

Li, Mn 源对 LiMn_2O_4 尖晶石高温电化学性能的影响 *

黄可龙 赵家昌 刘素琴 唐爱东 M. Stanford

(中南大学功能材料化学研究所, 长沙 410083)

摘 要 采用熔盐浸渍法用 LiNO_3 或 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作为 Li 源, 以电解二氧化锰 (EMD) 或化学二氧化锰 (CMD) 作为 Mn 源, 制备了 4 种尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料. 对材料进行了 XRD 结构表征, 采用最小二乘法计算了样品的晶格常数, 以 BET 法测定了各样品的比表面积, 测定了各样品的电导率, 检测了各样品在高温下的贮藏和循环性能, 在高温下作了循环伏安分析. 结果表明, 虽然各样品均属于立方尖晶石结构, 但晶格常数、电导率和比表面积均不相同. 以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 EMD 为原料制得的样品的极化最小, 在高温下的贮藏性能和循环性能最好.

关键词 LiMn_2O_4 , Li 源, Mn 源, 电化学性能

中图分类号 TM912.9

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)07-0739-05

EFFECT OF LITHIUM AND MANGANESE SOURCES ON THE ELEVATED TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF LiMn_2O_4

HUANG Kelong, ZHAO Jiachang, LIU Suqin, TANG Aidong, M. Stanford

Institute of Functional Materials & Chemistry, Central South University, Changsha 410083

Correspondent: HUANG Kelong, professor, Tel: (0731)8879850, Fax: (0731)8879616,

E-mail: huangkelong@yahoo.com.cn

Supported by National High Technical Research and Development Programme of China

(No.2002AA323100)

Manuscript received 2002-09-16, in revised form 2003-01-20

ABSTRACT Four LiMn_2O_4 cathodes were prepared by melt-impregnation method in which LiNO_3 or $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ is used as Li source and electrolytic manganese dioxide (EMD) or chemical manganese dioxide (CMD) as Mn source. The structure of the materials was characterized by XRD and the lattice parameters of the samples were calculated by using least square method. The specific surface area was determined by BET method and the electrical conductivity of the samples was also determined. The electrochemical performances of the cathodes at 25 °C and 55 °C were tested respectively. And cyclic voltammetric curves was tested for all the samples at 55 °C. The results show that although all samples are cubic spinel structure, their lattice parameter, electrical conductivity and specific surface area are different. The cell polarizations of the cathodes developed by $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and EMD are the least but the storage performance and the elevated temperature cyclability are the best.

KEY WORDS LiMn_2O_4 , lithium source, manganese source, electrochemical performance

尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料由于具有价廉无毒等优点而成为正极材料研究的热点^[1,2]. 在尖晶石型 LiMn_2O_4 的研究过程中, 人们通过掺杂低价阳离子基本上解决了尖晶石 LiMn_2O_4 在室温下的循环性能问题.

Huang 等^[3] 以及熊奇等^[4] 将组合化学应用于正极材料的设计、筛选, 经改性的尖晶石首次放电容量达到 127 mA·h/g, 循环性能优良. 目前 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 电池在室温下的工作电压、放电容量、循环寿命等性能指标与 LiCoO_2/C 电池相近, 但要实现 LiMn_2O_4 的商品化, 以之取代 LiCoO_2 , 尚须解决 LiMn_2O_4 在高温下的失效问题. 国内外的研究者在研究 LiMn_2O_4 的高温性能时, 鲜有考虑原料的选择对其性能的影响. 本文系统地研究了 Li, Mn 源的选择对 LiMn_2O_4 晶格常数、电导率、比表面积以及高温性能的影响.

* 国家 863 计划资助项目 2002AA323100

收到初稿日期: 2002-09-16, 收到修改稿日期: 2003-01-20

作者简介: 黄可龙, 男, 1955 年生, 教授;

M. Stanford 为津巴布韦留学生

1 实验方法

采用熔盐浸渍法,以 LiNO_3 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 Li 源,电解二氧化锰 (EMD,湘潭电化集团公司生产)及化学二氧化锰 (CMD,湖南省化工研究院提供)为 Mn 源,制备 LiMn_2O_4 尖晶石. Mn 源先经酸处理后采用化学分析法测定 EMD 和 CMD 中 Mn 的含量,测定值用于计算配料时所需原料的量.

制备时按 Li : Mn=1 : 2(原子比)称量,然后将原料混和物用球磨机研磨 0.5 h,充分混和后转移到氧化铝坩埚,在 Power-2000 型箱式电阻炉内按照设定好的升降温程序进行焙烧.焙烧时,先在 200—500 °C 的温度范围内对反应混和物进行预处理,然后在 750 °C 下焙烧 20 h.升温速率为 10 °C/min;降温速率为 1 °C/min.反应结束后,经水洗和筛分(过 300 目筛)得到样品.将以 LiNO_3 +EMD, LiNO_3 +CMD, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ +EMD 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ +CMD 为原料制得的样品分别记为 A, B, C, D.

用 XD-98 型全自动 X 射线衍射仪进行样品的物相分析($\text{CuK}\alpha$).管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 15°—85°,扫描速度为 4.0°/min.

采用原子吸收法分析样品中的 Li 含量.用络合滴定法分析样品中的 Mn 含量,先将样品溶于酸性草酸钠溶液中,再用标定好的 EDTA 溶液进行滴定.

采用 Monosorb 直读式比表面积分析仪进行 BET 低温吸附测定样品的比表面积,液氮为吸附质.

用武汉力兴公司制造的 PCBT-32D-D 程控电池测试仪检测样品的电化学性能.正极材料是将样品与乙炔黑和聚四氟乙烯 PTFE 按 85% : 10% : 5% (质量比)的比例混和均匀烘干后涂在 Al 箔上,用粉末压片机在 33.4 MPa 的压力下压成片.以 Li 片为负极,电解液为德国 Merck 公司生产的 1 mol/L LiPF_6 -EC+DMC (1 : 1).用自制的电池模具在充氩气的手套箱中组装成模拟电池, H_2O 及 O_2 的质量分数均小于 10^{-6} .以 0.5 mA/cm² 的电流密度进行恒流充放电.充电时先恒流后恒压,放电截止电压为 3.5 V.

采用 CHI 660A 型电化学工作站进行高温下的循环伏安测试.采用 PHS-3C 型酸度计对电解液的 pH 值进

行测定.

2 实验结果及分析

样品的 Li 和 Mn 的质量分数以及化学组成列于表 1 中.从表中可以看出,以 Li : Mn=1 : 2(原子比)配料时生成的样品为缺 Li 尖晶石相.这是由于在反应过程中部分 Li 挥发了.

各样品的 XRD 图谱如图 1 所示.图中衍射峰均与标准尖晶石的衍射峰一致,无杂相峰.采用最小二乘法,用自行编制的计算机精修程序计算了晶格常数,结果列于表 2 中.从表 2 可见,在相同 Mn 源的条件以 LiNO_3 为 Li 源制备的正极材料的比表面积比以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 Li 源的大,这是由于以 LiNO_3 为 Li 源时,在焙烧过程中有气体放出,因此生成的产物均匀、粒径小、比表面积大.在相同 Li 源条件下,以 CMD 为 Mn 源制备的正极材料的比表面积比以 EMD 为 Mn 源制备的正极材料的大,这是由于 CMD 的比表面积比 EMD 的大.

典型尖晶石型 LiMn_2O_4 的晶格常数 $a=0.82342$ nm,各样品的晶格常数均与标准值相近,其大小顺序为 A>B>D>C,其中,样品 A 的 a 值与标准值最接近.对比表 1 可知,晶格常数的大小顺序与 Mn 的平均氧化态的高低顺序相对应. Mn 的平均氧化态越大, Mn^{3+} 的含量越小,由于 Mn^{3+} 的离子半径 (0.066 nm) 比 Mn^{4+} 的离子半径 (0.060nm) 大,故含 Mn^{3+} 多的尖晶石的晶格常数要大一些 [5].

在室温 (25 °C) 下测试了各样品的电化学性能.表 3 列出了样品的首次充放电恒流充电平均电压 \bar{U}_c ,放电比容量 C_d 及放电平均电压 \bar{U}_d .从表可以看出,由于不同原料其电化学性能表现出一定的差异性.各样品的首次放电容量均高于 120 mA·h/g,其中样品 A 的最大.样品 C 的放电电压最大,且恒流充电电压与放电电压的差值最小,电池的极化最小.导致电池极化的原因有:浓差极化,电荷传递极化, Ohm 电阻极化.

表 2 列出了各样品的电导率,其中样品 C 的最大, Ohm 电阻极化最小. LiPF_6 -EC+DMC 电解液在 Al 箔上的分解电压为 4.2 V^[6],在 4 个样品中,只有样品 C 的充电截止电压为 4.2 V,其余均为 4.3 V,电压升高会加速电解液的氧化分解.

表 1 各样品中 Li 和 Mn 的含量、Mn 的平均氧化态及其化学式

Table 1 Contents of Li and Mn, average oxidation state of Mn and the chemical formula of the samples

Sample No.	Mass fraction of Li, %	Mass fraction of Mn, %	Average oxidation state of Mn	Chemical formula
A (LiNO_3 + EMD)	3.809	60.786	3.504	$\text{Li}_{0.992}\text{Mn}_2\text{O}_4$
B (LiNO_3 + CMD)	3.791	60.798	3.507	$\text{Li}_{0.987}\text{Mn}_2\text{O}_4$
C ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ + EMD)	3.758	60.819	3.511	$\text{Li}_{0.978}\text{Mn}_2\text{O}_4$
D ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ + CMD)	3.776	60.807	3.509	$\text{Li}_{0.983}\text{Mn}_2\text{O}_4$

Note: EMD—electrolytic manganese dioxide, CMD—chemical manganese dioxide

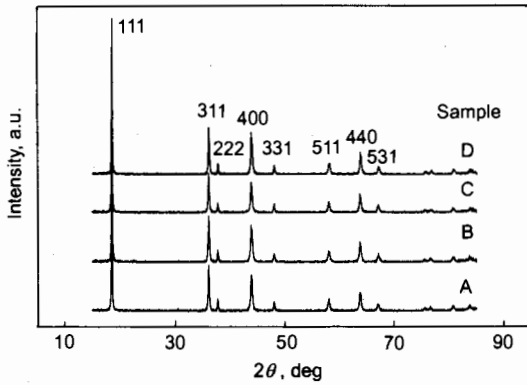


图 1 不同样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the samples

表 2 各样品的晶格常数、比表面积及电导率

Table 2 The lattice parameter (a), specific surface area (A_s) and electrical conductivity (γ) of the samples

Sample No.	a , nm	A_s , m^2/g	γ , 10^{-4} S/cm
A	0.82347	3.83	4.3
B	0.82315	6.58	3.2
C	0.82173	2.89	5.7
D	0.82301	5.42	3.9

表 3 在 25 °C 下各样品的充电电压、放电容量及放电电压

Table 3 The average charge voltage (\bar{U}_c), discharge capacity (C_d) and average discharge voltage (\bar{U}_d) of the samples at 25 °C

Sample No.	\bar{U}_c , V	C_d , mA·h/g	\bar{U}_d , V
A	4.14	124.2	3.93
B	4.10	122.3	3.93
C	4.07	122.8	3.96
D	4.18	122.5	3.90

为了考察各样品的高温储存性能, 在 55 °C 下作了自放电实验. 将正极片浸泡在 55 °C 的电解液中, 放置 7 d 后将电解液在充满氩气的手套箱中过滤, 用原子吸收法分析电解质溶液中 Mn 的含量, 并将正极片组装成测试电池, 进行充、放电实验. Mn 溶解量由电解液中测定的 Mn 含量除以活性物质的总量而得, 容量衰减率是由未经储存的 55 °C 下的首次放电容量减去储存后的首次放电容量后再除以未经储存的 55 °C 下的首次放电容量而得.

Mn 的溶解量和容量衰减率列于表 4 中. 结果表明, 高温贮藏下各样品均有自放电现象, 这是由于高温下电解液的分解会产生微量 HF 而使其呈微弱的酸性; 在酸性条件下 Mn^{3+} 会发生歧化反应: $2\text{Mn}^{3+}(\text{solid}) \rightarrow \text{Mn}^{4+}(\text{solid}) + \text{Mn}^{2+}(\text{liquid})$, 导致 Mn 溶解流失, 从而造成电化学容量的衰减. 对比表 2 可见, Mn 溶解量及

表 4 高温贮藏下各样品的 Mn 溶解量及容量衰减率

Table 4 The amount of dissolved Mn and the percentage of capacity fading of the samples after high temperature storage

Sample No.	Mass fraction of dissolved Mn, %	Percentage of capacity fading, %
A	0.76	6.4
B	0.88	9.2
C	0.73	5.6
D	0.82	8.3

容量衰减率与样品的比表面积呈正向变化, 表明高温下比表面积对贮藏性能具有较大的影响.

为了考察各样品在高温连续充、放电下的循环性能, 在 55 °C 下进行充、放电测试. 图 2 列出在 25 和 55 °C 下各样品第 5 次循环的放电曲线, 可以看出各样品均存在两个放电平台. 各样品在高温下的比容量与室温下的比容量相比, 均发生了一定程度的衰减. 样品 C 在高温下第 5 次放电比容量为 113.9 mA·h/g, 与室温下的放电比容量相比衰减了 5.9%. 从图中可以看出, 与其它样品相比, 其比容量下降值更小一些, 故其容量保持性能要好些.

55 °C 下各样品的放电容量与循环次数的关系曲线见图 3. 从图可见, 样品 A—D 在高温下的首次放电比容量分别为 118.8, 117.3, 116.7 和 116.5 mA·h/g. 与表 3 中各样品室温下的容量相比可以看出, 高温下容量从首次放电就发生衰减, 随着循环次数的增加容量衰减得更快, 表明高温下 LiMn_2O_4 在连续充、放电的循环态下性能衰退严重. 仔细比较发现各样品的容量衰减速率有所不同, 其高温循环性能存在差别. 第 10 次循环后样品 A—D 的容量分别为 106.0, 103.5, 111.9, 105.3 mA·h/g, 其大小顺序为 $C > A > D > B$; 样品 A—D 平均每次衰减的容量依次为 1.28, 1.38, 0.475 和 1.12 mA·h/g, 由小到大的顺序为 $C < D < A < B$, 与容量的大小顺序稍有不同. 第 10 次循环后样品 C 的比容量与首次放电相比, 其容量衰减了 4.1%, 容量保持率为 95.9%, 容量保持性最佳, 并且其容量衰减速率最小, 循环性能最好. 从 Mn 源来看, 以电解二氧化锰 (EMD) 为 Mn 源要优于以化学二氧化锰 (CMD) 为 Mn 源.

在 Li 离子电池常用的电解液中, LiPF_6 的热稳定性和化学稳定性最小 [7]. 在 LiMn_2O_4 中, 由于 Mn 离子并没有完全与 O 离子配位而存在活性表面中心 [8], 它会催化电解液的分解, 比表面积越大, 尖晶石与电解液的接触界面面积越大, 它对电解液的催化分解作用越强烈. 电压升高也会导致电解液的氧化分解. 在高温下 LiPF_6 分解为 PF_5 , PF_5 再与电解液中微量的水发生水解产生 HF: $\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POF}_3 + 2\text{HF} + \text{LiF}$. 由于电解液中的 HF

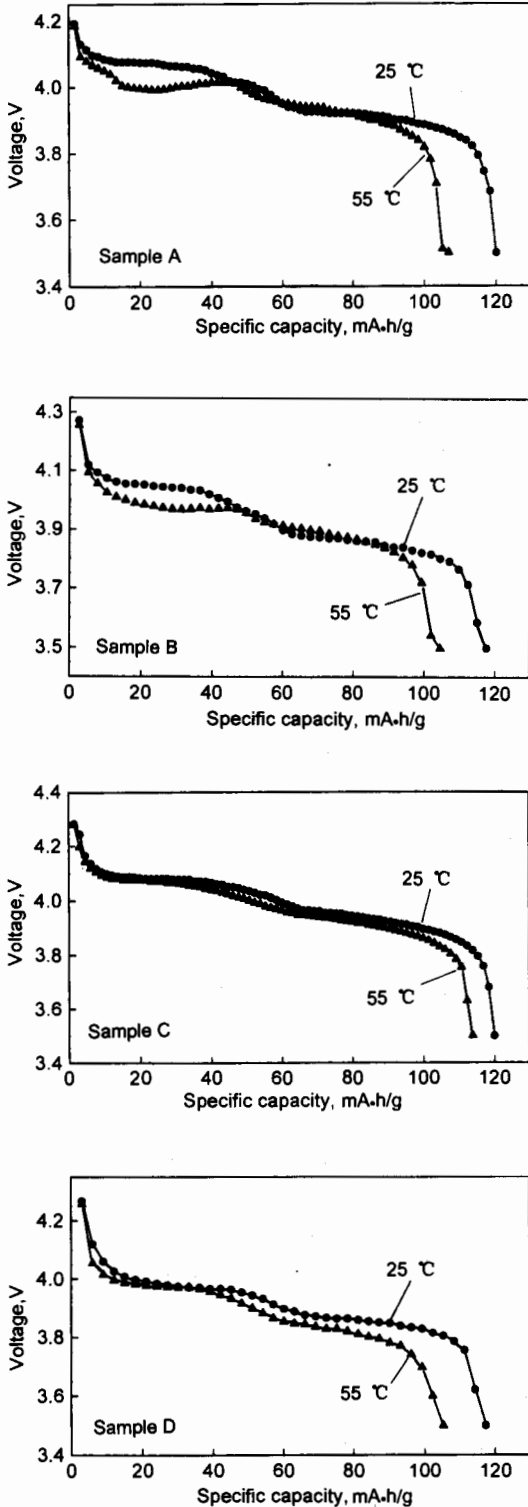


图2 各样品在 25 和 55 °C 下第 5 次循环的放电曲线图

Fig.2 The fifth cycle discharge curves of the samples at 25 °C and 55 °C

会对 LiMn_2O_4 产生侵蚀作用而导致 Mn 的溶解。Mn 的溶解进一步导致 LiMn_2O_4 的容量损失。测定第 10 次循环后电池电解液的 pH 值和电解液中 Mn 的溶解量，

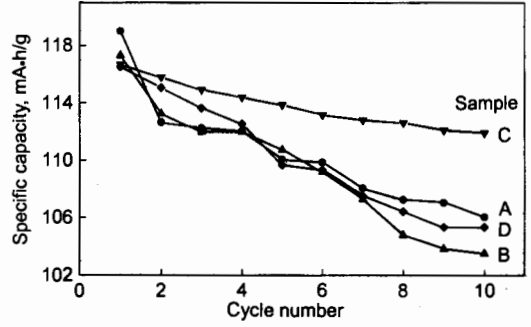


图3 各样品在 55 °C 下的放电容量与循环次数关系曲线

Fig.3 Discharge capacity of C_d the samples vs cycle number at 55 °C

表 5 55 °C 下第 10 次循环后电解液的 pH 值及电解液中 Mn 的溶解量

Table 5 The pH value and the amount of dissolved Mn after 10 cycles at 55 °C

Sample No.	pH	Amount of dissolved Mn, %
A	6.0	0.93
B	5.5	1.12
C	6.2	0.89
D	5.7	0.95

结果列于表 5 中。

结果表明，电解液呈微弱的酸性，电解液中 Mn 的溶解量与电解液的 pH 值变化趋势一致。对比表 2 可知，电解液的酸性与样品比表面积的变化一致。如前所述，在充、放电测试中可见，样品 C 的极化最小，由于电解液在高压下会发生氧化分解，且样品 C 的比表面积最小，因此可以认为，两者的协同作用导致以样品 C 组成的测试电池具有最低的 Mn 溶解量和最佳的电化学性能。

在 55 °C 下作了各样品的循环伏安测试，采用三电极体系，工作电极为 LiMn_2O_4 ，对电极和参比电极均为 Li 片，扫描速率为 0.1 mV/s，扫描电压范围为 3—5 V，结果如图 4 所示。图中的曲线为第 1 周 (1 cyc) 和第 10 周 (10 cyc) 的循环伏安曲线。从图中可以看出，在较慢扫描速率下，在扫描范围内，有两对氧化还原峰，峰发生劈裂，这是由于 Li 离子的嵌入和脱嵌分为两个阶段，Li 离子首先从四面体位的一半脱出，然后再从另一半脱出。由于第二阶段嵌入的 Li 离子与相邻的 4 个 Li 离子的相互作用，从而导致曲线上约为 0.2 V 的劈裂峰。第 10 次的峰高比第 1 次的峰高有所降低，这表明循环过程中容量发生衰减。从图中可以明显看出，样品 A 和 C 的峰高的降低程度小于样品 B 和 D 的峰高的降低程度，这表明样品 A 和 C 的循环性能比样品 B 和 D 的好，这与前面的

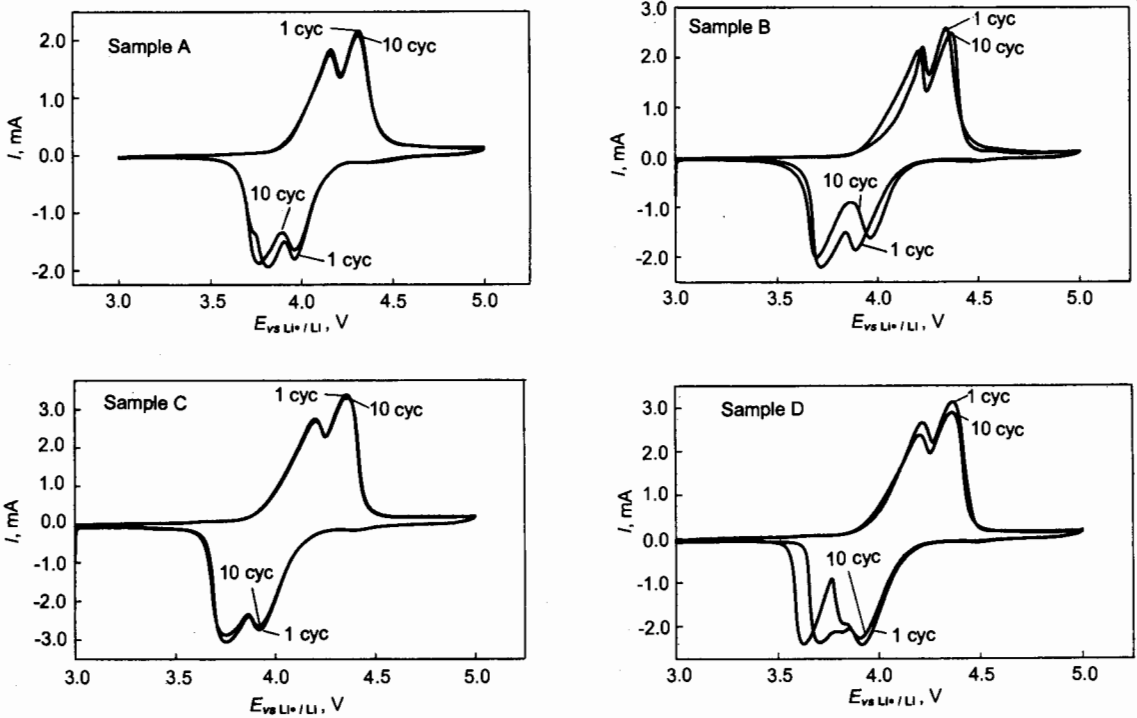


图 4 各样品在 55 °C 下的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammograms of the samples at 55 °C

结果相吻合。

3 结论

(1) 由不同 Li, Mn 源制备的样品均为缺 Li 尖晶石, 其比表面积、晶格常数以及电导率均不同。

(2) 因为电导率的不同, 由 Ohm 电阻极化导致的电池极化亦不同。极化的增大会导致电解液在高压下的分解。尖晶石的比表面积越大, 对电解液的催化分解作用越强。在高温下 (55 °C) 由活性表面中心和极化的协同作用导致电解液分解产生 HF。

(3) 尖晶石在 HF 的侵蚀作用下 Mn 发生溶解。不同样品组成的测试电池中电解液的 pH 值及电解液中的 Mn 溶解量不同, 对各样品的高温贮藏及其循环性能产生影响。以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{EMD}$ 为原料制备的样品在高温下具有最佳贮藏和循环性能。

参考文献

- [1] Myung S-T, Komaba S, Kumagai N. *J Electrochem Soc*, 2001; 148: A482
- [2] Park H-B, Kim J, Lee C-W. *J Power Sources*, 2001; 92: 124
- [3] Huang K L, Peng B, Chen Z H, Huang P Y. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2002; 62: 177
- [4] Xiong Q, Liu S Q, Wang H X, Li Z G, Huang K L. *Chin J Nonferrous Met*, 2002; 12: 915
(熊 奇, 刘素琴, 王红霞, 李志光, 黄可龙. 中国有色金属学报, 2002; 12: 915)
- [5] Myung S-T, Chung H-T. *J Power Sources*, 1999; 84: 32
- [6] Antonini A, Bellitto C, Pasquali M. *J Electrochem Soc*, 1998; 145: 2726
- [7] Xia Y, Hideshima Y, Kumada N. *J Power Sources*, 1998; 24: 24
- [8] Amatucci G, Pasquier A Du, Blyr A, Zheng T, Tarascon J-M. *Electrochim Acta*, 1999; 45: 255