

$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3 @ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料 在聚合物锂电池中的应用

李庆余¹ 黄德权¹ 赖飞燕¹ 熊 庆¹ 王红强¹ 刘国壮^{2*}

(1.广西师范大学化学与药学学院,桂林 541004;2.广西卓能新能源科技有限公司,钦州 535000)

摘 要 通过以乙酸铜、乙酸铈和乙酸锰制备的锰酸铈铜($\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$)和尖晶石型锰酸锂(LiMn_2O_4)正极材料作为原料,采用溶胶-凝胶法制备了质量分数分别为 0.5%、1.0% 和 2.0% 的锰酸铈铜表面包覆的 LiMn_2O_4 正极材料。采用 X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、充放电循环测试等对包覆材料的结构、形貌和电化学性能进行表征,研究不同包覆比例对材料的微观结构、形貌及在 502030 型电池中电的化学性能。通过 XRD 和 SEM 分析可知,包覆锰酸铈铜对锰酸锂的结构并没有改变,当包覆比例为 1.0% 时,包覆材料分布均匀。对材料进行电化学性能测试发现,纯相 LiMn_2O_4 首次放电比容量为 94.5mAh/g,循环 500 周后容量保持率为 57.78%;包覆比例为 1.0% 的 LiMn_2O_4 首次放电比容量为 106.2mAh/g,循环 500 周后容量保持率为 64.22%,首次放电比容量增加了 12.4%,容量保持率提高了 6.44%。结果表明,经过包覆后材料的电化学性能得到了明显提高。

关键词 LiMn_2O_4 , $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ 涂层,溶胶-凝胶法,软包装锂离子电池,电化学性能

Application of $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3 @ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ anode material in lithium polymer battery

Li Qingyu¹ Huang Dequan¹ Lai Feiyan¹ Xiong Qing¹ Wang Hongqiang¹ Liu Guozhuang²

(1.Guangxi Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials,Guilin 541004;
2.Guangxi Zhuoneng New Energy Technology Co.,Ltd.,Qinzhou 535000)

Abstract Based lanthanum acetate, strontium acetate and acetic acid, prepared strontium and manganese acetate manganese strontium lanthanum and spinel lithium manganese acid (LiMn_2O_4) anode materials as the raw materials, lanthanum strontium manganate surface coated LiMn_2O_4 anode materials were synthesized through the sol-gel method, which coating quality were 0, 0.5%, 1.0% and 0.5%, respectively. Using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and charge-discharge cycle test, the composition, structure, morphology and electrochemical properties of the target material were characterized. The effects of different coating ratios on the structure, morphology and electrochemical properties of the composites were investigated. By XRD and SEM analysis, it can be seen that the structure of the coated lithium manganate had not changed, and when the coating ratio was 1%, the coating material was evenly distributed. The initial discharge capacity of pure LiMn_2O_4 was 94.5mAh/g, and the capacity retention rate was 57.78% after 500 cycles. The first discharge capacity of LiMn_2O_4 with a coating ratio of 1% was 106.2mAh/g. After 500 cycles, the retention rate was 64.22%, the initial discharge capacity increased by 12.4%, and the capacity retention rate increased by 6.44%. The results showed that the material electrochemical properties were obviously improved after the coating.

Key words LiMn_2O_4 , $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ coating, sol-gel method, soft lithium ion battery, electrochemical performance

锂离子电池作为一种新型高效绿色电池,具有高电压、高容量、循环寿命长、安全性能好等显著优

点,广泛应用于笔记本电脑、手机、摄像机、数码相机等众多民用及军事领域^[1-3]。而正极材料是锂离子

基金项目:广西科学研究与技术开发计划(桂科攻 1598008-14、桂科 AA16380042);桂林市第一批科学研究与技术开发(2016010502-2、20150106-3)

作者简介:李庆余(1962-),男,教授,主要研究方向为锂离子电池、超级电容器等。

联系人:刘国壮(1985-),男,工程师,主要研究方向为锂离子电池。

电池的重要组成部分,它不仅作为电极材料参与电化学反应,还要作为锂离子源,因此对锂离子电池的电化学性能影响很大,所以制备锂离子电池时需要优先考虑正极材料的选择。目前,正极材料的发展主要是在 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 (LMO)、 LiFePO_4 等材料的基础上,选取、优化和发展相关的衍生材料^[4-5]。

尖晶石型 LMO 由于具有电位高、成本低、安全性好、资源丰富等优点,是最有希望成为新一代锂离子电池的正极材料。但是,由于 LMO 在充放电过程中存在锰的溶解、Jahn-Teller 效应以及电解液的分解等问题,影响了其电化学性能^[6-8]。研究发现,通过包覆可以有效地提高 LMO 的电化学性能^[7],因为包覆材料可阻止 LMO 材料与电解液直接接触,从而抑制了 Mn 的溶解。包覆材料一般包括金属氧化物、金属单质、非金属单质以及电极材料等^[9-11]。

快离子导体锰酸锶镧($\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$)因具有高的电子电导率(100S/cm)和优良的热稳定性,被认为是最具前景的表面包覆材料^[12]。本实验采用 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ 材料对正极材料 LMO 进行表面包覆,研究在相同适宜的烧结温度下,不同的包覆比例对正极材料 LMO 电化学性能的影响,从而确定合适的包覆比例来提高锰酸锂基 502030 电池的电化学性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

乙酸镧(AR),西陇化工股份有限公司;乙酸锶(AR),西陇化工股份有限公司;乙酸锰(AR),西陇化工股份有限公司;LMO(AR),深圳清华大学研究院;导电碳黑(SP,AR),广州化学试剂二厂;人造石墨 KS-6(AR),成都市科隆化工试剂厂;聚偏氟乙烯(PVDF,电池级),成都市科隆化工试剂厂;铝箔,上海力拓实业发展有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP,电池级),深圳市新宙邦科技有限公司;石墨(电池级),深圳市贝特瑞材料有限公司;乙炔黑(AB,AR),广州化学试剂二厂;羧酸纤维素钠(CMC,AR),广州松柏化工有限公司;丁苯橡胶(SBR,AR),广州松柏化工有限公司。

X 射线衍射仪(XRD,Rigaku D/max 2500V/PC 型),日本 Rigaku 公司;扫描电子显微镜(SEM,FEI Quanta 200 FEG 型),美国 FEI 公司;电子衍射能谱(EDS,Octane SDD,Apollo XLT SDD),美国 Philip 公司。

1.2 锰酸锶镧包覆的锰酸锂材料的制备

包覆材料锰酸锶镧按照质量比 $m(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3)/[m(\text{LMO})+m(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3)]$ 分别为 0、0.5%、1.0%和 2.0%合成。根据 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ 的用量,分别计算称量出乙酸镧、乙酸锶和乙酸锰的用量,将它们加入到干净的三颈烧瓶中,再加入适量的蒸馏水使其完全溶解;然后加入各自对应质量的 LMO,再加入适量的蒸馏水;均匀搅拌 4h 后,再慢慢滴加质量分数为 10%的氨水,调节 $\text{pH}=9$,继续搅拌;然后置于 80℃ 真空干燥箱中将其烘干,再置于管式炉中烧结,在空气气氛条件下 600℃ 下热处理 3h,180 目过筛后即可制备质量分数分别为 0、0.5%、1.0%、2.0%的锰酸锶镧包覆的锰酸锂材料(LLMO),样品分别标识为纯相-LMO、0.5%-LLMO、1.0%-LLMO、2.0%-LLMO。

1.3 502030 型电池的制备及组装

1.3.1 正极片的制备

按照活性物质:碳黑导电剂 SP:石墨导电剂 KS-6:粘结剂 PVDF=92:2:2:4 的质量比进行正极打浆,以 NMP 作为溶剂;将打好的正极浆料用涂布机在铝箔正反面均匀涂布,放入真空干燥箱内真空干燥 12h;将正极片进行裁片刮片后,放入真空干燥箱内在 80℃ 下干燥 4h;然后根据正极片的压实密度($2.8\text{g}/\text{cm}^3$)对极片进行轧膜;称取轧膜后正极片的重量并编号,记录极片质量,备用。

1.3.2 负极片的制备

以石墨作为活性物质,去离子水作为溶,按活性物质石墨:导电剂 AB:粘结剂 CMC:粘结剂 SBR=92:2:2:4 的质量比进行负极打浆;将打好的负极浆料用涂布机在铜箔的正反面均匀涂布,放入真空干燥箱内真空干燥 12h;将负极片进行裁片刮片,然后放入真空干燥箱在 80℃ 下干燥 4h;根据负极片的压实密度($1.55\text{g}/\text{cm}^3$)计算轧膜后极片的厚度,然后对极片进行轧膜,备用。

1.3.3 电池的组装

电池经过正负极耳焊接→极耳贴胶→卷绕→铝塑膜封装→80℃ 真空干燥 24h→手套箱注液等一系列组装后,用热封机进行封边;然后把电池表面电解液擦拭干净,编号;再置于 25℃ 的恒温箱静置 7h,待测。

1.4 样品表征

用 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,测试条件为 Cu $\text{K}\alpha 1$ 辐射,30kV,100mA,10~90°,10°/min。用扫描电子显微镜对样品的形貌、微观组织进行分

析,场电压为 20kV,分辨率为 2.5nm。将制备得到的样品纯相-LMO、0.5%-LLMO、1.0%-LLMO 和 2.0%-LLMO,分别使用 X-射线衍射和扫描电镜进行结构和形貌表征。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1(a)为以乙酸镧、乙酸锶和乙酸锰合成的锰酸锶镧的 XRD 谱图,从图中可以看出,制备的锰酸锶镧纯度很高。图 1(b)为纯相-LMO 和 LLMO 的 XRD 谱图,从图中可以看出,经过不同质量分数的锰酸锶镧涂层包覆的 LMO 样品衍射峰的位置和强度并没有发生明显的变化,也没有产生新的衍射峰,说明锰酸锶镧的包覆并没有改变 LMO 的晶体结构,也没有生成新的物质。另外,也有可能是因为锰酸锶镧的包覆量过少,没有达到 XRD 设备的检出限。

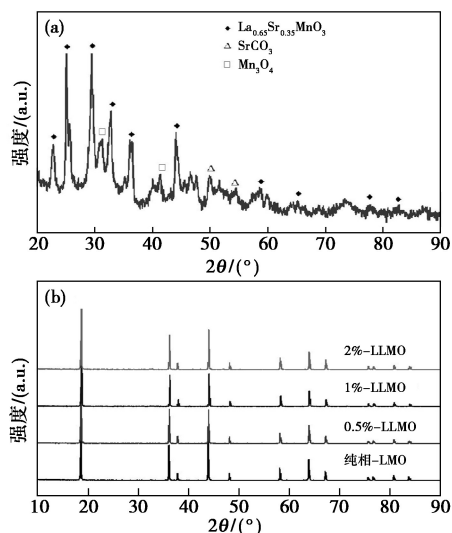


图 1 纯相锰酸锶镧的 XRD 图(a)、纯相-LMO 和 LLMO 样品的 XRD 图(b)

2.2 SEM 分析

图 2 是纯相-LMO 和 LLMO 样品的 SEM 图。图 2(a)为纯相-LMO 颗粒,从图中可以看到,包覆前的 LMO 颗粒大小均匀,表面光滑,轮廓清晰,没有明显的团聚和结块现象。由图 2(b) 0.5%-LLMO 的 SEM 图可以看出,当包覆比例为 0.5% 时,包覆物锰酸锶镧并没有均匀分布在 LMO 颗粒的表面,这可能是因为锰酸锶镧的量过低,没有达到对 LMO 进行包覆的目的,因此包覆效果并不理想。图 2(d)中是包覆比例为 2.0% 时 LLMO 样品的 SEM 图,从图中可以看出,LMO 颗粒表面有较为明显的结块和团聚现象,说明锰酸锶镧在包覆的过程

中不只是包覆在单个的 LMO 颗粒的表面上,还将多个 LMO 颗粒包覆起来,形成团聚。锰酸锶镧的含量越多,团聚现象越容易发生。图 2(c)是包覆比例为 1.0% 的 LLMO 材料 SEM 图,从图中可以看出,样品表面均匀包覆了一层锰酸锶镧,说明在此比例条件下,锰酸锶镧的包覆效果最好。

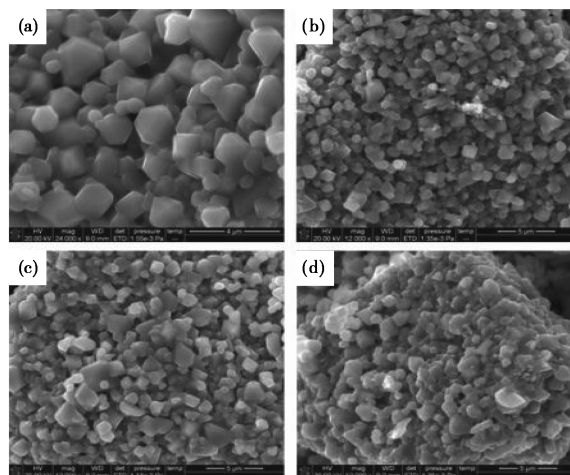


图 2 纯相-LMO 和不同 LLMO 样品的 SEM 图
[(a) 纯相-LMO; (b) 0.5%-LLMO; (c) 1.0%-LLMO;
(d) 2.0%-LLMO]

图 3 为样品 1.0%-LLMO 的锰酸锶镧各元素相对应的 EDS 元素面扫描谱图,由图可见,锰酸锶镧均匀的包覆在 LMO 颗粒的表面,这有利于减少 LMO 材料和电解液的直接接触,从而减少了 Mn 的溶解,增强 LMO 样品的结构稳定性和循环寿命,进而改善其电化学性能。

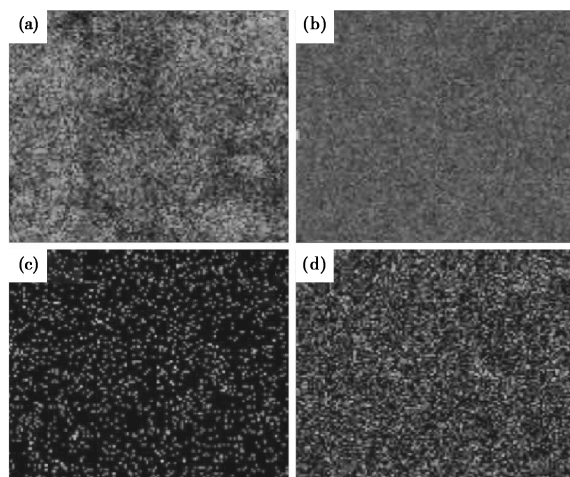


图 3 1.0%-LLMO 样品的 EDS 元素面扫描谱图
[(a) O Kα; (b) Mn Kα; (c) Sr Kα; (d) La Kα]

2.3 电化学性能测试

2.3.1 充放电测试

图 4 是纯相-LMO 和 LLMO 样品组装成

502030 电池测试的首次充放电曲线。从图中可以看出,纯相-LMO 的放电比容量为 94.5 mAh/g , 0.5% -LLMO、 1.0% -LLMO、 2.0% -LLMO 的放电比容量分别为 93.7 、 106.2 、 98.7 mAh/g 。可见,锰酸锶镧包覆后的 LLMO 样品放电比容量开始有所增加,但是随着锰酸锶镧质量增加到一定的量后,样品的放电比容量出现下降。由此可知,适当地包覆活性物质,可以提高电池的放电比容量;过量包覆反而因涂层过厚,导致电池的极化增大。其中包覆材料的质量分数为 1.0% 的样品(1.0% -LLMO)效果最佳,由 SEM 测试结果可知,此时锰酸锶镧均匀地包覆在 LMO 颗粒的表面,有效地减少了 LMO 和电解液材料的直接接触,抑制锰离子的溶解,使电池在充放电过程中减小了极化作用,增强了电池的充放电性能。而过低的包覆比例,因 LMO 材料没有被完全包覆,未能抑制 Mn 的溶解,反而降低了活性物质的量,减小了电池的充放电性能;过多的锰酸锶镧包覆,则可能由于涂层过厚,使 Li^+ 的传输受到了一定的阻碍,从而导致材料放电容量下降,但同时还是起到了阻隔 LMO 和电解液材料直接接触的作用,从而大大减少并抑制了 LMO 中锰的溶解,增强了它的结构稳定性。因此, 2.0% 的包覆质量与 1.0% 的最佳包覆质量比较,虽然充电比容量有所下降,但是相对纯相-LMO 来说还是有了较大提高。

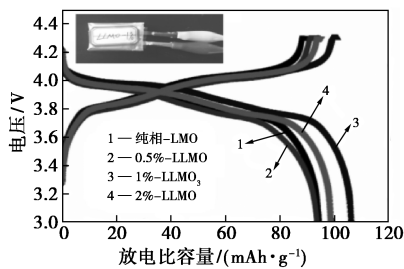


图 4 纯相-LMO 和 LLMO 样品的首次充放电曲线

2.3.2 循环测试

图 5 是纯相-LMO 和 LLMO 样品在 502030 电池中的循环性能曲线。表 1 是纯相-LMO 和 LLMO 样品 500 周循环后的容量保持率。结合图表分析可知,没有包覆的纯相-LMO 放电比容量的曲线起伏相对较大,而包覆过锰酸锶镧的 LMO 放电比容量的曲线相对平稳。当包覆质量分数达到 1.0% 、 2.0% 时,样品的放电比容量不仅有了提高,而且容量保持率也有了提高。由此可知,在相同条件下,锰酸锶镧包覆量为 1.0% 时容量保持率较纯相-LMO 的容量高。实验结果表明,均匀的锰酸锶镧涂层能有效保护 LMO 不被电解液的腐蚀,减少

电解液分解产生的 HF 对 LMO 的侵蚀,减少锰的溶解,提高 LMO 样品的结构稳定性和循环性能。

表 1 纯相-LMO 和 LLMO 样品 500 周循环后容量保持率
(25°C 、 1C 倍率、电压: $3.0 \sim 4.3\text{V}$)

正极材料	首次放电比容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	500 周放电比容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	容量保持率/ %
纯相-LMO	94.5	54.6	57.78
0.5% -LLMO	93.7	52.9	56.45
1.0% -LLMO	106.2	68.2	64.22
2.0% -LLMO	98.7	61.6	62.41

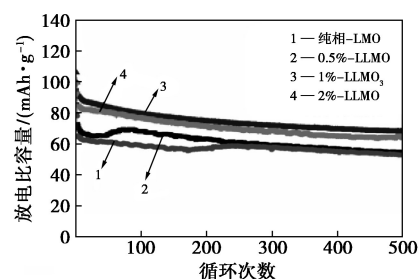


图 5 纯相-LMO 和 LLMO 样品的循环性能曲线

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3 @ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料,研究不同包覆质量比对 LMO 电化学性能的影响,并在 502030 型软包装锂离子电池进行应用和测试,检测改性后 LMO 在工业应用条件下的电化学性能。实验结果表明,锰酸锶镧包覆后的 LMO 结构并没有发生变化,当包覆比例为 1.0% 时,样品表面均匀包覆了一层锰酸锶镧涂层。502030 型电池的电化学性能也有所改善,包覆比例为 1.0% 的样品比 LMO 的放电比容量有了较大提高,循环性能更好。因此,包覆比例为 1.0% 的 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3 @ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的电化学性能更好,它有效地阻止了 LMO 和电解液材料的直接接触,从而减少了锰离子的溶解,增强了它的结构稳定性和循环寿命,进而改善了 LMO 的电化学性能。

参考文献

- [1] Ali Eftekhari. Lithium-Ion batteries with high rate capabilities [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5: 2799-2816.
- [2] Marcus Fehse, Rafael Trócoli, Edgar Ventosa. Ultrafast dischargeable LiMn_2O_4 thin-film electrodes with pseudocapacitive properties for microbatteries [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 5295-5301.

(下转第 232 页)