

尖晶石锂锰氧化物大电流充放电性能研究进展

刘环敏, 刘耘畦

(昆明理工大学 生物与化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 锂锰氧化物资源丰富、成本低廉、工艺简单, 最有希望替代锂钴氧化物正极材料, 论文综述了尖晶石型锂锰氧化物的制备方法、性能改善等方面的研究进展. 介绍了影响锂锰氧化物正极材料大电流充放电性能的主要因素, 及相关的改善方法, 如表面包覆锂钴氧、用纳米不锈钢纤维代替传统的乙炔黑、制备烧结电极等.

关键词: 锂锰氧化物; 大电流充放电性能; 尖晶石

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007- 855X(2004)03- 0087- 04

Progress in the Electrochemical Performance of Spinel LiMn_2O_4 at High Rate During Charging- Discharging

LIU Huan-min, LIU Yun-qi

(Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: The recent progress in lithium manganese oxides spinel as cathode materials of lithium-ion batteries is reviewed. The main factors to influence the electro-chemical properties of LiMn_2O_4 at higher rate during charging-discharging is introduced, and the related solutions are also discussed, such as surface coating of LiMn_2O_4 with LiCoO_2 , using nano-fibre stainless steel as conducting agent, and preparation of agglomeration electrode et al.

Key words: lithium manganese oxides; high rate during charging-discharging; spinel

0 引言

锂锰氧化物资源丰富、成本低廉、对环境友好、工艺简单, 尤其是具备三维大隧道能够承受大电流充放电的优势, 成为锂离子二次电池正极材料研究开发的热点, 是最有希望替代锂钴氧化物的正极材料. 然而其循环过程中容量迅速衰减, 特别是在较高温度下 ($50\text{ }^\circ\text{C}$) 容量衰减较快成为阻碍其应用的主要问题^[1]. 为此, 研究人员做了大量的工作, 并取得了许多可喜的进展. 论文就目前锂锰氧化物的制备方法、掺杂改性、表面处理等研究进展作了简要介绍. 详述了尖晶石锂锰氧化物作为大型动力电源材料的大电流充放电性能的影响因素和改进方法.

1 尖晶石锂锰氧化物的研究进展

目前对尖晶石锂锰氧化物的研究主要集中在对尖晶石结构的完善, 提高循环性能尤其是高温下的容量保持能力上^[2]. 主要改进固相反应制备方法, 采用 Pechini 法、共沉淀法、微波合成等合成方法完善尖晶石结构; 采用掺杂改性、表面处理等优化手段, 稳定尖晶石结构提高其抗电解液氧化能力. 表 1 就近期尖晶石锂锰氧化物的主要研究进展作了简要介绍.

从表 1 的方法对提高尖晶石锂锰氧化物的大电流充放电性能改善不大. 尖晶石锂锰氧化物是一种较有前途的大型动力电源材料, USA BC (US Advanced Battery Consortium) 的中期目标电动汽车用动力电池之一就是锂离子电池 LIB (要求高功率的 LIB 的比功率大于 $1\ 000\ \text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$). 如果锂离子电池的大电流充放电

收稿日期: 2003- 07- 08.

第一作者简介: 刘环敏 (1978. 8~), 女, 硕士. 主要研究方向: 功能材料化学. E-mail: liumier-hm@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

性能低,达不到动力电源材料的功率要求,会限制锂离子电池的应用范围.因此提高锂锰氧化物的大电流充放电性能应该是当前锂锰氧化物研究发展的重点.

表1 尖晶石锂锰氧化物研究进展

改进方法	改进目的及存在的问题
高温固相法	工艺简单,制备条件容易控制.但生产周期长,物相不均匀,晶粒形状无规则,粒度分布范围宽.在烧结的预备过程和结束后的降温过程中让原料充分研磨,其初始比容量可达110~120 mAh/g,循环200次后的放电比容量仍能保持在100 mAh/g以上 ^[6~8]
Pechinichi 法	反应温度低,时间短,最终材料颗粒均匀,材料电化学性能好.但制备成本较高,颗粒较细,密度较低.文献[9]表明:初始放电容量接近于锰酸锂的理论比容量,第二次循环后的放电比容量为139 mAh/g,循环50次后的放电比容量为97 mAh/g,效果较好.
共沉淀法	锰盐在空气中易氧化成为氧化锰,而且锂盐往往沉淀不完全,有可能产生副产物.通过调整溶液的pH把溶液中的锰离子和锂离子一起沉淀下来,从而达到锂锰在原子水平上充分混合 ^[10] .
乳胶干燥法	工艺简单,条件容易控制,性能良好,但恒温时间较长.锂盐和锰盐溶于水形成均一溶液,然后加入乳化剂高速搅拌,使之充分乳化.最后滴加到热煤油中,把水和煤油蒸发掉,得前驱体 ^[11,12] .
熔融提渍	提高反应物分子间的接触,反应效率,反应温度低,有较好的电化学性能,但LiNO ₃ 分解产生的NO ₂ 会对环境污染,有副产物 ^[13] .
微波合成	制备时间短(10 min),节约能源,缩短反应时间及降低成本初始容量可达140 mAh/g,循环10次后为90 mAh/g ^[14] .
掺杂	可以提高晶格的无序化程度,增强尖晶体结构的稳定性,当掺杂离子的价态 ≤ 3 时会降低Mn ³⁺ 离子的含量,从而抑制Jahn-Teller效应.但掺杂会引起容量下降. Cr ³⁺ , Co ²⁺ 和F ⁻ 是3种掺杂效果较好的离子, Cr ³⁺ 的最优掺杂量为1% (即铬占铬、锰总摩尔数的1%), Co ²⁺ 为8%, F ⁻ 为2.5% ^[15~17] .
表面包覆	有效抑制锰溶解和电解质的分解 包覆一层LiBO ₂ ^[18] 或Li ₂ CO ₃ 膜, Li ⁺ 可自由出入这层膜,而H ⁺ 和电解质溶液不能自由出入这层膜
有机物处理	表面处理剂与表面的锰空轨道成键,使锰空轨道不再对电解质溶液的分解起催化作用,从而抑制了电解质的分解. 如用乙酰丙酮处理 ^[19]

2 影响锂锰氧化物大电流充放电性能的因素

目前锂锰氧化物正极材料还不能达到大电流充放电性能.较大的充放电电流密度将影响电池的可逆容量以及循环性能,甚至破坏电池.这是由于锂离子的扩散系数较低,在Mn₂O₄晶格中的迁移速度很慢.如果进行大电流充放电将导致在充电时只有表层上的锂离子脱离尖晶石相LiMn₂O₄,表面电位迅速升高达到充电电压上端而停止充电;相反,在大电流放电时,由于锂离子在Mn₂O₄晶格中扩散缓慢不能深层嵌入只停留在LiMn₂O₄表面,在电极表面上产生极化电位,使得电位迅速下降抵达最低放电电压而终止放电.因此要弄清影响大电流充放电性能的原因,找到提高大电流充放电能力的方法.

2.1 材料电导率的影响

锂离子电池正极材料通常是半导体,其电导率在 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间.其中LiMn₂O₄材料的电子电导率较低($10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),而LiCoO₂电导率较高($10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).为提高材料的电导率,可在材料中加入一定量的导电剂,比如乙炔黑等.加入导电剂是为了提高材料的电导率.加入过少将影响材料的电导率,影响材料的可逆容量;但加入过多的导电剂会降低活性物质在阴极材料中的百分比从而减少电极容量. Park, Sung-Chul^[3]通过实验给出不同乙炔黑对初始容量和充放电电流的影响.随着乙炔黑质量含量的增加,初始容量增加,但当乙炔黑的掺入量达到7% (质量比)时,容量已达到较高值,以后随乙炔黑掺入量的增加活性物质容量基本保持在一定值.

而 Sooho Ahm^[5] 等以纳米不锈钢纤维作导电剂, 并与乙炔黑比较后认为导电剂对锂离子电池的大电流放电能力有较大的影响. 采用纳米不锈钢纤维能降低电极的电阻, 提高导电性.

另一方面 Park, Sung-Chul^[3] 利用钴酸锂的电导率比锰酸锂的电率高, 提出在尖晶石 LiMn_2O_4 材料表面包覆一层 LiCoO_2 , 以提高其导电能力. 具体方法为: 用溶胶-凝胶法制备 LiCoO_2 包覆液. 取计量比的醋酸锂和醋酸钴(摩尔比为 1:1) 在螯合剂乙二醇的作用下混合成凝胶溶液. 将 LiMn_2O_4 材料加入该凝胶溶液, 用氨水调节其 pH 值到 6.5~7.0, 80~90℃ 下回流 6h. 然后将回流物真空干燥后于 750℃ 下煅烧 6h, 得到包覆 LiCoO_2 的尖晶石 LiMn_2O_4 产物.

由溶胶-凝胶法制得的 LiCoO_2 颗粒较小, 分布均匀, 成粒子状存在于 LiMn_2O_4 表面, 一方面有效的减少了锰与电解液的接触, 减少了锰的溶解, 提高了材料的容量(包覆 LiCoO_2 后材料的容量高于 120 mAh/g, 纯 LiMn_2O_4 的容量为 115 mAh/g); 另一方面较大幅度的提高其充放电倍率, 20 倍率(2400 mA/g) 充放电的容量保持率为 85%, 1 倍率室温循环 100 次容量仍能保持在 120 mAh/g^[4].

另外, 在电极制备过程中, 使用了粘结剂如聚偏氟乙烯(PVDF). 粘结剂导电性能差会影响材料的导电性, 另外也会占去阴极材料的一定百分比而减少活性物质所占有的百分率. 因此在确保好的粘结性的情况下尽量少加粘结剂. 作者认为使用烧结电极代替传统的涂布电极有助于提高锂离子的扩散能力, 提高大电流充放电性能.

2.2 正极活性物质扩散能力影响

锂离子在 LiMn_2O_4 正极活性物质的固相扩散系数很小仅为 $5 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 因此正极活性物质的粒径和表面积对锂离子电池有很大影响. 颗粒太大会影响锂离子的深度嵌入, 从而影响材料的容量. 颗粒较小有利于锂离子的深层嵌入, 但会降低材料的体积密度从而降低材料的体积比容量. 此外, 颗粒较小材料的比表面积将较大, 与电解液的接触面积也变大, 结果将造成锰离子在电解液中的溶解增大, 降低材料的电化学循环稳定性. 为解决这一矛盾, 可想办法使材料制成球形颗粒, 即由许多的细小颗粒烧结在一起形成带有小孔的球形颗粒. 这种球形颗粒一方面具有许多微细小孔有利于锂离子的嵌入, 另一方面又具有较小的比表面积可减少电解液的侵蚀, 颗粒间能更好的堆积在一起, 具有更高的密度.

锂离子在 LiMn_2O_4 正极活性物质的液相扩散系数也不大, 当大电流放电时, 处于细孔中的锂离子, 从孔壁进入正极活性物质中, 使细孔中的 Li^+ 浓度减小, 极化增加, 放电困难. 如果细孔的孔径大, 孔的长度小, Li^+ 扩散快, 锂离子电池就可继续放电. 锂离子放电时, 随着 Li^+ 嵌入活性物质中, 也必然注入电子. 电子在粒内移动速率比较快, 但在粒子间的移动速率较慢. 因此, 必须加入导电物质石墨或乙炔黑, 以提高电子移动速率.

3 结束语

动力汽车启动时, 需要短时间(几秒)的大电流放电. 我们知道铅酸电池可大电流放电(大功率放电), 但比能量相当小, MH-Ni 电池的比能量也比锂离子电池小. 锂锰氧化物具有较高的安全性、低廉的价格和良好的电化学性能, 是最有前途的动力汽车的能源之一. 研究锂锰氧化物正极材料的大电流充放电性能势在必行.

参考文献:

- [1] Inoue T, Sano M. An Investigation of Capacity Fading of Manganese Spinel Stroed at Elevated Temperature[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145: 3704~ 3707.
- [2] 张国昀, 姜长印, 万春荣, 何培炯. 锂离子蓄电池锂锰正极活性材料[J]. 电源技术, 2001, 25: 175~ 178.
- [3] Sung-Chul Park, You-Min Kim, Yong-Mook, et al. Improvement of the Rate Capability of LiMn_2O_4 by Surface Coating with LiCoO_2 [J]. Journal of Power Sources, 2001, 103 (1): 86~ 92.
- [4] 郑子山. 锂离子二次电池正极材料 LiMn_2O_4 的制备、结构及性能研究[D]: 博士论文. 清华大学, 2002.
- [5] Sooho Ahm, et al. Development of High Capacity, High Rate Lithium Ion Batteries Utilizing Metal Fiber Conductive Additives [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81: 896~ 901.

- [6] Berker J, Pyneberg R, Kossbaug R. Determination of Thermodynamic, Kinetic and Interfacial Properties for the Li/LiMn₂O₄ System by Electrochemical Techniques[J]. J Power Sources, 1994, 52: 185.
- [7] Guyomard D, Tarascon J M. Li Metal-free Rechargeable LiMn₂O₄/Carbon Cells: Their Understanding and Optimization[J]. J Electrochem Soc, 1992, 139: 937.
- [8] Liu W, Kowal, Farrington G C. Mechanism of the Electrochemical Insertion of Lithium into LiMn₂O₄ Spinel[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145: 460.
- [9] Barboux P, Manthrim J M, Schokoohi F K. The Use of Acetates as Precursors for the Low-temperature Synthesis of LiMn₂O₄ and LiCoO₂ Intercalation Compounds[J]. J Solid State Chem., 1991, 94(1): 185~ 196.
- [10] Hwang K T, Um W S, Lee H S, et al. Powder Synthesis and Electrochemical Properties of LiMn₂O₄ Prepared by an Emulsion-drying Method[J]. J Power Sources, 1998, 74(2): 169~ 174.
- [11] Myung S T, Chung H T. Preparation and Characterization of LiMn₂O₄ Powders by the Emulsion Drying Method[J]. J Power Sources, 1999, 84(1): 32~ 38.
- [12] Xia Yong-jia, Yasufumi H, Masamisum N, et al. Studies on Li-Mn-O Spinel System (Obtained from Melt-impregnation Method) as a Cathode for 4 V Lithium Batteries[J]. J Power Sources, 1998, 24: 24~ 28.
- [13] Robertson A D, Lush, Howard W F, et al. M³⁺ Modified, LiMn₂O₄ Spinel Intercalation Cathodes[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 3505~ 3512.
- [14] Tarascon J M, Mckinnon W R, Coowar F, et al. Synthesis Condition and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into Spinel LiMn₂O₄[J]. J Electrochem Soc, 1994, 141: 1421.
- [15] Mehrens M W, Butz, Oestenr. The Influence of Doping on the Operation of Lithium Manganese Oxide Spinel[J]. J Power Sources, 1997, 68: 582~ 585.
- [16] 赵铭姝, 张国范, 翟玉春, 田彦文. 锂离子电池正极材料尖晶石型锰酸锂的制备[J]. 电源技术, 2001, 25(3): 246~ 250.
- [17] Amatucci G G, Blyr A, Sigala C, et al. Electrochemical and Structure of Li_{1-x}Mn_{2-x}O₄ Spinel for Improved Elevated Temperature Performance[J]. Solid State Ionics, 1997, 104(1): 13~ 25.
- [18] Amatucci G G, Tarascon J M. Patent Us 5 705 291[P], 1998.

(上接第86页)

致谢 英国 Bristol 大学教授, 皇家学会会员 Geoffery Eglinton, Swansea 大学 Katherine Ficken 博士在树脂醇 GC-MS 测试及谱图解析等方面提供的帮助表示致谢; 中科院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室及广东省环境利用与保护重点实验室, 傅家谟院士, 博导盛国英、张干研究员提供了实验条件, 煤炭科学研究总院, 杭州环境保护研究所卜贻孙在项目中提出了很好建议, 在此, 并致谢。

参考文献:

- [1] 李宝才, 孙淑和, 吴奇虎, 等. 阴离子交换色谱和硅胶柱色谱用于褐煤蜡族组成的分离[1]. 燃料化学学报, 1988, 16(1): 30~ 34.
- [2] 李宝才, 张惠芬. 云南褐煤蜡氧化精制的研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(3): 277~ 281.
- [3] 李宝才, Katherine Ficken, Geoffery Eglinton, 等. 褐煤树脂烃化学组成及结构特征[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(1): 80~ 90.
- [4] 李宝才, 卜贻孙, 张惠芬, 等. 褐煤树脂中游离酸的化学组成与结构特征[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(2): 162~ 169.
- [5] 李宝才, 卜贻孙, 傅家谟, 等. 蒙旦树脂中结合酸的化学组成与结构特征[J]. 昆明理工大学学报, 2000, 25(3): 79~ 84.
- [6] 李宝才, 孙淑和, 吴奇虎, 等. 褐煤树脂化学组成的研究[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(4): 429~ 434.
- [7] 姚龙奎, 唐运干. 舒兰褐煤树脂组分中某些分离物化学研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(1): 86~ 88.
- [8] 卢冰, 唐运干, 姚龙奎, 等. 褐煤蜡树脂中多环芳烃组成的研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(2): 170~ 175.
- [9] 卢冰, 唐运干. 褐煤蜡中树脂组分的化学研究-生物标志物[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(3): 262~ 267.
- [10] Hamilton R J, Hamilton S. Lipid Analysis, A Practical Approach[M]. Oxford University press, 1992, 293~ 298.
- [11] 林启寿. 中草药成分化学[M]. 北京: 科学出版社, 1977. 56~ 454.
- [12] 姚新生. 天然药物化学: 第三版[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000. 276~ 420.