

钴掺杂锰酸锂的合成与性能

王志兴, 李新海, 郭华军, 彭文杰, 张云河, 胡启阳, 刘久清

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、粒度分析以及充放电性能测试对固相烧结法制备的 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 结构、形貌进行表征, 并对电化学性质进行研究。研究表明, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 均为单一尖晶石结构, 无杂相存在; 晶格常数随着掺杂量 x 的增大而线性减小; 钴掺杂有助于 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 晶体更规则地生长, 使一次颗粒呈现八面体结构; 掺钴对 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的平均粒径无明显影响; 纯 LiMn_2O_4 在循环过程中容量衰减快, 钴掺杂明显地改善了 LiMn_2O_4 充放电循环性能, 且大电流放电能力提高; 随着掺钴量的提高, 大电流充放电性能与循环过程中容量的保持率也提高。

关键词: 锂离子电池; 锰酸锂; 尖晶石; 钴掺杂; 正极材料

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Preparation and electrochemical characterization of Co-doping lithium manganese oxide

WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, ZHANG Yun-he, HU Qi-yang, LIU Jiu-qing

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

Abstract: Properties of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) synthesized by solid state reaction were studied in the aspects of structure, and electrochemistry using X-ray diffractometry(XRD), scanning electronic microscopy(SEM), distribution of particle size and charge-discharge measurement. The results show that the pure phase exists with the same structure as spinel to all samples with and without cobalt-doping, not containing other minor impurity. The linear relationship of lattice parameter and Co-doping amount for $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ is determined by powder XRD refinement. The more regular octahedral morphology of primary particles is observed under scanning electron microscope, which indicates the doping of cobalt is beneficial to the growth of crystal. However, the particle size is not affected by cobalt doping. The cycleability and the rate capability are greatly improved by the introduction of cobalt to the lattice. The more the amount of manganese is substituted by cobalt, the higher the capacity retention and more excellent rate capability are obtained.

Key words: lithium ion batteries; lithium manganese oxide; spinel; cobalt doping; cathode materials

目前, 锂离子电池在小型电器上被作为供电电源得到广泛应用^[1]。迄今为止, 商品化的锂离子电池正极材料主要采用 LiCoO_2 ^[2]。但因为钴资源紧缺和价格昂贵, 制约了这种材料在大型动力电池中的应用。在众多的锂离子电池用正极材料中, 锰酸锂是一种很有应用前景的材料。由于合成锰酸锂的资源来源广泛,

价格低廉, 对环境友好及具有潜在的优良充放电特性等优点, 近年来成为锂离子电池研发的焦点。

尖晶石 LiMn_2O_4 具有三维隧道结构, 可快速充放电的特点^[3]。在实际应用中, 其可逆容量可达 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上^[4], 能量密度达到 LiCoO_2 的 70%~80%。但其最大的缺点是, 在循环过程中, 容量衰减较快。

这是由于在充放电过程中,存在结构上的相变,且在目前的电解液体系中,发生 Mn^{3+} 的歧化反应而溶解于电解液中,破坏了材料的结构与表面性能^[5-6]。为了解决材料循环性能差的问题,人们对此进行了广泛研究。掺杂和表面处理是 2 种有效改善材料循环性能的手段^[7-9]。在以往的研究中,多采用锂作负极进行电化学性能测试,由于锰酸锂在充放电过程中存在锰的溶解现象,而这些溶出的锰在放电过程中可能在负极表面沉积,若采用炭负极,则其表面 SEI 膜将被改变,因此,在实际应用中必须考虑这种因素。本研究中,采用实际电化学体系对锰酸锂的电化学性能进行研究。

1 实验

将 Li_2CO_3 , MnO_2 和 Co_3O_4 按 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的化学计量比进行配料、混合,在马弗炉中于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 5 h 后,再升温到 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 10 h,完成第一次烧结。对得到的样品再过筛混合,然后,于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 10 h,得到最终样品。

用日本 Rigaku 公司的 X 射线衍射仪对样品进行物相分析和晶格常数测量,用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌,用英国 Malvern 公司的 Mastersizer-2000 型激光粒度分析仪分析样品的平均粒径及粒径分布。采用全电池检测方法对电化学性能进行测试:将合成的正极活性物质 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (86 g), AB(乙炔黑, 5 g) 和溶解于 NMP(*n*-甲基吡咯烷酮)的 PVDF(聚偏二氟乙烯)(9 g)调成浆料。将浆料用极片涂布机涂敷在铝箔上制成正极片。本实验用于测试的电池为 063048 方型电池,以石墨作为负极,正负极之间用微孔聚丙烯和聚乙烯复合隔膜(型号 Celgard 2400)隔开。电解液是溶于体积比为 1:1:1 的 EC/DMC/EMC 混合溶剂的 LiPF_6 溶液,其浓度为 1 mol/L。

采用 BTS-51800 型电化学测试系统(深圳市嵩和实业有限公司)对电池的电化学性能进行测试。采用恒流/恒压方法充电,而在恒流下进行放电。在 $(20 \pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$,以 1C 倍率充电至 4.2 V 后,改为恒压(4.2 V)充电,直至充电电流小于 10 mA 为止。放电速率特性测试中,分别以 0.2C, 1C 和 3C 倍率分别对电池进行放电,终止电压为 2.75 V。在循环性能测试中,将电池以 1C 倍率进行充放电,循环 50 次。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 所示为样品的 X 射线衍射谱。可以看出,它们均为正尖晶石结构,且不存在任何杂相,对比标准图谱可知,所得样品的空间点群均属于尖晶石结构的 $\text{Fd}\bar{3}m$ (卡片号 PDF35-0782)。通过粉末 X 射线衍射法精确测量得到样品的晶格常数,如图 2 所示。可以看出, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的晶格常数随着 x 的增大而线性减小。这是因为掺杂过程中 Co^{3+} 取代 Mn^{3+} ,而 Co^{3+} 的离子半径比 Mn^{3+} 的离子半径小(高自旋和低自旋的

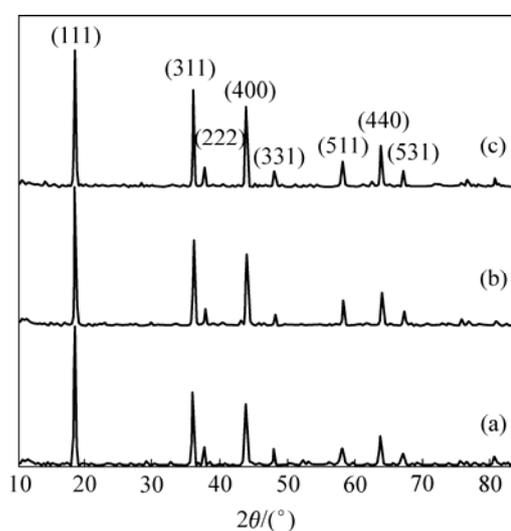


图 1 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$: (a) LiMn_2O_4 ; (b) $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$; (c) $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$

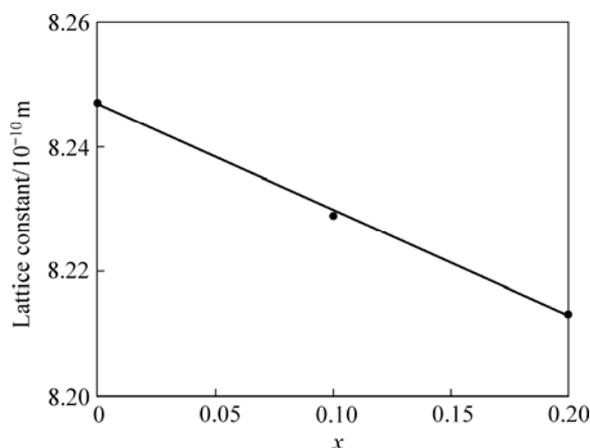


图 2 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的晶格常数与掺杂量 x 的关系

Fig.2 Relationship between lattice constant and Co-doped amounts x of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Co^{3+} 离子半径分别为 $0.61 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $0.545 \times 10^{-10} \text{ m}$, 高自旋的 Mn^{3+} 离子半径为 $0.645 \times 10^{-10} \text{ m}$ ^[10], 从而导致材料的晶格常数变小。

2.2 粒度分析

通过粒度分析, 得到原材料与样品平均粒径, 如表 1 所示。从表 1 可以看出, 所有样品的粒径均大于原料 MnO_2 的粒径, 但随着钴取代量的提高, 粒径的变化很小, 从而可以推断, 合成的样品粒径与样品中钴含量无关。

表 1 MnO_2 和 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的平均粒径

$\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$					MnO_2
$x=0$	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.15$	$x=0.20$	
25.6	27.8	27.2	24.0	25.4	17.7

2.3 SEM 分析

图 3 所示为样品与原料的扫描电镜分析结果。从低倍像(图 3(a)、(b)和(c))看出, 原料和样品的二次颗粒表面形貌无明显变化。但从高倍 SEM 像(图 3(d)、(e)和(f))来看, LiMn_2O_4 样品和 $\text{LiCo}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 样品的一次颗粒粒度都比原料 MnO_2 的大, 且其晶粒呈现规则的形状。尤其从掺钴 $\text{LiCo}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 的二次颗粒与 LiMn_2O_4 样品的二次颗粒来看, 掺钴后呈现出规则八面体结构, 表明掺钴有利于尖晶石晶体的生长。

2.4 电化学性能

通过测试电池的放电性能, 得到不同掺钴量的材料的放电曲线, 如图 4 所示。从图 4 可以发现, LiMn_2O_4 在高倍率下放电时, 放电容量比低倍率下放电容量明显降低。为了进一步说明各材料的放电特性, 根据图 4 得出放电性能的相关数据, 见表 2。

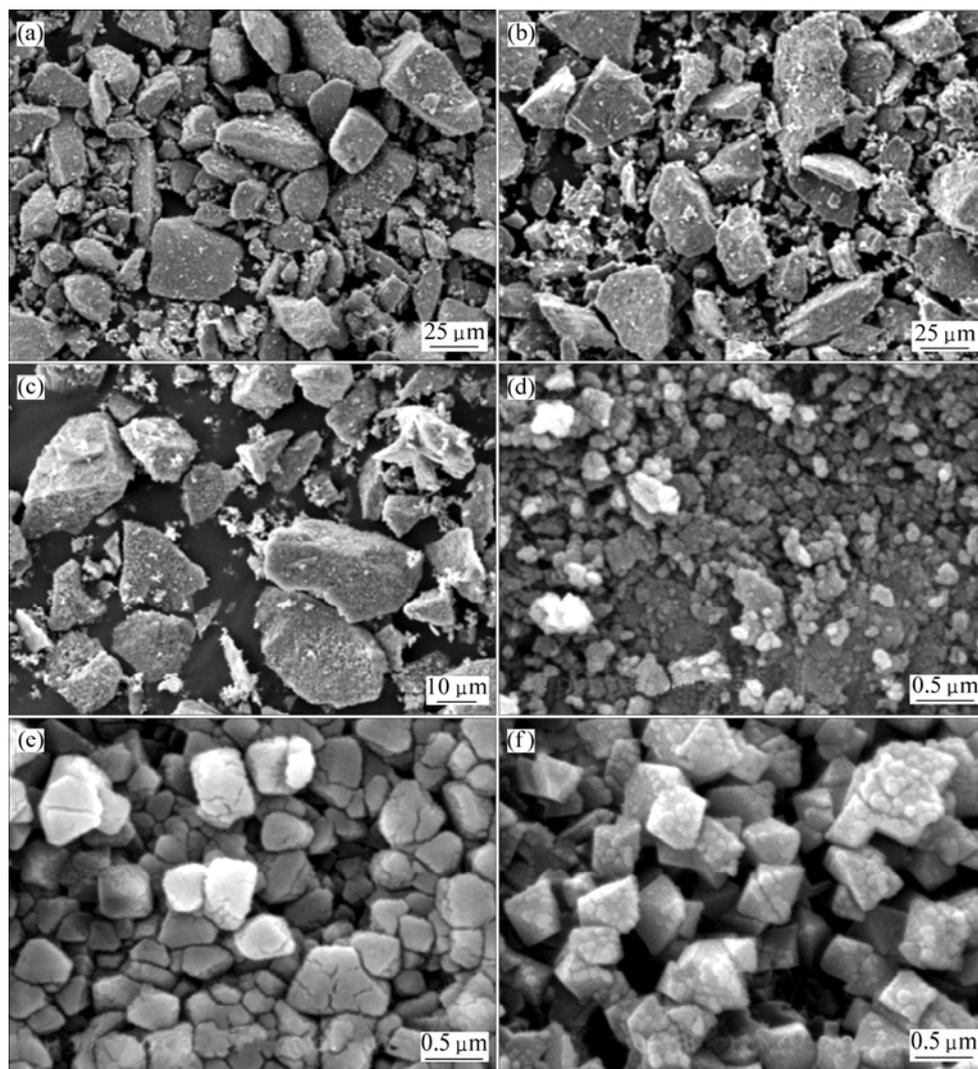


图 3 MnO_2 和 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of MnO_2 and $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$: (a) MnO_2 ; (b) $x=0$; (c) $x=0.15$; (d) MnO_2 ; (e) $x=0$; (f) $x=0.15$

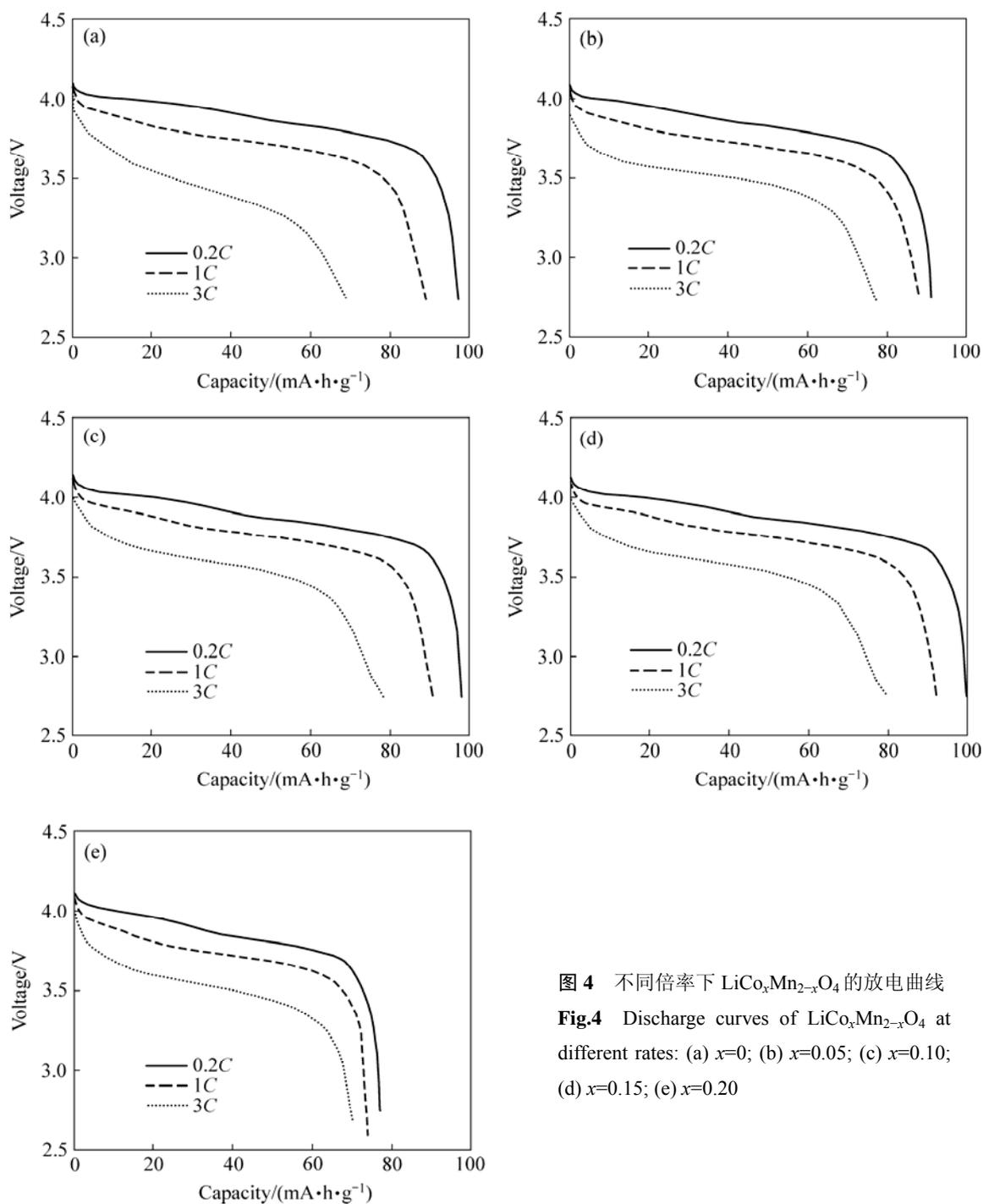


图4 不同倍率下 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的放电曲线
Fig.4 Discharge curves of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ at different rates: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.15$; (e) $x=0.20$

表2 不同倍率下 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 放电性能对比

Table 2 Discharge performance of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ at different rates

Item	x				
	0	0.05	0.10	0.15	0.20
Discharge capacity at 0.2C/(mA·h·g ⁻¹)	97.0	92.1	95.0	99.1	76.7
Discharge capacity at 1C/(mA·h·g ⁻¹)	88.6	87.8	90.5	95.7	73.7
Discharge capacity at 3C/(mA·h·g ⁻¹)	69.0	76.8	78.3	88.4	69.8
Ratio of capacity at 1C and 0.2C/%	91	95	95	97	96
Ratio of capacity at 3C and 0.2C/%	71	83	82	89	91

通过对比表 2 中 1C, 3C 与 0.2C 倍率的容量之比可以看出, LiMn_2O_4 的大电流放电性能不如掺钴后的性能, 而且随着钴含量的提高, 高倍率放电能力有增强的趋势。

图 5 所示为 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的容量与循环次数的关系。可以看出, 纯 LiMn_2O_4 经 50 次循环后容量损失率很高, 达到 31%; Co 掺杂后电池的容量保持率提高。造成纯尖晶石 LiMn_2O_4 容量衰减快的主要原因之一是在充放电过程中存在 Jahn-Teller 效应, 其来自于 LiMn_2O_4 中的 Mn^{3+} 周围正八面体晶体场发生的畸变^[11]。掺钴后提高了电池的循环性能的主要原因是 Co^{3+} 离子取代了其中部分的 Mn^{3+} , 降低了 Jahn-Teller 效应造成的影响, 使立方晶体结构在循环过程得以保持^[8]。已有研究表明, 掺钴后还可以减少锰的溶解^[12]。

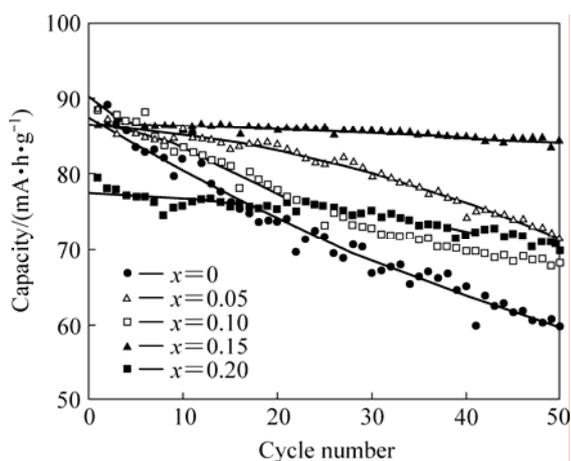


图 5 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的循环寿命曲线

Fig.5 Cycling performance of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

3 结论

1) 对掺杂钴的锰酸锂的结构分析表明, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 均为单一尖晶石结构, 且无杂相存在。晶格常数随着掺杂量 x 的增大而线性减小。

2) 钴掺杂有助于固相烧结法制备的 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 晶体更规则地形成, 使一次颗粒呈现八面体结构。掺钴对 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的平均粒径无明显影响。

3) 检测由 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 制成的电池的性能可知, 纯锰酸锂的容量衰减快。钴掺杂明显地改善了 LiMn_2O_4 充放电循环性能, 且大电流放电能力提高。随着掺钴量的提高, 大

电流性能与循环过程中容量的保持率也越高。

4) 综合各性能指标, 认为 $\text{LiCo}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 是一种性能较好的锂离子电池正极材料。

REFERENCES

- [1] NISHI Y. Lithium ion secondary batteries: Past 10 years and the future[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 100: 101-106.
- [2] TANAKA T, OHTA K, ARAI N. Year 2000 R&D status of large-scale lithium ion secondary batteries in the national project of Japan[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97/98: 2-6.
- [3] THACKERAY M M. From gems to lithium battery electrodes: The significance of the diamond, ruby (sapphire), spinel and peridot structures[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97/98: 7-12.
- [4] THACKERAY M M, DAVID W I F, BRUCE P G, GOODENOUGH J B. Lithium insertion into manganese spinels[J]. *Material Research Bulletin*, 1983, 18(4): 461-472.
- [5] THACKERAY M M, HORN Y S, KAHAIAN A J, KEPLER K D, SKINNER E, VAUGHEY J T, HACKNEY S A. Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4 V) $\text{Li/Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells[J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 1998, 1(1): 7-9.
- [6] THACKERAY M M, JOHNSON C S, KAHAIAN A J, KEPLER K D, VAUGHEY J T, SHAO-HORN Y, HACKNEY S A. Stabilization of insertion electrodes for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81/82: 60-66.
- [7] LI G, IKUTA H, UCHIDA T, WAKIHARA M. The spinel phases $\text{LiM}_3\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the cathode for rechargeable lithium ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(1): 178-182.
- [8] WANG Z, IKUTA H, UCHIMOTO Y, WAKIHARA M. Preparation and electrochemical properties of Stoichiometric and Nonstoichiometric $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(9): A1250-A1254.
- [9] KANNAN A M, MANTHIRAM A. Surface/chemically modified LiMn_2O_4 cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(7): A167-A169.
- [10] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Cryst*, 1976, A32: 751-767.
- [11] WAKIHARA M, YAMAMOTO O. *Lithium ion batteries*[M]. Kodansha Ltd, and Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998: 30-31.
- [12] SONG D, IKUTA H, WAKIHARA M. Cyclability and dissolution of manganese in substituted stoichiometric and non-stoichiometric lithium manganese oxides at high temperature[J]. *Electrochemistry*, 2000(6): 460-464.

(编辑 陈灿华)