

铝/氟比对改性尖晶石锰酸锂性能的影响

金维华* 蔡振平 温力蓉
(北京有色金属研究总院,北京 100088)

摘要: 采用草酸铝、氟化锂与尖晶石 LiMn_2O_4 进行高温固相反应,制备出改性尖晶石 LiMn_2O_4 材料。对材料进行了 XRD、SEM 分析及电性能测试,结果表明,改性材料均基本保持了尖晶石主体结构,晶格常数随 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 比例的增大而减小; Al^{3+} 、 F^- 的引入可以引起材料颗粒表面形貌的变化,产生规则结晶,而颗粒表面结晶的大小受 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 比值的影响;改性材料的高温循环性能得到明显改善,改性前的 LiMn_2O_4 50 °C 10 周循环容量衰减率为 24.4%,改性材料 50 °C 10 周循环容量衰减率可降低到 2.6%。

关键词: 尖晶石 LiMn_2O_4 ; 锂离子电池; 高温固相反应

中图分类号: O614.111; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1599-04

Influence of the $n(\text{Al}):n(\text{F})$ Ratio on Performance of Modified LiMn_2O_4 Materials

JIN Wei-Hua* CAI Zhen-Ping WEN Li-Rong
(General Research Institute of Non-ferrous Metals, Beijing 100088)

Abstract: LiMn_2O_4 materials modified by aluminum oxlate and lithium fluoride were synthesized by high-temperature solid-state reaction. The morphology, structure and electrochemical properties were investigated by XRD, SEM and electrochemical tests. The XRD results indicate that all the modified materials possess spinel LiMn_2O_4 structure, and the lattice parameters reduce with $n(\text{Al}):n(\text{F})$ increasing. The morphologies of modified materials are influenced by Al^{3+} and F^- . The capacity loss after ten cycles for pure LiMn_2O_4 is 24.4%, whereas that for the materials modified by aluminum oxlate and LiF is 2.6%.

Key words: spinel LiMn_2O_4 ; lithium-ion battery; high temperature solid-state reaction

锂离子电池发展的关键是电极材料的发展^[1]。目前作为锂离子电池用正极材料的主要有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等。 LiCoO_2 是目前应用最广泛的正极材料,但其价格较高、对环境有污染; LiNiO_2 比容量虽高于 LiCoO_2 ,但合成过程复杂、热稳定性差,在动力型锂离子电池中应用存在安全性差等问题。 LiFePO_4 具有良好的热稳定性,但其电子导电率低、振实比重小,实现实际应用尚需进行大量工作。尖晶石 LiMn_2O_4 具有价格低廉、对环境友好、热稳定性好等优点,被人们视为最有发展前途的正极材料之一^[2,3],尤其在动力型锂离子电池上有应用前

景。但是尖晶石 LiMn_2O_4 在高温下的容量衰减较快^[4],这制约了其大规模应用。在改善高温循环性上,各国学者普遍采用掺杂法,主要是在合成原料中掺入不同元素的化合物来制备尖晶石材料。如 Robertson 等人的试验结果认为掺杂 Cr 有较好的作用^[5];Arora 等人研究了 Co 的掺杂情况^[6];Inoue 等人报道了仅用 F⁻ 进行掺杂,可以稳定高温下尖晶石的结构^[7]。本文在先合成 LiMn_2O_4 的基础上,利用尖晶石 LiMn_2O_4 与草酸铝和氟化锂的高温固相反应,制备出复合的尖晶石 LiMn_2O_4 材料,显著改善了材料的高温循环性能。通过 XRD、SEM、恒电流充放电等

收稿日期:2007-05-28。收修改稿日期:2007-07-25。

国家自然科学基金资助项目(No.50074012)。

*通讯联系人。E-mail: jwh@grimm.com

第一作者:金维华,女,36岁,高级工程师;研究方向:锂离子电池及其材料。

方法研究了改性材料的各项性能,考察了不同铝/氟比对尖晶石 LiMn_2O_4 改性材料的性能尤其是高温循环性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

按化学计量比将电解二氧化锰(湘潭电解二氧化锰厂)和碳酸锂(新疆有色所)充分混合,然后放置于高温电阻炉中,800 °C保温 24 h,制得尖晶石 LiMn_2O_4 (标记为 A_0)。

将合成出的 LiMn_2O_4 与草酸铝、氟化锂(北京新华化学试剂厂)进行高温固相反应。分别按 $n(\text{Al}):n(\text{LiMn}_2\text{O}_4):n(\text{LiF})=0.03:0.95:0.1, 0.05:0.95:0.1, 0.1:0.95:0.1, 0.2:0.95:0.1$ 将反应物充分混合后,在电阻炉中 800 °C保温 8 h,制得由 Al^{3+} 、 F^- 共同改性的 LiMn_2O_4 材料,按 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 由小到大顺序将合成产物依次标记为 AF-1、AF-2、AF-3、AF-4。

1.2 样品表征

采用日本理学 D/MAC-21 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析和晶格常数测量($\text{Cu K}\alpha$,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$);采用 JEOL 公司的 JSM-840 型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。

1.3 电极制备与电化学性能测试

将合成材料、乙炔黑(平定车龙工业公司)、粘结

剂(PVDF)(上海三爱富新材料公司)按质量比 90:5:5 混合均匀后调浆,将浆料均匀涂在铝箔上,干燥后,经滚压制成面积为 $1\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 的工作电极,以金属锂为对电极,隔膜采用 Celguard 2300,在干燥室中组装双电极模拟电池。电解液是 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (体积比 1:1)。采用恒电流充放电法在 $50\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 下,以 $0.2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度在 3.3~4.35 V 的电压范围测试样品的电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

用草酸铝及氟化锂共同对尖晶石 LiMn_2O_4 材料进行改性。图 1 是样品 A_0 、AF-1~AF-4 放大 5000 倍的 SEM 形貌图。从图中可以看出,未改性前的 LiMn_2O_4 颗粒表面粗糙,夹杂少量不规整结晶;而经过草酸铝和氟化锂共同改性后的材料颗粒表面形成晶面光滑、形貌规则的结晶体,并且随着 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 比例的增大,颗粒表面的晶粒大小发生比较有规律的变化。当 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 由 0.3 增大到 1 时,改性材料表面的晶粒呈较明显的细化趋势,而之后当 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 再增大时,晶粒大小的变化不再明显。上述现象表明,用草酸铝及氟化锂对尖晶石 LiMn_2O_4 材料进行改性,引起了材料颗粒表面形貌的变化,产生规则结晶;而颗粒表面结晶的大小受 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 比值的影响。

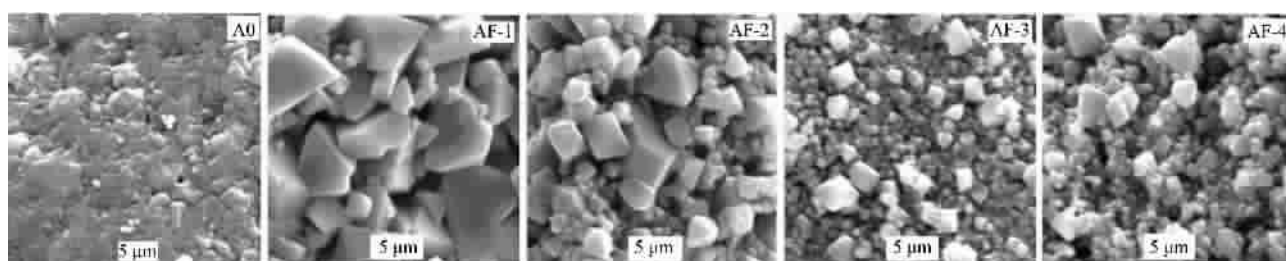


图 1 样品 A_0 、AF-1~AF-4 的 SEM 图

Fig.1 SEM images of samples A_0 , AF-1~AF-4

2.2 晶体结构表征

图 2 为尖晶石 LiMn_2O_4 及其与草酸铝及氟化锂高温固相反应后产物的 XRD 图。由图中可以看出,改性材料的各衍射峰与尖晶石 LiMn_2O_4 相符,峰形比较尖锐,没有杂相峰出现,说明经 Al^{3+} 、 F^- 共同改性的材料都基本保持了尖晶石的主体结构特征。

正尖晶石 LiMn_2O_4 的每个晶胞中包含 8 个 LiMn_2O_4 分子,其中的 32 个氧离子构成立方最紧密堆积,占据空间群 $Fd3m$ 的 32e 位置,形成了 64 个四面体间隙及 32 个八面体间隙。图 3 是根据布拉格

公式计算得出的样品 A_0 、AF-1~AF-4 的晶格参数比较。改性前尖晶石 LiMn_2O_4 (样品 A_0)的晶格参数为 0.8244 nm,与文献^[8]报道的化学计量比的 LiMn_2O_4 晶格参数 (0.8247 nm) 相近。从图中可以看出,当 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 的比值为 0.3 时,晶格参数比未改性前材料略有增大,为 0.8246 nm;随 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 比值由 0.3 增大到 2,晶格参数逐步减小至 0.8196 nm。上述现象表明尖晶石 LiMn_2O_4 与草酸铝及氟化锂的高温固相反应可以使 Al^{3+} 、 F^- 进入材料晶格,当 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 比值较小时,由于样品分子中 F 含量达到一定数量会

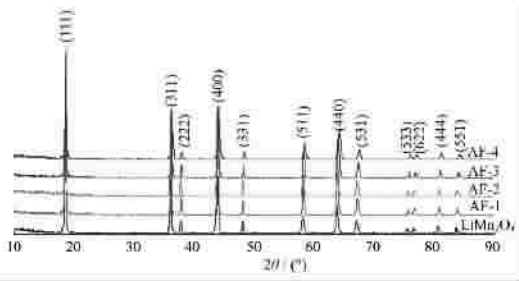


图 2 样品 A₀, AF-1~AF-4 的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns for A₀, AF-1~AF-4 powders

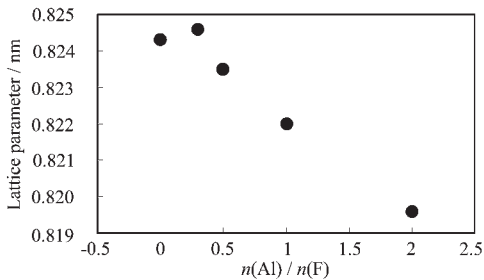


图 3 样品 A₀, AF-1~AF-4 的晶格参数比较

Fig.3 Lattice parameter of samples A₀, AF-1~AF-4

使材料的晶格参数超过未改性的 LiMn₂O₄^[9], 所以晶格参数有所增大; 其后随 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 比值的增大, Al³⁺ 对晶格参数的影响起主要作用, 晶格参数呈明显的减小趋势。

2.3 高温电化学性能

采用两电极模拟电池测试材料高温下的电化学性能, 将电池放置在温度控制在 50±2 °C 的恒温箱中, 以 0.2 mA·cm⁻² 的电流密度在 3.3~4.35 V 电压范围进行恒流充放电。表 1 为材料的首次放电比容量和充放电效率比较。

表 1 样品 A₀, AF-1~4 的首次放电比容量与充放电效率

Table 1 Initial discharge capacity and efficiency of samples A₀, AF-1~AF-4 (50 °C)

Samples	A ₀	AF-1	AF-2	AF-3	AF-4
Initial discharge capacity / (mAh·g ⁻¹)	124.8	113.9	113.3	110.4	93.3
Initial efficiency / %	94.7	92.1	92.5	93.2	92.4

从上表可以看出, 改性前的尖晶石 LiMn₂O₄(样品 A₀)首次放电比容量最高, 为 124.8 mAh·g⁻¹。改性后材料的首次放电比容量都低于改性前的尖晶石 LiMn₂O₄, 而且随着 $n(\text{Al})$ 的增加, 首次放电比容量减小。另一方面, 改性后材料的首次充放电效率比改性前的都有所降低, 但变化无规律。

图 4 是尖晶石 LiMn₂O₄(样品 A₀)及各改性材料(样品 AF-1~4)50 °C 循环性能比较。可以看出, 尖晶

石 LiMn₂O₄ 在 50 °C 时的循环性很差, 10 周的容量衰减率为 24.4%; 由草酸铝及氟化锂共同改性的材料(样品 AF-1~4) 在 50 °C 下的 10 周衰减率分别是 12.5%、9.9%、4.1%、2.6%, 随 $n(\text{Al})$ 的增大而降低。以上结果表明, 利用尖晶石 LiMn₂O₄ 与草酸铝及氟化锂的高温固相反应, Al³⁺ 进入材料晶格, 部分取代 Mn³⁺ 的位置, 引起尖晶石晶格参数减小, 同时增加了晶体中 Mn⁴⁺ 的相对含量, 减少了 Jahn-Teller 效应的发生, 有效地起到稳定尖晶石结构的作用, 使材料的高温循环性能得以改善。可见, Al、F 同时对尖晶石 LiMn₂O₄ 进行改性, 能够改善材料的电性能。

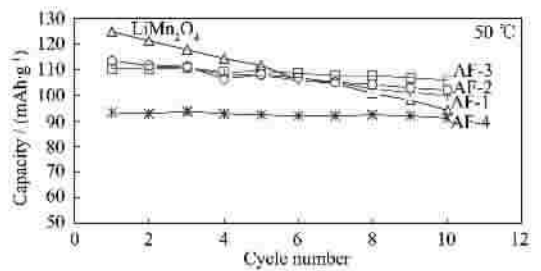


图 4 样品 A₀, AF-1~ AF-4 循环性能比较

Fig.4 Cycle curves of samples A₀, AF-1~AF-4 at 50 °C

3 结 论

采用草酸铝及氟化锂与尖晶石 LiMn₂O₄ 的高温固相反应合成了复合改性尖晶石 LiMn₂O₄ 材料。XRD 结果表明改性材料基本保持了尖晶石的主体结构, 晶格参数随 $n(\text{Al})$ 值的增大而减小, 正是由于 Al 元素进入材料晶格, 起到“支撑”尖晶石结构的作用, 抑制了材料在充放电过程中晶格膨胀/收缩, 显著改善了材料的电化学性能。SEM 结果表明草酸铝及氟化锂与尖晶石 LiMn₂O₄ 的高温固相反应可以引起材料颗粒表面形貌的变化, 并且颗粒表面结晶的大小受 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 比值的影响。电化学测试表明材料的高温循环性能得到明显改善, 50 °C 10 周衰减率随 $n(\text{Al}):n(\text{F})$ 比值的增大而减小。

参 考 文 献:

[1] XU Ming-Fei(许名飞), LI Xin-Hai(李新海). *Dianyuan Jishu (Chinese J. Power Sources)*, **2003**,**27**(4):366~369
 [2] Broun S. *Electrochimica Acta*, **2000**,**45**:2461~2466.
 [3] LIU W, Kowal K, Farrington G C. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**:459~461
 [4] Pasquier A Du, Blyr A, Courlap, et al. *J. Electrochem. Soc.*,

- 1999,146:428~436
- [5] Robertson A D, Lu S H. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**: 3500~3505
- [6] Arora P, PoPov B N, White R. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**:807~812
- [7] Inoue T, Sano M. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**,**145**:3074~3079
- [8] Amatucci G G, Schmutz C N, Blyr A, et al. *J. Power Sources*, **1997**,**69**:11~25
- [9] Wu X M, Zong X F, Yang Q H, et al. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2001**,**107**:39~44
- [10] Song D, Ikuta H, Uchida T, et al. *Solid State Ionics*, **1999**, **117**:151~156



第十届世界生物传感器大会 Biosensors2008

暨

纳米生物传感器国际专题研讨会

(2008年5月13~16日,上海)

(摘要截止日期:2007年10月30日)

世界生物传感器大会(The World Congress on Biosensors)是规模和影响最大,内容最广泛的生物传感器学术会议,每两年举办一次。第十届世界生物传感器大会 Biosensors2008 将是该会议首次在中国举行,由世界著名 Elsevier 科学出版公司以及 Biosensors & Bioelectronics 学术期刊组织和主办,中国生物物理学会,中国化学会,中国科学院生物物理研究所,英国 Cranfield 大学等协助主办。届时还将举办“纳米生物传感器(Nanobiosensors)国际专题研讨会”。预期参加会议的外国代表 600 多名,包括许多著名学者。这是一次极好的交流、学习、展示和建立国际合作的机会,欢迎国内同行积极在线提交论文摘要并参加。详情请访问大会网站并注册:www.biosensors-congress.elsevier.com

Biosensors2008 中国工作委员会