

添加剂对尖晶石型锰酸锂性质表征的影响*

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 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 MnO_2 为原料,分别掺入 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 P_2O_5 等添加剂,用固相分段法制备尖晶石型锰酸锂。结果表明, SiO_2 和 P_2O_5 可以有效地改善 LiMn_2O_4 的电化学性能, H_3BO_3 对锰酸锂的电化学性能影响不大,而 Al_2O_3 破坏了 LiMn_2O_4 的电化学性能。面扫描结果显示, Si 或 P 元素各自都均匀地分散于 LiMn_2O_4 的物相中。从元素电负性和原子半径的角度分析了 B 、 Si 、 P 和 Al 元素对尖晶石型 LiMn_2O_4 结构和性能的影响。

关键词 锰酸锂 尖晶石型 添加剂 电化学性能

中图分类号: TM91 **文献标识码**: A

Effects of Additives on Characteristics of Spinel Lithium Manganese Oxide

ZHAO Mingshu ZHAI Yuchun TIAN Yanwen

(School of Material & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract By means of solid-step-sintering method, spinel lithium manganese oxides were prepared from $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and MnO_2 , with additives such as H_3BO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 or P_2O_5 respectively. The results show that SiO_2 or P_2O_5 can improve electrochemistry properties of LiMn_2O_4 , and H_3BO_3 has little effect, but Al_2O_3 shows adverse influence. SEM (scanning electron microscope) analysis reveals that element silicon or phosphorus can distribute in LiMn_2O_4 phase evenly. Based on electric negativity and atom radius, the influence of element boron, silicon, phosphorus or aluminium on the structure and properties of spinel LiMn_2O_4 was analyzed.

Key words lithium manganese oxide, spinel, additives, electrochemistry property

0 引言

锂离子电池是继镍镉电池和金属氢化物镍电池之后的第三代可充电“绿色电池”,广泛地应用于笔记本电脑、便携式电话、激光指针等现代电子设备。钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂是主要的三种锂离子电池正极材料,其中锰酸锂以其制备成本低、无环境污染、电化学比容量的有效利用率高而成为研究开发的热点^[1~4]。本文在合成纯相 LiMn_2O_4 的基础上,研究添加剂 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 P_2O_5 对产物的物相结构和电化学性能的影响,从结构化学角度分析添加剂的作用,进一步改善尖晶石型锰酸锂的性能。

1 实验内容

1.1 试样制备

将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MnO_2 和添加剂 (H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 P_2O_5) 按一定摩尔比混合球磨,压块后置于 Fe-Cr-Al 丝卧式炉,用 WZK 型可控硅温度仪控温,镍铬/镍硅热电偶测温,采用固相分段法^[5]在氧气气氛中分别合成终温为 750°C 的样品 1#~5#。(注:1#为未加入任何添加剂的样品,2#~5#为分别掺入 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 P_2O_5 的样品)

1.2 物性检测

用日本理学 RIGAKU/MAX-3B 型 X 射线衍射仪对 1#

~5# 样品分别进行检测,XRD 测试利用 Ni-filter, $\text{CuK} \alpha$ (50mA) 反射测得,峰的半宽值的扫描速度与步长分别为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 和 0.02° 。用英国 Malvern 激光粒度仪对 5 个样品进行粒度分析。用日本 EPMQ-810 型扫描电镜对 4# 和 5# 样品进行面扫描分析,观察 Si 和 P 元素的分布特征。

1.3 电化学测试

将活性物质锰酸锂、碳黑、粘结剂以 85:10:5 (wt%), 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,压实后作正极片, $\Phi 12 \times 0.4\text{mm}$ 的金属锂片为负极片, Celgard2300 型聚丙烯膜作隔膜, 1M 溶于碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯 (1:1) 的 LiPF_6 溶液为电解液,在相对湿度为 2% 的氢气手套箱内装配实验电池。用 DC-5 电化学性能测试仪 (上海正方电子电器有限公司) 以 0.1C 倍率进行恒电流充放电实验,充放电截止电压为 4.7~2.4V。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

1#~5# 样品的 XRD 结果见图 1。2#、4#、5# 样品中, (111) 晶面、(311) 晶面、(400) 晶面的相对强度均比 1# 样品中的 (111) 晶面、(311) 晶面、(400) 晶面的相对强度弱。3# 样品中, (111) 晶面的相对强度比 1# 样品的强,而 (311) 晶面、

* 辽宁省自然科学基金资助项目 (9810300702) 东北大学《博士学位论文资助计划》项目

赵铭姝:通讯联系人,女,27岁,博士研究生 研究方向:材料物理化学 Tel:024-83687731(O) 024-83674497(H)
E-mail:zhaomishu@163.net

(400)晶面的相对强度比1#样品的弱。由图1可知,分别掺入 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 P_2O_5 后制备的样品,其物相结构仍

为尖晶石型 AB_2O_4 构型^[3]。

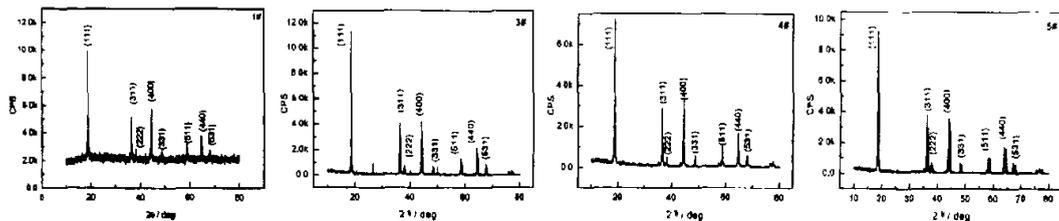


图1 掺入不同添加剂的 $LiMn_2O_4$ 的XRD图谱

(1# : 无添加剂, 2# (图略): 添加 H_3BO_3 , 3# : 添加 Al_2O_3 , 4# : 添加 SiO_2 , 5# : 添加 P_2O_5)

Fig. 1 XRD patterns of $LiMn_2O_4$ doping different additives

(1# : no additive, 2# : adding H_3BO_3 , 3# : adding Al_2O_3 , 4# : adding SiO_2 , 5# : adding P_2O_5)

2.2 粒度分析

图2给出了1#~5#样品的粒度分析结果。1#样品(无添加剂)的平均粒度为2.68 μm 。2#样品(加入 H_3BO_3)的平均粒度为5.18 μm ,比1#样品的平均粒度大。3#样品(加入

Al_2O_3)的平均粒度为7.82 μm ,比1#样品的平均粒度明显增大。4#(加入 SiO_2)和5#(加入 P_2O_5)样品的平均粒度分别为0.83 μm 、1.29 μm ,比1#样品的粒度小。

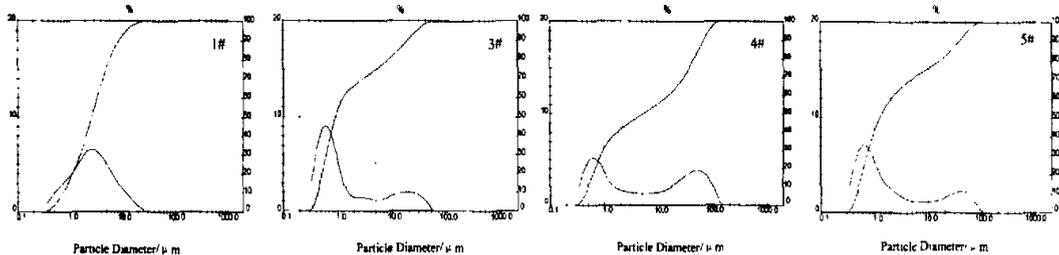


图2 掺入不同添加剂的 $LiMn_2O_4$ 粒度分析

(1# : 无添加剂, 2# (图略): 添加 H_3BO_3 , 3# : 添加 Al_2O_3 , 4# : 添加 SiO_2 , 5# : 添加 P_2O_5)

Fig. 2 The particle distribution analysis of $LiMn_2O_4$ doping different additives

(1# : no additive, 2# : adding H_3BO_3 , 3# : adding Al_2O_3 , 4# : adding SiO_2 , 5# : adding P_2O_5)

2.3 面扫描分析

对掺入 SiO_2 或 P_2O_5 的正极材料用EPM Q-810型电子探针电镜分别进行Si元素和P元素的面扫描分析,结果见图3。图3说明在添加 SiO_2 或 P_2O_5 的锰酸锂材料中,Si元素或P元素各自均匀地分布在 $LiMn_2O_4$ 物相中。

2.4 电化学性能

对1#~5#样品分别进行电化学性能测试,结果列于表1。由表1知,加入少量的 P_2O_5 能够提高锰酸锂的放电比容量和放电平台。加入 H_3BO_3 对材料的性能没有明显的改善。掺入 Al_2O_3 则大大降低了锰酸锂的放电比容量。研究表明,Si、B、P等元素的存在对材料隧道结构起到支撑作用,能够减缓锂离子在晶格中反复嵌入脱嵌导致材料结构畸变,有利于保持材料的稳定性。可见在 $LiMn_2O_4$ 的合成过程中加入少量合适的添加剂,通过添加剂不同的作用机理能够改善 $LiMn_2O_4$ 的电化学性能。

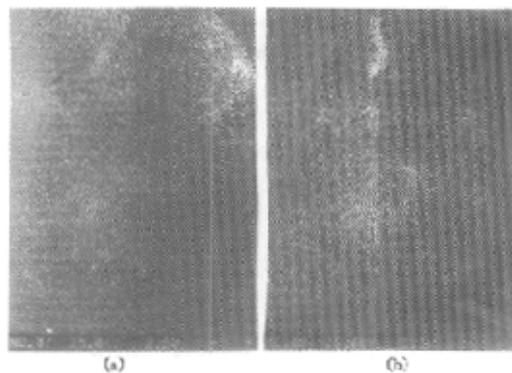


图3 添加 SiO_2 或 P_2O_5 的锰酸锂试样中Si或P的元素分布图(a: Si元素, b: P元素)

Fig. 3 Element distribution of Si or P in the $LiMn_2O_4$ phase (a: Element silicon, b: Element Phosphorus)

表1 掺入添加剂的锰酸锂正极材料的电化学性能

Table 1 Electrochemistry of $LiMn_2O_4$ cathode material adding some certain additive

原料	添加剂	初始电容量 ($mAh \cdot g^{-1}$)	放电平台电压 (V)
$LiOH \cdot H_2O$ + MnO_2	无	135	2.70
	H_3BO_3	114.9	2.68
	Al_2O_3	58.58	2.69
	SiO_2	110.2	2.72
	P_2O_5	152.8	3.49

3 添加剂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,一个晶胞含有56个原子,其中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^[6],锰原子占据八面体间隙,氧位于面心立方结构的结点。尖晶石型LiMn₂O₄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)^[7]。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(或非金属元素)可以增强结构的稳定性,实验证明,Si和P元素对LiMn₂O₄的电化学性能有较大改善。相对来说,B元素对LiMn₂O₄的电化学性能影响较小,Al元素对LiMn₂O₄的电化学性能产生负面影响。

表2 某些元素的电负性和原子或离子半径/Å^[8]

Table 2 Electric negativity and atom radius of some certain element

元素符号	Mn	B	Al	Si	P
电负性	1.5	2.0	1.5	1.8	2.1
原子/离子半径	1.26	0.88	1.431	1.172	1.10

由表2知,B、Si和P元素的电负性比Mn元素的大,用这些元素的原子部分取代尖晶石型LiMn₂O₄结构中的Mn原子时,吸引电子的能力大大增强,便于锂离子在其中脱嵌与嵌入,所以能够有效改善纯相锰酸锂的电化学性能。从原子半径的角度考虑,由于B、Si和P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LiMn₂O₄结构中的Mn原子时,相应地就使LiMn₂O₄三维隧道结构的间隙增大,易于锂离子的反复脱嵌、嵌入,故能够提高纯相锰酸锂的电化学性能。对Al元素来说,其原子半径比Mn原子的大,使尖晶石型LiMn₂O₄的三维隧道结构变窄,阻碍了锂离子在其中的来回脱嵌、嵌入,因此在锰酸锂合成的过程中加入Al₂O₃后,锰酸锂的放电比容量降低。综上所述,添加剂H₃BO₃、SiO₂、

P₂O₅和Al₂O₃等化合物对尖晶石型锰酸锂的微观效应还有待于进一步研究探讨。

4 结论

(1)激光粒度检测表明,添加SiO₂或P₂O₅化合物的锰酸锂材料的平均粒度比纯相锰酸锂的小,而添加H₃BO₃或Al₂O₃的锰酸锂材料的平均粒度比纯相锰酸锂的大。

(2)面扫描分析表明,添加SiO₂或P₂O₅的锰酸锂材料中,Si和P元素各自均匀地分布在锰酸锂物相中。

(3)在合成纯相尖晶石型锰酸锂材料的基础上,添加SiO₂或P₂O₅化合物能够提高纯相锰酸锂的放电比容量和放电平台电压,添加H₃BO₃对锰酸锂材料的电化学性能影响不大,而Al₂O₃添加剂则破坏了锰酸锂的电化学性能。

参考文献

- 1 Tarascon J M, Mckinnon W R, Coowar F, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn₂O₄. J Electrochem Soc, 1994, 141(6):1421
- 2 Park H B, Kim J, Lee C W. Synthesis of LiMn₂O₄ powder by auto-ignited combustion of poly-metal nitrate precursor. J Power Sources, 2001, 92(1):124
- 3 赵铭姝, 翟玉春, 田彦文, 等. 锂离子蓄电池正极材料尖晶石型锰酸锂的制备. 电源技术, 2001, 26(3):55
- 4 Song D, Ikuta H, Uchida T, et al. The spinel phase LiAl_{1-x}Mn_{2-x}Mn_{1+x}O₄ and Li(Al,M)_{1-x}Mn_{1+x}O₄ as the cathode for rechargeable lithium batteries. Solid State Ionics, 1999, 117(1):151
- 5 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LiMn₂O₄的实验. 过程工程学报, 2001, 1(1):402
- 6 温树林. 材料结构科学. 北京: 科学出版社, 1998. 29
- 7 Liu W, Kowal K, Farrington G C. Mechanism of the electrochemical insertion of lithium into LiMn₂O₄ spinel. J Electrochem Soc, 1998, 145(2):463
- 8 李振环. 元素性质数据手册. 河北: 人民出版社, 1984. 5

(责任编辑 张明)

《材料导报》欢迎博士研究生发表学位论文摘要

为了让博士学位论文要点尽早与读者见面,以促进学术和信息交流,本刊愿为材料及相关专业的博士研究生服务,拟专门辟出一定版面刊登博士学位论文摘要(中文,限500字左右,包括题名,作者姓名,作者单位名称全称,摘要,关键词,导师,博士学位授予单位和时间等),热忱欢迎材料及相关专业博士生投稿。

添加剂对尖晶石型锰酸锂性质表征的影响

作者: [赵铭姝](#), [翟玉春](#), [田彦文](#)
作者单位: [东北大学材料与冶金学院, 沈阳, 110004](#)
刊名: [材料导报](#) ISTIC PKU
英文刊名: [MATERIALS REVIEW](#)
年, 卷(期): 2002, 16(3)
被引用次数: 3次

参考文献(8条)

1. [李振环](#) [元素性质数据手册](#) 1984
2. [Liu W;Kowal K;Farrington G C](#) [Mechanism of the electrochemical insertion of lithium into LiMn₂O₄ spinel](#) 1998(02)
3. [温树林](#) [材料结构科学](#) 1998
4. [赵铭姝;翟玉春;田彦文](#) [固相分段法制备锂离子动力电池正极材料Li_{1-x}Mn_{2-x}O₄的实验](#)[期刊论文]-[过程工程学报](#) 2001(04)
5. [Song D;Ikuta H;Uchida T](#) [The spinel phase Li_{1-x}Al_yMn_{2-y}Mn_{1/6}O₄ and Li\(Al_{1/6}\)_{1/6}Mn_{1/6}O₄ as the cathode for rechargeable lithium batteries](#) 1999(01)
6. [赵铭姝;翟玉春;田彦文](#) [锂离子蓄电池正极材料尖晶石型锰酸锂的制备](#)[期刊论文]-[电源技术](#) 2001(03)
7. [Park H B;Kim J;Lee C W](#) [Synthesis of LiMn₂O₄ powder by auto-ignited combustion of poly-metal nitrate precursor](#)[外文期刊] 2001(01)
8. [TARASCON J M;Mckinnon W R;Coowar F](#) [Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn₂O₄](#)[外文期刊] 1994(06)

引证文献(3条)

1. [张霜华](#), [窦清山](#), [戴永年](#), [康学雅](#) [浅谈锂锰氧化物LiMn₂O₄掺杂改性进展](#)[期刊论文]-[新疆有色金属](#) 2009(z2)
2. [唐致远](#), [王雷](#), [胡冉](#) [尖晶石型LiMn₂O₄容量衰减因素及改性研究进展](#)[期刊论文]-[材料工程](#) 2006(z1)
3. [常照荣](#), [刘院英](#), [郑洪河](#), [吴锋](#) [尖晶石型锂锰氧化物的掺杂研究及其进展](#)[期刊论文]-[化学世界](#) 2006(6)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_cldb200203023.aspx