganese dioxide[J]. E.J. Electrochem. Soc., 1990, 137:769~775.