

文章编号:1000-582X(2004)05-0051-03

掺钒尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的合成和性能*

余丹梅¹, 陈昌国^{1,2}, 朱伟¹, 张苏红¹

(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030;

2. 重庆大学西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400030)

摘要:采用低温液相合成了锂离子二次电池正极材料 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 。X-射线衍射测试表明, 添加了适量钒的 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 具有尖晶石型结构。循环伏安实验证实, 钒的加入能促进活性材料中电荷传递, 稳定尖晶石的结构, 使电极材料更能承受锂离子在其中的嵌入和脱出。因此, 改善了电极反应的可逆性, 提高了正极材料的电化学性能。恒电流充放电实验进一步证明, 钒能改善合成材料循环性能, 抑制电池循环过程中, 正极活性物质的比容量衰减, 延长了电池的循环寿命。

关键词:掺钒; 尖晶石; 比容量

中图分类号: O646; O614. 511

文献标识码: A

锂离子二次电池(简称锂离子电池)是在锂电池研究基础上发展起来的新型高能二次电池, 具有比能量和单体电压高于其它可充电电池、工作温度范围宽、循环寿命长等特点^[1], 在便携式电器和电动汽车等领域有广阔的应用前景。自20世纪90年代初日本索尼能源技术公司首次研制成功锂离子电池以来, 锂离子电池的研究和开发受到全世界的广泛关注。虽然锂离子电池已商品化, 但由于采用价格高、资源有限、且有毒的钴酸锂作为电池正极材料^[2], 因此限制了锂离子电池的进一步发展。价格低、易制备、无毒以及不会造成环境污染是锰系锂离子电池正极材料的优势, 尖晶石型 LiMn_2O_4 已成为最有希望的锂离子电池正极材料替代物^[3-4]。然而, 比容量低和在电池的充放电循环过程中比容量衰减大等缺点使其难以实现商品化。为此人们通过多种方式对尖晶石型 LiMn_2O_4 进行改性, 以期提高其容量和改善性能。掺杂是其中一种重要的方法。据报道^[5]: 在固相法合成的尖晶石型 LiMn_2O_4 中加入一些金属元素(如 Ti、Zn、Co)可增强其循环性能, 但却使材料的比容量降低。笔者采用低温液相法合成了掺钒尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 并用 X-射线衍射、循环伏安以及恒电流充放电等方法对其结构和电化学性能进行了研究。

1 实 验

硝酸盐法:称取一定量的硝酸锂、50%的硝酸锰、柠檬酸和少量的偏钒酸铵放入烧杯中混合, 加热得到黑色粘稠状物质, 同时伴有红棕色刺激性气体逸出, 于 75 °C 下真空干燥 7 h, 然后放入马弗炉, 在 800 °C 灼烧 4 h, 将得到的黑色固体物研磨、过筛装瓶备用。

碳酸盐法:称取一定量的碳酸锂、醋酸锂以及少量的偏钒酸铵混合于 50 mL 二次重蒸水中, 加热得到褐色固状物, 75 °C 下真空干燥 7 h, 放入马弗炉中于 800 °C 灼烧 4 h, 将所得产品研细、备用。

将合成材料压制成片, 在 XD-3A X-射线衍射分析仪上进行物相分析, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶。

按一定比例称取合成材料、乙炔黑和粘接剂(PTFE, 60%的水乳液), 均匀混合后, 将其铺于不锈钢网上, 加压制成电极。组装成 $\text{Li/LiPF}_6\text{-EC} + \text{DEC}(1:1)/\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试验电池。

仪器:PCBT-32D-B 电池程控测试仪(Battery Program-control Test System)(武汉力兴(火炬)电源有限公司生产)。

充放电电流: 0.2 mA/cm², 充放电范围: 3.2~4.5 V。

循环伏安测试采用以 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 为研究电极,

* 收稿日期: 2003-12-28

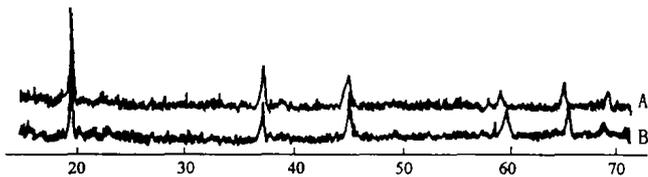
基金项目: 重庆大学学科建设基金资助项目(1998)

作者简介: 余丹梅(1965-), 女, 贵州威宁人, 重庆大学讲师, 博士研究生, 主要从事化学电源电极材料方面的研究工作。

金属锂片、锂条分别为辅助电极和参比电极,隔膜为锂离子电池专用膜(由成都有机研究所提供)组成的三电极体系。

2 结果与讨论

掺钒合成材料的 XRD 谱如图 1 所示,衍射图中没有其它杂质所引起的衍射峰,与标准尖晶石型锰酸锂的 XRD 谱完全一致,即具有尖晶石结构。说明低温液相法合成材料经钒修饰后仍能生成均相尖晶石型锰酸锂。和常规的固相法相比,低温法具有合成过程简单,对设备要求不高,生产成本低等优势。图 1 中 A 由硝酸盐法合成,该法以硝酸锂为锂源,硝酸锰为锰源,合成过程中有二氧化氮释放出,会造成环境污染。而 B 由碳酸盐法合成,改锂源为碳酸锂,锰源为醋酸锰,合成过程中不会产生环境污染物,所以是一种“清洁”的低温液相合成方法,具有一定的研究和开发价值。

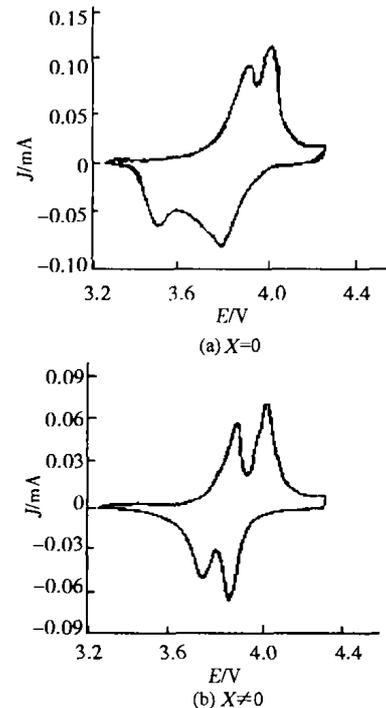


A - 硝酸盐法; B - 碳酸盐法

图 1 尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的 XRD 谱

与标准尖晶石型 LiMn_2O_4 一样,在 3.3 ~ 4.4 V 的扫描范围, $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的循环伏安曲线上也有两对氧化还原峰(见图 2)。4.0 V 附近的两个氧化峰和 3.9 V 附近的两个还原峰分别对应锂离子从尖晶石 8a 位置的脱出和嵌入,曲线上氧化还原峰的分裂可能是由尖晶石结构中阳离子之间相互作用引起的^[6]。在具有 F3dm 对称性立方晶系的尖晶石结构中,锂离子处于四面体的 8a 位置,每个锂离子将受到周围相邻四个锂离子的作用,每 Li - Li 的相互作用能大约是 0.05 V,因此,循环伏安曲线出现大约 0.2 V 的峰分裂^[7]。所以,锂离子在尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中的脱/嵌也分为两个阶段。但与尖晶石型 LiMn_2O_4 不同的是,经钒修饰后的尖晶石型锰酸锂氧化还原峰之间的距离减小,可逆性提高。这是因为掺入的钒取代了部分锰,而五价钒的半径小于三价锰,造成了尖晶石的晶格收缩,晶胞体积减小,且其中较强的 V—O (430.95 kJmol^{-1}) 取代部分较弱键能的 Mn—O (384.93 kJmol^{-1}),同时钒的掺入抑制了 Mn^{3+} 引起的 Jahn - Teller 效应,所以,掺杂元素钒增强了尖晶石结构的稳定性,因此,在电池充放电过程中,合成材料结

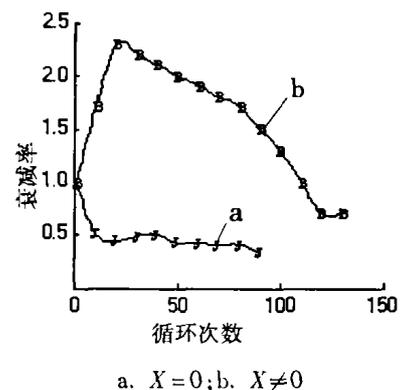
构被破坏的程度降低,从而提高了锂离子嵌入/脱出的可逆性。



扫描速度: 0.1 mV/s, 电解质溶液: 1 mol/dm³ LiPF₆ - EC + DEC (1: 1)

图 2 尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的循环伏安曲线

恒电流充放电实验表明:在电池充放电时,尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的容量变化与比未掺钒尖晶石型锰酸锂的不同(如图 3 所示)。



a. $X=0$; b. $X\neq 0$

电解质溶液: 1 mol/dm³ LiPF₆ - EC + DEC (1: 1)

图 3 尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的容量衰减

尖晶石型 LiMn_2O_4 的容量衰减主要发生在前几周,而且衰减速度快,第 10 周的容量衰减率是 50%。经钒修饰的合成材料在第 10 周没有衰减,相反容量还有所增加,这是因为在锂离子的嵌/脱过程中,尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的结构会作相应的调节,逐渐形成锂离子嵌/脱“通道”,其容量也随之增加,因此尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的最大容量不在第 1 周期,而出现在第 20 周期左右,随后容量开始缓慢衰减。所以,钒的掺杂强化了尖晶石的结构,使锂离子嵌入和脱出时对结构的

破坏程度相对降低,抑制了循环过程中电极材料的容量衰减。

3 结 论

1) 在过程简单、成本低廉的低温合成法中加入适量的偏钒酸铵可以得到均匀单相的尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 。碳酸盐法因不使用硝酸盐,合成中不会产生污染物,所以有发展潜力。

2) 与尖晶石型 LiMn_2O_4 不同,经钒修饰的锰酸锂在电池充放电的初始几周容量将升高,随后再缓慢下降。钒的掺入强化了尖晶石型 $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 结构的稳定性,使锂离子嵌入和脱出时对结构的破坏程度降低,从而改善材料的可逆性,并使循环过程的容量衰减受到抑制,延长了电池的循环寿命。

参考文献:

- [1] 张文保. 化学电源导论[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1992.
 [2] 汪继强. 锂离子蓄电池技术进展及市场[J]. 电源技术, 1996, 20(4): 147 - 148.

- [3] LIU W, KOWAL K, FARRINGTON G C. Mechanism of the electrochemical insertion of lithium into LiMn_2O_4 spinels [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(2): 459 - 461.
 [4] XIA YONGYAO, YOSHIO MASAKI. An investigation of lithium ion insertion into spinel structure Li-Mn-O compounds [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(3): 825 - 828.
 [5] GUYOMAND D, TARASCON J M. Li metal-free rechargeable LiMn_2O_4 /carbon cells: their understanding and optimization [J]. J Electrochem Soc, 1992, 139: 937 - 948.
 [6] TARASCON J M, MCKONNON WR, COOWAR F, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn_2O_4 [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(1): 421 - 422.
 [7] 冯力, 常玉勤, 伍丽娥, 等. 尖晶石 LiMn_2O_4 锂充放电电池的电化学研究 [J]. 电化学, 1997, 3(1): 77 - 78.

Synthesis and Properties of Vanadium - doped Spinel $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

YU Dan-mei, CHEN Chang-guo, ZHU Wei, ZHANG Su-hong

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Key Laboratory of Exploitation of Southwest Resources and Environmental Disaster Control Engineering Under the State Ministry of Education, Chongqing 40030, China)

Abstract: A method of preparing the spinel $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ with liquid phase is introduced at a low temperature. With cyclic voltammogram and discharge-charge tests at constant current, we find that the doped vanadium leads to the spinel structure more stable, the reversible behaviors of $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ is improved, and the capacity fade on cycling is reduced. The cycle life of the battery based on $\text{LiV}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ is also found improved.

Key words: vanadium-doped; spinel; specific capacity

(编辑 张 革)