

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0733-06

锂离子电池正极材料锰酸锂派生物 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Me}_{0.25}\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}$) 的制备与表征^①

赵铭姝, 翟玉春, 田彦文

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

[摘要] 在合成纯相尖晶石型锰酸锂的基础上, 采用固相分段法制备了锰酸锂派生物 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ 和 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$ 。用 XRD, SEM 和粒度测试仪分别对试样进行了表征。电化学检测表明, Fe 和 Ni 元素能够提高锰酸锂的放电平台电压, Ti 元素不能改善锰酸锂的电化学性能。从结构化学角度初步探讨了 Fe, Ni 和 Ti 元素对纯相尖晶石型锰酸锂结构的影响。

[关键词] 锂离子电池; 正极材料; 锰酸锂; 派生物

[中图分类号] TM 911

[文献标识码] A

锂离子电池是在研究锂电池的基础上迅速发展起来的一种新型电池, 它具有工作电压高、循环寿命长、无记忆效应、工作可靠性高、环境污染小等优点, 是摄像机、移动电话、笔记本电脑及便携式测量仪器等小型轻量化电子装置的理想电源^[1~3]。锂离子电池是继镍镉电池、镍氢电池之后的第三代可充电绿色电池。锂离子电池采用促进锂离子嵌入及脱嵌的含锂化合物代替纯锂作正极, 能够嵌入锂离子的碳质材料作负极。现在研究较多的正极材料有钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂。其中, 钴酸锂的热稳定性一般, 材料的合成成本高, 钴的资源不丰富且污染大^[4]; 镍酸锂的制备工艺条件要求苛刻, 热稳定性差^[5]; 尖晶石型锰酸锂材料具有三维隧道结构, 更适宜锂离子的嵌入及脱嵌, 且其热稳定性高, 耐过充性及安全性好, 无污染^[6]。本文作者在合成纯相 LiMn_2O_4 的基础上, 掺入某些过渡金属元素制备锰酸锂派生物材料, 对合成的材料进行了表征, 并从结构化学角度分析添加的元素是否能够削弱锰离子的 Jahn-Teller 效应, 这将有益于锰酸锂电池的实际应用。

1 实验

1.1 试样制备

将原料 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnO_2 和 TiO_2 (或 Fe_2O_3 ,

$\text{Ni}(\text{OH})_2$) 按一定的摩尔比(锂盐适当过量)混合球磨, 压块后置于瓷舟内放入 Fe-Cr-Al 丝卧式炉中, 利用 WZK 型可控硅温度仪控温, Ni-Cr/Ni-Si 热电偶测温, 在差热分析的基础上^[7], 采用固相分段烧结法^[8]制备试样 LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ 和 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$, 样品经玛瑙研钵研磨后以备测试用。

1.2 物性表征

采用日本理学 RIGAKU/MAX-3B 型 X 射线衍射仪对试样进行 X 射线衍射分析。XRD 测试均是利用 Ni filter, $\text{CuK}\alpha$, $50\text{kV} \times 50\text{mA}$ 反射测得, 半宽值的扫描速度与步长分别为 $10^\circ/\text{min}$ 和 0.02° 。通过高压使试样在 JFC-1100E 型离子溅射仪中的真空度达到 10^{-6}Pa , 在样品表面喷上一层金膜, 置于日本 JSM-5800 型扫描电镜下观察。用溶剂均匀分散合成的试样, 在英国 Malvern 激光粒度分布测试仪下检测其粒度分布。

1.3 电化学测试

将活性物质锰酸锂派生物、碳黑和粘结剂以配比 85: 10: 5(质量分数, %, 活性物质、导电剂与粘合剂的加入量精确到万分之一)充分混合调成糊状, 均匀涂敷在镍网上, 烘干、压实后做正极片。以尺寸为 $d 12\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ 的金属锂片为负极片, Ce^{+}

① [基金项目] 辽宁省自然科学基金资助项目(9810300702)

[收稿日期] 2001-11-12; [修订日期] 2001-12-20

[作者简介] 赵铭姝(1973-), 女, 博士研究生。

gard2300 型聚丙烯膜作隔膜, 1 mol/L LiPF_6 溶液 (碳酸乙烯酯+ 碳酸二甲酯(1:1)) 为电解液, 在相对湿度为 2% 的氩气手套箱内装配实验电池。利用 DC-5 电化学性能测试仪(上海正方电子有限公司)以 0.1C 倍率进行恒电流充放电实验, 充放电截止电压为 4.7~2.4 V。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ 和 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$ 的 X 射线衍射谱见图 1。从图 1 可看出, 添加 Ti 元素后, 样品 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ 中每个峰的强度都略有降低, 但其物相结构基本不变。添加 Fe 元素后, 样品 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ 中的晶面(111), (400)和(440)的强度明显减弱至 2 000 左右, 晶面(511)的强度减至 1 500。添加 Ti 元素后, 除每个峰的强度降低外, 每个峰均有弱的劈裂现象, 其实质原因有待于进一步的研究。

2.2 粒度分析

图 2 所示分别为 LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$,

$\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ 和 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$ 样品的粒度分析结果。可见, LiMn_2O_4 样品的平均粒度为 2.68 μm , $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ 和 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$ 样品的平均粒度分别为 45.53, 18.59, 28.72 μm , 都比 LiMn_2O_4 样品的平均粒度明显增大。由图 2 可看出, 锰酸锂及其派生物样品的粒度分布基本呈正态分布。

2.3 扫描电镜分析

对 LiMn_2O_4 及其派生物 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ 和 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$ 正极材料用日本 JSM-5800 型扫描电镜分别进行观察, 结果见图 3。图 3 说明样品颗粒的形貌规整, 添加的 Ti, Fe, Ni 元素均匀地分布在锰酸锂尖晶石相中。

2.4 电化学测试

将 LiMn_2O_4 及其派生物 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ 和 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$ 正极材料做成实验电池后, 分别进行电化学性能测试, 结果列于表 1。由表 1 可知, 添加 TiO_2 后, 破坏了 LiMn_2O_4 的电化学性能; 掺入 Fe_2O_3 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 后, 对

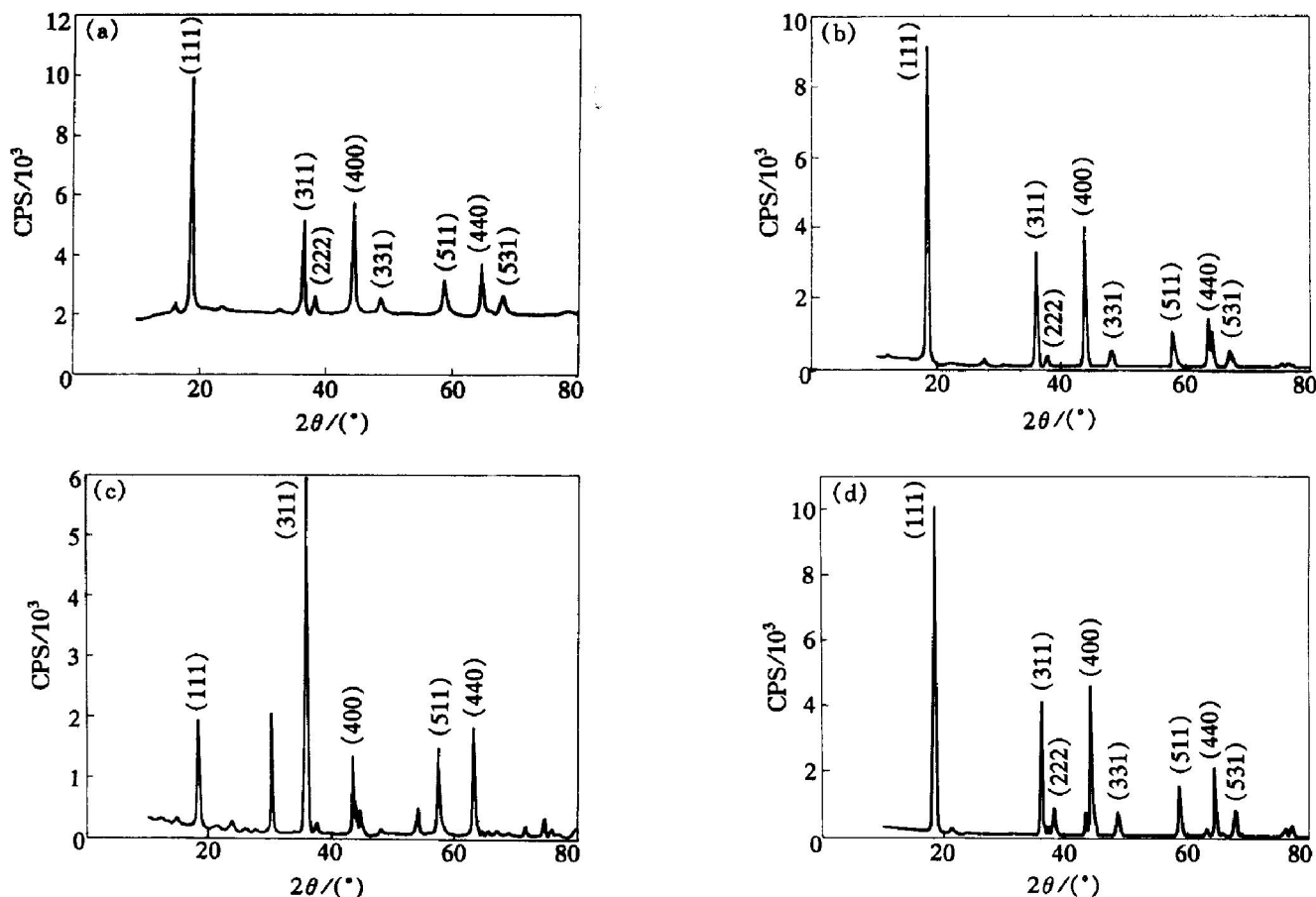
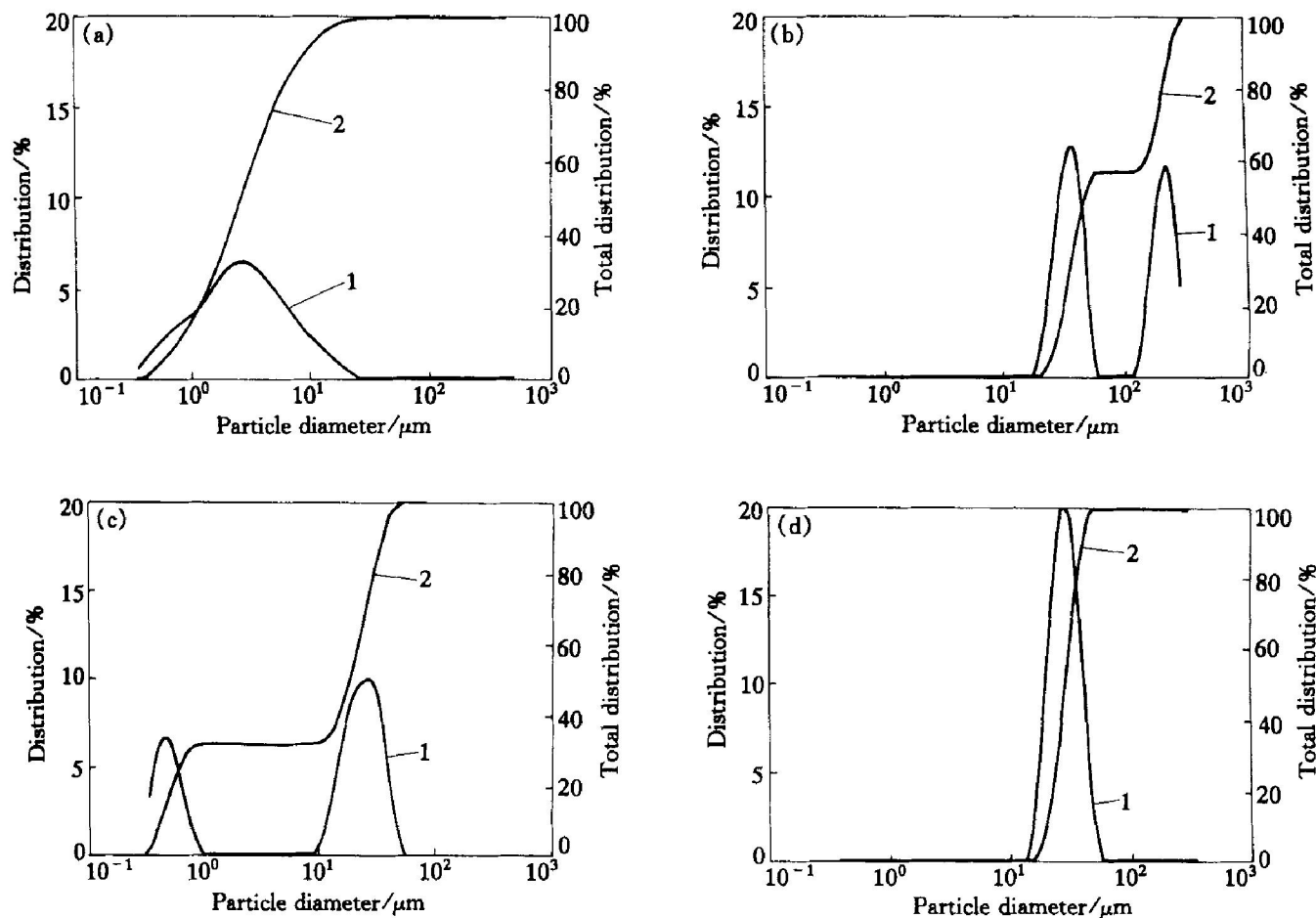


图 1 掺入不同元素的 LiMn_2O_4 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LiMn_2O_4 doped with different elements

(a) —No additive element; (b) — $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$; (c) — $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$; (d) — $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$

图 2 掺入不同元素的 LiMn_2O_4 的粒度分析Fig. 2 Particle distribution analysis of LiMn_2O_4 doped with different elements(a) —No additive element; (b) — $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$; (c) — $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$; (d) — $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$

1—Distribution; 2—Total distribution

LiMn_2O_4 的初始放电比容量没有明显改善, 但提高了放电平台电压, 有利于锰酸锂 3V 平台电压的有效利用率。

3 过渡金属元素对锂离子在充放电过程中脱嵌/嵌入的作用

尖晶石型锰酸锂属面心结构, 一个晶胞有 56 个原子, 其中有 8 个锂原子, 16 个锰原子, 32 个氧原子。可以把这个结构看成是由 8 个立方亚晶胞构成, 每个亚晶胞有 4 个八面体间隙和 8 个四面体间隙, 锂原子占据四面体间隙, 锰原子占据八面体间隙, 氧位于面心立方结构的结点上^[9]。 LiMn_2O_4 为三维隧道结构, 锂离子的原始位置在 8a 间隙, 可分成两组空间群: $4a(0, 0, 0)$ 和 $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ ^[10]。在充放电过程中, 锂离子在尖晶石相中的半四面体间来回移动, 分脱嵌和嵌入两步。充电时, 锂离子从 $4c$ 位置上脱嵌; 放电时, 由于 +4 价

锰离子含量的增加, 对锂离子产生较强的排斥力, 故提供较多的能量使锂离子嵌入 $4a$ 间隙。若加入某些金属元素则可以增强结构的稳定性, 实验证明: Fe 和 Ni 元素能够提高 LiMn_2O_4 的放电平台电压, 而 Ti 元素对 LiMn_2O_4 的电化学性能产生负面影响。

由表 2 知, Fe 和 Ni 元素的 4s 与 3d 轨道上电子的电负性比 Mn 元素的大, 用该元素的原子部分取代尖晶石型 LiMn_2O_4 结构中的 Mn 原子时, 吸引电子的能力大大增强, 便于锂离子在其中的脱嵌与嵌入, 能够有效改善纯相锰酸锂的电化学性能, 即提高了 LiMn_2O_4 的放电平台电压。从原子半径的角度考虑, Fe 和 Ni 元素的原子半径比 Mn 的原子半径小, 当这些元素的原子取代尖晶石型 LiMn_2O_4 结构的 Mn 原子时, 相应地就使 LiMn_2O_4 三维隧道结构的间隙增大, 易于锂离子的反复脱嵌、嵌入, 故能提高纯相锰酸锂的电化学性能。对 Ti 元素来说, 它的原子半径比 Mn 原子的大, 且该元素的 4s 和 3d 轨道上电子的电负性比 Mn 元素的小, 吸引电子

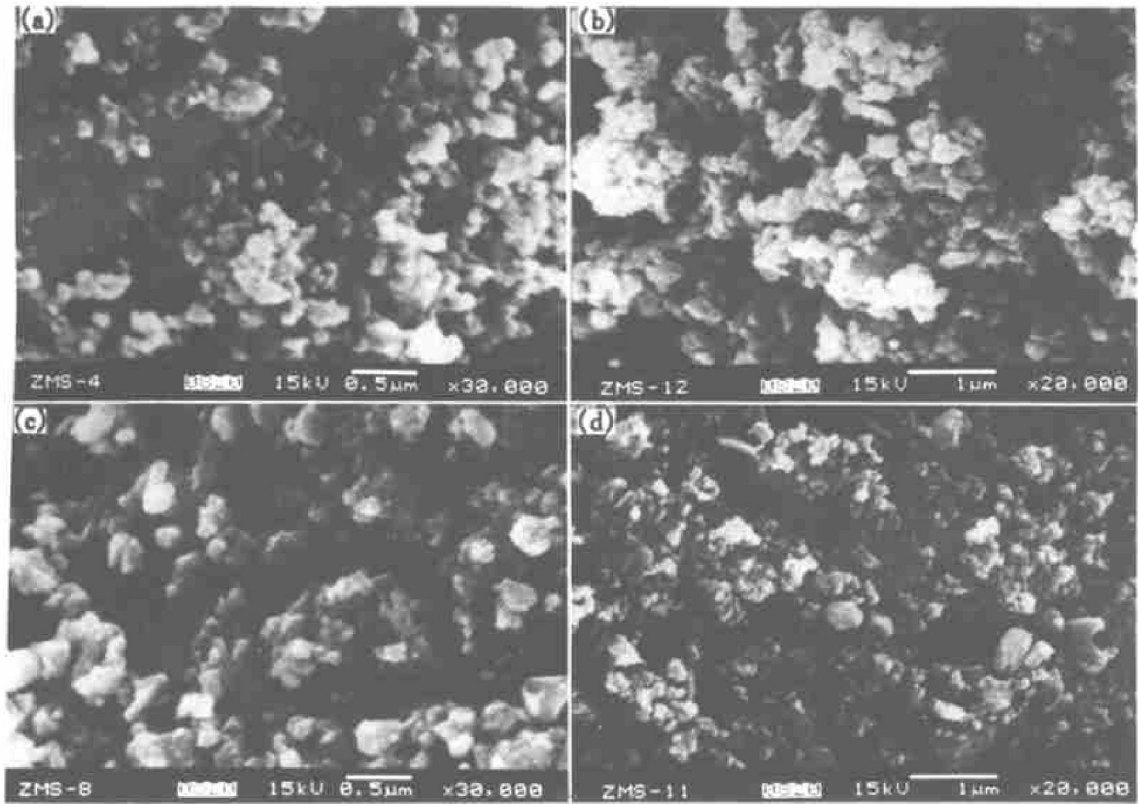


图 3 掺入不同元素的 LiMn_2O_4 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of LiMn_2O_4 doped with different elements

(a) —No additive element; (b) — $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$; (c) — $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$; (d) — $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$

表 1 掺入不同元素的锰酸锂正极材料的电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of LiMn_2O_4 cathode material doped with different elements

Adding substance	Sample	Beginning discharge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Discharge plateau voltage/ V
No	LiMn_2O_4	135.00	2.70
TiO_2	$\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$	81.46	2.53
Fe_2O_3	$\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$	124.20	2.95
Ni(OH)_2	$\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$	117.60	2.97

表 2 过渡金属元素的电负性和原子(或离子)半径^[11-13]

Table 2 Electron negativity and atom radius of some certain transition metal element

Element	Negativity		Atom radius/ Å	Outside layer orbit d electron arranging mode
	4s	3d		
Mn	0.54	2.87	1.27	$3d^5 4s^2$
Ti	0.46	1.22	1.47	$3d^2 4s^2$
Fe	0.57	3.80	1.26	$3d^6 4s^2$
Ni	0.65	5.22	1.246	$3d^8 4s^2$

的能力减弱,不利于锂离子在其中的来回脱嵌、嵌入,因此在锰酸锂的合成过程中加入 TiO_2 后,锰

酸锂的放电比容量降低,放电平台电压降低。

对于被 6 个阴离子或 6 个偶极子围绕的球状阳离子,正八面体环境是最有利的排列。但是,这种认识不能推广到具有未满 d 层轨道的离子。由于这种离子不再具有球状对称性,致使正八面体不再是稳定的排列方式。为了使体系能量降低,必须发生构型的畸变,即静电畸变,该种效应就是 Jahn-Teller 效应^[11]。Jahn-Teller 效应表明,在一般情况下,静止环境中一个系统具有 Kramers 简并度以外的任何其它简并度,其环境畸变就可达到更低的简并度。该畸变是由于中心离子负电荷缺乏球状对称分布,引起对配位体吸引能力的差异而产生的。实际上,某些 Jahn-Teller 畸变可以看做是不均匀 Feynman 力效应的一个特例。从能量上考虑,这种畸变至少对于在 e_g 轨道上占据奇数个电子的情况是合算的。由于一个轨道的稳定化作用近似等于另一轨道的“去稳定化”作用^[11],这样,在较低的能级上必然占据较多的电子数,这将带来额外的稳定能。

对锰原子而言, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 均是 d 轨道发生能级分裂。锰离子不论处在哪种畸变环境内,都比在正八面体的配位位置中稳定,因为锰离子在畸变

的配位位置中获得了额外的稳定能。在 LiMnO 尖晶石相中, Mn 配位体的形变必然影响 Li 的正常四面体形状, 变成不规则四面体, 所以不利于 Li 离子的嵌入和脱出, 使 LiMnO 系正极材料容量衰退。在一个八面体环境中, Fe^{3+} 以 $(d_{xy})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^1$ 组态出现, 按照不均匀 Feynman 力的观点, 则在 d_{yz} 轨道中的屏蔽要较 d_{xy} 和 d_{xz} 轨道中的为小, 因而在 d_{yz} 轨道中有更强的 Feynman 力场。中心离子对负性配位体的吸引力, 必然较轨道 d_{xy} 和轨道 d_{xz} 要强, 从而要拉紧分布在 xy 平面和 xz 平面上的 4 个配位体, 于是呈现出 xy 平面和 xz 平面存在 4 个较长的键, y 轴和 z 轴上的两个键则要短些。 yz 平面上键长略减, 导致 Feynman 力场增大。因此削弱了锰离子的 Jahn-Teller 效应, 减少了由于 Jahn-Teller 效应带来的锂离子的不规则四面体的个数, 更利于锂离子的来回嵌入、脱嵌。八面体环境中, Ni^{2+} 以 $(t_{2g})^6(e_g)^2$ 组态出现, 即 $(d_{xy})^2(d_{yz})^2(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^1$ 的形式, 与 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 比较, 其使锰离子的 Jahn-Teller 效应减弱。 Ti^{4+} 的电子构型为 (d^0) , 其进入八面体的择位能为零^[11] (所谓择位能是指一个过渡金属离子在八面体场中的晶体场稳定能与四面体场的稳定能之差), 并没有改变锰离子的 Jahn-Teller 效应。

上述分别从元素电负性和尺寸因子以及 Jahn-Teller 效应方面探讨了添加物质对尖晶石型锰酸锂结构化学的影响, Jahn-Teller 效应相对于前两种因素而言, 其作用较明显, 但添加 TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等化合物对尖晶石型锰酸锂的微观结构效应还有待于进一步探讨。

4 结论

1) 激光粒度检测表明, 添加 TiO_2 , Fe_2O_3 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 化合物的锰酸锂派生物材料的平均粒度比纯相锰酸锂大, 粒度呈正态分布。

2) X 射线衍射和扫描电镜分析表明, 添加 TiO_2 , Fe_2O_3 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 化合物的锰酸锂材料中, 其物相结构为尖晶石 AB_2O_4 型, 颗粒形貌规整。

3) 在合成纯相尖晶石型锰酸锂材料的基础上, 添加 Fe_2O_3 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 化合物能够提高纯相锰酸锂的放电平台电压, 添加 TiO_2 降低了锰酸锂材料的放电比容量和放电平台电压。

4) 从结构化学角度初步探讨了添加 TiO_2 , Fe_2O_3 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 化合物后, Ti, Fe, Ni 元素对尖

晶石型锰酸锂结构的影响, 但目前尚不很清楚, 有待于进一步探讨。

[REFERENCES]

- [1] Contestabile M, Panero S, Scrosati B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process [J]. J Power Sources, 2001, 92(1): 65– 69.
- [2] Park H B, Kim J, Lee C W. Synthesis of LiMn_2O_4 powder by auto-ignited combustion of poly-metal nitrate precursor [J]. J Power Sources, 2001, 92(1): 124– 130.
- [3] 赵铭姝, 翟玉春, 田彦文, 等. 锂离子电池正极材料尖晶石型锰酸锂的制备 [J]. 电源技术, 2001, 26(3): 55– 59.
ZHAO Ming-shu, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen, et al. Preparation of spinel-structure lithium manganese oxides, the positive materials for lithium-ion battery [J]. Chinese J Power Sources, 2001, 26(3): 55– 59.
- [4] Zhang D, Haran B S, Durairajan A, et al. Studies on capacity fade of lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2000, 91(1): 122– 129.
- [5] Sid M, Bruno S. Lithium-ion rechargeable batteries [J]. J Power Sources, 1994, 51(1): 79.
- [6] Wohlfahrt-Mehrens M, Butz A, Oesten R, et al. The influence of doping on the operation of lithium manganese oxide spinel [J]. J Power Sources, 1997, 68(3): 582– 585.
- [7] ZHAO M S, ZHAI Y C, TIAN Y W. Synthesizing kinetics and micro-characterization of spinel LiMn_2O_4 for lithium-ion battery cathode material [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 14(5): 323– 329.
- [8] 赵铭姝, 翟玉春, 田彦文. 固相分段法制备锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的实验 [J]. 过程工程学报, 2001, 1(4): 402– 407.
ZHAO Ming-shu, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen. Preparation of LiMn_2O_4 lithium-ion battery cathode material by the multiple sinter method [J]. Chinese J Process Engineering, 2001, 1(4): 402– 407.
- [9] 温树林. 材料结构科学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 29.
WEN Shu-lin. Material Structure Science [M]. Beijing: Science Press, 1998. 29.
- [10] Liu W, Kowal K, Farrington G C. Mechanism of the electrochemical insertion of lithium into LiMn_2O_4 spinel [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(2): 463– 464.
- [11] 杨 频, 高孝恢. 性能—结构—化学键 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 556, 359, 361, 457.
YANG Pin, GAO Xiao-hui. Property-Structure-Chemistry Bond [M]. Beijing: Higher Education Press,

1987. 556, 359, 361, 457.
- [12] 李振环. 元素性质数据手册 [M]. 北京: 人民出版社, 1984. 5- 30.
- LI Zhen-huan. Data Handbook of Element Property [M]. Beijing: People Press, 1984. 5- 30.
- [13] 蔡少华, 黄坤耀, 张玉容. 元素无机化学 [M]. 广州: 中山大学出版社, 1998. 193, 221.
- CAI Shao-hua, HUANG Kun-yao, ZHANG Yu-rong. Element Inorganic Chemistry [M]. Guangzhou: Zhongshan University Press, 1998. 193, 221.

Preparation and characterization of $\text{LiMn}_{1.75}\text{Me}_{0.25}\text{O}_4$ (Me= Ti, Fe, Ni) for lithium-ion battery cathode material

ZHAO Ming-shu, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

[Abstract] On the basis of synthesizing pure spinel type lithium manganese oxides, the derivations such as $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ and $\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_4$ were prepared by using solid-step sintering method. The structures were characterized by means of XRD, SEM and particle analyzer. The electrochemical measurement results show that the element of iron or nickel can raise the discharging plateau voltage of LiMn_2O_4 , while element titanium destroys the electrochemical property of LiMn_2O_4 . The influence of elements of iron, nickel and titanium on the structure of LiMn_2O_4 pure phase was discussed in the viewpoint of structural chemistry.

[Key words] lithium-ion battery; cathode material; lithium manganate; derivations

(编辑 袁赛前)