

静电纺丝法制备尖晶石型 LiMn_2O_4 纳米纤维锂离子电池正极材料

戴剑锋^{1,2} 闫兴山² 田西光² 李维学² 王 青²

(1.省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,兰州 730050;

2.兰州理工大学理学院,兰州 730050)

摘 要 通过静电纺丝法成功制备出尖晶石型 LiMn_2O_4 纳米纤维前驱丝,进一步在 600~800℃ 之间对纳米纤维前驱丝进行煅烧,在 700℃ 得到表面光滑且结晶度良好的 LiMn_2O_4 纳米纤维材料。通过 X 射线衍射可知 LiMn_2O_4 的结构为尖晶石型;通过扫描电镜发现 LiMn_2O_4 的直径约为 350nm;再将 LiMn_2O_4 正极材料组装成扣式电池,通过测试其充放电性能,可知 LiMn_2O_4 正极材料在 0.1C 倍率下的首次充放电比容量分别为 114.1 和 112mAh/g,在 1C、2C、5C 和 10C 倍率下的放电比容量分别为 109.1、101.9、91.3 和 80.6mAh/g,而且在 1C 倍率下循环 100 次之后,容量保持率为 92.7%;循环伏安曲线表明其两对氧化还原峰为 3.92/4.10V 和 4.05/4.22V,是典型的尖晶石型 LiMn_2O_4 材料,且循环性能良好;由交流阻抗图谱可知 LiMn_2O_4 样品的电荷转移阻抗约为 622.21Ω。

关键词 锂离子电池,正极材料,静电纺丝,纳米纤维

Preparation of spinel LiMn_2O_4 nanofibre as anode material of lithium-ion battery by electrospinning

Dai Jianfeng^{1,2} Yan Xingshan² Tian Xiguang² Li Weixue² Wang Qing²

(1.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou 730050; 2.School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract LiMn_2O_4 nanofibres were prepared by electrospinning technique combined with annealing. LiMn_2O_4 nanofibres had a smooth morphology and the single phase with high crystallinity after being annealing at 700℃. XRD revealed that LiMn_2O_4 nanofibres possessed the spinel structure. SEM images showed that the diameter of LiMn_2O_4 nanofibres was 350nm. Then accessory materials were performed into coin-type Li battery in the glove box and sequentially assembled. The initial charge capacity and discharge capacity were 114.1mAh/g and 112mAh/g at 0.1C, respectively. And the discharge capacity was 109.1mAh/g, 101.9mAh/g, 91.3mAh/g and 80.6mAh/g at 1C, 2C, 5C, and 10C, respectively. The capacity retention of 92.7% after 100 cycles under 1C.CV showed that the characteristic two-step redox peaks were at 3.92/4.10V and 4.05/4.22V, which were characteristic peaks of LiMn_2O_4 . The EIS spectrum showed that the charge-transfer resistance R_{ct} of LiMn_2O_4 was 622.21Ω.

Key words lithium-ion battery, anode material, electrospinning, nanofibres

随着经济可持续发展进程的推进和新型能源汽车的上市,锂离子电池及其相关正极材料的需求持续增长。近几年,锂离子电池被视为新的绿色能源,广泛应用于 IT 市场,作为很多便携式设备的电源,如笔记本电脑、手机、数码相机和平板电脑等^[1-2]。

比较锂离子电池的正极材料,由于钴资源的枯竭,未来尖晶石型 LiMn_2O_4 材料将会作为锂离子电池的正极材料首选之一,其具有成本低、热稳定性好、合成工艺简单、倍率性能和低温性能优越等优点^[3]。目前,制备 LiMn_2O_4 正极材料的方法有固相

法、溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法和熔盐法等^[4-8],提高该材料的电化学性能是目前研究的重点。Hung 等^[9]通过固相法制备 LiMn_2O_4 正极材料,发现其最高放电比容量为 82.3mAh/g。孙淑英等^[10]以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、LiOH 和 H_2O_2 为原料,通过控制水热反应条件合成了尖晶石型 LiMn_2O_4 纳米纤维。Kuc 等^[11]将改性的 SiO_2 和聚合物作为复合凝胶聚合物电解质用于锂离子电池,以环乙烷为有机相及硅酸钠溶液为沉淀剂,通过乳液法合成无机材料。Purwaningsih 等^[12]研究通过低温固相法制备

LiMn_2O_4 正极材料,侧重于研究其最优的煅烧条件。 LiMn_2O_4 正极材料在循环过程中会出现能量衰减的现象,一般造成的原因有 Jahn-Teller 效应和 Mn 在电解液中的溶解,故通过降低 Jahn-Teller 效应的影响,以及减少单质 Mn 的生成可以达到减小电池阻抗的目的,进而达到提高电池性能的作用。

本研究通过溶胶-凝胶和静电纺丝相结合的方法制备出 LiMn_2O_4 前驱丝,通过热处理得到 LiMn_2O_4 正极材料,并研究出制备形貌良好、结晶度良好、单一相的 LiMn_2O_4 正极材料的最优条件。

1 实验部分

1.1 样品的制备方法

静电纺丝^[13-14]的设备简单,主要由高压电源、注射器、收集器和注射泵 4 部分组成,装置见图 1。

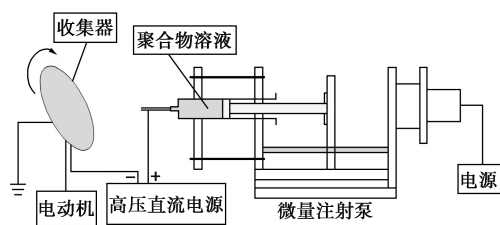


图1 静电纺丝法的实验装置图

1.2 样品的制备过程

首先按照乙酸锂($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和乙酸锰 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 的物质的量之比为 1:2,物质的量为 0.0025mol 计算并称取上述药品,将其溶于 3mL 蒸馏水中,在室温下用磁力搅拌器搅拌 2h,使乙酸盐充分溶解。再称量 0.5g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K90,平均分子量为 1300000),将其溶于 5mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中,磁力搅拌 3h,形成质量分数为 10%的 PVP/DMF 透明溶液。然后将适量的乙酸盐溶液缓慢加入到 PVP/DMF 混合溶液中,室温下连续磁力搅拌 24h,使其完全混合均匀至呈清澈透明状,静置 2h,制得 LiMn_2O_4 前驱体溶液。

接着将上述前驱体溶液抽入带金属针头的 5mL 注射器之中,根据图 1 所示装置进行静电纺丝法制备纳米纤维的实验。该实验要求在合适的温度和湿度环境中进行,将前驱体溶液置于 18kV 的高压下,并且针头到铝箔收集器的垂直距离为 18cm,通过静电纺丝法制备出前驱体 LiMn_2O_4 纳米纤维,并记录实验过程中的电压、收集距离等详细数据。最后将制备出的前驱体 LiMn_2O_4 纳米纤维样品放

于瓷舟中,将其置于真空管式高温烧结炉(OTF 系列)中煅烧,煅烧条件为:在空气中,先由室温升到 300℃,升温速率为 1℃/min,再保温 1h,然后由 300℃升到 3 个不同的温度,分别为 600、700 和 800℃,升温速率为 1℃/min,在此温度环境下保温 3h,就可以得到 LiMn_2O_4 样品,分别记作 P-600、P-700 和 P-800。

1.3 样品组装成扣式电池

本实验制备的 LiMn_2O_4 纳米材料是锂离子电池正极材料,需要将其制作成正极电极片。首先,按质量比 80:10:10 称取 LiMn_2O_4 材料、乙炔黑(导电剂)和聚偏二氟乙烯(PVDF,粘结剂);其次,将 PVDF 置于小烧杯中,逐滴向其中滴入 N -甲基-2-吡咯烷酮(NMP),搅拌均匀;再次,将 LiMn_2O_4 材料和乙炔黑研磨均匀并缓慢加入到上述溶液中,继续搅拌至浆料混合均匀;最后,将浆料用刮片的方法将其直接涂在铝箔上,在真空箱中干燥 10h(厚度约为 20 μm),即得到实验所需的正极电极片。

接着将上述电极片组装成扣式电池(CR2032 型)进行电化学性能测试,电池的组装过程是在充满氩气的手套箱中进行。上述制作好的电极片为正极,锂片作为对电极,1mol/L LiPF_6 溶于体积比为 1:1 的碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)混合溶液作为 LiMn_2O_4 正极材料的电解液。

1.4 样品的表征

通过 X 射线衍射仪(XRD,D8 ADVANCE 型,日本电子公司)对样品结构进行测试;通过扫描电子显微镜(SEM,Sirion200 型,日本电子公司)对样品形貌进行测试;通过蓝电电池测试系统(CT2001A 型,武汉市蓝电电子股份有限公司)对样品的电化学性能进行测试;通过交流阻抗测试仪(CS353 型,武汉科思特仪器股份有限公司)对样品进行循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为 P-600、P-700 和 P-800 的 XRD 谱图。由图可知,在 $2\theta = 18.61^\circ$ 、 36.09° 、 37.75° 、 43.87° 、 48.05° 、 58.06° 、 63.78° 和 67.08° 处出现了 8 个衍射峰,与标准卡 PDF(35-0782)对比发现分别属于 (111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440) 和 (531) 晶面。材料的主要衍射峰与相应的 PDF 标准卡一致,证明其具有立方尖晶石型结构,同时表明形成的立方尖晶石型相没有杂质存在。

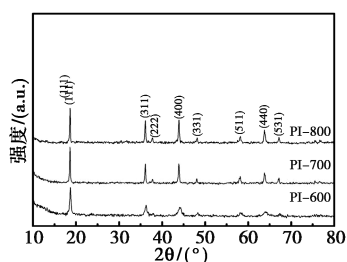


图 2 试样的 XRD 谱图

由图还可知,随着煅烧温度的升高, LiMn_2O_4 纳米纤维材料的峰值变得更清晰、尖锐,即其结晶度增高,说明高温可以导致更好的结晶度和更有序的结构形成;但是比较 P-700 和 P-800 发现,两者的 XRD 谱图差别很小,且都有强而尖锐的峰值,说明当煅烧温度升高到一定程度后,峰值的变化程度不是很大,即结晶度已达到相对比较稳定的状态。因此, LiMn_2O_4 纳米纤维正极材料在热处理温度为 700°C 时可形成单一的、结晶度良好的尖晶石相。

2.2 SEM 分析

图 3 为 LiMn_2O_4 纳米纤维前驱丝、P-600、P-700 和 P-800 的 SEM 图。由图可知, LiMn_2O_4 纳米纤维前驱丝为表面光滑、细长且直径大约为 $1\mu\text{m}$ 的纳米纤维;P-600 的长度大约为 $2\mu\text{m}$,可以看出煅烧后的纳米纤维表面光滑、细长且直径均匀;P-700 的直径大约为 350nm ,并且随着煅烧温度的升高,纳米纤维的形貌发生一定程度的变化,P-600 和 P-700 的表面光滑,P-800 的表面附着些许颗粒。因此,煅烧温度的高低对纳米纤维形貌的影响程度不同,对于 LiMn_2O_4 纳米纤维而言,在煅烧温度为 700°C 的条件下可以制备出形貌较好的 LiMn_2O_4 纳米纤维样品。

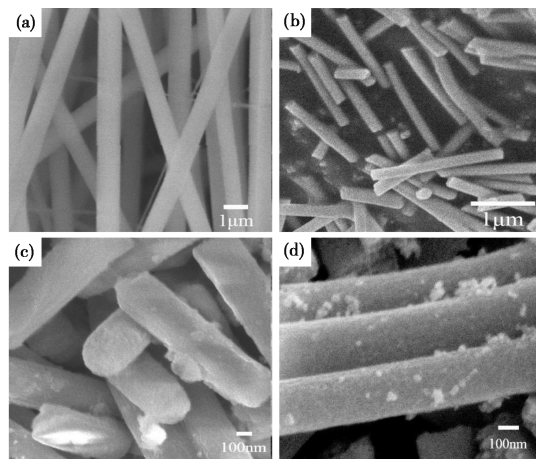


图 3 LiMn_2O_4 纳米纤维前驱丝(a)、P-600(b)、P-700(c)和 P-800(d)的 SEM 图

结合 SEM 和 XRD 分析,可以得出在热处理温

度为 700°C 时可以制备出形貌较好且结晶度也良好的尖晶石型结构 LiMn_2O_4 纳米纤维。

2.3 充放电性能分析

P-700 正极材料在 $0.1\sim 10\text{C}$ 倍率下的充放电曲线见图 4(a),电压的测试范围为 $3.0\sim 4.4\text{V}$ 。由图可知,P-700 正极材料在 0.1C 倍率时的首次充电和首次放电比容量分别为 114.1 和 112mAh/g ,在 1C 时的充电和放电比容量分别为 109.7 和 109.1mAh/g ,在 2C 时的充电和放电比容量分别为 105.8 和 101.9mAh/g ,在 5C 时的充电和放电比容量分别为 91.9 和 91.3mAh/g ,在 10C 时的充电和放电比容量分别为 81 和 80.6mAh/g 。

在 $0.1\sim 10\text{C}$ 倍率下测试 P-700 正极材料的倍率性能,结果见图 4(b),其倍率性能测试不仅是通过增加充电电流密度,同时也增加了放电电流密度。由图可知,P-700 正极材料的放电比容量随着倍率增加到 1C 、 2C 、 5C 和 10C 时分别减小到 109.1 、 101.9 、 91.3 和 80.6mAh/g ,与此同时,其对应的容量保持率分别为 97.4% 、 91% 、 81.5% 和 72% 。对于电池系统而言,电流密度的增大会导致放电比容量的减小,这主要是因为在这样的环境条件下活性材料只有部分参与反应。

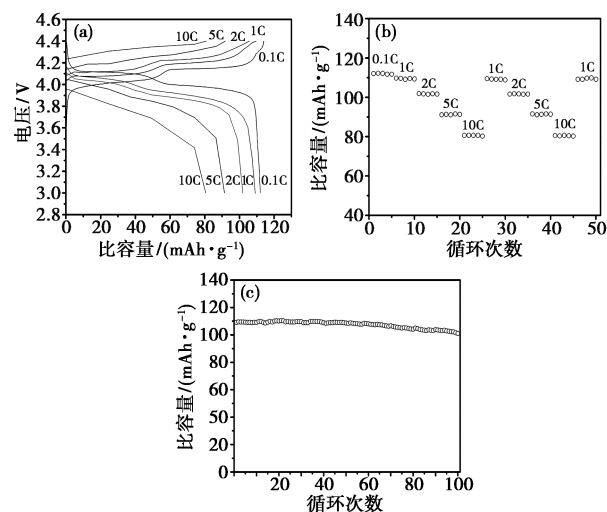


图 4 P-700 正极材料的充放电性能变化情况图

[(a)充放电曲线图;(b)倍率图;(c)循环图]

影响锂离子电池性能的另一个重要条件是循环性能,在 1C 倍率下扣式电池循环 100 次的比容量变化趋势见图 4(c)。由图可知,P-700 正极材料的放电比容量随着循环次数的增大而减小,当循环 100 次的时候,可以看出 P-700 的放电比容量从 109.1mAh/g 减小到 101.1mAh/g ,其容量保持率为 92.7% ,这表明材料的循环性能比较好,正体现

出锂电池比其他电池系统的优势所在,其电池的循环寿命也较长。

P-700 正极材料第 1 圈的 CV 曲线见图 5(a), 电压范围为 3.0~4.4V, 扫描速率为 0.1mV/s。由图可知,扣式电池在充电过程中,金属 Mn 的化合价从 Mn^{3+} 变成 Mn^{4+} ,这是由于 Mn 离子的高氧化还原电位,会使晶体结构由立方体变为正方形并进入高电压区域,这样就会生成两对氧化还原峰,两对氧化还原峰大约是在 3.92/4.10V 和 4.05/4.22V。将获得的数据和 XRD 数据进行比较,相似的氧化还原模型表明该材料是尖晶石相 LiMn_2O_4 ,且具有良好的扩散度和结晶度。此外,由图还可知,还原峰和氧化峰之间的峰电势差大约为 0.17V,还原峰的峰电流以及峰面积均比氧化峰的要低,但相差并不大,说明 P-700 正极材料里存在一部分不可逆容量,在进行第 1 个周期的 CV 曲线扫描时,其中有很少一部分锂离子与电解液发生反应,会在材料的表面形成一个稳定的固体电解质界面膜(SEI),它为锂离子的嵌入和脱出提供了一个稳定的通道,并且图中 CV 曲线中并没有明显的转变,这表明 LiMn_2O_4 具有良好的循环性能。

图 5(b)为 P-700 正极材料的 EIS 谱图。在高电压区域,锂离子在活性材料中的嵌入和脱出过程需要克服结构对其的束缚作用,谱图的组成部分有高频区的近似半圆和低频区的斜线。电荷转移阻抗的大小通过半圆直径的大小来反应,直径越小,电荷转移阻抗越小,由图可知,P-700 正极材料的电荷转移阻抗约为 622.21 Ω 。

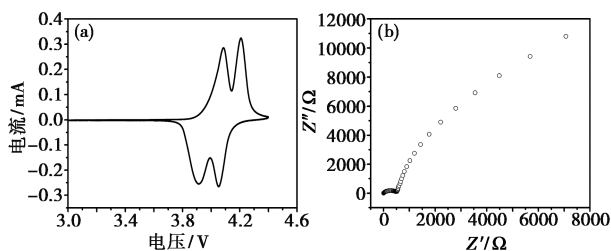


图5 P-700 正极材料的 CV 曲线图(a)和 EIS 谱图(b)

3 结论

通过静电纺丝法成功制备出尖晶石型结构的 LiMn_2O_4 纳米纤维,在 600~800 $^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧制备出的纳米纤维材料可作为锂离子电池的正极材料。并采用 XRD、SEM 以及充放电现代测试分析手段对 LiMn_2O_4 纳米纤维的形貌、结构以及电化学性能进行测试表征,XRD 和 SEM 结果表明煅烧温度为

700 $^{\circ}\text{C}$ 时可以制备出表面光滑、直径大约为 350nm、且结晶度良好、单一的尖晶石型 LiMn_2O_4 纳米纤维;由蓝电电池测试系统测试电池的充放电性能,可知 LiMn_2O_4 的首次充电和放电比容量分别为 114.1 和 112mAh/g,在 1C、2C、5C 和 10C 倍率下的放电比容量分别为 109.1、101.9、91.3 和 80.6mAh/g,并且在 1C 倍率下循环 100 次后的容量保持率为 92.7%;CV 曲线表明其两对氧化还原峰为 3.92/4.10V 和 4.05/4.22V,是典型的尖晶石型 LiMn_2O_4 材料;EIS 谱图表明 LiMn_2O_4 样品的电荷转移阻抗约为 622.21 Ω 。

参考文献

- [1] 曹金亮,张春光,陈修强,等.锂聚合物电池的发展、应用及前景[J].电源技术,2014,38(1):168-188.
- [2] Yoshikazu N, Satoru K, Naoki M. Development of li-ion battery control technology for HEV [J]. Scholarly Journals, 2015, 4(2):225-232.
- [3] 喻济兵,裴波,侯旭.锂离子电池正极材料的研究[J].船电技术,2015,35(11):40-42.
- [4] 张瑾瑾,周友元,周耀,等. LiMn_2O_4 正极材料高温固相合成工艺的优化[J].电池,2010,40(1):27-29.
- [5] 阙东阳,李芳,赵红远.固相法制备层状结构 LiMn_2O_4 正极材料[J].化工新型材料,2015,43(10):7-9.
- [6] Han Chenggong, Zhu Chunyu, Saito Genki, et al. Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 209:225-234.
- [7] 仇光超,夏丙波,孙洪丹,等.水热法制备 LiMnPO_4 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料及其改善的电化学特性[J].无机化学学报,2013,29(3):437-443.
- [8] 杜柯,杨亚男,胡国荣,等.熔融盐法制备 LiMn_2O_4 材料的合成条件研究[J].无机化学学报,2008,24(4):615-620.
- [9] Hung I M, Yang Y C, Su H J, et al. Influences of the surfactant on the performance of nano- LiMn_2O_4 cathode material for lithium-ion battery[J]. Ceramics International, 2015, 41: S779-S786.
- [10] 孙淑英,张钦辉,于建国.尖晶石型 LiMn_2O_4 的水热合成及其锂吸附性能[J].过程工程学报,2010,10(1):185-189.
- [11] Kurc B. Composite gel polymer electrolyte with modified silica for LiMn_2O_4 positive electrode in lithium-ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2016, 190:780-789.
- [12] Purwaningsih D, Roto R, Narsito, et al. Preparation of LiMn_2O_4 microstructure by low temperature solid-state reaction for cathode material[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1101:134-137.
- [13] 王德诚.静电纺丝的技术进展[J].合成纤维工业,2009,32(2):42-57.
- [14] 李智璐,贺爱华.静电纺丝法制备聚合物功能纤维的研究进展[J].合成纤维,2015,44(2):28-33.

收稿日期:2017-01-17

修稿日期:2017-05-19