

掺杂元素 La、F 对尖晶石 LiMn_2O_4 材料结构及性能的影响

蒙冕武¹, 廖钦洪¹, 江恩源¹, 刘心宇², 吕 罡², 黄 煌²

(1. 广西师范大学, 广西 桂林 541004)

(2. 桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004)

摘要: 采用 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、电池测试系统等研究了掺杂元素 La、F 对高温固相合成尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的相结构、形貌、活化性能、循环稳定性性能的影响。结果表明: 掺杂元素 La、F 可有效地提高 LiMn_2O_4 样品的充放电效率、循环稳定性; 随着掺杂元素 F 含量的增加, $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 样品的初始容量降低、循环稳定性性能呈现先增后减的变化规律; 当掺杂元素 La、F 的含量较少时, $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 样品具有纯的尖晶石 LiMn_2O_4 结构, 样品呈球形或近球形, 粒径范围为 0.5~2.5 μm , $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品的初始放电容量为 123.6 mAh/g, 经 30 次循环充放电后的容量为 114.6 mAh/g, 容量保持率为 92.7%, 具有较好的活化性能和循环稳定性。

关键词: 尖晶石型 LiMn_2O_4 ; 正极材料; 离子掺杂; 结构; 电化学性能

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-0995-04

由于 LiMn_2O_4 材料具有成本低、放电电压高、无毒性、无污染等优点而成为锂离子电池正极材料研究的热点之一^[1~5]。然而, 该材料还存在比容量低、容量衰减快等缺陷。通常采用掺杂元素^[6~8]等方法改善材料的循环稳定性, 夏君磊等^[9]研究了 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 样品的性能, 结果表明: 掺杂 F 可以提高锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的初始容量, 但使材料的循环性能稍差, 当 $x=0.5$ 时其初始放电容量为 127 mAh/g, 经 20 次循环后容量为 93 mAh/g。李国防等^[10~12]采用溶胶-凝胶-微波法合成 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_y$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_y\text{F}_z$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 等材料, 研究表明, $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_2\text{O}_{4.03}\text{F}_{0.10}$ 样品的电化学性能较好, 首次放电容量达到 119 mAh/g, 循环 20 次后比容量仍保持在 115 mAh/g。

本实验采用稀土元素镧及强电负性元素氟分别取代 LiMn_2O_4 材料中部分锰、氧, 用高温固相法合成了掺杂尖晶石 $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0.02\sim 0.09$, $y=0.0\sim 0.04$) 材料, 研究了掺杂元素 La、F 对该材料的相结构、形貌、活化性能、循环稳定性性能的影响, 为该材料的应用研究提供了基础数据和理论依据。

1 实验

按 $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0.02\sim 0.09$, $y=0.0\sim 0.04$) 的

化学计量比, 在电子分析天平 (AB204-N) 上精确称取 $\text{LiCO}_3(\text{AR})$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3(\text{AR})$ 、 $\text{MnO}_2(\text{AR})$ 、 $\text{LiF}(\text{CP})$ 等原料, 装入容积为 300 mL 的玛瑙球磨罐中, 磨球直径为 10 mm, 球料比为 8:1, 采用无水乙醇作为球磨介质, 装在 SP4 型行星式球磨机上, 球磨速度为 200 r/min, 球磨时间为 6 h, 使其充分混匀、磨细, 取出烘干后, 再在研钵中研磨 30 min, 压制成 $\phi 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的圆块 (压力为 10 MPa), 置于马弗炉 (KSY-5D) 中, 以 2 K/min 的速度升到设定温度恒温 24 h 后, 随炉冷却至室温, 研磨即可得到实验所需的粉末样品。

将 $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0.02\sim 0.09$, $y=0.0\sim 0.04$)、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按 85:10:5(质量比)混合均匀后, 加入少量乙醇, 在超声波振荡仪中分散 10 min, 搅拌、碾压成薄膜, 将其压在集流体铝箔上、真空干燥 (393 K, 12 h) 即可得到正极片, 以铝箔为负极, 1.0 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}(1:1)$ 溶液为电解液, 在湿度小于 5% 的手套箱中装配成电池样品。

采用日本生产的 JSM-5610 LV 型扫描电子显微镜分析样品的形貌, 采用德国生产的 D8ADVANCE 型 X-射线衍射仪 (Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$) 分析样品的物相结构, 测试参数为: 管电压为 30 kV, 管电流为 20 mA, 扫描范围为 $16^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。

收稿日期: 2008-06-11

基金项目: 广西省自然科学基金资助项目(0542012)

作者简介: 蒙冕武, 男, 1965 年生, 博士, 研究员, 广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541004, 电话: 0773-5846142, E-mail: mmw115@126.com

采用武汉金诺电子有限公司生产的 Land 电池测试系统分析样品的电化学性能，充电条件为：以 0.1 C 恒流充电到 4.35 V 后，再用恒压充电至 0.05 mA，放电倍率为 0.1 C，放电截止电压为 3.3 V。

2 结果及讨论

2.1 掺杂元素 La、F 对 LiMn₂O₄ 样品相结构的影响

图 1 所示为 LiMn₂O₄ 样品及经 La、F 掺杂后所得样品的 X 射线衍射 (XRD) 分析图谱。

由图 1 可以看出：经本实验条件合成的所有样品均出现了尖晶石型 LiMn₂O₄ 相的衍射峰，说明掺杂元素 La、F 并不影响样品的主相结构的形成。从图 1 中谱线 d、e 可知，当稀土掺杂元素镧的含量增加到一定值时 ($y \geq 0.03$)，所得到的样品除了尖晶石 LiMn₂O₄ 相外，还存在杂质相 La₂O₃，说明在合成过程中有部分镧原子并没有取代尖晶石 LiMn₂O₄ 结构中的锰；只有当掺杂量较小 ($La \leq 0.02$, $F \leq 0.05$) 时，所制得 LiLa_yMn_{2-y}O_{4-x}F_x 样品才具有完整的尖晶石型 LiMn₂O₄ 结构 (如图 1 中谱线 b、c 所示)。

比较图 1 中谱线 b~e 可以得出，采用稀土元素镧部分取代 LiMn₂O₄ 样品中的锰，所得到的 LiMn₂O₄ 相的衍射峰位置向高衍射角方向移动。根据布拉格公式： $2d\sin\theta = \lambda$ 可知，样品的面间距随着 La 含量的增加而逐渐减小，这主要是由于镧-氧结合能远远大于锰-氧结合能的缘故，表 1 给出了镧、锰的离子半径及其与氧的结合能。

由表 1 可知，掺杂元素镧的离子半径比锰的大，La³⁺ 取代 Mn³⁺ 会使 LiMn₂O₄ 相的晶格常数增加，然而，表 1 镧、氟的离子半径及其与氧的结合能镧-氧的结合能远大于锰-氧，镧的掺杂会使其晶格常数减小，两者共同作用的结果使样品的面间距 (d) 减小、衍射峰位置 (θ) 向高衍射角方向移动。

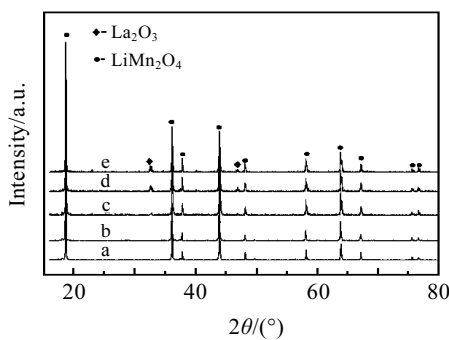


图 1 LiLa_yMn_{2-y}O_{3.95}F_{0.05} 样品的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of LiLa_yMn_{2-y}O_{3.95}F_{0.05} sample treated for 24 h at 1073 K: (a) LiMn₂O₄, (b) $y=0$, (c) $y=0.02$, (d) $y=0.03$, and (e) $y=0.04$

表 1 镧、氟的离子半径及其与氧的结合能

M^{n+}	r/nm	$E_{M-O}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Mn ³⁺	0.072	881
Mn ⁴⁺	0.065	946
La ³⁺	0.106	1706

2.2 掺杂元素对 LiMn₂O₄ 样品形貌的影响

图 2 所示为尖晶石型 LiLa_yMn_{2-y}O_{3.95}F_{0.05} 正极材料的扫描电子显微分析结果。由图 2 可以看出，在本实验所选取的 y 值 (即掺杂元素 La 的含量) 范围内，经 1073 K 恒温 24 h 所合成的 LiLa_yMn_{2-y}O_{3.95}F_{0.05} 样品为球形或近球形，粒径范围为 0.5~2.5 μm，掺杂元素含量的变化对样品的形状和大小的影响不是很大。

2.3 掺杂元素对 LiMn₂O₄ 活化性能的影响

图 3、表 2 为 LiMn₂O₄、LiLa_yMn_{2-y}O_{3.95}F_{0.05} ($y=0.0\sim 0.04$) 样品的首次充放电曲线、放电容量和充放电效率。

由图 3 及表 2 可以得出：经 1073 K 恒温 24 h 后，所制得的 LiMn₂O₄、LiLa_yMn_{2-y}O_{3.95}F_{0.05} ($y=0.0\sim 0.04$) 样品的充放电曲线均具有 2 个平台 (为两步脱嵌锂机理)。掺杂元素 La、F 对样品的充放电平台电压的影响较小，但对放电容量有较大的影响，在实验所选取

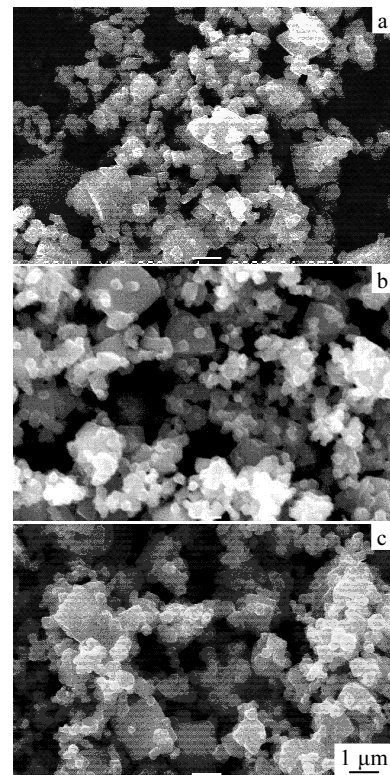


图 2 LiLa_yMn_{2-y}O_{3.95}F_{0.05} 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of LiLa_yMn_{2-y}O_{3.95}F_{0.05} sample treated for 24 h at 1073 K: (a) $y=0$, (b) $y=0.02$, and (c) $y=0.04$

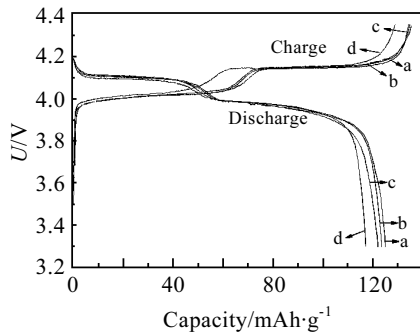


图 3 $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品的首次充放电曲线

Fig.3 The initial charge-discharge curves of the $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ sample treated for 24 h at 1073 K:
(a) LiMn_2O_4 , (b) $y=0$, (c) $y=0.02$, and (d) $y=0.04$

表 2 $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品放电容量与充放电效率

Table 2 The initial discharge-capacity and the discharge to charge capacity ratio of the $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ samples

Sample	Discharge-capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Ratio of discharge to charge capacity/%
LiMn_2O_4	127.3	81.5
$\text{LiMn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$	122.3	96.4
$\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$	121.6	96.8
$\text{LiLa}_{0.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$	114.2	96.3

的 y 值范围内，样品的初始容量随着 y 值即稀土元素镧含量的增加而逐渐减小。其中，当镧含量较小时 ($y \leq 0.02$)，对样品的首次充放电性能影响不大， $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品的放电容量比 LiMn_2O_4 样品只降低了 4.0%；当镧含量增加到一定值时 ($y=0.04$)，样品的放电容量下降较大 (降低了 10.3%)，这主要是由于样品中存在非电化学活性物质 La_2O_3 的缘故(如图 1 谱线 e 所示)。

由表 2 还可以看出，掺杂元素 La、F 可有效地提高 LiMn_2O_4 样品的充放电效率，在实验所选取的掺杂量范围内 ($y=0.0\sim 0.04$)， $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品的充放电效率都稳定地维持在较高的水平，说明材料在电极反应过程中的可逆性较好，这主要是由于 La^{3+} 、 F^- 的掺入有利于锂离子在尖晶石结构中的脱/嵌缘故。

2.4 掺杂元素对 LiMn_2O_4 循环稳定性的影响

2.4.1 掺杂元素 F 的影响

表 3 所示为 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0.02\sim 0.09$) 样品的放电容量与循环次数的关系。

从表 3 中可以得出，随着掺杂元素 F 含量的增大， $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 样品的初始容量降低，循环稳定性呈现出先增后减的变化规律。 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品的初始容量比 LiMn_2O_4 样品的容量降低了 3.9%，经 10 次循环充放电后其放电容量比初始容量降低了 8.5%。

表 3 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 样品的循环充放电结果

Table 3 The discharge capacity of the $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ sample after different charge/discharge cycle number

Cycle number	Discharge capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$			
	$x=0.02$	$x=0.05$	$x=0.07$	$x=0.09$
1	123.28	122.29	99.14	82.80
5	112.37	117.35	93.41	79.48
10	103.25	111.90	88.93	76.14

2.4.2 掺杂元素 La 的影响

图 4 所示为 $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品的放电容量与循环充放电次数的关系曲线，图 5 所示为 $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品的充放电效率与循环充放电次数的关系曲线。

由图 4 可以得出，在 LiMn_2O_4 样品中掺入适量的 La、F 可明显改善样品的循环稳定性，只是当掺杂量较高时 ($y=0.04$)，样品的初始容量因非电化学活性物质 La_2O_3 的存在而降低，但循环性能仍优于未掺杂的 LiMn_2O_4 材料；采用元素 F 单独掺杂所制备的 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品经 30 次循环后的放电容量为 111.90 mAh/g ，初始容量为 122.29 mAh/g ，容量保持率为 90.8%。在该样品中掺入适量 ($y \leq 0.02$) 的稀土

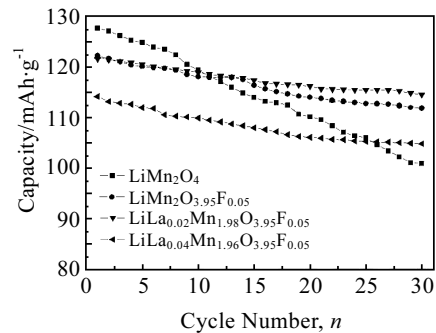


图 4 $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 的容量与循环次数的关系

Fig.4 The relationship of the discharge capacity and the cycles of the $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ sample treated for 24 h at 1073 K

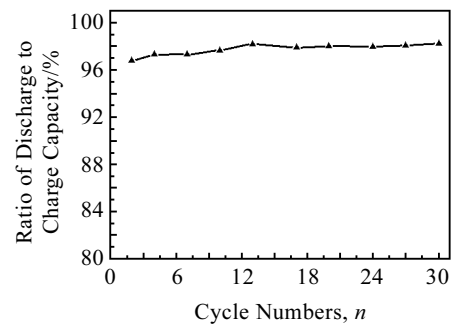


图 5 $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 的充放电效率与循环次数的关系

Fig.5 The relationship of ratio of discharge to charge capacity and cycles for $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ sample treated for 24 h at 1073 K

元素 La 可进一步提高循环稳定性能。在相同条件下, $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品的初始放电容量为 123.6 mAh/g, 经 30 次充放电循环后的放电容量仍保持在 114.6 mAh/g, 容量保持率为 92.7%。而且其充放电效率较好(如图 5 所示)。这主要是由于 La 离子的掺入, 提高了锰离子的平均氧化态, 使 $[\text{MnO}_6]$ 八面体更加稳定, 更利于锂离子在尖晶石的三维隧道结构中的脱嵌, 有效地抑制 Jahn-Teller 效应, 同时, 强电负性的氟离子的掺入可保证材料的放电容量, 使材料在循环充放电过程中保持稳定的晶体构型、不产生晶格塌陷, 从而有效地改善材料的循环稳定性。

3 结 论

1) 随着掺杂元素 F 含量的增大, $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 样品的初始容量降低、循环稳定性能呈现先增后减的变化规律, $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品的初始容量为 122.29 mAh/g, 经 30 次循环后的容量为 111.90 mAh/g, 容量保持率为 90.8%。

2) 当掺杂量较小(La 0.02, F 0.05)时, 采用高温固相反应(1073 K, 24 h)合成的 $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 样品具有纯的尖晶石型 LiMn_2O_4 结构, 样品呈球形或近球形, 粒径范围为 0.5~2.5 μm 。

3) 掺杂元素 La、F 可有效提高 LiMn_2O_4 样品的充放电效率、循环稳定性能。 $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 样品

的初始放电容量为 123.6 mAh/g, 经 30 次充放电循环后的放电容量仍保持在 114.6 mAh/g, 容量保持率为 92.7%。

参考文献 References

- [1] Shen P Z *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2006, 158: 608
- [2] Dsa S R *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2006, 158: 524
- [3] Yao Yaochun(姚耀春) *et al.* *Battery Bimonthly*(电池)[J], 2007, 37(2): 83
- [4] Burnd S. *Electrochimica Acta*[J], 2000, 45: 2461
- [5] Lu Xinghe(卢星河) *et al.* *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*(中山大学学报)[J], 2005, 44(Suppl.2): 26
- [6] Xiao Jin(肖 劲) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(8): 1439
- [7] Yang S T *et al.* *J Electrochimica Acta*[J], 2003, 48: 569
- [8] Han C *et al.* *J Power Sources*[J], 2002, 111: 176
- [9] Xia Junlei(夏君磊) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2004, 35(1): 74
- [10] Li Guofang(李国防) *et al.* *Chemical Research and Application*(化学研究与应用)[J], 2006, 18(2): 160
- [11] Li Guofang(李国防) *et al.* *Applied Chemical Industry*(应用化工)[J], 2005, 34(4): 217
- [12] Li Guofang(李国防) *et al.* *Applied Chemical Industry*(应用化工)[J], 2005, 34(6): 347

Effects of Doping Elements Lanthanum and Fluorine on Structure and Electrochemical Performance of Spinel LiMn_2O_4 Cathode Material

Meng Mianwu¹, Liao Qinrong¹, Jiang Enyuan¹, Liu Xinyu², Lü Gang², Huang Huang²

(1. Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

(2. Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The effects of the doping elements such as La and F on the phase structure, the morphology, the activate and electrochemical properties of the spinel LiMn_2O_4 cathode material prepared by high temperature solid state reaction were investigated by means of the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and battery testing system this paper. The results showed that the initial discharge capacity of the $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ sample decreased, and the cyclic stability of the specimen increased and then decreased with increasing of the content of the replacement elements Fluorine. The capacity ratio of discharge to charge and the cyclic stability of the LiMn_2O_4 sample were improved with the manganese and Oxygen partial replaced by La and F, respectively. The $\text{LiLa}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ sample was composed of single-phase spinel LiMn_2O_4 when the content of the doping elements La and F was minor, the particles of the specimen were spheroid or sphere, and the sizes of the particles were 0.5~2.5 μm . The discharge-capacity of the $\text{LiLa}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ sample was 123.6 mAh/g and 114.6 mAh/g after the first and the 30th charge/discharge cycles, respectively.

Key words: spinel LiMn_2O_4 ; cathode material; ion doping; structure; electrochemical properties

Biography: Meng Mianwu, Ph. D., Professor, School of Resources and Environmental Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-5846142, E-mail: mmw115@126.com