

锂离子电池正极材料表面包覆 MgO 的研究

白玉敏, 戴永年, 姚耀春

(昆明理工大学 真空冶金及材料研究所, 云南 昆明 650093)

摘要: 锂离子电池正极材料和电解液之间的恶性相互作用是引起正极材料和电池性能劣化的重要原因. 实验研究了在锂离子电池正极材料尖晶石 LMn_2O_4 上包覆 MgO 来改善材料在循环过程中容量衰减过快的问题. 研究表明, MgO 包覆层的存在减少了正极材料与电解液直接接触, 阻止了电解液对材料的侵蚀, 从而有效地改善了材料的循环性能.

关键词: 锂离子电池; LMn_2O_4 ; 表面包覆; MgO

中图分类号: TM 911.48 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2006)05-0014-03

A Study of MgO-coated Surface Modification of LMn_2O_4

BAI Yu-min, DAI Yong-nian, YAO Yao-chun

(Institute of Vacuum Metallurgy & Materials, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract The vicious interaction between the positive active materials and the electrolyte within the Li-ion batteries accounts for the deteriorating of the performance of the cathode materials and batteries. In order to improve the structural stability of the LMn_2O_4 as cathode materials of Li-ion batteries in cycling, spinel LMn_2O_4 is coated with a thin layer of MgO. The study shows that the layer of MgO can reduce the direct contact of LMn_2O_4 with electrolyte, avoiding corrosion from the electrolyte and enhancing the electrochemical performance of the positive active materials for lithium ion batteries.

Key words Lithium ion batteries; LMn_2O_4 ; surface modification; MgO

0 引言

在锂离子电池正极材料中, LMn_2O_4 以其成本低廉、安全性好、污染少而备受关注, 成为最有前途的正极材料之一. 然而在充放电过程中, LMn_2O_4 存在着严重的容量衰减问题, 特别是在高温环境下, 衰减更为严重, 由此导致 LMn_2O_4 的循环性能的恶化, 成为制约锰基材料作为锂离子电池正极材料的瓶颈.

研究表明, 造成 LMn_2O_4 容量衰减的原因主要是锰离子在电解液中的溶解, Jahn-Teller 效应以及高电位下电解液的分解. 后二种问题可以通过掺杂和设置电池充放电窗口加以改善. Thackeray 等人^[1]首先提出了锰离子溶解是造成容量衰减的原因之一. Xia Yongyao^[2]等人研究后提出, 在室温下锰离子溶解造成的直接容量损失占总容量损失的 23%. 因此, 一些研究者认为, 电解液对 LMn_2O_4 的腐蚀溶解是导致容量衰减和循环性能恶化的直接原因.

为了改善 LMn_2O_4 在循环过程中的结构稳定性, 抑制锰的溶解, 可以采用表面改性的方法. 表面相掺杂可以保持 LMn_2O_4 材料的原有结构和粒度, 又能隔离 LMn_2O_4 与电解液直接接触, 减少电解液与 LMn_2O_4 的材料接触面积, 从而减少 LMn_2O_4 的腐蚀溶解. 目前, 许多研究者对此进行了研究. 郑子山等人^[3]用 Sol-gel 法在尖晶石颗粒表面包覆 SiO_2 薄层. 此外, 还有研究者选用 ZnO 、 SnO_2 、 $LiCoO_2$ 等在尖晶石 LMn_2O_4 的材料表面进行包覆^[4-6]. 本工作研究了在尖晶石正极材料表面包覆 MgO 及其对材料电化学

收稿日期: 2005-10-07.

第一作者简介: 白玉敏 (1980~), 男, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 锂离子电池正极材料.

E-mail: baiyumin5186579@163.com

性能的影响.

1 实验

1.1 试样制备

在 LiMn_2O_4 表面包覆 MgO: 用烧杯称取一定量的 LiMn_2O_4 , 先用蒸馏水调成浆状, 再将配制好的乙酸镁溶液加入其中, 启动搅拌器以适当的速度搅拌使之均匀, 然后向其中缓慢地滴入氨水, 便得到表面包覆 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 LiMn_2O_4 . 最后再将所得物料放入干燥箱中在 $100\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下干燥至基本蒸干为止. 将所得物质研磨后置于马弗炉中在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧, 得到包覆的样品.

1.2 电化学测试

将包覆前后的 LiMn_2O_4 样品、导电剂石墨及粘结剂按照质量比 8: 1: 1 的比例混合均匀, 在铝箔上涂布, 干燥后在对辊机上压成薄片. 然后以其为正极, 金属锂片为负极, 在真空手套箱中组装成实验电池. 最后将电池置于室温环境中, 连接到电池测试系统上进行电化学测试.

2 结果与讨论

2.1 包覆前后试样的表观形貌和成分分析

我们分析了包覆前后 LiMn_2O_4 粉末的表面组成, 结果如表 1 所示. 包覆前 LiMn_2O_4 粉末的表面组成与其化学计量比 ($\text{Li}:\text{Mn}:\text{O}=1:2:4$) 十分接近, 而包覆后粉末的表面上 $\text{Li}:\text{Mn}$ 的含量显著减少, 同时出现了镁的大量富集. 通过 SEM 对包覆前后 LiMn_2O_4 粉末的表观形貌进行了观察, 发现 MgO 层并不是包覆在单个 LiMn_2O_4 颗粒表面, 而是将 LiMn_2O_4 的团聚体包覆起来. 如图 1、图 2 可以看到, 前者是正尖晶石型 LiMn_2O_4 , 后者材料已经被 MgO 包覆, 基本上看不到尖晶石型 LiMn_2O_4 .

表 1 包覆前后粉末的表面组成

Tab 1 Surface composition of the coated and uncoated LiMn_2O_4 powders

样品	粉末的表面组成 (% , 摩尔百分含量)			
	Li	Mn	Mg	O
包覆前 LiMn_2O_4	14.31	28.56	0.00	57.13
包覆后 LiMn_2O_4	2.83	5.74	21.18	70.25

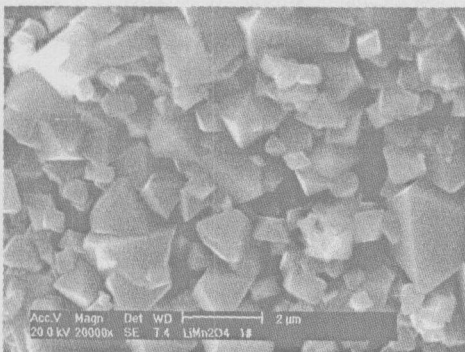


图1 包覆前 LiMn_2O_4 粉末的SEM照片
Fig.1 SEM images of the uncoated LiMn_2O_4 powders

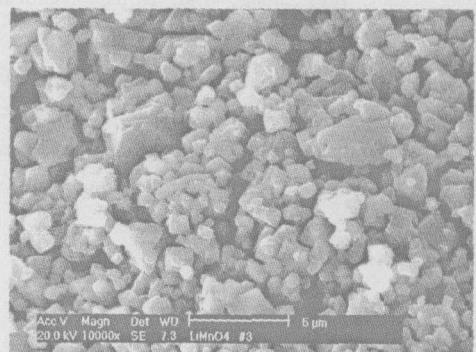


图2 包覆后 LiMn_2O_4 粉末的SEM照片
Fig.2 SEM images of the coated LiMn_2O_4 powders

2.2 试样的充放电容量

将包覆前的 LiMn_2O_4 材料记为样品 a 包覆后的样品记为样品 b 分别以样品 a b 作正极活性物质, 锂片作负极组装成实验电池, 然后将电池连接到电池测试系统进行测试, 得到比容量 - 循环次数曲线, 如图 3 和图 4

由图 3 和图 4 可知, 样品 a b 在 10 次循环中的充电比容量损失大约分别为 $16.4\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, $5.2\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 损失率分别为 13.8%, 4.5%; 放电比容量损失大约分别为 13.6 mAh/g , 4.3 mAh/g 损失率分别为 12.3%, 3.

88%。可以看出,包覆后虽然材料的初始比容量略有降低(这可能是因为 MgO 层在一定程度上抑制了 Li^+ 的嵌入和脱嵌导致的),但材料的循环性能得到很大改善. 这表明 MgO 起到了抑制电解液对 LMn_2O_4 的腐蚀的作用,从而改善了材料的性能

3 结论

通过在尖晶石 LMn_2O_4 材料颗粒表面包覆适量的 MgO 材料,改善了材料在循环过程中的容量衰减问题. 这是由于包覆的 MgO 减少了正极材料与电解液的直接接触,抑制了锰离子在电解液中的溶解以及由此带来的结构改变. 经过包覆处理后, LMn_2O_4 材料的电化学性能显著改善. 当然,由于 MgO 是不具有任何电化学活性的物质,包覆量不是越多越好,应该适当,一般应控制在 5% 以内,否则将严重影响材料的电化学性能. 研究表明,表面修饰是改善锂离子电池正极材料 LMn_2O_4 容量衰减问题的有效途径之一.

参考文献:

- [1] Gummow R J, De Kock A, Thackeray M M. Improved capacity retention in rechargeable 4v lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells[J]. Solid State Ionics 1994, 69(1): 59
- [2] Xia Yongyao, Zhou Yunhong, Yoshio Masaki. Capacity fading on cycling of 4v Li/ LMn_2O_4 cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(8): 2593
- [3] Zheng Zishan, Tang Zilong et al. Surface modification of LMn_2O_4 spinels for improved capacity retention[J]. Solid State Ionics 2002, 148(3): 317.
- [4] 唐志远, 李建刚. 锂离子电池正极材料 LMn_2O_4 的改性与循环寿命[J]. 化学通报, 2000, 8: 10-14.
- [5] 王素敏, 黄学杰等. LMn_2O_4 的表面处理与电化学性能[J]. 金属功能材料, 1999, 6: 159-163
- [6] Endo Eshji, Yasuda Toshikazu et al. $LiCoO_2$ cathode modified by plasma chemical vapor deposition for higher voltage performance[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(4): 1291.

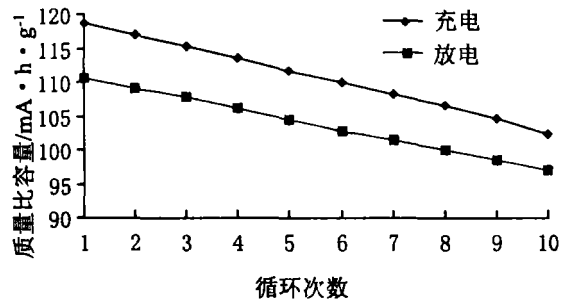


图3 样品a的充放电比容量-循环次数曲线
Fig.3 Curve of specific charge/discharge capacity vs. cycle number for sample a

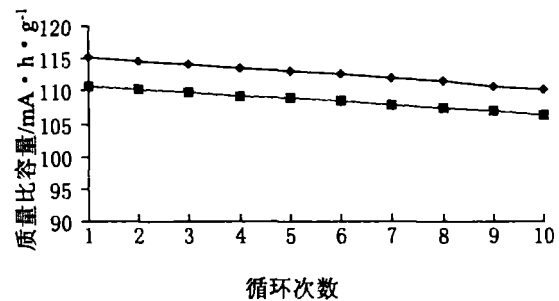


图4 样品b的充放电-比容量循环次数曲线
Fig.4 Curve of specific charge/discharge capacity vs. cycle number for sample b