

尖晶石锰酸锂的制备、改性及其电化学表征

郭秀艳¹ 马国金^{2*} 曾莹莹¹ 吴霞¹

(1.井冈山大学机电工程学院,吉安 343009;2.井冈山大学建筑工程学院,吉安 343009)

摘 要 以 MnCO_3 和 Li_2CO_3 为原料,利用高温固相法制备了尖晶石锰酸锂活性材料,并用 TiO_2 水溶胶对其表面进行掺杂包覆改性。对比研究了活性材料改性前后的微观形貌和结构变化,并对以活性材料为正极材料组成的纽扣电池进行了电化学表征,同时,测试了循环后正极材料在电解液中锰离子的溶解浓度。结果表明:球磨结合高温固相法可成功制备尖晶石型锰酸锂;改性处理并没有改变活性材料的结构,反而优化了 CR2016 型电池的循环性能;在 55°C 、1C 倍率或 10C 倍率下,改性后样品首次放电容量比原样品分别提高了 20% 或 1 倍有余;高温高倍率循环后,改性后正极材料在电解液中浸泡 15d 后,电解液中锰离子浓度仅为原样品的一半。

关键词 尖晶石锰酸锂,高温固相,表面掺杂包覆,电化学性能

Preparation, modification and electrochemical characterization of spinel lithium manganate

Guo Xiuyan¹ Ma Guojin² Zeng Yingying¹ Wu Xia¹

(1.School of Mechanical & Electrical Engineering,Jinggangshan University,Ji'an 343009;

2.School of Building Engineering,Jinggangshan University,Ji'an 343009)

Abstract MnCO_3 and Li_2CO_3 powders were selected as materials,the spinel lithium manganate materials for lithium-ion batteries were prepared,and surface modified using a high-temperature solid-state method and TiO_2 hydrosol,respectively.The morphology and structure of the active materials before and after modified were studied,the electrochemical characterization of a button battery using the spinel LiMn_2O_4 as anode was analyzed.After 100 times charging and discharging circulation,the concentration of manganese ion dissolved from the anode materials in the electrolyte was tested.The results shown that,the spinel lithium manganates can be prepared by ball milling dispersion and high temperature solid-state method.The structures of the original and modified active material were not changed,only optimized the cycle performance of CR2016 type battery.At the same 55°C ,the first discharge capacities of modified sample under 1C and 10 C rate improved 20% and 1time than those of unmodified sample,respectively.Soaking the anode materials for 15 days at a high temperature and high rate,the concentration of manganese ion dissolved from the modified sample in the electrolyte was only half of the unmodified sample.

Key words spinel lithium manganate,high temperature state method,surface modification,electrochemical characterization

尖晶石锰酸锂(LiMn_2O_4)具有安全性优异、价格低和充放电能力较好等优点,被广泛应用于锂离子动力电池的正极材料^[1]。但锰酸锂电池在循环过程中常出现 Mn 的溶解^[2],导致电池容量衰减较快,尤其高温性能较差^[3],这严重制约了锰酸锂正极材料的应用。有研究提出在尖晶石锰酸锂表面涂覆一层金属氧化层,用以隔绝电解液与正极材料的直接接触,但异质界面常造成电池中相偏析和分离^[4-5]。

也有研究显示,用金属离子部分替代锰离子,用以稳定晶体的结构^[6-7],但因其化学活性与锰酸锂不匹配,其改善效果并不佳。表面掺杂包覆改性技术在不改变尖晶石锰酸锂结构的基础上,在一定程度上能够抑制 Mn 的溶解,并改善了锰酸锂电池的循环性能和高温性能^[8-9]。本实验以 MnCO_3 和 Li_2CO_3 粉体为原料,采用球磨加高温固相合成法^[10]制备尖晶石锰酸锂活性材料,并对该材料进行 TiO_2 表面

基金项目:国家自然科学基金(21561016 和 21661015);江西省科技厅科技计划项目(20161BBE50052);井冈山大学博士科研启动项目(JZB17006)

作者简介:郭秀艳(1980-),女,博士,讲师,主要从事材料成型及控制方面的研究。

联系人:马国金(1979-),男,讲师,主要从事材料学方面的研究。

掺杂包覆改性。通过恒流充放电测定纽扣电池的比电容量,分析 TiO_2 改性处理对活性材料形貌、结构、电性能及锰溶解的影响。

1 实验部分

1.1 材料制备

1.1.1 尖晶石型锰酸锂(LiMn_2O_4)的制备

以 MnCO_3 和 Li_2CO_3 (均购于国药集团化学试剂有限公司) 粉末为原料,按摩尔比 $n(\text{Mn}):n(\text{Li})=2:1.05$ 在研钵中充分混合,于马弗炉中加热并保温 (450°C , 3h),使其充分分解后获得 MnO_2 和 Li_2O ;将混合产物以 500r/min 的速率湿法球磨 18h,并将球磨后的产物在马弗炉中高温固相合成(升温 3h, 750°C 保温 10h),随炉冷至室温,获得尖晶石型 LiMn_2O_4 (记作 LMO);采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 溶胶^[11],并将制备的尖晶石型 LiMn_2O_4 与其混合,蒸发溶剂后将产物在 750°C 煅烧 6h,得到 TiO_2 表面掺杂包覆的 LiMn_2O_4 (记作 TLMO)。

1.1.2 纽扣电池的制备

分别以 TiO_2 表面掺杂包覆前后的尖晶石 LiMn_2O_4 为活性材料,并与导电炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂按质量比 8:1:1 混合,涂布在铝箔上, 80°C 真空干燥后裁片得到正极材料,金属锂为负极,聚丙烯微孔膜为隔膜,加入一定量的 LiPF_6 电解液,将其组装到 CR2016 型纽扣电池壳中,封口,完成电池制作,并测其在室温 (25°C) 和高温 (55°C) 环境下不同倍率的电性能。

1.2 材料的测试与表征

采用电子显微镜(SEM, JSM-6510LV 型)观察不同阶段各产物的形貌,加速电压为 5kV;采用 X 射线仪(XRD, D/MAX 2550VB3/PC * 型)分析 TiO_2 表面掺杂包覆前后 LiMn_2O_4 的结构特征,扫描范围 $10\sim 80^\circ$,扫描速度 $0.02^\circ/\text{s}$;采用电感耦合等离子体-原子吸收光谱法(ICP-AES, ICP-2000 型)分别测试掺杂包覆前后两种电池高温循环形成稳定固体电解质界面(SEI)膜后,正极片浸泡不同时间后电解液中锰离子的浓度。

2 结果与讨论

2.1 粉体形貌与结构分析

图 1 为 $\text{MnO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 机械混合物、LMO 和 TLMO 的 SEM 图。由图可见, $\text{MnO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 机械混合物混合的较为均匀;LMO 中尖晶石相明显,颗粒均匀细小,且多成薄片状,这主要是因为随着球磨时

间的延长,粉体之间、粉体与球磨壁之间相互摩擦碰撞的几率增大,粉体发生塑性变形的同时,产生冷作硬化致使其碎化,粉体被搅拌的更加均匀,粉末颗粒间的接触面积增大,高温固相反应更加充分所致。TLMO 中颗粒表面涂膜明显,但仍能观察到完整的尖晶石相,说明材料结构在包覆过程中保持完整。

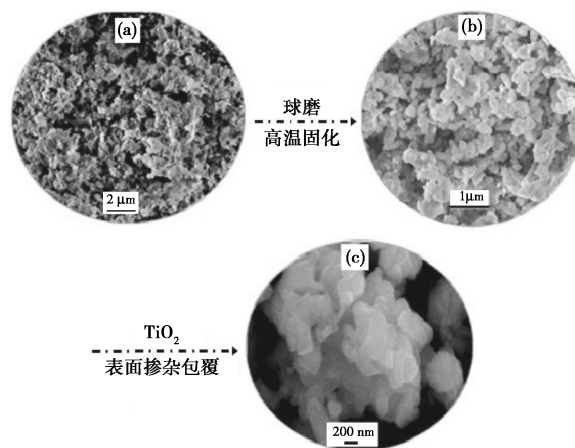


图 1 $\text{MnO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 机械混合物(a)、LMO(b)和 TLMO(c)的 SEM 图

为进一步印证 TiO_2 表面掺杂包覆前后材料的结构,对其进行 XRD 分析,结果见图 2。由图可知,从特征晶面可以看出, TiO_2 表面掺杂包覆前后的材料特征衍射线一致,且出现的衍射峰归属于 LiMn_2O_4 的(111)、(311)、(400)等晶面,与其标准谱对照证实确为立方相尖晶石型 LiMn_2O_4 ^[12]。另外,经 TiO_2 表面掺杂包覆改性后,衍射峰强度增加,说明改性并没有改变锰酸锂的晶体结构,但改变了晶面的间距^[13]。

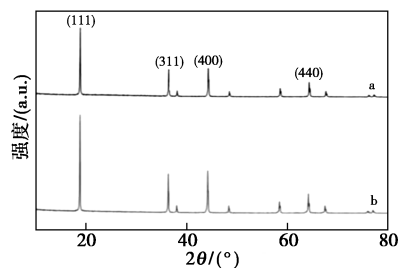


图 2 LMO(a)和 TLMO(b)的 XRD 谱图

2.2 电性能和热性能分析

室温 (25°C) 和高温 (55°C) 条件下, LMO 和 TLMO 在 0.1C、1C 和 10C 倍率下不同循环周期的放电比容量变化趋势见图 3。由图可知, 55°C 、1C 倍率下,以 TLMO 为正极材料的纽扣电池首次放电比容量比未包覆的原样品提高 20% 以上, 55°C 、10C 倍率下,则高出 1 倍有余;而正极材料同为

TLMO 的电池,高温下其电池比容量要高于常温下;很明显,TLMO 的比容量远远高于 LMO 电池。这就说明,无论在何种倍率下, TiO_2 对尖晶石型 LiMn_2O_4 的表面包覆均能提高其电池容量,与包覆前相比,电池循环性能稳定,尤其是在高温下,电池循环稳定性更好。这可能是由于 TiO_2 掺杂包覆尖晶石 LiMn_2O_4 后,在其表面形成了均匀阳离子表面掺杂层,该层既能维持整个 LiMn_2O_4 颗粒晶体结构的稳定,又能抵抗氟氢酸的腐蚀,从而形成了稳定的 SEI 膜,阻止了锰的溶解和扩散。

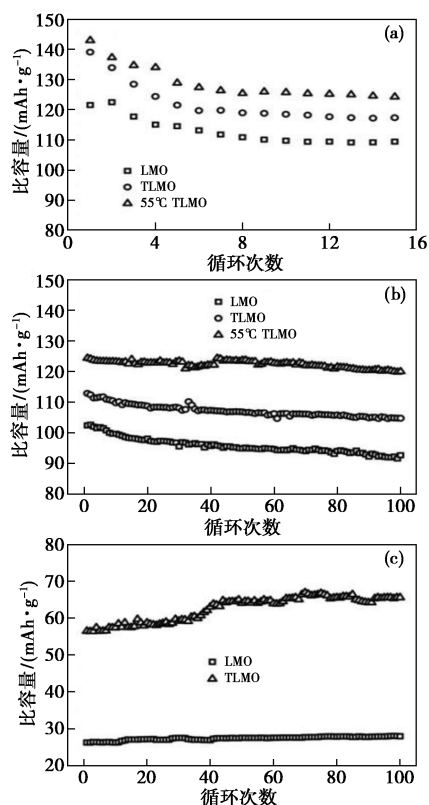


图 3 室温(25°C)和高温(55°C)条件下,LMO 和 TLMO 在 0.1C(a)、1C(b)和 10C(c)倍率下不同循环周期的放电比容量变化趋势图

2.3 高温循环后正极片 SEM 分析

为进一步探究循环后两种正极片的状态,将高温环境下 10C 充放电循环 100 次后的样品拆开,并去除正极片表面的残余电解液,烘干后观察其 SEM 形貌,结果见图 4。对比来看,TLMO 表面明显光滑,棱角分明,而 LMO 颗粒表面粗糙,外边缘轮廓不清。对比分析图 4(b)和(d)图,更加说明了这一点。未经 TiO_2 掺杂包覆的样品 LMO 正极片表面呈多孔状,质地松散,而掺杂包覆后,TLMO 基体更加密实。由此可见, TiO_2 表面掺杂包覆有效增强了尖晶石 LiMn_2O_4 粉体颗粒表面的致密度,提高了

LiMn_2O_4 材料 SEI 膜的稳定性,使其获得更高的电池容量。

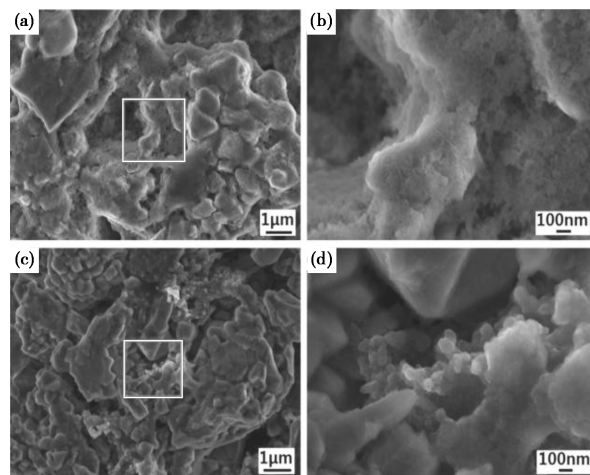


图 4 55°C、10C 倍率下循环 100 次后 LMO 和 TLMO 正极片的 SEM 图
[(a)和(c)分别为 LMO 和 TLMO 正极片;
(b)和(d)分别为对应的局部放大图]

2.4 ICP-AES 分析

10C 倍率下,55°C 循环后的电池形成稳定 SEI 膜后,将各自正极片分别浸泡在同种电解液中一段时间,测其电解液中锰离子的浓度,结果见图 5。由图可知,测试前 5 天,两者均发现仅有少量的锰离子溶解,但从第 6 天开始,电解液中的锰离子浓度均出现了不同程度的线性增长,尤其是未掺杂包覆的 LMO 正极片,其增长趋势明显高于掺杂包覆的 TLMO 样品。

利用 Origin 中的 Fitting 函数,对浸泡不同时间正极片的电解液中锰离子浓度进行线性回归拟合分析,最终得到锰离子浓度与浸泡时间的本构方程见式(1)和式(2)。

$$y_{\text{LMO}} = -186.9 + 36.1x \quad (x \geq 6) \quad (1)$$

$$y_{\text{TLMO}} = -106.8 + 17.4x \quad (x \geq 6) \quad (2)$$

通过本构方程,可以预测浸泡不同时间电解液中锰离子的浓度。由图 5 同时也可看出,浸泡时间越长,两者差距越大,浸泡 15 天后,电解液中锰离子

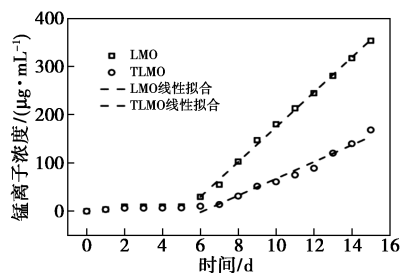


图 5 浸泡时间对电解液中锰离子浓度的影响

浓度仅为原样品的一半。可见,即使是在高温多次充放电循环下,表面掺杂包覆 TiO_2 改性的方法有效抵抗了电解液的腐蚀,达到了提高正极材料稳定性的目的。

3 结论

(1)通过球磨和高温固相合成工艺成功制备了尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料,并开发了增强其抗腐蚀能力的 TiO_2 表面掺杂包覆新方法。

(2) TiO_2 掺杂包覆前后尖晶石 LiMn_2O_4 结构不变,且均表现出了较好的电性能,尤其是包覆后的材料,在高温下,表现出了较好的循环稳定性和更高的电池容量。

(3)与合成的尖晶石 LiMn_2O_4 材料相比,包覆后的材料表面致密度较高,抗电解液腐蚀能力较强,说明 TiO_2 掺杂包覆改性能够促使其形成稳定的 SEI 膜,抑制锰离子的溶解。

参考文献

- [1] Jiang Caihua, Tang Zilong, Zhang Zhongtai. From hydrated layered-spinel lithium manganate composite to high-performance spinel LiMn_2O_4 : a novel synthesis tuned by the concentration of LiOH [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (15): 11773-11779.
- [2] Chen Haihui, Ma Tianyi, Zeng Yingying, et al. Mechanism of capacity fading caused by $\text{Mn}(\text{II})$ deposition on anodes for spinel lithium manganese oxide cell [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materm*, 2017, 32(1): 1-10.
- [3] Zhan Chun, Lu Jun, Kropf A Jeremy. $\text{Mn}(\text{II})$ deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganate-carbon systems [J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 2437-2445.
- [4] Waller G H, Brooke P D, Rainwater B H, et al. Structure and surface chemistry of Al_2O_3 coated LiMn_2O_4 nanostructured electrodes with improved lifetime [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306(29): 162-170.
- [5] Tron A, Park Y D, Mun J. AlF_3 -coated LiMn_2O_4 as cathode material for aqueous rechargeable lithium battery with improved cycling stability [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325(1): 360-364.
- [6] Bao Yinhua, Zhang Xingyu, Zhang Xu. Free-standing and flexible LiMnTiO_4 /carbon nanotube cathodes for high performance lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 321(20): 120-125.
- [7] Yi Tingfeng, Mei Jie, Zhu Yanrong. Key strategies for enhancing the cycling stability and capacity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 316 (1): 85-105.
- [8] 陈姿, 江奇, 李欢. 尖晶石锰酸锂表面包覆改性材料作用机理研究进展 [J]. *功能材料*, 2017, 48(11): 11060-11065.
- [9] Chen Meifeng, Chen Peng, Yang Fan, Ni, Mo. Co-doped lithium Manganate with significantly enhanced discharge capacity and cycling stability [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 206(10): 356-365.
- [10] Cao Jinhua, Guo Shouwu, Yan Ruiyang, et al. Carbon-coated single-crystalline LiMn_2O_4 nanowires synthesized by high-temperature solid-state reaction with high capacity for Li-ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741(15): 1-6.
- [11] 李雯, 徐刚, 汪建勋. 钽掺杂二氧化钛薄膜的溶胶-凝胶法制备及光电性能调控 [J]. *材料科学与工程材料*, 2018, 36(1): 10-14.
- [12] 余刚, 肖作安, 周哲. 自模板法制备镍掺杂的锰酸锂纳米棒及其电化学性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(1): 15-19.
- [13] 李小庆, 王晶, 刘正实. 锰酸锂电池掺杂钴镍对电化学性能影响研究 [J]. *电源技术*, 2017, 41(7): 987-988.
- [14] Liu F Z, Yi P, Wang X, et al. Degradation of acid orange 7 by an ultrasound/ ZnO -GAC/persulfate process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018(194): 181-187.
- [15] 程海明, 王磊, 王睿, 等. Zeta 电位法测定胶原及其降解物的等电点 [J]. *皮革科学与工程*, 2006, 16(6): 40-43.
- [16] 史欢欢. 活性炭负载锰/镁复合吸附剂制备及对罗丹明 B 吸附研究 [D]. 天津: 天津城建大学环境与市政工程学院, 2017.
- [17] 周强, 段钰峰, 冒咏秋, 等. 活性炭吸附动力学及吸附机制研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(29): 10-17.
- [18] 毛丽莉. 氧化镁基吸附材料的成型及性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学化学化工学院, 2014.
- [9] Chen Y Q, Wu J F, Yang W S, et al. Zn/Fe-MOFs-derived hierarchical ball-in-ball $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ @ carbon nanospheres with exceptional lithium storage performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 211-218.
- [10] 王莹, 陈家斌, 张黎明, 等. 超声波协同活性炭纤维活化-硫酸盐降解 AO7 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(4): 1404-1412.
- [11] 张华. 柚皮基活性炭制备及吸附应用机理研究 [D]. 南宁: 广西大学轻工与食品工程学院, 2013.
- [12] Duranoglu D, Trochimczuk A W, Beker U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 187: 193-202.
- [13] 尹艳山, 张军, 盛昌栋. NO 在活性炭表面的吸附平衡和动力学研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2010, 30(35): 49-54.

收稿日期: 2018-06-27

收稿日期: 2018-06-23

修稿日期: 2019-08-05