

文章编号: 1000-324X(2006)02-0403-06

尖晶石 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 复合电极的性能研究

张 娜, 唐致远, 黄庆华, 韩 彬

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘 要: 采用高温固相法合成了掺杂改性的锂离子电池用尖晶石型 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z$ 和复合型 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 正极材料. 通过 X 射线衍射和环境扫描电镜对材料的晶体结构和表面形貌进行了分析, 通过恒电流充放电测试和交流阻抗技术对材料的电化学性能进行了测试. 实验结果表明, 所制备的材料 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z$ 和 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 均为单一的尖晶石结构, 其中以葡萄糖作为碳添加剂所得的复合材料的电性能最佳. 该材料具有良好的充放电循环可逆性能, 以 0.2C 倍率充放电, 首次放电比容量可达 $126.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电循环 50 次后平均放电比容量仍保持在 $123.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 衰减不超过 2.4%.

关 键 词: 锂离子电池; 正极材料; 尖晶石; 包覆碳

中图分类号: TM 911, O 646 **文献标识码:** A

1 引言

在锂离子电池中, 决定电池的可充电最大容量及工作电压的主要是正极材料. 随着电动交通工具的发展, 尖晶石型 LiMn_2O_4 由于具有价格低廉、无毒性等优点, 被认为是锂离子二次电池最有前景的正极材料^[1]. 但尖晶石型锰酸锂在充放电循环中的容量衰减, 特别是高温 (55°C) 下的循环性能是阻碍其应用的主要问题. 近年来, 针对引起尖晶石 LiMn_2O_4 容量衰减机理, 国内外展开了一系列的研究^[2~4], 目前公认的引起尖晶石型锰酸锂容量衰减的原因主要有: Jahn-Teller 效应; 氧的缺陷; Mn 元素的溶解和电解液的高压分解.

针对上述引起 LiMn_2O_4 循环性能差, 高温容量衰减现象的原因, 人们进行了大量有益的探索. 其中对 LiMn_2O_4 正极进行掺杂改性^[5] 和表面包覆^[6] 都是简便而有效的办法. 表面包覆一般是在尖晶石的表面上包覆一层阻隔物^[7]. 表面包覆的目的主要是通过微粒包覆使得尖晶石和电解液接触的面积变小, 从而减少 Mn 的溶解和电解液的分解. 此外, 由于外层包覆物会对内层晶体施加一个额外的压力, 减少了产生微裂纹的可能性. 所以, 包覆也可以在一定程度上抑制 Jahn-Teller 效应的发生. 人们采用的表面包覆主要有以下几种形式: 碳酸盐包覆、钴酸锂包覆、金属氧化物包覆等.

在对新型锂离子电池正极材料橄榄石型 LiFePO_4 的研究中, Huang 等通过包覆碳改善材料的电子电导率, 进而改善材料的电化学性能^[8]. 本论文借鉴其思路, 在阴阳离子复合掺杂改性的基础上对尖晶石锰酸锂进行碳包覆, 分别以葡萄糖和聚乙二醇为碳添加剂, 即

收稿日期: 2005-01-31, 收到修改稿日期: 2005-06-20

基金项目: 国家自然科学基金 (20273047)

作者简介: 张 娜 (1977-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 唐致远. E-mail: zytang@tju.edu.cn

采用含碳有机物在尖晶石产物的前驱体热处理初期添加,之后进行高温反应,使含碳物质热分解而生成无定形碳以达到在形成产物时在其晶体表面形成碳包覆层.通过 X 射线衍射(XRD)、环境扫描电镜(ESEM)、恒流充放电测试和交流阻抗等手段对所制备的材料进行了分析.

2 实验部分

2.1 样品制备及实验电池的装配

以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Mn_3O_4 (工业级)、 Co_3O_4 、 La_2O_3 、 LiCl (分析纯)为原料,葡萄糖和聚乙二醇作为碳添加剂,以高温固相法制备 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z$ 和 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$.按 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{La}:\text{Cl}$ 的元素摩尔比为 $1:2-x-y:x:y:z$ 称取 3 份原料,其中一份用来制备 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z$ (记为 Sample A),在另两份中分别加入一定量的葡萄糖和聚乙二醇(记为 Sample B 和 Sample C).将原料在玛瑙研钵中研磨,混合均匀后置于刚玉坩埚中,用箱式电阻炉 470°C 预烧 5~10h,冷却至室温后取出,再次研磨混匀.然后升温到 750°C 煅烧 24h 以上,缓慢降至室温,轻度研磨后得正极活性物质.

将制得的正极活性物质与导电剂乙炔黑和粘结剂聚四氟乙烯按 85:10:5 的质量比混合,用无水乙醇做分散剂,超声波振荡 10min,使之充分混合均匀.制成厚度约 $200\mu\text{m}$ 的圆片压在集流体铝箔上构成正极,将其在 120°C 真空干燥 12h 以上.然后在充满氩气的手套箱中装成 2032 型扣式电池,对电极为锂片,隔膜为美国 Celgard 2300 聚丙烯膜,电解液为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶液($W_{\text{DMC}}:W_{\text{EC}}:W_{\text{EMC}}=1:1:1$).

2.2 材料的表征及碳含量的测定

采用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射分析仪对所制得的正极材料进行了结构分析,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$,管电流 150mA,管电压 40kV,扫描速度为 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$.通过 PHILIPS XL 30 型环境扫描电子显微镜对样品进行微观形貌分析 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 复合材料中碳含量的测定方法是把样品溶于 5.0mol/L 的盐酸中,将溶液过滤,用蒸馏水洗涤残留物,然后干燥称重^[9].

2.3 电化学性能测试

将制得的扣式电池在 LandCT2001 型电池程控测试仪上进行恒流 (0.2C) 充放电测试,电压范围为 $3.0\sim 4.3\text{V}$.在 CHI660B 型电化学工作站上对所制得的电池进行交流阻抗测试.响应信号为 5mV ,频率范围为 $10\text{mHz}\sim 100\text{kHz}$.所有的电化学测试均在室温 (25°C) 条件下进行.

3 结果和讨论

3.1 晶体结构

图 1 给出了所制得样品的 X 射线衍射图谱(图中下半部分为 LiMn_2O_4 的标准 XRD 谱图).从图中可以看出, Sample A、Sample B 和 Sample C 谱峰的峰位均与尖晶石 LiMn_2O_4 的标准卡片(35-782)一致,均未发现明显的杂峰.对比三条曲线,可以看出包覆碳的材料衍射峰的峰高较未包覆碳的略有降低,表明包覆后材料的结晶度有所降低. XRD 测试的结果说明 Sample A 中掺杂的离子已经进入到尖晶石的基体晶格之中,而在掺杂基础上表面包

覆碳后也并没有影响到材料的内部晶格结构, 所制备的三种材料仍然保持立方相尖晶石结构, 其空间群为 $Fd3m$.

3.2 材料的 ESEM 分析

对 Sample A、Sample B 和 Sample C 材料的表面形貌进行了 ESEM 分析, 图 2 为 ESEM 照片. 从图中可以看出, 三种材料颗粒呈类球形. 从图 2(a) 中可以看出未包覆碳的 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z$ 颗粒粒径分布较宽. 从图 2(b) 和 2(c) 中可以看出包覆碳后的材料粒径减小且分布变窄, 其形貌更加规则. 以葡萄糖为碳添加剂的 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 复合材料颗粒间接触紧密; 以聚乙二醇为碳添加剂的 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 颗粒分布的比较均匀.

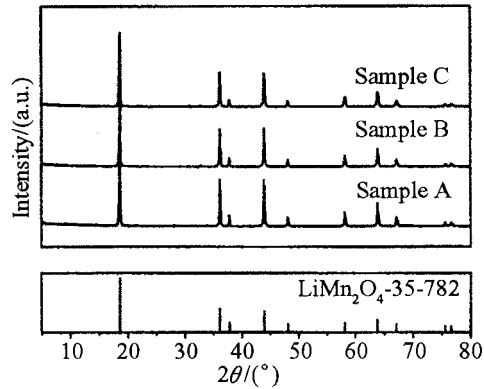


图 1 样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

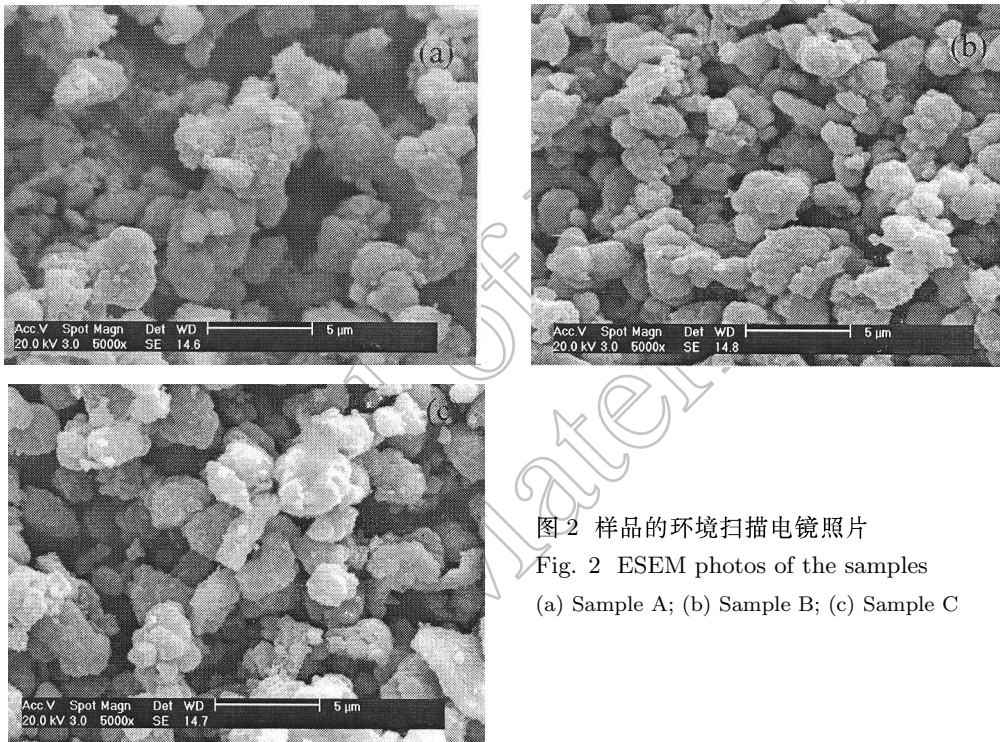


图 2 样品的环境扫描电镜照片

Fig. 2 ESEM photos of the samples

(a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C

3.3 材料中碳含量的分析

为了进一步确定碳在样品中的含量, 分别对 Sample B 和 Sample C 进行了碳含量分析. 每种样品均作了三次平行测定, 结果两种样品含碳的质量分数分别为 4.91% 和 4.82%, 同时也证明了材料中碳的存在.

3.4 材料的充放电循环性能

图 3 是 Sample A、Sample B 和 Sample C 材料的首次充放电曲线. 从图 3 可以看出,

所制得的材料都有两个充放电平台, 为两步脱嵌锂机理; 但掺杂型尖晶石材料中加入了葡萄糖和聚乙二醇做为碳添加剂后两个放电电压平台均升高, 而以加入了葡萄糖的材料的放电电压平台最高. 表 1 列出了三种样品的充放电数据, 其中 Sample A 的首次放电比容量为 $116.8\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 样品 B 和 C 首次放电比容量分别为 126.5 和 $121\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明添加碳所形成的

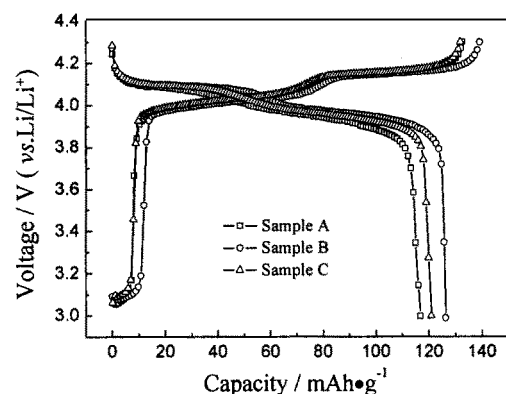


图 3 样品的首次充放电曲线

Fig. 3 First charge-discharge curves of the samples

的 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 复合材料的放电比容量得到明显的提高, 尤其以葡萄糖进行碳包覆的材料其放电比容量提高了 $9.7\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而且复合材料的首次充放电效率均有所提高. 这都是因为添加碳后, 碳均匀地分布在晶粒之间或包覆在晶粒的表面, 使晶粒之间的导电性能明显提高, 电极的内阻明显降低所致. 从 ESEM 图上可知, 添加碳使粒径变小且分布均匀. 如果材料的粒径分布不均匀, 那么充电时, 过大晶粒脱锂不彻底; 放电时, Li^+ 在大、小晶粒之间的迁移距离也不同, 而粒径分布均匀则能避免这种现象, 这些都有利于提高尖晶石锰酸锂的电性能.

表 1 样品的首次充放电数据

Table 1 First cycle data of the samples

Sample	$Q_c/\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_d/\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$\eta/\%$
A	132.6	116.8	88.1
B	139.3	126.5	90.8
C	132	121	91.7

Q_c : Charge specific capacity of the first cycle; Q_d : Discharge specific capacity of the first cycle; η : Charge-discharge efficiency of the first cycle

图 4 是样品的循环性能曲线. 可以看出, 掺杂型尖晶石 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z$ 具有良好的循环性能, 第 50 次循环时的放电比容量为 $113.7\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 是其首次放电容量的 97.3%; 以葡萄糖为碳添加剂的 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 复合材料的循环性能并没有受到影响, 在第 50 次循环后仍然保持其首次放电比容量的 97.6%, 比容量为 $123.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 仍然比未包覆的材料高 $9.8\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 而以聚乙二醇为碳添加剂的 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 复合材料较前两种材料循环性能相对较差, 50 次循环后仅保持其首放容量的 95.5%, 比容量仅下降为 $115.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 综上可得, 包覆碳后的 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 复合材料具有良好的循环性能, 其中添加葡萄糖材料的循环性能与未包覆前相当. 其原因是经过碳包覆后, 不仅材料的电子电导率得到了提高, 材料具有良好的锂离子嵌入脱出的可逆性能; 而且随着粒径的减小, 比表面积也相应增大, 有利于材料与电解质充分接触, 从而改善了微粒锂离子的嵌入脱出性能, 但同时碳包覆使得尖晶石和电解液直接接触的面积变小, 从而减少了 Mn 的溶解和电解液的分解, 进而稳定了材料的循环性能.

3.5 样品的交流阻抗测试

图 5 是三种材料的交流阻抗图谱, 测试时电池为充电态 (电压为 3.8V). 三条曲线均为典型的 Nyquist 图, 即高频区出现一个以实轴某一位置为圆心的半圆, 低频区出现一条代表 Warburg 阻抗的斜线. 高频区的半圆代表电极和表面层间电荷传递阻抗, 而斜线部分则代表了锂离子在固相的扩散过程. 从图中可以看出, Sample B 和 Sample C 高频区半圆的直径明显较 Sample A 减小, 即同样证明了添加碳降低了电化学反应的电荷传递阻抗, 而以葡萄糖进行碳包覆的材料电荷传递阻抗最小.

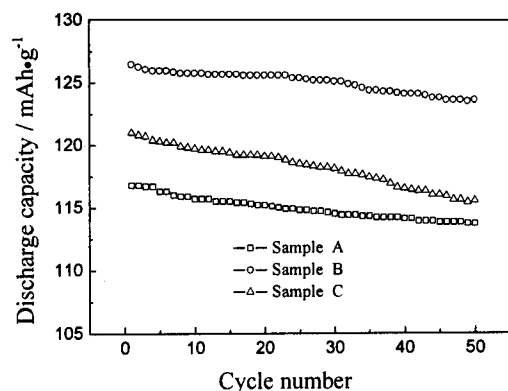


图 4 样品的循环性能

Fig. 4 Cycle performance of the samples

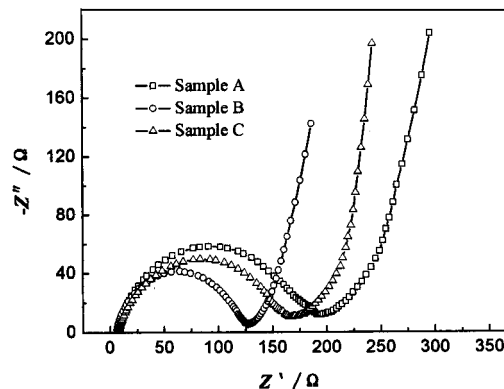


图 5 样品的交流阻抗图谱

Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopy of the samples

4 结论

1. 采用高温固相法合成的锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z$ 和 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 具有很好的尖晶石结构.
2. 碳包覆使得掺杂型尖晶石复合材料的晶粒形貌较规则、粒径较细小且分布较均匀, 电性能有明显的提高.
3. 以葡萄糖作为碳添加剂所得的 $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ 复合材料, 电性能最佳. 该材料以 0.2C 的倍率充放电, 首次放电比容量为 $126.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电平台有所上升, 并具有很好的循环可逆性能.

参考文献

- [1] Kosova N V, Uvarov N F, Devyakina E T, et al. *Solid State Ionics*, 2000, **135**: 107–114.
- [2] Hong Y S, Han C H, Kim K, et al. *Solid State Ionics*, 2001, **139**: 75–81.
- [3] Kaneko M, Matsuno S, Miki T, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 1727–1733.
- [4] Amatucci G G, Pereira N, Zheng T, et al. *J. Power Sources*, 1999, **81**: 39–43.
- [5] Banov B, Todorov Y, Trifonova A, et al. *J. Power Sources*, 1997, **68** (2): 578–581.
- [6] Liu Z L, Wang H B, Fang L, et al. *J. Power Sources*, 2002, **104** (1): 101–107.
- [7] 金 超, 吕东生, 李伟善. 中国锰业, 2003, **21** (3): 21–25.
- [8] Huang H, Yin S C, Nazar L F J. *Electrochem. Solid ST*, 2004, **4** (10): A170–A172.
- [9] Pier P P, Daniela Z, Mauro P. *Electrochim. Acta*, 2001, **46**: 3517–3523.

Properties of Spinel $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ Composite Cathode for Lithium-ion Batteries

ZHANG Na, TANG Zhi-Yuan, HUANG Qing-Hua, HAN Bin

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Modified spinel lithium manganese oxides $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z$ and $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ composite cathodes for lithium-ion batteries were prepared by the solid-state method. The structure and morphology of as-prepared cathode materials were characterized by XRD and ESEM. The electrochemical performances of the materials were tested by constant-current cyclic testing and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the modified materials $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z$ and $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Co}_x\text{La}_y\text{O}_{4-z}\text{Cl}_z/\text{C}$ were the simple spinel phase. Electrochemical tests showed that the material obtained by adding glucose as carbon additive gave an enhanced performance in terms of improved practical discharge capacity and good cyclability. The specific capacity was $126.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the first cycle. The cell was cycled for 50 cycles with an average specific capacity of about $123.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, the degrading rate of which was less than 2.4%.

Key words lithium-ion batteries; cathode material; spinel; coated-carbon