

LiAlO₂ 包覆尖晶石 LiMn₂O₄ 及 电化学性能研究

陈守彬¹, 吴显明^{1,2*}, 陈 上^{1,2}, 刘志雄¹, 丁其晨¹

(1. 吉首大学 化学化工学院, 湖南 吉首 416000;

2. 湘西自治州矿产与新材料技术创新服务中心, 湖南 吉首 416000)

摘要:采用超声辅助溶液法在尖晶石 LiMn₂O₄ 表面包覆 LiAlO₂。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、恒电流充放电及交流阻抗技术分析合成材料的结构、粒径、形貌及电化学性能。XRD 测试结果表明:LiAlO₂ 包覆 LiMn₂O₄ 与 LiMn₂O₄ 的 X 射线衍射结果相差不大, 包覆后的样品仍为尖晶石结构, 没有出现杂质相。室温下 0.2 C 充放电时, 包覆 0.5%、1%、3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 首次放电比容量分别为 123.3、120.2 mA·h/g 和 118.7 mA·h/g, 低于未包覆 LiMn₂O₄ 的 125.4 mA·h/g, 但在 1 C 和 5 C 高倍率下, 包覆 3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 放电比容量分别为 107.8 mA·h/g 和 85.6 mA·h/g, 高于未包覆的 104.2 mA·h/g 和 64.1 mA·h/g。室温下以 1 C 倍率循环 50 次后, 表面包覆 3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 的容量保持率比未包覆高出 2.9%。

关键词:锂离子电池; 表面包覆; 锰酸锂; 电化学性能

中图分类号:TM912;TQ131

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0068-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.016

Preparation of LiAlO₂ coated spinel LiMn₂O₄ and its electrochemical properties

CHEN Shou-bin¹, WU Xian-ming^{1,2*}, CHEN Shang^{1,2}, LIU Zhi-xiong¹, DING Qi-chen¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China;

2. Xiangxi Ores Minerals and New Materials Development and Service Center, Jishou 416000, China)

Abstract: LiAlO₂ coated spinel LiMn₂O₄ is prepared by ultrasonic assisted solution method. The structure, surface morphology and electro-chemical performance of the resultant materials are characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM), galvanostatic charge-discharge technique and AC impedance spectroscopy. The XRD results show that LiMn₂O₄ and LiAlO₂-coated LiMn₂O₄ have the similar X-ray diffraction patterns. They are spinel structure without impurity phase. When charge-discharge of 0.2 C is cycled at room temperature, the initial discharge specific capacity of LiMn₂O₄ coated with 0.5%, 1% and 3% of LiAlO₂ are 123.3, 120.2 and 118.7 mA·h/g, respectively, which are a bit smaller than that of the uncoated LiMn₂O₄ (125.4 mA·h/g). But when charge-discharges of 1C and 5C are performed, the discharge specific capacities of LiMn₂O₄ coated with 3% LiAlO₂ are 107.8 mA·h/g and 85.6 mA·h/g, respectively, which are much higher than that of origin LiMn₂O₄ (102.8 mA·h/g and 64.1 mA·h/g, respectively). When the charge-discharge of 1C is cycled for 50 times at room temperature, the capacity retention of 3% LiAlO₂ coated LiMn₂O₄ is higher than that of the uncoated one by 2.9%.

Key words: Li-ion battery; surface coating; lithium manganese oxide; electrochemical performance

锂离子电池作为一种新型清洁能源,具有容量大,体积小,寿命长,自放电小,安全性高,无记忆效应等优点,已成为便携式电子产品和电动汽车的理想电源。锂离子二次电池的性能主要取决于正极材料的电化学性能。目前,商业化锂离子电池的正极材料主要有 LiCoO₂^[1-2]、LiNiO₂^[3]、LiMn₂O₄^[4-6] 及 LiFePO₄^[7] 等。而尖晶石 LiMn₂O₄ 具有资源丰富,成本低廉,绿色环保,能量密度高,理论容量大等优点,成为极具发展潜力的锂离子电池正极材料^[8-9]。

尖晶石 LiMn₂O₄ 循环性能差,尤其是高倍率循环性能,这也是影响其广泛应用的主要原因^[10-11]。解决这一问题的主要方法有体相掺杂和表面包覆,

其中,表面包覆能够避免 LiMn₂O₄ 与电解液直接接触,有效地抑制锰的溶解,从而提高循环性能^[12-13]。提高循环性能的同时也要考虑包覆材料和生产成本,因此,笔者采用原料廉价且易制备的 LiAlO₂ 包覆尖晶石 LiMn₂O₄,并对其结构和电化学性能进行探索研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

AN0905 型电子天平,上海民桥精密仪器有限公司生产;KQ-250E 台式超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;SKC-6-12 型管式电阻炉,杭

收稿日期:2015-09-25

基金项目:国家自然科学基金项目(21263004)

作者简介:陈守彬(1991-),男,硕士生,研究方向为功能材料,657594178@qq.com;吴显明(1967-),博士,教授,研究方向为功能材料及电化学,通讯联系人,xianmingwu@163.com。

州久立有限公司生产;D/max- γ A型X射线衍射,日本理学生产;S-3800N型扫描电子显微镜,日本Hitachi公司生产;ZKX型真空手套箱,南京大学仪器厂生产;CHI660B电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;CT-3008W-5V5mA-S4高精度电池性能测试系统,深圳市新威尔电子有限公司生产。

Li₂CO₃, AR, 天津市科密欧化学试剂研发中心生产;Mn₃O₄, 实验室制备;LiNO₃, AR, 长沙联达集团有限公司生产;Al(OH)₃, AR, 新乡市锦盛新材料有限公司生产;CH₃CH₂OH, AR, 湖南汇虹试剂有限公司生产。

1.2 LiMn₂O₄ 的制备

以Li₂CO₃与Mn₃O₄为原料,按 $n(\text{Li}):n(\text{Mn})=1.05:2$ 称取锂源和锰源,干燥后置于玛瑙研钵中充分研磨2 h,研磨过程中加入少量分散剂无水乙醇,将混合粉末转移到烧舟中,放置管式炉中空气气氛下以5°C/min的升温速度升至600°C并保温6 h,然后再以相同升温速率升至800°C保温10 h,随炉冷却后得到尖晶石LiMn₂O₄粉末。

按 $n(\text{Li}):n(\text{Al})=1:1$ 称取LiOH·H₂O与Al(OH)₃原料,加入蒸馏水将LiOH·H₂O溶解,继续加入Al(OH)₃和LiMn₂O₄(LiAlO₂与LiMn₂O₄的质量比分别为0.5%、1%、3%)混合均匀后,放置超声波仪器槽中并搅拌,在频率为25 kHz条件下超声处理0.5 h,80°C条件下将水蒸干,转移至管式炉中,升温至150°C,保温2 h,再升温至500°C,保温10 h,得到LiAlO₂包覆的尖晶石LiMn₂O₄。

1.3 LiMn₂O₄ 的表征

利用D/max- γ A型X射线衍射仪分析样品的结构;利用S-3800N型扫描电镜观察样品的形貌。

1.4 电池制备

采用CR2025型纽扣电池进行电化学性能测试。将活性物质、导电炭黑、粘结剂聚偏氟乙烯按质量比为8:1:1溶解在N-甲基吡咯烷酮溶剂中均匀混合形成浆料,然后将浆料涂布铝箔上,在120°C真空条件下干燥12 h后,裁成直径为14 mm的薄圆片。负极为0.45 mm厚的金属锂片。以聚丙烯微孔膜(Celgard 2400)为电池的隔膜,1.0 mol/L LiPF₆的EC/DMC溶液(体积比为1:1)为电解液,其中EC为碳酸乙烯酯,DMC为碳酸二甲酯,整个电池的组装是在充满氩气的手套箱中进行。

1.5 电化学性能测试

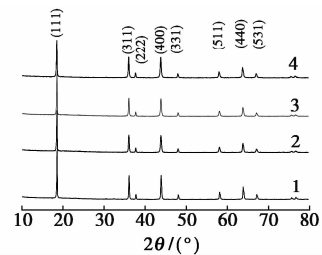
采用CT-3008W-5V5mA-S4电池测试系统进行充放电循环测试,充放电终止电压为4.3 V和

3.2 V,交流阻抗测试频率范围为10⁻²~10⁵ Hz。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

LiMn₂O₄及包覆不同质量分数LiAlO₂的LiMn₂O₄的XRD谱图如图1所示。从图1中可以看出,合成样品的衍射峰基本相似,与标准图谱对比,特征峰位置完全一致,因此合成的样品仍具有尖晶石结构。图中没有出现LiAlO₂的衍射峰,这是由于X射线衍射仪的灵敏度有限,微量的LiAlO₂无法检出。LiMn₂O₄及包覆不同质量分数LiAlO₂的LiMn₂O₄的晶格常数及晶胞体积如表1所示。从表1中可以看出,合成样品的晶格常数与晶胞体积相差不大,表明LiAlO₂包覆对LiMn₂O₄的结构及晶格常数影响也不大。但随着包覆量的增加,晶格常数在逐渐减小,晶格常数减小会引起材料的体积变化,体积变化过大在一定程度上会影响材料的稳定性,因此,LiAlO₂的包覆量也有一定的限度。



1—LiMn₂O₄; 2—LiMn₂O₄-0.5% LiAlO₂;
3—LiMn₂O₄-1% LiAlO₂; 4—LiMn₂O₄-3% LiAlO₂

图1 LiMn₂O₄及不同质量分数LiAlO₂包覆LiMn₂O₄的X射线衍射图

表1 样品的晶格常数和晶胞体积

样品	晶格常数/Å	晶胞体积/nm ³
LiMn ₂ O ₄	8.2682	0.5652
LiMn ₂ O ₄ -0.5% LiAlO ₂	8.2676	0.5651
LiMn ₂ O ₄ -1.0% LiAlO ₂	8.2666	0.5649
LiMn ₂ O ₄ -3.0% LiAlO ₂	8.2598	0.5635

2.2 SEM分析

LiMn₂O₄及不同质量分数LiAlO₂包覆LiMn₂O₄粉末SEM图如图2所示。从图2中可以看出,不同质量分数的LiAlO₂包覆前后的LiMn₂O₄颗粒大小变化不大,颗粒大小较为均匀,包覆LiAlO₂后的LiMn₂O₄粉末未出现明显的团聚,但表面较为模糊。

2.3 电化学性能分析

LiMn₂O₄及不同质量分数LiAlO₂包覆LiMn₂O₄在0.2 C倍率条件下的首次充放电曲线如图3

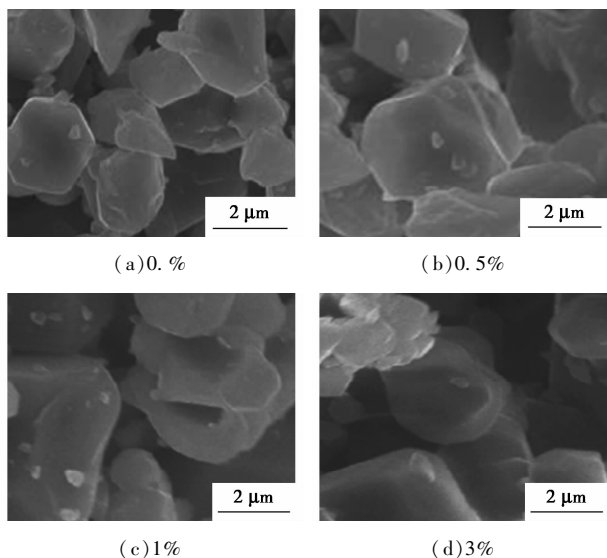


图 2 LiMn_2O_4 及不同质量分数 LiAlO_2 包覆 LiMn_2O_4 扫描电镜照片

所示。由图 3 可以看出,每个样品的充放电曲线均具有 2 个放电平台,对应的平台电压分别为 4.1 V 和 3.95 V,说明了锂离子的嵌脱过程。 LiAlO_2 包覆 LiMn_2O_4 的放电电压平台均比未包覆 LiMn_2O_4 稍低,而充电电压平台较后者稍高,这是因为 LiAlO_2 的电子导电率比 LiMn_2O_4 低,随着 LiAlO_2 包覆量增大,比容量逐渐下降,包覆 0.5%、1%、3% LiAlO_2 的 LiMn_2O_4 首次放电比容量分别为 123.3、120.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 118.7 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,略低于未包覆 LiMn_2O_4 的 125.4 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。

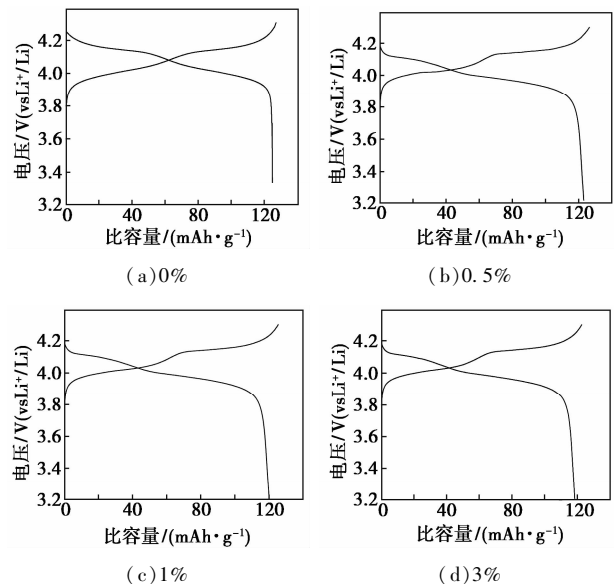
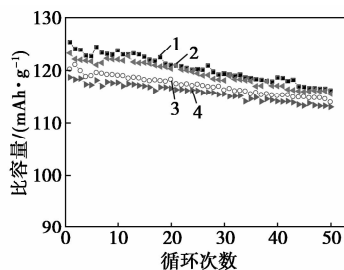


图 3 LiMn_2O_4 及不同质量分数 LiAlO_2 包覆 LiMn_2O_4 的首次充放电曲线

LiMn_2O_4 及不同质量分数 LiAlO_2 包覆 LiMn_2O_4 以 0.2 C 倍率充放电循环性能图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,经 50 次循环后, LiMn_2O_4 的容量

保持率为 92.7%,而表面包覆 0.5%、1%、3% LiAlO_2 的 LiMn_2O_4 容量保持率分别为 93.8%、94.8% 和 95.2%。这是由于表面包覆的 LiAlO_2 可以避免 LiMn_2O_4 与电解液直接接触,从而在一定程度上降低锰的溶解,大大的提高了锰酸锂循环性能。



1— LiMn_2O_4 ; 2— LiMn_2O_4 -0.5% LiAlO_2 ;
3— LiMn_2O_4 -1% LiAlO_2 ; 4— LiMn_2O_4 -3% LiAlO_2

图 4 LiMn_2O_4 及不同质量分数 LiAlO_2 包覆 LiMn_2O_4 的循环性能

LiMn_2O_4 及包覆 3% LiAlO_2 的 LiMn_2O_4 在不同倍率下的放电曲线如图 5 所示。未包覆的 LiMn_2O_4 在 0.2、1 C 和 5 C 充放电倍率下首次放电比容量为 125.4、104.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 64.1 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,包覆 3% LiAlO_2 的 LiMn_2O_4 在 0.2、1 C 和 5 C 充放电倍率下首次放电比容量分别为 118.7、107.8 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 85.6 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。通过对比得知:低倍率条件下 LiMn_2O_4 具有较高的放电比容量;在高倍率条件下表面包覆 3% LiAlO_2 的 LiMn_2O_4 具有更好的电化学性能。结果表明:表面包覆 LiAlO_2 能够改善 LiMn_2O_4 的高放电倍率性能。

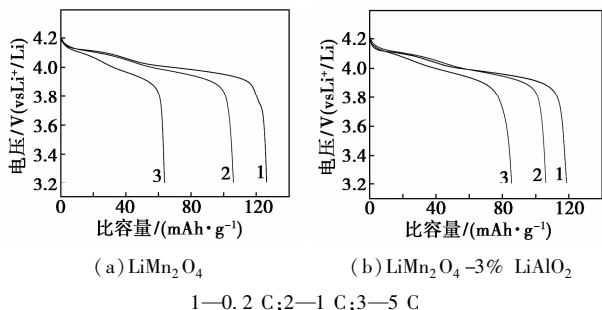
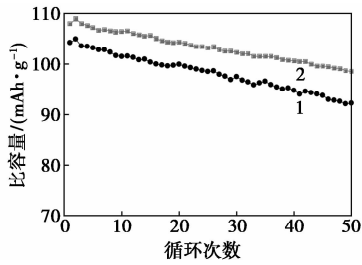


图 5 LiMn_2O_4 及包覆 3% LiAlO_2 的 LiMn_2O_4 不同倍率下的首次放电曲线

LiMn_2O_4 及包覆 3% LiAlO_2 的 LiMn_2O_4 在 1 C 倍率条件下的循环性能如图 6 所示。从图 6 中可以看出, LiMn_2O_4 及包覆 3% LiAlO_2 的 LiMn_2O_4 经 2 次循环后容量均达到最大值,分别为 108.4 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 104.9 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,经过 50 次循环后,包覆 3% LiAlO_2 的 LiMn_2O_4 容量保持率为 91.3%,比未包覆 LiMn_2O_4 高出 2.9%。这说明包覆 LiAlO_2 不仅能提

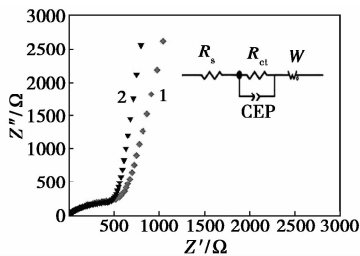
高 LiMn₂O₄ 的放电比容量,而且还能改善高倍率循环性能。



1—LiMn₂O₄; 2—LiMn₂O₄-3% LiAlO₂

图6 未包覆与3% LiAlO₂ 包覆 LiMn₂O₄ 在1 C 倍率放电的循环性能

LiMn₂O₄ 及包覆3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 经50次循环后的交流阻抗及等效电路图如图7所示。从图7中可以看出,高频和中高频区域出现1个半圆,低频区域出现1条斜线。高频和中高频区的半圆是由电荷传递阻抗 R_{ct} 和溶液阻抗 R_s 共同形成,低频区斜线是由 Li⁺ 在材料内部扩散引起,在等效电路图中对应的是 Warburg 阻抗。LiMn₂O₄ 及包覆3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 循环50次后 R_s 及 R_{ct} 值如表2所示。从表2中可以看出,经过50次循环后,包覆3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 电荷传递阻抗 R_{ct} 和溶液阻抗 R_s 均小于 LiMn₂O₄。



1—LiMn₂O₄; 2—LiMn₂O₄-3% LiAlO₂

图7 LiMn₂O₄ 及包覆3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 循环50次后的交流阻抗

表2 LiMn₂O₄ 及包覆3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 循环50次后 R_s 及 R_{ct} 值

样品	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
LiMn ₂ O ₄	5.10	601.4
LiMn ₂ O ₄ -3% LiAlO ₂	3.75	532.1

3 结论

(1) 采用超声辅助 LiAlO₂ 包覆尖晶石 LiMn₂O₄, 其结构没有发生明显变化, 颗粒大小均匀, 未发生团聚现象。

(2) 在0.2 C 倍率条件下, 包覆0.5%、1%及3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 首次放电比容量略低于未包覆 LiMn₂O₄ 的125.4 mA·h/g。经过50次循环后, 包覆 LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 容量保持率均高于未包覆 LiMn₂O₄, 其中, 包覆3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 容量保持率最高为95.2%。

(3) 包覆3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 在1 C 和5 C 倍率条件下, 首次放电比容量为107.8 mA·h/g 和85.6 mA·h/g, 高于未包覆 LiMn₂O₄ 的104.2 mA·h/g 和64.1 mA·h/g。包覆3% LiAlO₂ 的 LiMn₂O₄ 经过50次循环后, 容量保持率为91.3%, 比未包覆 LiMn₂O₄ 高出2.9%。

参考文献

- [1] Shatilo Y V, Makhonina E V, Pervov V S. LiCoO₂ and LiMn₂O₄ based composite cathode materials[J]. Inorganic Materials, 2006, 42(7): 782-787.
- [2] Tang S B, Lu L, Lai M O. Characterization of a LiCoO₂ thin film cathode grown by pulsed laser deposition[J]. Philosophical Magazine, 2005, 85(24): 2831-2842.
- [3] Song M, Kwon I, Kim H, et al. Synthesis of LiNiO₂ cathode by the combustion method[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36: 801-805.
- [4] Nakamura T, Kajiyama A. Low-temperature annealing of Li-Mn spinel oxide prepared at high temperature [J]. Solid State Ionics, 2000, 133: 195-202.
- [5] 张海朗, 安静. 锂离子电池正极材料 LiMn₂O₄ 的合成与性能改进[J]. 现代化工, 2009, 29(1): 249-250.
- [6] Lin H, Zheng J, Yang Y. The effects of quenching treatment and AlF₃ coating on LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ cathode materials for lithium-ion battery[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119: 519-523.
- [7] Konarova M, Taniguchi I. Synthesis of carbon-coated LiFePO₄ nanoparticles with high rate performance in lithium secondary batteries [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(11): 3661-3667.
- [8] Jiang C H, Dou S X, Liu H K, et al. Synthesis of spinel LiMn₂O₄ nanoparticles through one step hydrothermal reaction[J]. J Power Sources, 2007, 17(1): 410-415.
- [9] 吴显明, 李润秀, 何则强, 等. 采用溶液沉积及快速退火制备 LiMn₂O₄ 薄膜的研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(1): 221-225.
- [10] Chung K Y, Kim K B. Investigations into capacity fading as a result of a Jahn-Teller distortion in 4 V LiMn₂O₄ thin film electrodes[J]. Electrochemical Acta, 2004, 49(20): 3327-3337.
- [11] Wu H C, Guo Z Z, Wen H P, et al. Study the fading mechanism of LiMn₂O₄ battery with spherical and flake type graphite as anode materials[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1/2): 736-740.
- [12] Sun Y K, Yoon C S, Oh I H. Surface structural change of ZnO-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures[J]. Electrochemical Acta, 2003, 48(5): 503-506.
- [13] Han A R, Kim T W, Park D H, et al. Soft chemical dehydration route to carbon coating of metal oxides: Its application for spinel lithium manganate[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(30): 11347-11352. ■