

## F<sup>-</sup> 掺杂 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的合成及电化学性能

李新海, 何方勇, 郭华军, 王志兴

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法合成掺杂 F<sup>-</sup> 的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。通过 XRD、SEM 对掺杂 F<sup>-</sup> 的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的组成、结构、微观形貌等进行分析与表征, 测试不同 F 掺杂量的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在常温(20 °C)、高温(55 °C)下的电化学性能。结果表明: 所合成的材料具有良好的尖晶石立方结构, 无杂相; F<sup>-</sup> 的掺杂提高了材料的比容量, 增强了材料的稳定性, 改善了其在高温下的循环性能。当 F<sup>-</sup> 的掺入量  $x$  由 0 增加到 0.1 时, 材料的比容量由 119.7 mA·h/g 增加到 124.9 mA·h/g, 高温下充放电 30 个循环后容量保持率由 79.4% 增加到 84.4%。

**关键词:** 锂离子电池; LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 正极材料; 离子掺杂

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

## Synthesis and electrochemical performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped with F<sup>-</sup>

LI Xing-hai, HE Fang-yong, GUO Hua-jun, WANG Zhi-xing

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped with F<sup>-</sup> was synthesized by sol-gel method. Its component, structure and morphology were studied by XRD and SEM. The electrochemical performance of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped with F<sup>-</sup> was tested by constant current charge-discharge measurement at 20 °C and 55 °C. The results show that the synthesized material is pure spinel phase. The electrochemical Li intercalation capacity of the synthesized cathode materials is improved, and the stability and cycle ability are enhanced at 55 °C due to the F-doping. As the amount of F<sup>-</sup> increases from 0 to 0.1, the capacity of the materials increases from 119.7 mA·h/g to 124.9 mA·h/g, and the rate of capacity retention after 30 cycles at 55 °C increases from 79.4% to 84.4%.

**Key words:** lithium ion batteries; LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; cathode material; dope

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的原料资源丰富, 价格低廉, 具有优良的热稳定性和耐过充性能, 可作为电动车和电动工具等动力电源的正极材料。但是尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在循环过程和高温条件下(55 °C)的容量衰减过快, 是制约它进一步市场化的主要因素。大多数研究者认为, 导致 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 循环性能差的主要因素是: Mn 在电解质中的溶解、电解液的分解和 John-Teller 效应<sup>[1]</sup>。为了抑制 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的容量衰减, 人们对材料进行掺杂改性, 以提高它的稳定性。通常采用阳离子(如 RE、Li<sup>1+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>等)<sup>[2-5]</sup>、阴离子(如 S<sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>等)<sup>[6-8]</sup>、或阴阳离

子共同掺杂(如 Al-F, Co-S 等)<sup>[9-11]</sup>来提高尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的稳定性, 降低充放电过程中对材料结构的破坏程度。关于 F<sup>-</sup> 掺杂对 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的性能的影响主要存在两种观点: 一部分人认为 F<sup>-</sup> 掺杂可以使部分 Mn<sup>4+</sup> 还原为 Mn<sup>3+</sup>, 从而提高材料的比容量, 且由于 F<sup>-</sup> 的强有力的吸引作用, 使得材料结构进一步稳定, 这样更有效地抑制了循环过程中 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的容量衰减<sup>[12]</sup>; 另一部分人认为 F<sup>-</sup> 掺杂在提高比容量的同时, 会使得材料的晶格发生畸变从而产生明显的 John-Teller 效应<sup>[13]</sup>。造成这两种观点的差别最主要的因素就是 F<sup>-</sup>

的掺杂量。因此如何控制 F<sup>-</sup> 的掺杂量, 使得在提高比容量的同时又能够改善其循环性能, 提高材料的稳定性成为了掺杂 F<sup>-</sup> 的关键<sup>[14-15]</sup>。

随着科技的发展, 一些新型的电动工具如电动汽车、电动摩托等相继出现。这些新型的电动工具都要求电池在高温下工作时具有良好的充放电性能。因此研究电池材料在高温下的充放电性能意义非常重大。目前对 F<sup>-</sup> 掺杂锰酸锂的研究比较活跃, 尤其是在如何提高锰酸锂的比容量方面, 但关于其对锰酸锂的高温性能的影响的研究则相对较少。本文作者在前人研究的基础上, 着重研究 F<sup>-</sup> 掺杂对锰酸锂的高温性能的影响, 通过控制 F<sup>-</sup> 的掺杂量, 获得比容量高, 循环性能好的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

按照一定的物质的量之比称取 CH<sub>3</sub>COOLi·2H<sub>2</sub>O (分析纯)、LiF (分析纯)、Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (分析纯) 与柠檬酸 4 种物质。其中金属离子与柠檬酸的量之比为 2:1, Li、Mn、F 的量之比为 1.05:2:*x* (*x*=0.025, 0.05, 0.1)。将其溶于适量的去离子水中, 加氨水调节 pH 值为 8 左右, 然后于 80 °C 的恒温水浴中加热搅拌, 直到生成棕红色的凝胶。再将凝胶置于真空干燥箱中, 140 °C 烘 12 h, 得到干凝胶。干凝胶在 450 °C 空气气氛下预处理 5 h, 冷却, 研磨后, 在 700 °C 空气气氛下煅烧 24 h, 即得到样品。

### 1.2 物性表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线衍射仪 (XRD) 对合成的材料进行物相分析, 以 Cu 靶为辐射源, 电压 40 kV, 电流 300 mA, 步宽 0.02°, 扫描速度 2 (°)/min, 扫描范围为 10°~90°。

采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的表面形貌进行分析与表征。

### 1.3 电池的组装与充放电测试

将所合成的样品与导电炭黑、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照质量比为 8:1:1 称量, 在溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中混合成均匀浆料, 均匀涂布于铝箔上。在 120 °C 的真空箱中干燥制成正极片。以锂片为负极, 以 Cellgard2400 聚丙烯多孔膜为隔膜, 以溶解于 EC/EMC/DMC (体积比 1:1:1) 的 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 为电解液, 在充满氩气的手套箱中装配成 CR-2025 型扣式电

池。在 3.0~4.3 V 之间以恒电流方式测试其在不同温度及不同倍率下的充放电性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 F<sup>-</sup> 掺杂对锰酸锂的晶体结构的影响

图 1 所示为不同含量 F<sup>-</sup> (*x*=0, 0.025, 0.05, 0.1) 掺杂所得尖晶石正极材料的 XRD 谱。从图中可以看出, 当材料中 F<sup>-</sup> 的掺杂量 *x* ≤ 0.10 时, 在 X 射线衍射谱中均未发现杂相的衍射峰, 这表明原料中所掺入的 F<sup>-</sup> 已经进入到尖晶石的基体晶格之中, 形成了有少量 F<sup>-</sup> 进入到呈立方密堆积的 O 的 32e 位、替代部分 O 的单相尖晶石化合物, 属 Fd3m 空间群<sup>[16]</sup>。

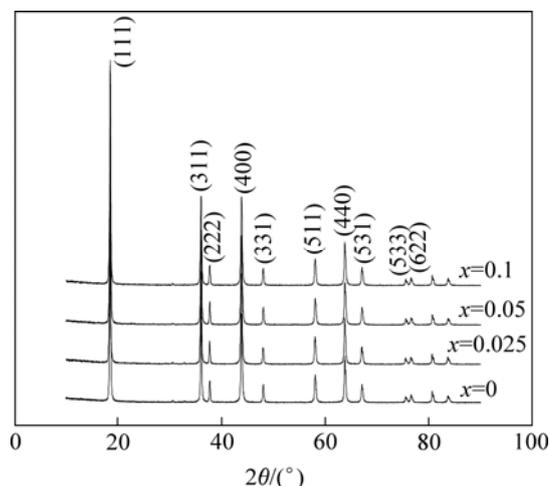


图 1 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples

为了进一步说明 F<sup>-</sup> 的掺杂量对晶体结构的影响, 采用 Fullprof 程序分别计算了不同含量 F<sup>-</sup> 掺杂样品的晶格参数, 如表 1 所列。从表 1 中可以看出, 在 *x* ≤ 0.05 时, 随着 F<sup>-</sup> 掺入量的增加, 材料的晶格参数变小。这主要是因为 F<sup>-</sup> 的电负性比 O<sup>2-</sup> 大, F<sup>-</sup> 对金属离子有较强的吸引力, 使得材料的晶格参数变小。但是也发现 *x*=0.05 与 *x*=0.1 的样品的晶格参数非常接近, 且略小于 *x*=0.1 的样品的晶格参数。这主要是因为 F<sup>-</sup> 的掺入, 使得 Mn<sup>3+</sup> 的数量增加, 而 Mn<sup>3+</sup> 的半径比 Mn<sup>4+</sup> 离子的半径大, 同时, F<sup>-</sup> 的掺杂形成了部分氧缺陷晶体, 晶胞内缺陷的体积增大, 从而使得晶胞参数增大。因此可以看出, F<sup>-</sup> 掺杂对材料的影响是多方面的, 应控制在一定的范围内, 如果继续增加 F<sup>-</sup> 的掺入量, 将导致材料的晶格参数变大, 从而影响材料的稳定性<sup>[17]</sup>。

表1 样品的组成与晶格参数

Table 1 Compositions and lattice parameters of samples

$x$	F/F+O	Lattice parameter $a/\text{\AA}$	Cell volume/ $\text{nm}^3$
0	0	8.243 8	0.560 3
0.025	0.006 3	8.242 9	0.560 1
0.05	0.012 5	8.239 7	0.559 4
0.1	0.025 0	8.239 9	0.559 5

## 2.2 F<sup>-</sup>掺杂对锰酸锂的表观形貌的影响

图2所示为不同含量F<sup>-</sup>掺杂所得尖晶石正极材料的SEM像。从图中可以看出,随着F<sup>-</sup>掺入量的增加,材料的表面孔隙减少,结构越来越为密实。其原因可能是LiF的加入起到了助熔剂的作用,促进了颗粒之间的熔合,从而提高了材料的致密度。材料的致密度增加了,颗粒之间的接触将更加紧密,从而减小了电极内部的接触电阻,有利于Li<sup>+</sup>在电极内的扩散与传输。

## 2.3 F<sup>-</sup>掺杂对锰酸锂的电化学性能的影响

图3所示为不同含量F<sup>-</sup>掺杂所得尖晶石正极材料的首次放电曲线图。从图中可以看出,所有样品的放电曲线均具有尖晶石LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>所特有的两个电压平台4.15 V和3.95 V<sup>[18]</sup>。随着F<sup>-</sup>的增加,样品的首次放电比容量也逐渐增加,分别为119.5、122.2、122.2和124.9

mA·h/g。这主要是由于F<sup>-</sup>进入尖晶石晶格后,取代了部分32e位上的配位体O<sup>2-</sup>,从而使得晶体中总的负电荷数降低,为了保持电中性,晶格中Mn的平均化合价必然降低,即Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>的值增加,而锰酸锂的可逆容量取决于在Li<sup>+</sup>脱-嵌过程中发生化合价变化的Mn<sup>3+</sup>的数量,因而F<sup>-</sup>掺杂能够提高锰酸锂的放电比容量。

20℃下不同含量F<sup>-</sup>掺杂所得尖晶石正极材料以0.5C倍率充放电的循环性能曲线如图4所示。从图中可以看出,所合成的各个样品在常温下的循环性能都比较好,充放电30个循环后,容量保持率均在90%以上。

图5所示为不同含量F<sup>-</sup>掺杂所得尖晶石正极材料在55℃下以0.5C倍率充放电的循环性能。从图中可以看出,材料在高温下的循环性能比常温下要差,并且随着F<sup>-</sup>掺入量的增加,材料的高温循环性能明显改善,充放电30个循环后,容量保持率分别为79.42%、80%、82%和84.4%。影响锰酸锂的高温循环性能的主要原因是Mn<sup>3+</sup>的溶解与John-Teller效应比常温下要更加明显。因此要提高材料的高温循环性能,就必须减少Mn<sup>3+</sup>的溶解,抑制John-Teller效应。从前面的SEM像可以看出,F<sup>-</sup>掺杂增强了材料的致密度,使得颗粒之间的接触更加紧密,从而减少了材料与电解液之间的接触,降低了Mn<sup>3+</sup>的溶解。此外,由于F<sup>-</sup>的电负性是3.90,O<sup>2-</sup>的电负性是3.44,显然,F<sup>-</sup>比O<sup>2-</sup>的电负

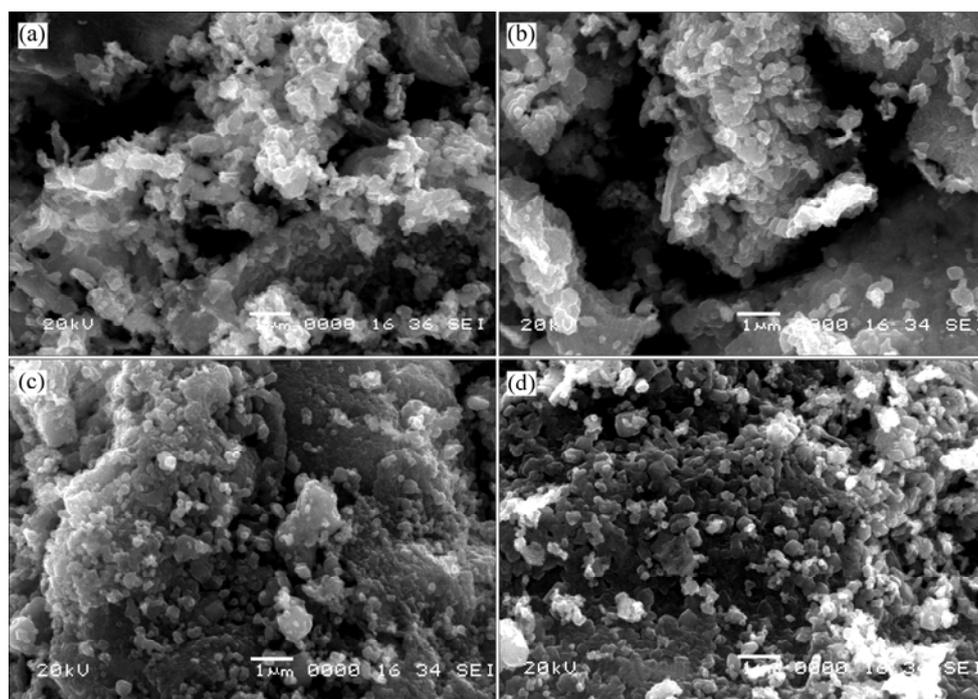


图2 样品的SEM像

Fig.2 SEM photographs of the samples: (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.025$ ; (c)  $x=0.05$ ; (d)  $x=0.1$

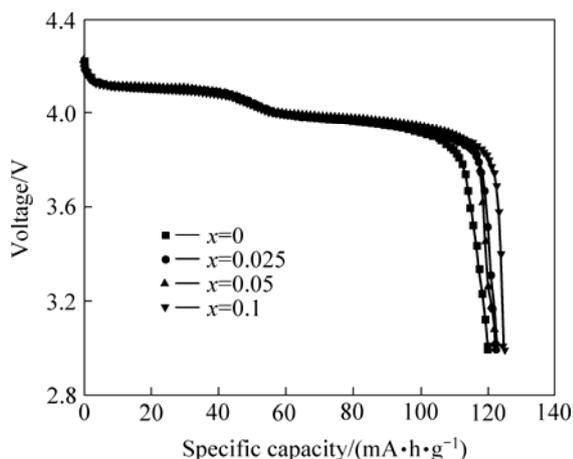


图 3 样品的放电曲线

Fig.3 Discharge curves of samples

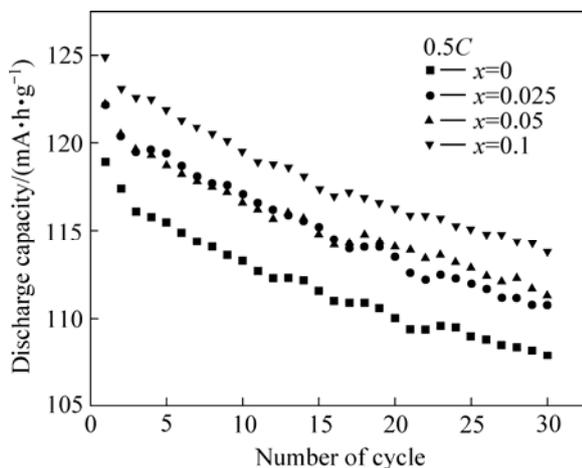


图 4 样品在室温下的循环性能

Fig.4 Cycle performance of samples at room temperature

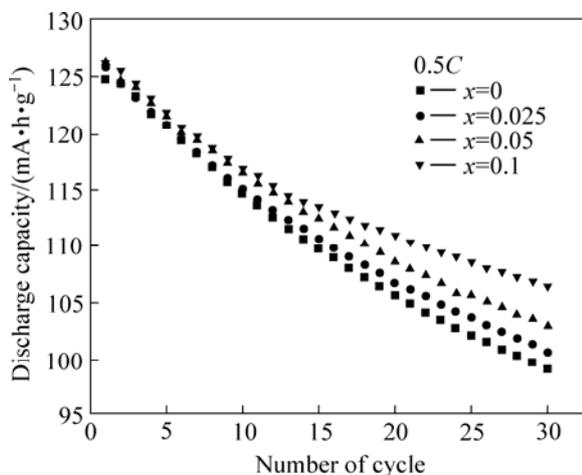


图 5 样品在高温(55 °C)下的循环性能

Fig.5 Cycle performance of samples at high temperature (55 °C)

性大, 吸引电子能力更强, 它作为配位体时与配位中心所形成的键中离子性的成分更大, 键的强度更好, 使得材料在反复的充放电过程中能够保持稳定的晶体构型, 而不产生晶格塌陷, 从而有效而地改善了材料的高温循环稳定性。

表 2 所列为不同含量 F<sup>-</sup> 掺杂所得尖晶石正极材料在不同的放电倍率下的首次放电比容量。从表中可以看出, 随着 F<sup>-</sup> 掺杂量的增加, 样品在 2C 倍率电流下的放电比容量与在 0.2C 倍率电流下的放电比容量之比逐渐增加, 说明材料的大电流放电性能变好。这是由于 F<sup>-</sup> 的掺杂能够增加材料的致密度, 减小电极内部的接触电阻, 提高锂离子在电极内的扩散与传输能力。

表 2 样品在不同倍率电流下的放电性能

Table 2 Discharge performance of samples at various current densities

x	Discharge capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> )		Capacity ratio/%
	2C	0.2C	
0	112.0	120.3	93.10
0.025	113.2	121.3	93.32
0.05	114.1	121.3	94.06
0.1	116	121.6	95.39

### 3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法合成了 F<sup>-</sup> 掺杂尖晶石型锰酸锂。在 x ≤ 0.10 的范围内, 所合成的样品仍为尖晶石结构, 且未发现杂相峰。

2) F<sup>-</sup> 掺杂提高了材料的首次放电比容量, 当掺入量分别为 0、0.025、0.05 和 0.1 时, 首次放电比容量分别为 119.7、122.2、122.2 和 124.9 mA·h/g; 同时 F<sup>-</sup> 的掺入也提高了材料的稳定性, 改善了材料在高温下的循环性能。高温条件下, 当 F<sup>-</sup> 的掺入量分别为 0、0.025、0.05 和 0.1 时, 充放电 30 个循环后容量保持率分别为 79.42%、80%、82% 和 84.4%。

3) F<sup>-</sup> 的掺杂改善了材料在大倍率电流下的放电性能。常温下, 随着 F<sup>-</sup> 掺杂量的增加, 2C 倍率电流下放电的比容量与 0.2C 倍率电流下的放电比容量之比分别为 93.1%、93.32%、94.06% 和 95.39%。

### REFERENCES

[1] 蔡 砚, 王要武, 何向明, 姜长印, 应皆荣, 万春荣. 尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 容量衰减原因及对策[J]. 功能材料, 2004, 35(1):

- 21-24.  
CAI Yan, WANG Yao-wu, HE Xiang-ming, JIANG Chang-yin, YING Jie-rong, WAN Chun-rong. Mechanism and improvement for capacity fading of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [J]. *Journal of Functional Materials*, 2004, 35(1): 21-24.
- [2] TANG Zhi-yuan, ZHANG Na, LU Xing-he. Influence of doping rare earth on performance of lithium manganese oxide spinels as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of rare earths*, 2005, 23(1): 120-123.
- [3] 王志兴, 张宝, 李新海, 万智勇, 郭华军, 彭文杰. 富锂尖晶石  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  的合成与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(9): 1525-1529.  
WANG Zhi-xing, ZHANG Bao, LI Xin-hai, WAN Zhi-yong, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie. Synthesis and performance of lithium-rich spinels  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(9): 1525-1529.
- [4] XIAO Jin, ZHU Hua-li, CHEN Zhao-yong, HU Guo-rong. Preparation and property of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  material by co-doping anti-electricity ions[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16: 467-472.
- [5] 徐宁, 刘国强, 曾潮流, 吴维弢. 尖晶石型  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  锂离子正极材料的电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(1): 81-84.  
XU Ning, LIU Guo-qiang, ZENG Chao-liu, WU Wei-tao. Electrochemical properties of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  as positive for lithium batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(1): 81-84.
- [6] STROBEL P, ANNE M, TARASCON J M. Characteristics of the 4 V plateau in  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$  studied by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *J Power Sources*, 1999, 81/82: 458-462.
- [7] ZHANG Na, TANG Zhi-yuan, HUANG Qing-hua. Synthesis and characterization of multidoped lithium manganese oxide spinel  $\text{LiCo}_{0.02}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{3.98}\text{Cl}_{0.02}$ [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16: 286-289.
- [8] SUN Y K, OH B K, LEE H J. Synthesis and electrochemical characterization of oxysulfide spinel  $\text{LiAl}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{3.97}\text{S}_{0.03}$  cathode materials for rechargeable batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 46: 541-546.
- [9] BAO Shu-juan, LIANG Yan-yu, ZHOU Wen-jia. Enhancement of the electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  through  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{F}^-$  co-substitution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291: 433-437.
- [10] HE Ben-Lin, BAO Shu-juan, LIANG Yan-yu. Electrochemical properties and synthesis of Li-Al-Mn-O-F by a sol-gel method for lithium secondary battery[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178: 897-901.
- [11] 赵世玺, 闵新民, 刘韩星, 李强, 欧阳世翕. S-M(M=Al,Co) 复合掺杂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的结构稳定性[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(3): 233-236.  
ZHAO Shi-xi, MIN Xin-min, LIU Han-xing, LI Qiang, OUYANG Shi-xi. The structure stability of S-M(M=Al,Co) Co-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, 20(3): 233-236.
- [12] AMATUCCI G G, PEREIRA N, ZHENG T. Failure mechanism and improvement of the elevated temperature cycling of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  compounds through the use of the  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  solid solution[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(2): A171-A182.
- [13] 夏君磊, 赵世玺, 刘韩星, 欧阳世翕. F掺杂影响  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  性能的机理研究[J]. *功能材料*, 2004, 35(1): 74-76.  
XIA Jun-lei, ZHAO Shi-xi, LIU Han-xing, OUYANG Shi-xi. Study on the mechanism of influence on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by F-dopant[J]. *Journal of Functional Materials*, 2004, 35(1): 74-76.
- [14] WU Xiao-mei, ZONG Xiang-fu, WU Hao-qing. Electrochemical studies of substituted spinel  $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  for lithium secondary battery[J]. *J Fluorine Chemistry*, 2001, 107(1): 39-44.
- [15] AMATUCCI G G, PEREIRE N, ZHENG T. Enhancement of electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  through chemical substitution[J]. *J Power Sources*, 1999, 81/82: 429-431.
- [16] SON J T, KIM H G. New investigation of fluorine-substituted spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$  by using sol-gel process[J]. *J Power Sources*, 2005, 147: 220-226.
- [17] CHUNG H T, MYUNG S T, CHO T H. Lattice parameter as a measure of electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [J]. *J Power Sources*, 2001, 97/98: 454-457.
- [18] KOSOVA N V, UVAROV N F, DEYYATKINA E T. Mechanochemical Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Material for Lithium Batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1/4): 107-114.

(编辑 何学锋)