

单斜层状结构锂离子电池正极材料 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 的合成及其电化学性能

栗智* 刘丛 徐茂文

(新疆师范大学生命科学与化学学院 乌鲁木齐 830054)

摘 要 以 Na_2CO_3 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 Y_2O_3 和 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用高温固相法经过2次灼烧和水热离子交换法得到一系列钇掺杂的 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ ($x: 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 化合物。通过 XRD、XPS、循环伏安及恒电流充放电测试技术,研究了钇掺杂离子对合成正极材料结构及电化学性能的影响。结果表明,所得产物均具有单斜层状结构。合适的钇掺杂可以起到扩展锂离子脱嵌通道和稳定骨架结构的作用,钇离子的引入部分取代原有的三价锰离子,由于钇离子的离子半径较三价锰离子大,因此稀土掺杂锰酸锂材料的晶胞参数比未掺杂材料大,在一定程度上扩充了锂离子迁移的三维通道,更有利于锂离子的嵌入与脱嵌,提高单斜层状 LiMnO_2 材料的电化学循环可逆性及循环稳定性。通过对所得化合物进行了钇掺杂量及电化学性能的研究,得到性能比较优良的 $\text{LiY}_{0.021}\text{Mn}_{0.979}\text{O}_2$ 化合物,其首次放电比容量为 $125.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 100 次循环以后,放电比容量达 $212.1 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 远高于未掺杂材料的放电容量 $138 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。交流阻抗测试结果表明, Y^{3+} 的掺入能降低材料的电化学反应阻抗和提高材料中 Li^+ 的扩散能力。

关键词 单斜 LiMnO_2 , 锂离子电池, 正极材料, 钇掺杂, 电化学性能

中图分类号: O611.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)02-0220-07

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.90106

单斜层状 LiMnO_2 ($m\text{-LiMnO}_2$) 具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构, 是菱方结构 LiMnO_2 ($r\text{-LiMnO}_2$) 的亚稳态相, 单斜晶系, 空间群 C_2/m 。 $m\text{-LiMnO}_2$ 基于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 电对的理论容量为 $285 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 并且在空气中稳定。1996 年 Armstrong 等^[1] 在 Nature 上报导了用离子交换法合成出纯的单斜层状 LiMnO_2 , 标志着在单斜层状 LiMnO_2 的合成上取得了重大突破。单斜层状结构 LiMnO_2 一般只能采用低温化学方法合成, 如离子交换法和水热反应法^[2,3]。但这种结构材料在 150°C 退火会缓慢转变为四方 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和正交扭曲 LiMnO_2 , 而且 $m\text{-LiMnO}_2$ 在电化学循环过程中, 随着锂离子的脱出与嵌入均会发生向四方尖晶石相 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和立方尖晶石相 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的不可逆转变, 导致容量衰减^[4,5]。为了稳定 LiMnO_2 的层状结构研究者对材料改性进行了大量研究^[6~12], 研究发现, 通过元素掺杂, 可以规整正极材料中的阳离子分布、抑制结构畸变、提高晶格的无序化程度, 稳定材料的结构。近年来研究人员采用稀土元素对锂离子正极材料 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 LiNiO_2 进行掺杂^[13~21], 取得了较好的效果。本研究采用高温固相法经过2次灼烧和水热离子交换法对单斜层状 LiMnO_2 进行钇离子掺杂研究, 通过 XRD、XPS、电化学测试技术, 研究钇的加入对单斜层状结构 LiMnO_2 正极材料的结构、元素化学形态和电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪(日本理学); S-3500N 型扫描电子显微镜(日本日立公司); IRIS Advantage 型等离子体光谱仪(美国 Thermo 公司); PHI-5300 型能谱仪(美国珀金埃尔默公司); LK2005 型电化学工作站(天津兰力科公司); IM6ex 型电化学工作站(德国 Zahner 公司)。实验所用的试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

前驱体 NaMnO_2 的制备:称取一定量的 Na_2CO_3 和 Mn_2O_3 (摩尔比为 1.1:1),在玛瑙研钵中研磨使其混合均匀,25 kg/cm² 压力下压片后,马福炉中于 750 ℃ 保温 24 h,空气中淬火,充分研磨压片后,再次于 750 ℃ 保温 24 h,制得前驱体 NaMnO_2 。

$m\text{-LiMnO}_2$ 的制备:将制得的 NaMnO_2 2 g 置于 50 mL,5 mol/L 的 LiCl 正己醇溶液中,于高压反应釜中 150 ℃ 水热反应 12 h。将产物用去离子水洗涤,于 105 ℃ 干燥 12 h,得 $m\text{-LiMnO}_2$ 。

$m\text{-LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ (x :0.01,0.02,0.03,0.05) 材料的制备:按 $n(\text{Y}):n(\text{Mn})$ 为 0.01:0.99、0.02:0.98、0.03:0.97 和 0.05:0.95 分别称取 Na_2CO_3 、 Mn_2O_3 和 Y_2O_3 充分研磨,然后按以上的两步固相反应和一步水热离子交换进行掺杂材料的制备。

1.3 电化学性能测试

将活性物质、乙炔黑、粘结剂 PTFE 按质量比 75:20:5 混合,以无水乙醇作为分散剂,将其制成薄片,切成直径为 8 mm 的圆片,在烘箱中 105 ℃ 干燥 8 h,得到所需的正电极片。电解液为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6 + (\text{EC} + \text{DEC})$ 有机溶液 (按质量比为 1:3:6),隔膜为 Celgard2400 聚丙烯微孔膜。负极使用锂片,在手套操作箱里组装好模拟电池,将电池静置 12 h 以后,在电池测试系统上进行材料的电化学循环性能测试。测试温度为室温 25 ℃,充放电流密度为 50 mA/g,充放电压为 2.0~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 结构与形貌

表 1 列出了合成材料 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 的化学组成。由表 1 可知,合成的材料含有少量 Na^+ 的非计量比结构的化合物。图 1 为钇掺杂前后材料的 XRD。表 2 列出了用 Rietveld 软件精修后得到的晶胞参数。从图中可以看出,材料掺杂前后所得到的最终产物均为单斜层状结构。在控制适当掺杂量 (掺杂摩尔分数不超过 3%) 时,所得到的材料衍射峰比较尖锐,衍射峰的位置和强度基本上与纯 $m\text{-LiMnO}_2$ 相同。图中除了 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 杂相峰外 (这是由于 NaMnO_2 在空气中不稳定,受空气中水分子作用发生晶格重排,而转化为更稳定的缺钠型化合物^[22]),未出现其它明显的杂质峰,图谱与标准 XRD 图谱基本吻合。衍射峰很尖锐,说明掺杂后的物质具有很好的结晶程度。掺杂的样品与未掺杂的样品相比,峰形和峰的位置几乎没有变化,说明钇原子已进入到材料的晶格中,没有新相生成,证明 Y^{3+} 掺杂没有影响到样品的单斜层状结构。通过计算得其晶胞体积,比未掺杂样品的晶胞体积大,并随掺杂量的增加而增大。这是由于 Y^{3+} (0.093 nm) 的离子半径大于 Mn^{3+} (0.066 nm) 的离子半径而引起的。

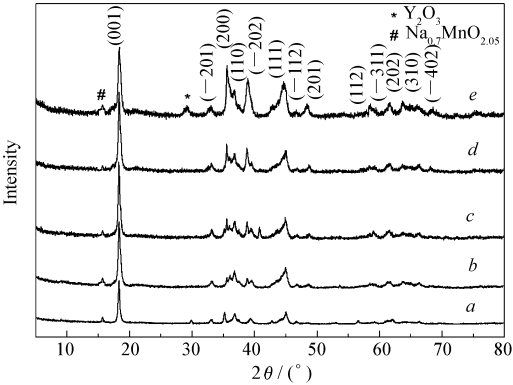


图 1 材料 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ samples
a. $\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2$; b. $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.988}\text{Y}_{0.012}\text{O}_2$;
c. $\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}_{0.979}\text{Y}_{0.021}\text{O}_2$; d. $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.971}\text{Y}_{0.029}\text{O}_2$;
e. $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.951}\text{Y}_{0.049}\text{O}_2$

表 1 材料的化学组成

Table 1 Chemical compositions of synthesized materials

Design formulal	ICP-AES	Design formulal	ICP-AES
LiMnO_2	$\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2$	$\text{LiMn}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.029}\text{Mn}_{0.971}\text{O}_2$
$\text{LiMn}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.012}\text{Mn}_{0.988}\text{O}_2$	$\text{LiMn}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.051}\text{Mn}_{0.949}\text{O}_2$
$\text{LiMn}_{0.98}\text{Y}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Y}_{0.021}\text{Mn}_{0.979}\text{O}_2$		

表 2 样品经 Rietveld 精修后的晶胞参数

Table 2 Lattice parameters of as-prepared samples after Rietveld refinement

Sample	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	$\beta/(^{\circ})$	$10^3 V/\text{nm}^3$
$\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2$	0.543 9	0.280 9	0.538 8	115.8	74.09
$\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.012}\text{Mn}_{0.988}\text{O}_2$	0.544 0	0.281 0	0.538 9	115.6	74.31
$\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Y}_{0.021}\text{Mn}_{0.979}\text{O}_2$	0.544 1	0.280 9	0.539 0	115.5	74.36
$\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.029}\text{Mn}_{0.971}\text{O}_2$	0.544 3	0.281 0	0.539 2	115.4	74.49

图 2 为材料 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 的 SEM 图。由图 2 可以看出,高温得到的前驱体及其交换产物在各个晶面上的生长并不均匀,形成不规则的棒状。材料的颗粒尺寸为 $5 \sim 8 \mu\text{m}$,颗粒的粒度分布不是很均匀,其中还有少量粒径为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 的颗粒。钇掺杂后也未改变材料的形貌。

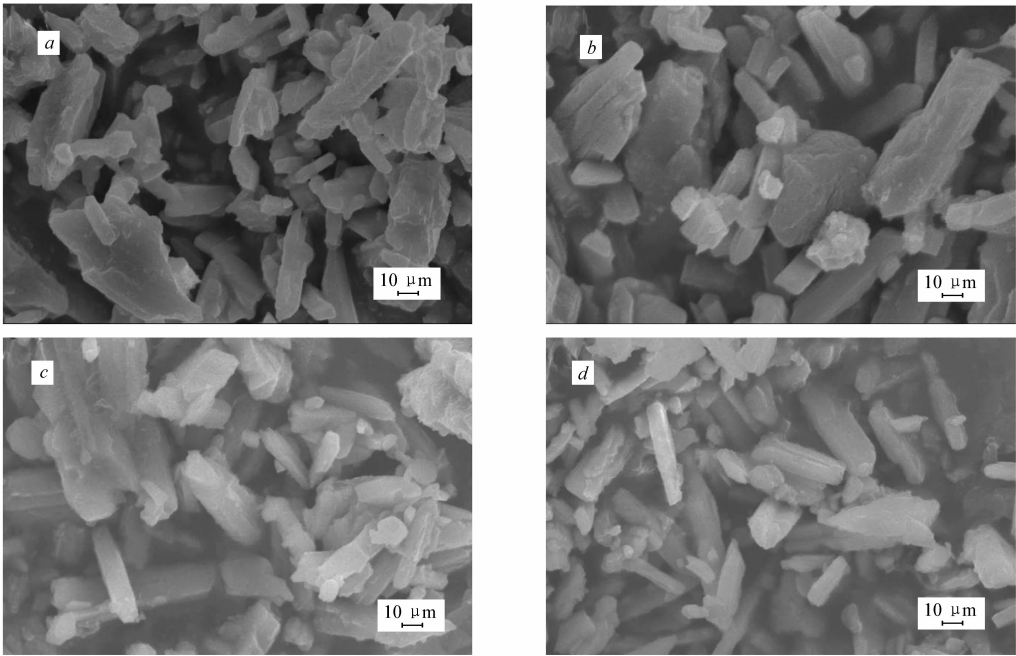


图 2 材料 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of as-prepared samples

a. $\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2$; *b.* $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.988}\text{Y}_{0.012}\text{O}_2$; *c.* $\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}_{0.979}\text{Y}_{0.021}\text{O}_2$; *d.* $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.971}\text{Y}_{0.029}\text{O}_2$

2.2 材料的电化学性能

采用不同的充放电倍率对掺杂化合物进行电化学循环性能测试,材料的电化学循环寿命如图 3 所示。图中可见,单斜层状结构 LiMnO_2 正极材料在电化学嵌/脱锂过程中,材料的放电容量在循环的初期,是逐步增大的,在容量达到一定值后趋于稳定。这说明单斜层状结构 LiMnO_2 在电化学循环过程的初期有一个活化的过程。这种活化的过程是一个向尖晶石相 LiMn_2O_4 转化的过程,这种电化学循环过程中形成的尖晶石相不同于直接合成的标准尖晶石相 LiMn_2O_4 ,这种结构具有更强的稳定性^[23,24]。结果也表明,在掺入钇后,材料的初始容量均有所减小,并随着掺杂摩尔分数的增加而逐渐下降,如:掺入摩尔分数为 2% 与 3% 的钇时,材料的初始放电容量分别为 125.7 和 123.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,低于掺入 1% 钇时的放电容量 130.9 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。但掺杂后材料的循环性能明显得到改善。掺杂 2% 钇的材料,尽管初始放电容量为 125.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,低于未掺杂材料的初始放电容量 132.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,但循环 100 次后材料的放电容量高达 212.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,远高于未掺杂材料的放电容量 138 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

层状 LiMnO_2 正极材料的低循环性主要由材料中的 Mn^{3+} 导致。 $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ 在八面体场中电子排布为 $t_{2g}^3e_g^1$,这种电子排布属于非球形对称的。这种电子构型的八面体配合物会发生 Jahn-Teller 效应,在电化学循环过程中,晶体结构由正交晶系变为四方晶系,不利于 Li^+ 的嵌入和脱出,导致材料的容量衰减。

Y^{3+} 作为掺杂离子取代部分锰离子有几点优势: (1) Y^{3+} 是 $4s^24p^6$ 电子构型, 由于无 $3d$ 电子而不产生 Jahn-Teller 效应。而 Y_2O_3 在 298 K 时的 ΔG_f^θ 值 ($-1\,905\text{ kJ/mol}$) 远小于 Mn_2O_3 的 ΔG_f^θ 值 (-881 kJ/mol), 因此, 当 Y^{3+} 取代 Mn^{3+} 进入晶格后能够大大提高 $m\text{-LiMnO}_2$ 的稳定性; (2) Y^{3+} 本身为非 Jahn-Teller 效应离子, 掺入后使材料中的 Mn^{3+} 的相对含量减少, 材料的初始容量降低, 降低了由 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 效应和减少了材料在充放电过程中的结构畸变, 有助于材料在电化学循环过程中结构稳定; (3) Y^{3+} 的离子半径大于 Mn^{3+} 离子半径, 使得材料的晶胞体积增大, 其掺入后能有效地抑制结构畸变, 有利于材料总 Li^+ 的嵌脱, 增强材料的电化学循环可逆性。所以, 掺入 Y^{3+} 的样品能较好的保持单斜层状 LiMnO_2 的结构稳定, 从而提高材料的电化学循环性能, 但 Y^{3+} 又是非活性物质, 因此随离子的含量增大会造成材料的初始容量下降。

在合成的材料中钠保留约 0.05 个结构单元, 合成材料的晶胞体积大于文献报道的 $m\text{-LiMnO}_2$ 材料^[11]。一个主要原因可能是由于材料中含有 Na^+ 的原因。由于 Na^+ 的离子半径为 0.097 nm, 大于 Li^+ 的离子半径 0.060 nm。当 Na^+ 占据 Li^+ 的位置后, 在 Li^+ 从晶格中脱出后, Na^+ 能够起到支撑材料结构的作用, 在一定程度上可以抑制材料结构的畸变, 从而能提高材料的电化学循环性能^[25]。

图 4 为在充放电电流密度为 50 mA/g 时, 材料的第 1 周和第 50 周充放电曲线。从图中可以看出, 样品第 1 周期在 4.0 V 左右有 1 个明显的充电平台, 在 3.0 V 出现放电平台, 表明材料存在不可逆性, 而第 50 周在 3.0 和 4.0 V 出现了 2 个平台, 表明材料在电化学过程中发生了结构变化。

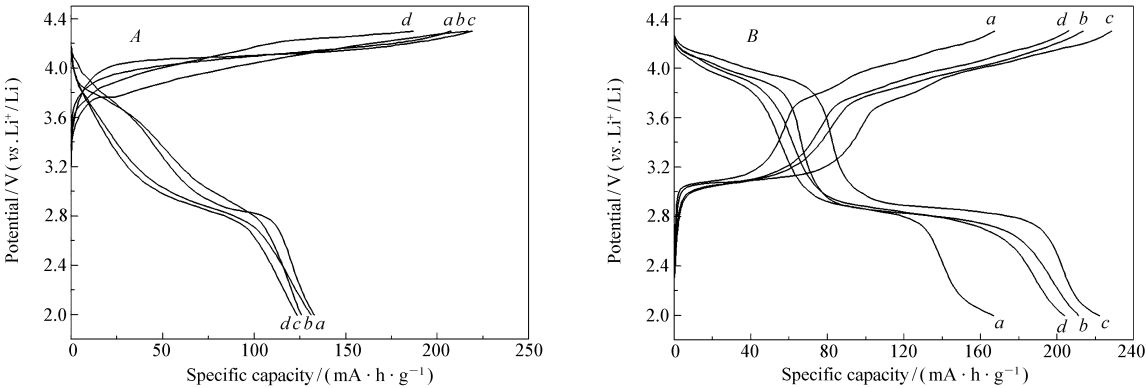


图 4 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 材料的第 1 周和第 50 周充放电曲线

Fig. 4 Charge-discharge curves of as-prepared samples in the (A) 1st and (B) 50th cycles

a. $\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.988}\text{O}_2$; b. $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.012}\text{Mn}_{0.988}\text{O}_2$; c. $\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Y}_{0.021}\text{Mn}_{0.979}\text{O}_2$; d. $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.029}\text{Mn}_{0.971}\text{O}_2$

图 5 为未掺杂材料 $\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2$ 和掺杂 2% 钇材料 $\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}_{0.979}\text{Y}_{0.021}\text{O}_2$ 的循环伏安曲线图。由图 5 可知, 第 1 周阳极过程中, 锂离子从电极材料 LiMnO_2 中脱嵌, 在 4.0 V 左右有 1 个很宽的氧化峰, 说明大多数的锂离子均能脱嵌出来。而阴极过程中, 2.8 V 左右的还原峰强度较弱, 说明第 1 周锂离子可逆嵌入/脱出的效率相对较低, 与材料的充放电行为基本一致。在随后的循环中, 在 3.0 V 左右的氧化峰强度逐渐增强, 同时 2.8 和 4.0 V 的 2 个还原峰强度也逐渐增强, 从而证实了材料在电化学过程中存在一个活化过程。而对于掺杂 2% 钇离子后, 第一周材料的循环可逆性明显增强, 并且在以后的循环

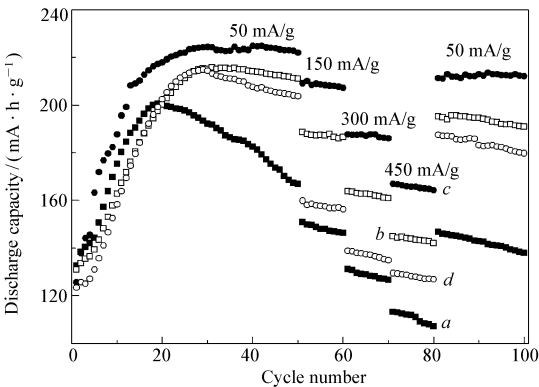


图 3 不同 Y 配比 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 材料在不同放电倍率下的电化学循环寿命图

Fig. 3 Cycle performance of as-prepared samples at various discharge current densities and a charge current of 50 mA/g for all cycles in a potential range of 4.3 and 2 V (vs. Li^+/Li)

a. $\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2$; b. $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.988}\text{Y}_{0.012}\text{O}_2$; c. $\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}_{0.979}\text{Y}_{0.021}\text{O}_2$; d. $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.971}\text{Y}_{0.029}\text{O}_2$

中材料氧化还原峰面积大于未掺杂材料,表明掺杂材料的活化速率增大和循环可逆性增强。但材料在第 1 次循环过程中,在 4.0 V 均有 1 对明显的氧化还原峰,表明材料在第 1 次循环过程中就发生了结构变化。

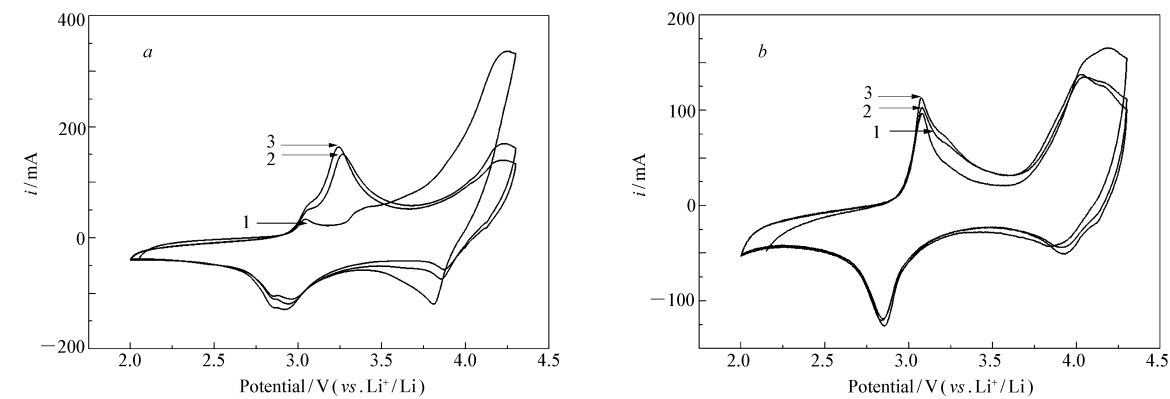


图 5 材料 $\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2$ (a) 和 $\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}_{0.979}\text{Y}_{0.021}\text{O}_2$ (b) 的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of (a) $\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2$ and (b) $\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}_{0.979}\text{Y}_{0.021}\text{O}_2$

为了进一步证实掺杂对样品中 Li^+ 的扩散能力和电化学过程阻抗的影响,对合成的材料进行了交流阻抗测试。图 6 为所得到材料经电化学循环 10 周后的交流阻抗图。阻抗谱图在高频部分为一个半圆,低频部分是一条斜线,因此考虑采用图 7 所示的等效电路对测定数据进行拟合,结果如表 3 所示。由表 3 可知,对于阳离子来说,由于晶格结合电阻很相近,因此掺杂后对结构的改变是相似的,因而表现在电化学反应阻抗上基本一致。但电荷转移电阻和 Warburg 阻抗存在着差别,特别是 Warburg 阻抗差别比较大,这就反映出掺杂离子对锂离子的扩散有着一定的影响,这与表中拟合数据是一致的。对于掺杂后由于增大了材料的晶胞体积,从而使锂离子的扩散就要容易得多,其电荷转移反应就要容易,反映在电化学容量上,其容量要高。另外,由于掺杂后锂离子扩散速度快,Warburg 阻抗值小,反映在电化学性能上就是其高倍率充放电能力得到了提高^[26]。

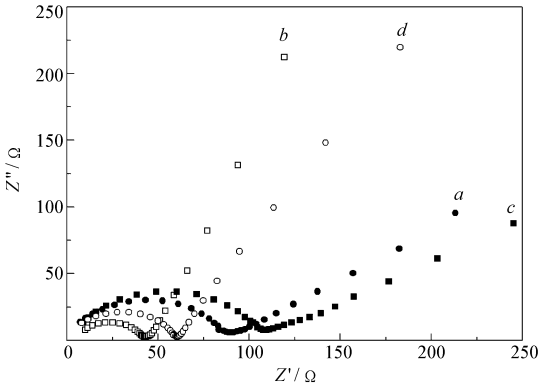


图 6 样品经电化学循环 10 周后的交流阻抗图

Fig. 6 Impedance curves of as-prepared samples after 10 cycles

a. $\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.988}\text{O}_2$; b. $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.012}\text{Mn}_{0.988}\text{O}_2$;
c. $\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Y}_{0.021}\text{Mn}_{0.979}\text{O}_2$; d. $\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.029}\text{Mn}_{0.971}\text{O}_2$

表 3 样品交流阻抗测试数据拟合结果

Table 3 Fitting results of EIS data for as-prepared samples

Sample	R_{sol}/Ω	R_{ct}/Ω	$10^{-6}\text{CPE}/\text{F}$	W/Ω
$\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2$	9.51	87.57	1.61	180.5
$\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.012}\text{Mn}_{0.988}\text{O}_2$	8.67	50.04	1.56	145.2
$\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Y}_{0.021}\text{Mn}_{0.979}\text{O}_2$	8.92	30.54	2.73	52.35
$\text{Li}_{0.87}\text{Na}_{0.05}\text{Y}_{0.029}\text{Mn}_{0.971}\text{O}_2$	8.72	72.254	1.56	60.03

R_{sol} : represents the electrolyte solution resistance; R_{ct} : represents the charge-transfer resistance; CPE: represents the constant phase element; W : represents the Warburg impedance.

由电化学性能测试结果推断,材料的循环性能提高是由于掺入增加了材料的结构稳定性。为了更直接的验证这一推断,对材料进行了 X 射线光电子能谱检测,以验证掺杂元素是否进入到了材料的晶格中并对 Mn 的化学状态是否产生影响。图 8 为掺杂前后 $m\text{-LiMnO}_2$ 材料中 Mn_{2p} 和 Y_{3d} 的 XPS 谱图。由图 8 可以看出,元素掺杂后 $\text{Mn}_{2p1/2}$ 和 $\text{Mn}_{2p3/2}$ 光电子能谱峰的裂分距离未发生变化。 Mn_2O_3 材料中 $\text{Mn}_{2p3/2}$

的结合能为 641.70 eV, $\text{Mn}_{2p1/2}$ 结合能为 653.70 eV^[27], Y_2O_3 中 $\text{Y}_{3d3/2}$ 和 $\text{Y}_{3d5/2}$ 的结合能分别为 157.4 和 156.7 eV^[28,29]。而测得掺杂前后材料中 Na_{1s} 和 Mn_{2p} 的结合能以及掺杂后材料中 Y_{3d} 的结合能,与文献值基本一致,表明钇掺杂并未改变材料中锰的化学形态。而对掺杂摩尔分数为 2% 钇材料进行表面组成分析为 $\text{Li}_{0.90}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.978}\text{Y}_{0.022}\text{O}_2$ 。结果表明,材料的表面组成与 ICP-AES 法测定材料的体相组成一致,说明掺杂离子进入了材料的晶格,这与材料 XRD 的分析结果一致。

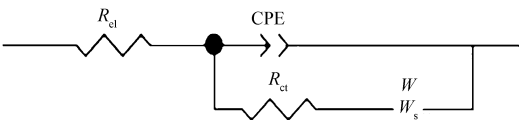


图 7 材料交流阻抗谱图的等效电路图
Fig. 7 Equivalent circuit diagram of electrochemical impedance curves for as-prepared materials

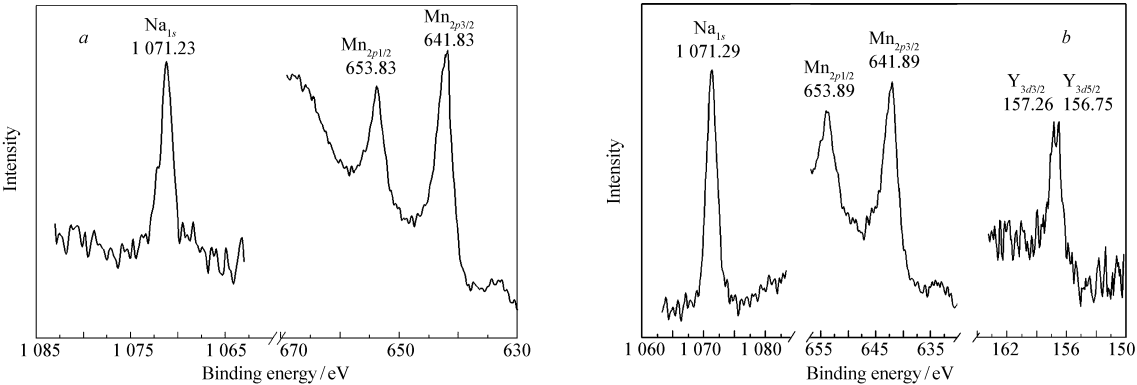


图 8 材料 $\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}_{0.979}\text{Y}_{0.021}\text{O}_2$ 的 XPS 谱图
Fig. 8 XPS spectra of as-prepared materials
a. $\text{Li}_{0.86}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2$; (b) $\text{Li}_{0.88}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}_{0.979}\text{Y}_{0.021}\text{O}_2$

上述结果表明,不同 Y^{3+} 掺杂量 $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 样品的衍射峰均很尖锐。掺杂使 LiMnO_2 晶胞体积变大, Y^{3+} 的掺入,增加了 LiMnO_2 材料结构的稳定性。随着材料中 Y 掺杂量的提高,材料的初始容量逐渐降低;当掺杂量 $x=0.02$ 时,在 $50\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 充放电速率下,虽然材料初始容量为 $125.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,低于未掺杂材料的放电容量 $132.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,但 100 次循环放电容量高达 $212.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,远高于未掺杂的 LiMnO_2 材料的放电容量 $138\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,大大改善了材料的电化学循环性能。 Y^{3+} 的掺入很好地起到了稳定晶体结构,有效地抑制 Jahn-Teller 效应的作用; Y^{3+} 的掺入未能改变材料中 Mn 的化学状态,但能改善材料中 Li^+ 的扩散能力和材料的电导性能;稀土钇的适量掺杂,起到了稳定晶格结构的骨架作用,有效提高了 LiMnO_2 材料的电化学循环可逆性及循环稳定性。

参 考 文 献

1 Armstrong A R, Bruce P G. *Nature*[J], 1996, **381**:197
2 Capitare F, Gravereall P, Delmas C. *Solid State Ionics*[J], 1996, **89**:197
3 Tabuchi M, Ado K, Kobayashi H, Kageyama H. *J Electrochem Soc*[J], 1998, **145**(4):L49
4 Chiang Y M, Wang H F, Jang Y-II. *Chem Mater*[J], 2001, **13**:53
5 Choi J, Taackery M M. *J Electrochem Soc*[J], 1999, **146**(10):59
6 Zhong H, Xu H, Zhou Y F. *J Inorg Chem*[J], 2004, **20**:261
7 Li D C, Takahisa M T, Hideyuki N C. *J Power Sources*[J], 2004, **135**:262
8 Komaba S, Yoshii K, Ogata A, Nakai I. *Electrochim Acta*[J], 2009, **54**(8):2 353
9 Patoux S, Doeff M M. *Electrochem Commun*[J], 2004, **6**:767
10 Na S H, Kim H S, Seong M I. *Solid State Ionics*[J], 2005, **176**:313
11 Velikokhatnyi O I, Choi D, Kumta P N. *Mater Sci Eng*[J], 2006, **B128**:115
12 Su Z, Ye S H, Yan T Y, Gao X P, Shen P W. *J Electrochem Soc*[J], 2008, **155**:A839
13 Dou Z H, Zhang T A, Hou C. *J Rare Earth*[J], 2004, **22**(5):644

- 14 Ghosh P, Mahanty S, Basu R N. *Electrochim Acta*[J], 2009, **54**(5):1 654
- 15 Xie Y T, Xu Y B, Yan L, Yang Z Y, Yang R D. *Solid State Ionics*[J], 2005, **176**:2 563
- 16 Amatucci G G, Badway F, Singhal A. *J Electrochem Soc*[J], 2001, **148**(8):A940
- 17 Liu H W, Zhang K L. *Mater Lett*[J], 2004, **28**(24):3 049
- 18 Thirunakaran R, Sivashanmugam A, Gopukumar S, Rajalakshmi R. *J Power Sources*[J], 2009, **187**:565
- 19 Huang Z F, Zhang H Z, Wang D P, Meng X, Ming X, Chen G. *Solid State Sci*[J], 2009, **11**(1):271
- 20 Liu H Y, Deng G Q, Guo Y L. *J Rare Earths*[J], 2008, **26**:722
- 21 Singhal R, Das S R, Tomar M S, Ovideo O, Nieto S, Melgarejo R E, Katiyar R S. *J Power Sources*[J], 2007, **164**(2):857
- 22 Chitrakar R, Kanoh H, Kim Y S, Miyai Y, Ooi K. *J Solid State Chem*[J], 2001, **160**:69
- 23 Horn Y S, Hackney S A, Armstrong A R. *J Electrochem Soc*[J], 1999, **146**(7):2 404
- 24 Ceder G, Mishra S K. *Electrochem Solid State Lett*[J], 1999, **2**(11):550
- 25 Bacj S, Pereira J P, Willmann P. *Electrochim Acta*[J], 2006, **52**:504
- 26 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application*[M], 2nd. New York, John Wiley and Sons INC., 2001:368
- 27 Tan B J, Klabunde K J, Sherwood P M A. *J Am Chem Soc*[J] 1991, **113**:855
- 28 Ingo G M, Parazzo E, Bagnarelli O, Zaccanetti N. *Surf Interface Anal*[J], 1990, **16**:515
- 29 Vasquez R P, Foote M L, Hunt B D. *J Appl Phys*[J], 1989, **66**:4 867

Synthesis and Electrochemical Properties of Monoclinic Layered $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ as Cathode Material for Lithium-ion Batteries

SU Zhi*, LIU Cong, XU Mao-Wen

(College of Life and Chemistry Science, Xinjiang Normal University, Urumqi, 830054)

Abstract A series of yttrium (Ⅲ) ion doped layered lithium manganese oxides $\text{LiY}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ (x : 0.01, 0.02, 0.03 and 0.05) compounds was synthesized with Na_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Y_2O_3 as the starting materials by means of two-step high temperature solid state reaction and hydrothermal ion exchange method. The Y^{3+} -doping effect on the structure and the electrochemical performances of the samples were investigated by XRD, XPS, cyclic voltammetry and charge-discharge tests. The XRD results show that the samples exhibit the same phase as pure monoclinic layered structure. Electrochemical performances indicate that the yttrium ions can partially replace Mn^{3+} in monoclinic structure LiMnO_2 materials. Because the radius of Y^{3+} is bigger than that of Mn^{3+} , samples doped with yttrium elements have larger lattice constant compared with that of undoped sample. Doping enables lithium ions to transport more freely in the three dimensional pathway, and all yttrium element doped materials show good cycle stability. Experiments of doping ratio and electrochemistry performance were carried out. The compound $\text{LiY}_{0.021}\text{Mn}_{0.979}\text{O}_2$ obtained exhibited a better performance whose initial discharge specific capacity reached $123.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ respectively. After 100 cycles, the discharge capacity maintained $212.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, which is much higher than the discharge capacity $138 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ of the undoped monoclinic structure LiMnO_2 materials. AC analysis shows lower electrochemical impedance and the diffusibility of lithium ions is clearly improved due to Y^{3+} doping.

Keywords monoclinic LiMnO_2 , lithium-ion battery, cathode material, yttrium doping, electrochemical property