

doi: 10.3969/j.issn.1005-3026.2017.05.013

溶胶凝胶辅助高温球磨合成 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

耿树东^{1,2}, 翟玉春¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 吉林化工学院 材料科学与工程学院, 吉林 吉林 132022)

摘 要: 以氢氧化锂、醋酸铬、醋酸锰为原料,用溶胶凝胶辅助高温球磨法合成了尖晶石型 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.1, 0.2$) 正极材料. 研究了掺杂不同量 Cr 对材料的相结构、形貌和充放电性能的影响,并与未掺杂的 LiMn_2O_4 对比. 结果表明:掺杂 Cr 后材料的容量保持率相对 LiMn_2O_4 有很大提高;材料的放电比容量随着掺杂量的增大逐渐减小,当 $x=0.2$ 时放电比容量已低于 LiMn_2O_4 ;当 $x=0.05$ 时,所制备产物的充放电性能最佳,在 0.1 倍率下,首次放电容量达到 119.6 mAh/g,循环 40 次后放电容量保持率为 97.4%. 而且,从 0.1 到 2.0 不同倍率下循环 100 次后放电容量保持率为 96.3%.

关 键 词: 锂离子电池;溶胶凝胶;高温球磨;Cr 掺杂;电化学性能

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)05-0671-05

Synthesis of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ by Sol-Gel Assisted High Temperature Ball Milling

GENG Shu-dong^{1,2}, ZHAI Yu-chun¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Materials Science & Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China. Corresponding author: ZHAI Yu-chun, professor, E-mail: 28152523@qq.com)

Abstract: Spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathode material was synthesized by sol-gel assisted high temperature ball milling method using $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. The crystal structure, surface morphology and charge-discharge performance of materials by doping different amounts of Cr were studied. The results show that the capacity retention rate of the material is greatly improved by Cr doping. The discharge capacity of the material decreases with the increasing doping amounts of Cr. The discharge specific capacity of $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ is lower than that of LiMn_2O_4 . The charge-discharge performance of $\text{LiCr}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ is optimal and its initial discharge capacity is 119.6 mAh/g and the discharge capacity retention rate is 97.4% after 40 cycles at a rate of 0.1. Furthermore, the discharge capacity retention rate is 96.3% after 100 cycles at various rates from 0.1 to 2.0.

Key words: lithium-ion battery; sol-gel; high temperature ball milling; Cr-doped; electrochemical properties

锂离子电池的应用日益广泛,作为核心材料的正极材料得到了大量研究^[1-3]. 其中具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 , 由于资源丰富、价格低、安全性高、无污染,使其成为较理想的锂离子电池正极材料^[4]. 但 LiMn_2O_4 在循环过程中存在 Mn 的溶解、Jahn-Teller 效应、电解液的分解等不可逆的容量损失,使其循环性能下降^[5], 为此,人们做了

大量的研究工作,从掺杂不同元素、改进制备方法、表面修饰等^[6-8] 方面对其充放电容量和循环性能进行了改进,并取得了一定的成果. 其中对 LiMn_2O_4 电化学性能提高效果影响显著的是掺杂不同元素,相关研究主要集中在 Mn 位掺杂 Co, Cr, Ni, Zn, Ti, Fe, Nd 等金属^[9].

目前 LiMn_2O_4 的制备方法主要为固相法、溶

收稿日期: 2016-05-30

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (51234009).

作者简介: 耿树东 (1979-), 男, 吉林松原人, 东北大学博士研究生; 翟玉春 (1946-), 男, 辽宁辽阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

胶-凝胶法、水热合成法等^[10], 这些方法不是工艺复杂, 就是制备周期长. 本实验中, 以 Cr 作为掺杂元素, 合成方法采用溶胶-凝胶辅助高温球磨法, 即用传统的溶胶凝胶法制得干凝胶后, 将其放入高温球磨机中焙烧, 实现了焙烧和球磨同时进行; 且烧结温度低、时间短; 达到了节能、省时的目的. 用此法成功地制备出了正极材料 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 且其电学性能要优于传统溶胶-凝胶法制备的正极材料.

1 实验

1.1 正极材料的制备

按摩尔比为 $n(\text{Li}):n(\text{Cr}):n(\text{Mn})=1.05:x:(2-x)$ (其中 $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 计算和称取适量氢氧化锂(为了弥补高温下锂挥发, 过量 5%)、醋酸铬、醋酸锰; 用去离子水溶解后, 在 80 ℃ 水浴锅中加热并磁力搅拌; 将配置好的柠檬酸溶液($n(\text{柠檬酸}):n(\text{Li})=1.5:1$) 逐滴加入烧杯中, 再加入 30% 质量浓度的氨水调节 pH 值为 7.0, 继续搅拌蒸发至凝胶; 凝胶干燥后放入马弗炉中 400 ℃ 预处理 2 h, 得到前驱体; 将前驱体放入高温球磨机(自制)中 600 ℃ 下焙烧 2 h 制备出正极材料 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ^[11].

1.2 材料表征

利用 X' Pert Pro 型 X 射线衍射仪表征材料的相结构, 扫描范围(2θ)为 10°~90°. 利用 Ultra Plus 型扫描电镜观察样品形貌.

1.3 电池的组装和电性能测试

将 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 与黏结剂(PVDF, 聚偏氟乙烯)、导电剂(乙炔黑, 石墨)按 8:1:1 (质量比)混合, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮, 搅拌成一定黏度的浆液, 均匀涂敷于铝箔上, 在真空干燥箱中 80 ℃ 干燥 12 h, 然后压成正极片(压力为 10 MPa). 以金属锂片作为负极, 隔膜材料为 Celgard2300 微孔聚丙烯膜, $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}(1:1:1)$ 的混合溶液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)为电解液, 在氩气氛下的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池. 用 LAND-CT2001A 电池测试仪测试电池首次充放电性能和循环性能, 测试电压范围为 3.0~4.3 V, 充放电电流的倍率为 0.1.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的 XRD 谱图, 如图所

示, 所有样品均属于尖晶石型结构, 没有出现与 Cr 元素相关的衍射峰. 这表明所得产物为单相尖晶石结构. 由于 Cr^{3+} 的离子半径为 0.061 5 nm, Mn^{3+} 的离子半径为 0.064 5 nm, 掺杂 Cr 后必然会导致 LiMn_2O_4 正极材料的晶格常数变小^[12], 掺杂后具体的晶格常数结果见表 1. 由于 Cr 的掺入量较低, 并且在 XRD 谱图上没有相关的衍射峰, 从表 1 的数据变化来看, Cr 的掺杂对 LiMn_2O_4 的晶体结构有一定影响. 表中 LiMn_2O_4 正极材料的晶格常数随着掺杂量的增加而变小, 一般认为用于正极材料的理想 LiMn_2O_4 尖晶石的晶格常数为 $8.239\times10^{-10}\text{ m}$, 掺杂后的晶格常数值越接近此值的正极材料电容量就越大^[13]. 表中 Cr 掺杂量最小时($x=0.05$)的晶格常数最大, 也最接近 $8.239\times10^{-10}\text{ m}$, 有利于锂离子的脱嵌.

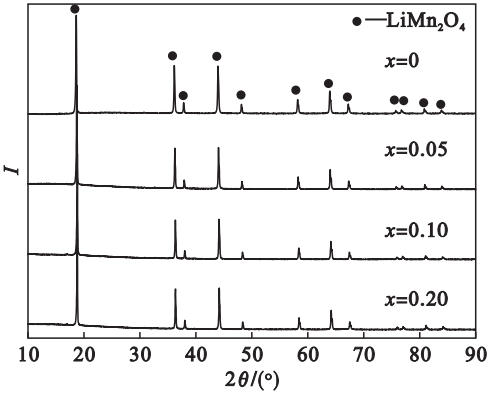


图 1 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

表 1 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的晶格常数
Table 1 Lattice constant of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

样品	$a\times10^{10}/\text{m}$
$\text{LiCr}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	8.232
$\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	8.217
$\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	8.199

2.2 SEM 分析

$\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的扫描电镜照片如图 2 所示, 不同掺杂量的 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 颗粒大小分布均匀, 团聚少, 形貌规整, 粒径分布在 0.1~0.3 μm. 这样的粒径大小有利于锂离子的扩散, 并且与电解液的接触面积较小, 能够一定程度地提高材料的循环性能^[14].

2.3 电化学性能测试

图 3 给出了 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的首次充放电性能曲线. 由图 3 可见, 随着 Cr 掺杂量的增加, 其初次放电容量逐渐减小, 依次为 119.6, 112.7, 100.1 mA·h/g. 可见适量的 Cr 掺杂可提高

LiMn_2O_4 正极材料的放电容量,图中仅有 $x=0.2$ 时是放电比容量小于 LiMn_2O_4 的放电比容量 ($109.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$),其原因正如 XRD 分析中所述, Cr^{3+} 的离子半径小于 Mn^{3+} 的离子半径,随着 Cr^{3+} 的含量增加,正极材料的晶格常数变小,不利于锂离子在 Mn_2O_4 骨架提供的三维通道中自由地脱出或嵌入,导致材料的充放电容量变小^[15].

$\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的循环性能曲线(充放电倍率为 0.1)如图 4 所示,从图中可以看出, LiMn_2O_4 正极材料由于在充放电过程中 Jahn – Teller 效应

等因素的影响,致使其在 40 次循环后的容量仅为 $97\text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 而掺杂不同量的 Cr 后,材料的循环性能得到一定程度的提高, $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 在 40 次循环后的放电容量依次为 $116.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ($x=0.05$), $109.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ($x=0.1$), $96.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ($x=0.2$),与对应的初次放电容量相比下降很少,容量的保持率较高,具体的数值见表 2. 其中, $x=0.2$ 时的容量保持率为 96.7%,虽然其放电容量较低,但经过 40 次循环后的容量几乎与 LiMn_2O_4 相当,也表现出了较好的容量保持率.

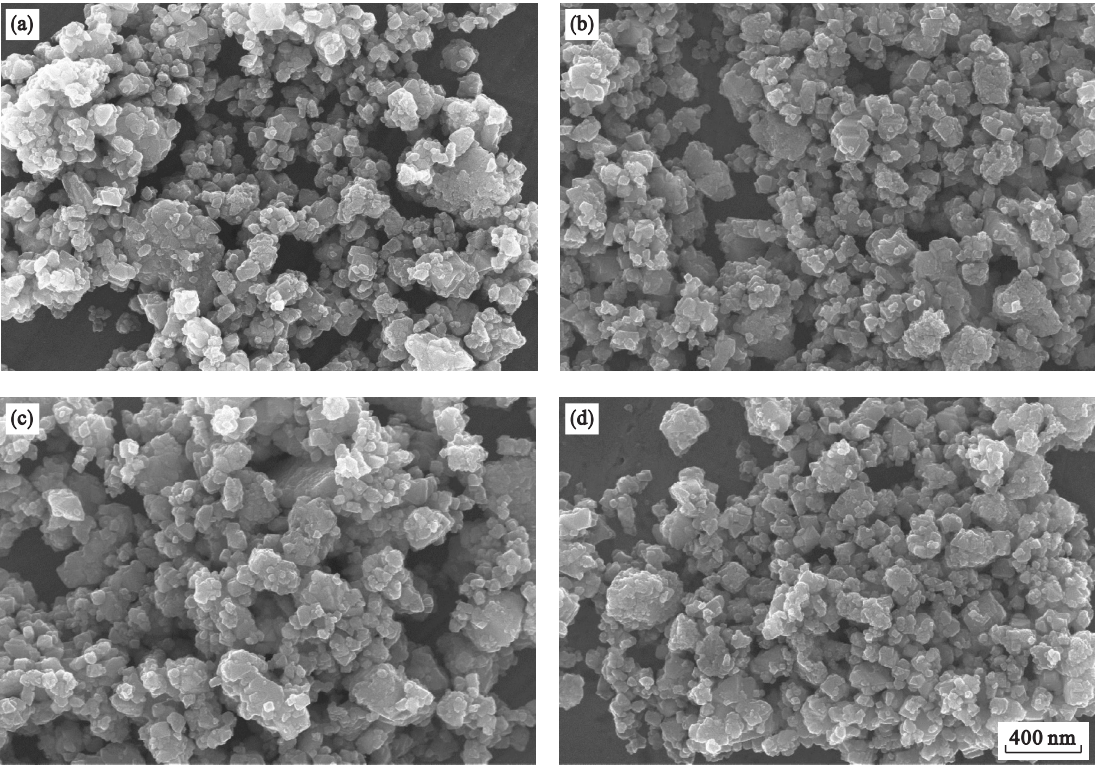


图 2 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的扫描电镜照片
Fig. 2 SEM images of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$
(a)— $x=0$; (b)— $x=0.05$; (c)— $x=0.1$; (d)— $x=0.2$.

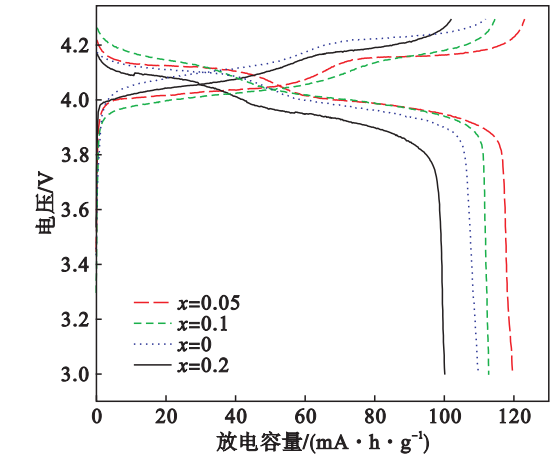


图 3 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的首次充放电曲线
Fig. 3 First charge and discharge curves of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

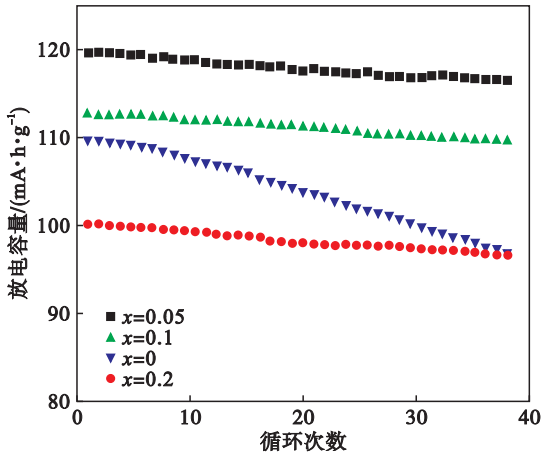


图 4 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的循环性能曲线
Fig. 4 Cycle performance curves of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

图 5 为 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 在不同倍率下的循环性能曲线,充放电倍率分别为 0.1,0.5,1.0,2.0,0.1,材料在不同倍率下各进行 20 次循环测试.循环后其放电容量依次为 $84.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}(x=0)$, $115.1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}(x=0.05)$, $104.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}(x=0.1)$, $87.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}(x=0.2)$,相对应的容量保持率分别为 77.1%,96.3%,92.6%,87.1%.由此可见,Cr 的掺入有利于提高 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 在大倍率条件下充放电时的容量保持率.

表 2 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的放电容量保持率
Table 2 Discharge capacity retention of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

样品	放电容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$		容量保持率/%
	首次循环	第 40 次循环	
LiMn_2O_4	109.7	97	88.4
$\text{LiCr}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	119.6	116.5	97.4
$\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	112.7	109.6	97.2
$\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	100.1	96.8	96.7

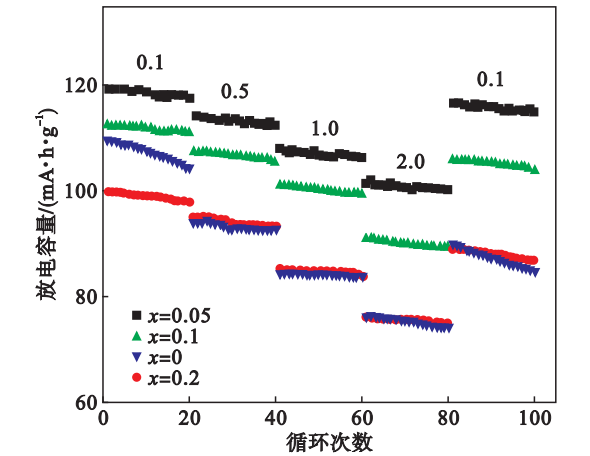


图 5 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 在不同倍率下的循环性能曲线
Fig. 5 Cyclic performance plots of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ at various rates

对于材料循环性能的提高,其原因主要有 3 方面:一是所制得的 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 电极材料粒径小、比表面积大,加剧了材料表面与电解液的溶解反应,引起了容量衰减,而随着循环的进行,电池进一步活化,嵌锂/脱锂的通道逐渐形成而引起容量逐渐增高,二者相互抵消,宏观表现为容量下降较少;二是由于 Cr^{3+} 取代了部分 Mn^{3+} ,提高了尖晶石 LiMn_2O_4 中锰的平均价态、降低了 Mn^{3+} 含量及其溶解,有效地抑制 Jahn-Teller 效应;三是 Cr^{3+} 的加入对增强 MnO_6 八面体机构中的 Mn—O 键,稳定尖晶石骨架结构,减弱电池在充放电循环过程中晶胞的膨胀与收缩程度^[16],降低电极的破坏程度,使得电极材料有了较长的循环寿命.在同样的测试电压范围(3.0~4.3 V)和充放电电

流倍率(0.1)条件下,本实验所制样品的首次充放电性能和循环性能均优于之前的报道^[17].

3 结 论

1) 采用溶胶凝胶辅助高温球磨法成功制备出具有纯尖晶石相结构的 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x=0.05,0.1,0.2)$,样品颗粒粒度均匀,有着良好的形貌.

2) Cr 的掺杂有效地改善了材料的电学性能,特别是电池的循环性能得到大幅提高,容量保持率在 95% 以上.

3) $x=0.05$ 时,产物的电化学性能最佳,但随着掺杂量的增加,其容量保持率、放电比容量均有所下降.

参考文献:

[1] Kalyani P, Kalaiselvi N. A new solution combustion route to synthesize LiCoO_2 and LiMn_2O_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(5): 232-238.

[2] Poullier C, Croguennec L, Biensan P, et al. Synthesis and characterization of new $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ positive electrode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(6): 2061-2069.

[3] Liang Y Y, Bao S J, Li H L. A series of spinel phase cathode materials prepared by a simple hydrothermal process for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(7): 2133-2140.

[4] Scrosati B. Recent advances in lithium ion battery materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15/16): 2461-2466.

[5] Kyung Y C, Kwang B K. Investigations into capacity fading as a result of a Jahn-Teller distortion in 4 V LiMn_2O_4 thin film electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(4): 3327-3337.

[6] Rahul S, Suprem R D, Maharaj S T, et al. Synthesis and characterization of Nd doped LiMn_2O_4 cathode for Li-ion rechargeable batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164: 857-861.

[7] Naoto K, Hidenobu I, Yasushi I. Improvement of cathode performance of LiMn_2O_4 as a cathode active material for Li ion battery by step-by-step supersonic-wave treatments [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189: 114-120.

[8] Arumugam D, Kalaignan G P. Synthesis and electrochemical characterizations of nano- SiO_2 -coated LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 624(4): 197-204.

[9] Terada Y, Yasaka K, Nishikawa F, et al. In situ XAFS analysis of $\text{Li}(\text{Mn}, \text{M})_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$) 5V cathode materials for lithium-ion secondary batteries [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 156(2): 286-291.

[10] Jiang Q L, Du K, Cao Y B, et al. Synthesis and characterization of phosphate-modified LiMn_2O_4 cathode materials for Li-ion battery [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2010(11), 21: 1382-1386.