

# Mg<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup> 掺杂 Li-Mn-O 基尖晶石在动力聚合物锂电池中的应用研究

关勇辉 赵新兵\* 曹高劭 钟耀东

(浙江大学材料科学与工程系 杭州 310027)

**摘 要** 采用高温固相反应法制备了 10kg 级具有均一立方相的 Mg<sup>2+</sup>和 F<sup>-</sup>掺杂 Li-Mn-O 基尖晶石锂离子电池正极材料,并以该材料作正极组装成模拟电池和动力聚合物锂离子电池(PPLIB)进行研究。结果显示,0.5C 倍率下, Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.94</sub>Mg<sub>0.06</sub>O<sub>4</sub>/中间相碳微球(MCMB)系 PPLIB 电化学性能良好,正极首次放电容量约 90mAh/g(对锂:106mAh/g),经 300 次循环后,容量保持率>75%; Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.96</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>3.96</sub>F<sub>0.04</sub>/MCMB 系正极首次放电容量达到 98mAh/g(对锂:115mAh/g),200 次循环容量保持率>72%;增加正极含锂量的 LiMn<sub>1.96</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>3.96</sub>F<sub>0.04</sub>/MCMB 系正极首次放电容量高达 106mAh/g(对锂:120mAh/g),但循环性能变差。

**关键词** LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Mg<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup>掺杂 聚合物锂离子电池 电化学性能

## Study on Mg<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup>-doped Li-Mn-O Spinel as the Cathode for Power Plastic Li-ion Batteries

Guan Yonghui, Zhao Xinbing\*, Cao Gaoshao, Zhong Yaodong

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** A 10kg-level isotropically cubic spinel of the Mg<sup>2+</sup> or F<sup>-</sup>-doped Li-Mn-O, as the cathode for power plastic Li-ion batteries(PPLIB), was synthesized by solid state reaction method at 750°C in air and characterized by XRD and electrochemical performance testing. It was found that PPLIB based on Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.94</sub>Mg<sub>0.06</sub>O<sub>4</sub>/MCMB(Mesocarbon Microbeads) had good electrochemical performance. Its discharge capacity was about 75% of the first discharge capacity 90mAh/g(vs.Li:106 mAh/g) for the cathode after running for 300 cycles at 0.5C charge and discharge rate. PPLIB based on Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.96</sub>Mg<sub>0.06</sub>O<sub>4</sub>/MCMB also had good cyclability and a large increase of capacity, its discharge capacities in the 1<sup>st</sup> and 200<sup>th</sup> cycles were 98 mAh/g(vs.Li:115 mAh/g) and 73 mAh/g for the cathode, respectively. A great improvement of capacity having first discharge capacity 106mAh/g(vs.Li:120 mAh/g) for the cathode was achieved using LiMn<sub>1.96</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>3.96</sub>F<sub>0.04</sub>, however its cyclability became poor.

**Key words** LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mg<sup>2+</sup> and F<sup>-</sup> dopants, Plastic Li-ion batteries, Electrochemical property.

锂离子电池具有较高比电化学容量,已广泛应用于蜂窝电话、笔记本电脑、蓝牙通讯工具等便携式移动电器上。该类电池大都采用昂贵的 LiCoO<sub>2</sub> 作正极。而电动汽车及人造卫星、航空航天器等使用的动力电源则要求电极材料,尤其是提供锂源的正极材料,具有高比容量、廉价、安全、低毒等特性。据此,廉价的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 受到了广泛的关注<sup>[1~3]</sup>。1994 年,美国 Bellcore<sup>[4]</sup>(贝

关勇辉 男,26 岁,硕士生,现从事聚合物锂离子电池研究。\*联系人 E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

2003-10-28 收稿,2004-02-06 接受

尔电讯公司)推出了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  系聚合物锂离子电池(PLIB), 其相应制造工艺非常有利于制造大电极的锂动力电池。实验结果<sup>[5]</sup>表明,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /焦炭系 PLIB 的正极首次放电容量为 90mAh/g, 1000 次 1C 循环充放后容量保持率大于 80%;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /石墨系 PLIB 的正极首次放电容量为 110mAh/g, 而  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /焦炭系 PLIB 在 2~4.5V 间充放正极首次放电容量也可达到 110mAh/g, 在性能上已接近  $\text{LiCoO}_2$ /焦炭系的水平。 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  能各向同性地吸放锂, 晶胞参数值或晶胞体积变化比较小, 三维宿主 $[\text{Mn}_2\text{O}_4]$ 具有相当高的结构稳定性<sup>[6]</sup>, 从动力电源的安全性出发,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  较之层状结构的抗过充性能较差的  $\text{LiCoO}_2$  更适于用作动力锂离子电池的正极材料。但是  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  也存在一些较明显的缺点, 如: 过放到 3.5V 以下因 Jahn-Teller 效应、长期循环过程中 Mn 的溶解导致不可逆容量损失<sup>[1,7]</sup>和室温存放自放电率较高<sup>[8]</sup>等。为提高  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的电化学性能, 已从制备方法、阳离子( $\text{Cr}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ )与阴离子( $\text{F}^-/\text{S}^{2-}$ )掺杂、表面改性等方面进行了许多有益探索<sup>[9-10]</sup>。本文报道用  $\text{Mg}^{2+}/\text{F}^-$  掺杂来改性  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  尖晶石, 并研究其应用于动力聚合物锂离子电池(PPLIB)的特性。

## 1 实验

$\text{Mg}^{2+}/\text{F}^-$  掺杂 Li-Mn-O 基尖晶石材料  $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.98}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}$  和  $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}$  是由  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (普通电池级, 四川射洪锂业), 电解二氧化锰(EMD, 92%, 湖南湘潭化工)与掺杂料(化学纯)按化学计量比经研磨混匀后于普通箱式炉中 750℃保温 20h 焙烧二次制成的。产物质量不低于 10Kg。

采用 X 射线粉末衍射仪(Rigaku-D/MAX-2550PC, Cu 靶,  $\lambda=0.154056\text{nm}$ )确定产物的结构。采用双电极模拟电池与动力 PLIB 测试 Li-Mn-O 基尖晶石材料的电化学性能。

双电极模拟电池测试: 正极由 75(wt)%活性物质、15(wt)%乙炔黑和 10(wt)%偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物(P(VDF-HFP))组成。混合物溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中经充分搅拌制得电极浆料。将电极浆料均匀涂覆在直径约 12mm 的铝箔上, 经预烘(90℃, 5h)、压片(100MPa)、真空干燥(0.1Pa, 120℃, 24h)得到正极片。以金属锂作负极, 美国 Celgard 2400 作为隔膜, 含  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC, 体积比 1/1)溶液作电解液, 在氩气手套箱中组装成电池。电化学性能测试在计算机控制的 LISUN PCBT-138-32D(武汉力兴)电池测试设备上, 充放电范围为 3.2~4.45V, 倍率为 0.5C。

动力 PLIB 测试: 动力 PLIB 由浙江万向动力电池开发有限公司采用聚合物锂离子电池制造工艺制造。电池单体正极共 32 片, 单片正极外形尺寸参数为: 211.5mm×134.5mm, 正极膜(含 75(wt)%活性物质)密度为 181g/m<sup>2</sup>; 负极采用上海杉杉的中间炭微球(MCMB)。电化学性能测试在 ELE\_F\_PL\_16 锂离子电池化成(formation)测试设备(杭州可靠性仪器厂)上进行。化成采用阶梯式充放电制度。电池容量与循环寿命测试: 0.5C 恒流充电至 4.2V 再进行恒压充电, 至电流降至 0.05C 时截止; 0.5C 恒流放电至 3.0V 截止。

## 2 结果与讨论

XRD 测试结果(图 1)表明, 制备的产物均为较纯净且结晶性良好的锂锰氧基尖晶石。从衍射峰的位置看, B 试样( $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_4$ )较 A 试样( $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_4$ )的  $2\theta$ 值稍大些, 即提

高掺  $\text{Mg}^{2+}$  量能降低锂锰氧基尖晶石的晶胞常数, 增强尖晶石结构中的原子结合力, 从而提高尖晶石结构稳定能; C 试样( $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.98}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}$ )、D 试样( $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}$ )较 A、B 试样的  $2\theta$  值都大些, 这说明掺  $\text{F}^-$  能降低锂锰氧基尖晶石的晶胞常数, 但由于一价  $\text{F}^-$  的引入会影响尖晶石晶格内部原子间配位关系,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  协同掺杂后使尖晶石结构的稳定性与晶胞常数的关系变得比较复杂。

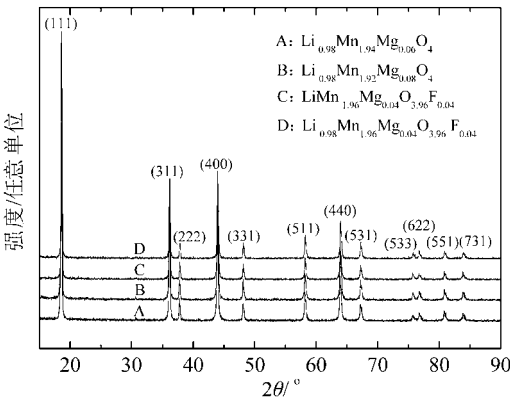


图 1 Li-Mn-O 基尖晶石 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of Li-Mn-O based spinels

A、B、C、D 四种试样的对锂首次放电容量分别为 106 mAh/g、94 mAh/g、120 mAh/g 和 115mAh/g。表 1 给出了以该试样为正极的动力 PLIB 的 45℃ 时化成充放电容量及效率。从化成结果来看, 化成造成大约 10% 的不可逆容量损失, 损失的这部分容量主要用来使负极 MCMB 形成固态电解质(SEI)膜。D2/C2 几乎均接近 100%, 这说明化成形成了稳定的 SEI 膜。图 2 给出了化成好的动力 PLIB 的首次充放电平台与容量比较, 4 种试样首次放电容量分别为 90mAh/g、80mAh/g、106mAh/g 和 98mAh/g。从充放电平台位置看, 充电平台较高对应的放电平台就较低。4 种试样放电曲线均具有较明显的两个平台, 这说明正极嵌锂包含两个过程。

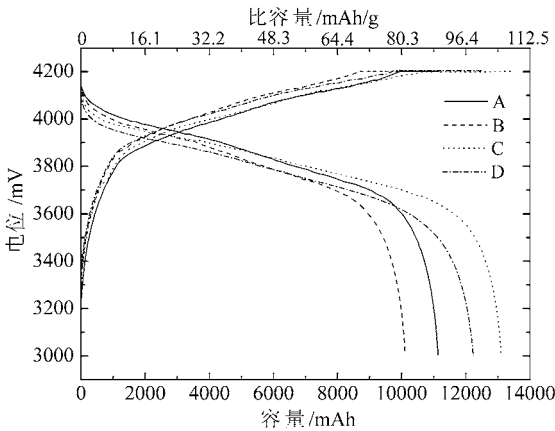


图 2 Li-Mn-O 基尖晶石系 PLIB 首次充放电曲线  
Fig.2 First charge/discharge curves of PLIB based on Li-Mn-O based spinels

A:  $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.98}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_4$ ; B:  $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_4$ ; C:  $\text{LiMn}_{1.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}$ ; D:  $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}$

表 1 Li-Mn-O 基尖晶石系动力 PLIB 化成容量

Tab.1 Formation capacity of PLIB based on Li-Mn-O based spinels

	C1/(mAh/g)	D1/(mAh/g)	$\eta$ (D1/C1)/%	C2/(mAh/g)	D2/(mAh/g)	$\eta$ (D2/C2)/%
PLIB-A	103	91	88	93	92	99
PLIB-B	90	81	90	83	83	100
PLIB-C	122	110	90	110	109	99
PLIB-D	115	102	89	101	100	99

PLIB-A指以A:Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.94</sub>Mg<sub>0.06</sub>O<sub>4</sub>为正极的动力PLIB，其余类推；Ci、Di (i=1,2)分别表示化成时第i次充电与放电的相应正极材料的比容量

图 3 显示了试样的循环特性。0.5C 放电倍率下，Mg<sup>2+</sup>掺杂尖晶石的循环性能都很好，Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.94</sub>Mg<sub>0.06</sub>O<sub>4</sub>/MCMB 系动力 PLIB 经 300 次循环后，容量保持率>75%，而 Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.92</sub>Mg<sub>0.08</sub>O<sub>4</sub>/MCMB 系经 150 次循环后容量保持率>90%；Mg<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup>协同掺杂尖晶石 Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.96</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>3.96</sub>F<sub>0.04</sub>/MCMB 系循环性能也尚可，200 次循环容量保持率>72%，增加正极含锂量的 LiMn<sub>1.96</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>3.96</sub>F<sub>0.04</sub>/MCMB 系正极首次放电容量可高达 106mAh/g，但循环性能明显变差。Mg<sup>2+</sup>掺杂试样都具有良好的循环特性，这可能是：一方面与 Mg<sup>2+</sup>取代部分尖晶石中 Jahn-Teller 离子 Mn<sup>3+</sup>后有效抑制了正极的 Jahn-Teller 畸变之作用相关，另一方面是 Mg<sup>2+</sup>掺入降低了锂锰氧基尖晶石的晶胞常数，增强了尖晶石结构中的原子结合力，从而提高了尖晶石结构稳定能所致。但是 Mn<sup>3+</sup>的减少显然会降低尖晶石理论容量，这可能是 Mg<sup>2+</sup>掺杂尖晶石的首次放电容量较低的原因。要提高 Mn<sup>3+</sup>的含量，常见办法是减少尖晶石中氧含量，如 Hayashi 等<sup>[11]</sup>便是通过形成氧缺陷锂锰尖晶石 LiMn<sub>2-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>4-y</sub> 提高 Mn<sup>3+</sup>的含量来提高正极容量的。Mg<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup>协同掺杂也具有同样效果：Mg<sup>2+</sup>的引入减少了尖晶石中 Jahn-Teller 离子 Mn<sup>3+</sup>的含量，而 F<sup>-</sup>的引入却又会增加 Mn<sup>3+</sup>的含量，两者的综合作用效果是显著提高了尖晶石的首次放电容量。注意到 Mg<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup>协同引入后会使得尖晶石中原子配位方式发生变化，而且 Li<sup>+</sup>的微量变化又会引起尖晶石中 Jahn-Teller 离子 Mn<sup>3+</sup>含量的变化。Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.96</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>3.96</sub>F<sub>0.04</sub> 具有较高的首次放电容量和较优的循环性能，而 LiMn<sub>1.96</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>3.96</sub>F<sub>0.04</sub> 首次放电容量虽然还更高但循环性能却明显较差，这可能是这些变化的反映。Mg<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup>协同掺杂对锂锰氧尖晶石结构与电化学系性能的影响需进一步深入研究。

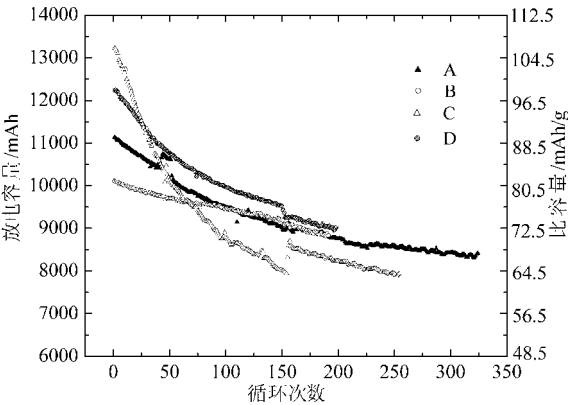


图 3 Li-Mn-O 基尖晶石系 PLIB 循环性能对比

Fig.3 Comparison of cycling performance of PLIB based on Li-Mn-O based spinels

A:Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.94</sub>Mg<sub>0.06</sub>O<sub>4</sub>; /B:Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.92</sub>Mg<sub>0.08</sub>O<sub>4</sub>; /C:LiMn<sub>1.98</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>3.96</sub>F<sub>0.04</sub>; /D:Li<sub>0.98</sub>Mn<sub>1.96</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>3.96</sub>F<sub>0.04</sub>

图 4 给出了  $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_4/\text{MCMB}$  系动力 PLIB 的第 1 次、第 100 次和第 300 次循环的充放电曲线。显然,随着循环次数增大,电池极化越来越大,即恒流充电的平台越来越高,容量贡献越来越少,而恒压充电部分容量贡献越来越多;恒流放电平台越来越低,放电容量越来越小。这主要是因电池的电阻随着循环次数的增大而增大所致,即恒流充电时,电池端电压因电池内阻增大被抬高,而电极活性材料锂锰氧上的分压却越来越低,致使恒流充电的平台越来越高,而恒压充电部分越来越长;恒流放电则刚好相反。这也说明(结合图 2)电池充放电曲线的平台可以用来定性评价电极材料与电池的优劣。

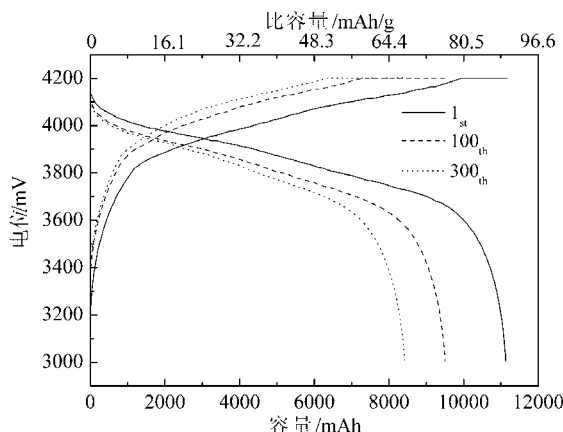


图 4  $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_4/\text{MCMB}$  系 PLIB 充放电曲线  
Fig.4 Charge/discharge curves PLIB based on  $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_4/\text{MCMB}$

### 3 结论

报道了采用普通电池级  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  与 EMD 为主要原料于  $750^\circ\text{C}$  保温 20h 批量制备适用于动力聚合物锂离子电池的具有均一立方相  $\text{Mg}^{2+}/\text{F}^-$  掺杂  $\text{Li-Mn-O}$  基尖晶石正极材料。实验表明,掺  $\text{Mg}^{2+}(\text{LiMn}_{1.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_4)$  能有效抑制锂锰氧尖晶石的 Jahn-Teller 畸变,并能增强尖晶石结构中宿主内部原子间结合力,提高宿主的稳定性,改善锂锰氧尖晶石的电化学性能。 $0.5\text{C}$  倍率下,  $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_4/\text{MCMB}$  系动力 PLIB 正极首次放电容量约  $90\text{mAh/g}$ , 经 300 次循环容量保持率  $>75\%$ 。 $\text{F}^-/\text{Mg}^{2+}$  协同掺杂的锂锰氧尖晶石的首次放电容量较高,  $\text{Li}$  量的细小变化对首次放电容量与循环性能影响都很大。 $\text{Li}_{0.98}\text{Mn}_{1.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}/\text{MCMB}$  系动力 PLIB 正极首次放电容量为  $98\text{mAh/g}$ , 200 次循环容量保持率  $>72\%$ , 而增加正极含锂量的  $\text{LiMn}_{1.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{3.96}\text{F}_{0.04}/\text{MCMB}$  系正极首次放电容量高达  $106\text{mAh/g}$ , 但循环性能差。

### 参考文献

- [1] J M Tarascon, E Wang, F K Shokoohi et al. J. Electrochem. Soc., 1991, 138: 2859~2863.
- [2] Ch Masquelier, M Tabuchi, K Ado et al. J. Solid State Chem., 1996, 123: 255~266.
- [3] Y Gao, J R Dahn. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 100~114.
- [4] J M Tarascon, A S Gozdz, C Schmutz et al. Solid State Ionics, 1996, 86-88: 49~54.
- [5] C Schmutz, J M Tarascon, A S Gozdz et al. Proc. Electrochem. Soc., 1995, 94(28): 330~335.
- [6] M M Thackeray. Prog. Solid State. Chem., 1997, 25: 1~71.
- [7] Y Y Xia, Y H Zhou, M Yoshio. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(8): 2593~2600.
- [8] S S Zhang, M S Ding, T R Jow. J. Power Sources, 2001, 102: 16~20.

- [9] D G Kellerman, V S Gorshkov. Russ. J. Electrochem., 2001, 37(12): 1227~1236.
- [10] Y P Wu, E Rahm, R Holze. Electrochimica Acta, 2002, 47: 3491~3507.
- [11] N Hayashi, H Ikuta, M Wakihara. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(4): 1351~1354.