

文章编号: 1000-324X(2006)01-0109-06

用研磨微电极研究 LiMn_2O_4 的循环伏安行为

周豪杰, 吕东生, 许梦清, 李伟善

(华南师范大学化学系, 广州 510631)

摘 要: 用研磨微电极研究了尖晶石锂锰氧化物在 $1\text{mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}(1:1:1)$ 电解液中的循环伏安行为, 并用 SEM 分析了电极的表面形貌和锰元素分布。结果表明, 尖晶石锂锰氧化物在研磨微电极上较在粉末微电极上稳定, 嵌脱锂离子过程也更可逆。比较发现, 固态法合成的尖晶石锂锰氧化物的循环稳定性较溶胶-凝胶法合成的要好, 这一结果与 XRD 结晶度分析结果吻合, 说明研磨微电极能够快速有效地评价尖晶石锂锰氧化物的循环稳定性及锂离子嵌脱过程的可逆性。

关 键 词: 研磨微电极; 循环伏安; 尖晶石锂锰氧化物

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

1 引言

电池正极活性物质通常是粉末材料, 例如锂离子电池正极活性物质锂钴氧化物 (LiCoO_2)、尖晶石锂锰氧化物 (LiMn_2O_4) 等。粉末材料的电化学性质对电池的性能起着关键的作用。人们通常采用复合电极获得粉末材料的电化学性质^[1,2]。在制备复合电极的过程中需掺入粘结剂和导电剂, 测量时还要以很慢的扫描速度 (通常是 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 级别) 进行, 非常不便。Cha 等^[3] 提出粉末微电极方法, 扫描速度可以提高到 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 级, 已在锂离子电池正极材料的研究中得到应用^[4~6], 但是粉末微电极存在活性物质易脱落的缺点。Fiedler 等^[7] 发现一些硬度较大的材料, 可在研磨中直接嵌入抛光的铂表面, 由此提出研磨微电极方法。用该方法可以快速准确地评价粉末材料的电化学性质^[7,8]。

与锂钴氧化物相比, 尖晶石锂锰氧化物具有无毒、价廉等优点, 是非常理想的锂离子电池用正极材料, 但也存在容量衰减快的严重缺陷^[9~11]。如何提高尖晶石锂锰氧化物的循环稳定性是锂离子电池领域的重要课题。采用快速准确的评价方法, 有助于寻找稳定尖晶石锂锰氧化物的有效方法。本文用研磨微电极研究 LiMn_2O_4 在 $1\text{mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}(1:1:1)$ 电解液中的循环伏安行为。

2 实验过程

2.1 尖晶石锂锰氧化物的制备

收稿日期: 2004-11-17, 收到修改稿日期: 2005-03-02

基金项目: 国家自然科学基金 (20373016); 教育部优秀师资资助计划; 广东省自然科学基金 (031533)

作者简介: 周豪杰 (1980-), 男, 硕士研究生。通讯联系人: 李伟善。E-mail: liwsh@scnu.edu.cn。

用固态法和溶胶-凝胶法制备二种粉末 LiMn_2O_4 材料. 固态法为: 将 Li_2CO_3 , 电解二氧化锰 (EMD) 按化学计量比称量混合, 在玛瑙研钵中研磨 30min, 先在 600°C 加热 12h, 再升温至 750°C 加热 24h, 然后在 770°C 加热 12h, 每次改变温度前取出研磨 15min, 最后自然冷却至室温, 取出研磨, 即得粉末 LiMn_2O_4 样品 (以 ss 表示). 溶胶-凝胶法为: 按化学计量比称量 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 并将样品溶解在二次蒸馏水中, 再加入适量 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (柠檬酸), 利用浓氨水调节溶液 pH 值在 6.0~7.0, 将混合溶液剧烈搅拌 4h, 所得前驱体先真空干燥 10h, 然后在 500°C 加热 12h, 再在 770°C 加热 72h, 最后自然冷却至室温, 取出研磨, 即得粉末 LiMn_2O_4 样品 (以 sg 表示).

2.2 微电极的制备

研磨微电极制作方法为: 将直径 0.1mm 的铂丝熔封在玻璃毛细管中, 用集流体从一端引出, 将另一端依次用 500# 水磨砂纸、2000# 金相砂纸研磨抛光. 然后将待研究的粉末 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 置于称量纸表面, 用抛光的电极用力研磨, 使粉末颗粒嵌入铂丝表面, 即得 LiMn_2O_4 研磨微电极. 粉末微电极制作方法为: 将上述抛光的微电极置于沸腾的王水中腐蚀约 30min, 则铂丝端面将出现微孔穴. 用此端面研磨 LiMn_2O_4 和石墨的混合样, 将孔穴填充, 即得 LiMn_2O_4 粉末微电极.

2.3 测试技术和仪器

用日立 S-520 型扫描电子显微镜观察电极的断面形貌, 并用其附带的 OXFORD, ISIS-300 型电子能谱仪测定锰元素面分布. 电化学测量是在二电极电解池中进行的, 电解液为 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}(1:1:1)$, 对电极和参比电极均为锂片, 集流体为不锈钢丝. 电解池组装在充满氩气的干燥的自制手套箱中进行, 用 PGSTAT 30 (Autolab, 荷兰) 测试微电极的循环伏安值, 文中电位均相对于 Li/Li^+ . 用 Rigaku 公司的 D/MAX2100PC 型 X 射线衍射仪表征样品的结构. 实验采用铜靶, 2θ 扫描速度为 $14.4^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$.

3 结果和讨论

3.1 研磨微电极和粉末微电极的循环伏安比较

图 1 是相同扫描速度下, ss 研磨微电极 (a) 和粉末微电极 (b) 的循环伏安曲线. 从图 1(a) 可以看到, 尽管扫描速度已高达 $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 研磨微电极的循环伏安曲线仍有两对明显的氧化还原峰, 分别代表锂离子从 8a 位嵌脱的两步过程^[2,12]. (a) 中对应氧化还原电流之比 $I/I'\approx 0.89$, $\text{II}/\text{II}'\approx 1.12$ 都接近 1, 峰电位差分别为 57、65mV, 说明 Li^+ 在 LiMn_2O_4 中的嵌脱有较好的可逆性, 即材料在高速扫描时仍能可逆地嵌脱锂.

而相同条件下粉末微电极 (图 1(b)) 的循环伏安曲线, 则由于扫描速度较高 ($2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), 锂离子脱出过程的第一步还未进行完全时, 第二步脱锂就已经开始^[11], 最终造成两个氧化峰分离不明显, 峰形宽化.

比较图 1(a) 和 (b) 的循环稳定性还可以发现, 两者的峰电流都会因循环次数的增加而降低. 但研磨微电极变化极不明显, 30 次循环后峰电流损失极小, 而粉末微电极经 30 次之后, 峰电流损失高达 17%, 表明研磨微电极的稳定性远比粉末微电极的稳定性高. 显然, 粉末微电极的不稳定性主要是活性物质物理脱落的缘故.

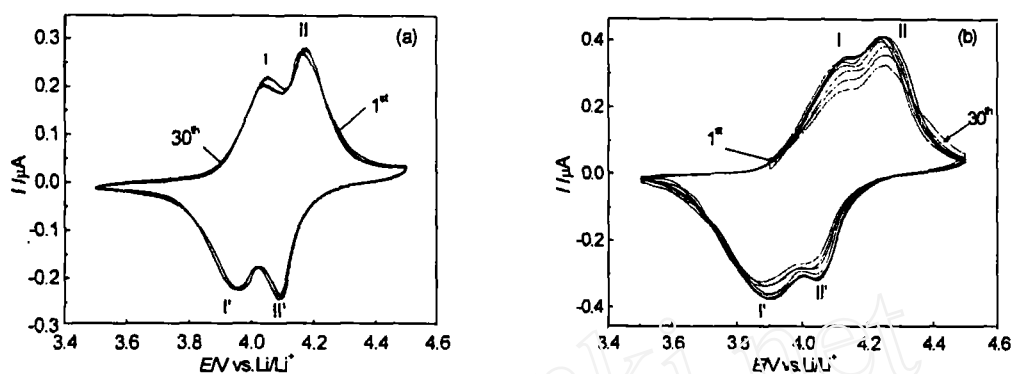


图 1 ss 研磨微电极 (a) 和粉末微电极 (b) 循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of (a) ss abrasive microelectrode and (b) powder microelectrode

Scan rate $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

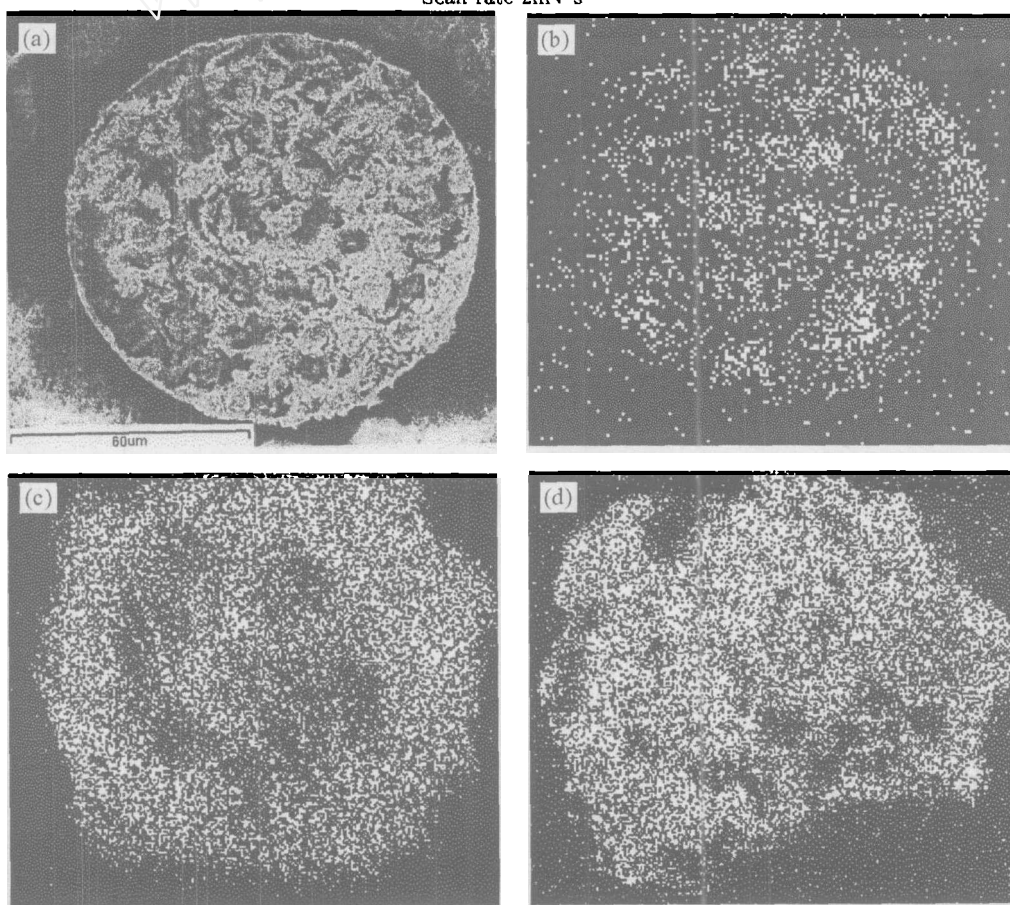


图 2 进行 30 次循环伏安扫描 ($1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 并搁置 24h 后的 ss 研磨微电极扫描电镜照片 (a) 及锰元素的分布 (b); ss 粉末微电极锰元素的分布图 (c); 30 次循环伏安扫描 ($1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 后的 ss 粉末微电极锰元素分布图 (d)

Fig. 2 SEM photographs of ss abrasive microelectrode (a) and manganese EDS mapping image (b) of the abrasive microelectrode after 30 cycles of $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and then left 24h and manganese EDS mapping image of powder microelectrode before (c) and after (d) 30 cycles of $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

将 LiMn_2O_4 研磨微电极和粉末微电极分别以 $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度在 $3.5\sim 4.5\text{V}$ 电位区间进行 30 次循环扫描后均搁置 24h, 取出电极进行 SEM 观察和锰元素分析. 图 2(a) 是 30 次循环后研磨微电极的扫描电镜照片, 由图可知 30 次循环并搁置 24h 后铂丝仍然全部被灰黑色的 LiMn_2O_4 所覆盖, 说明短时间内进行的快速测试不会受锰的溶解损失的影响. 图 2(b) 为相应于图 2(a) 的锰元素分布图, 图中的白点表示锰元素, 白点的颜色深度和大小表示不同的锰含量. 白点密集的地方对应图 2(a) 中颜色较深的地方, 图中表明电极表面仍有大量的锰元素, 这与图 2(a) 中结果相符. 显然, 研磨微电极上的粉末不会因物理脱落产生损失, 具有较好的稳定性.

图 2(c)、(d) 分别为粉末微电极 30 次循环扫描前后的锰元素分布图. (d) 中白点的亮度和密度都不如 (c) 中的强, 并且有部分明显的黑色斑块在白色点群中出现. 由研磨微电极的结果可知循环测试中材料的溶解是次要的, 那么上述结果说明经过循环及搁置处理后有

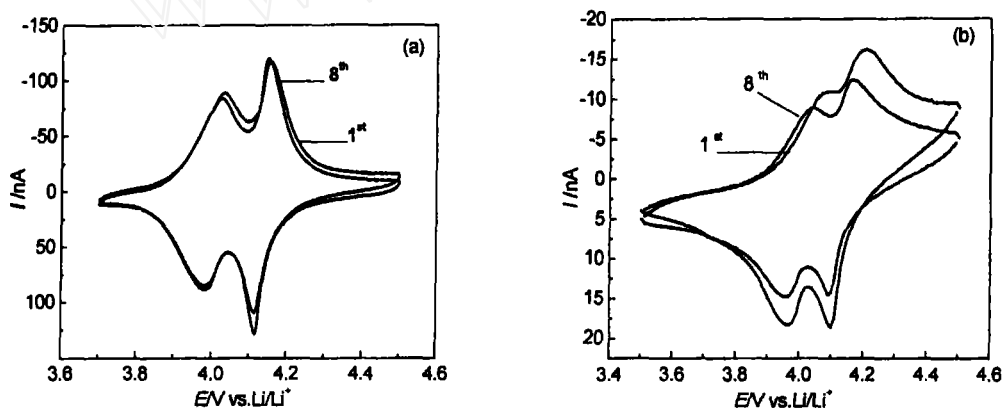


图 3 LiMn_2O_4 研磨微电极的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of LiMn_2O_4 abrasive microelectrode

(a) ss; (b) sg. Scan rate: $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

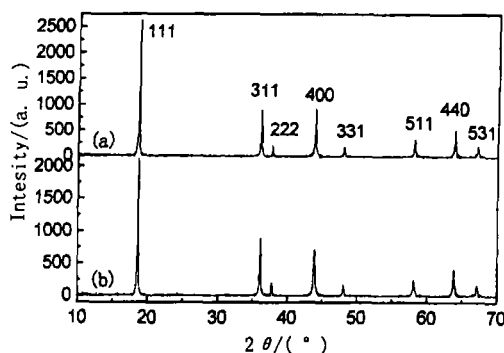


图 4 尖晶石 LiMn_2O_4 的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD of spinel LiMn_2O_4

(a) ss; (b) sg

部分活性物质从粉末微电极的孔穴中脱落, 是造成粉末微电极循环伏安曲线中峰电流衰减的主要原因.

3.2 ss 和 sg 研磨微电极的循环伏安比较

图 3 是 $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度下, ss, sg 研磨微电极的循环伏安图. 图 3(a) 中峰电位差仅为 50 和 43mV, 表明材料嵌脱锂离子的可逆性好; 且可以看到循环 8 次后 ss 的峰电流变化不明显, 表明 ss 循环稳定性较好. 而图 3(b) 中峰电位差分别为 112 和 103mV, 说明反应可逆性差; 循环 8 次后电流损失 19%, 说明 sg 的循环稳定性较差. 可见研磨微电极可以快速判断锂锰氧化物的循环稳定性和嵌脱锂离子过程的可逆性.

图 4 是 ss, sg 的 X 射线衍射图. 由图 4 可知, 它们都具有典型的尖晶石 LiMn_2O_4 衍射

峰. 计算所得两者晶胞参数几乎相同, 分别为 8.2393 和 8.2395 Å. 表 1 是由 ss, sg 的 X 射线衍射数据所得的部分晶体参数. 由表 1 可以看出 ss 的衍射峰相对强度比 sg 的要大, 而相应衍射峰的半峰宽要小, 表明 ss 的结晶度较好^[12,13]. 二种样品结晶度的差异, 可能是由于制备过程不同所致: sg 的前驱体连续加热, 没有取出研磨, 加热过程中醋酸盐分解产生的 CO_2 在样品中不易排出, 可能是导致 sg 结晶度变差的原因; 比较而言, ss 的前驱体由于每次改变温度前都取出研磨, 有利于醋酸盐分解产生的 CO_2 的排出, 样品可形成较完整的晶体. 如上所述, sg 较差的循环稳定性则可能是由其较差的结晶度所致.

表 1 ss、sg 的部分 X 射线衍射数据
Table 1 Data of XRD for ss and sg from Fig.4

		Crystalline plane index							
Sample		111	311	222	400	331	511	440	531
Intensity of diffraction peaks/(a.u.)	ss	2643	918	207	927	176	296	492	197
	sg	2140	885	202	720	162	243	406	157
FWHM of diffraction peaks/(°)	ss	0.148	0.175	0.158	0.213	0.171	0.205	0.211	0.221
	sg	0.164	0.199	0.144	0.287	0.214	0.267	0.259	0.276

4 结论

尖晶石锂锰氧化物研磨微电极没有活性物脱落的现象, 比粉末微电极具有更好的循环稳定性, 且在高速扫描时 ($2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 材料仍能较可逆地嵌脱锂离子. 研磨微电极的循环伏安结果说明, 固态法合成的尖晶石锂锰氧化物比溶胶-凝胶法合成的尖晶石锂锰氧化物能可逆地嵌脱锂且具有更好的循环稳定性, 这与 XRD 分析中固态法合成的样品具有较好的结晶度的结果相一致. 因此可以用研磨微电极代替粉末微电极和复合电极对粉末材料的电化学性能进行快速准确的初步评价.

参考文献

- [1] Tarascon J M, McKinnon W R, Coowar F, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141** (6): 1421-1431.
- [2] Rho Y H, Kanamura K, Umegaki T. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150** (1): A107-A111.
- [3] Cha C S, Li C M, Yang H X, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **368**: 47-54.
- [4] Yang W S, Zhang G, Lu S G, et al. *Solid State Ionics*, 1999, **121**: 85-89.
- [5] 吕东生, 李伟善. 化学学报, 2003, **61** (2): 225-229.
- [6] 吕东生, 等 (Lü Dong-Sheng, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (4): 801-808.
- [7] Fiedler D A, Besenhard J O, Fooker M H. *J. Power Sources*, 1997, **69**: 157-160.
- [8] 袁中直, 周震涛, 李伟善. 应用化学, 2003, **21** (3): 251-255.
- [9] Aurbach D, Levi M D, Gamulski K, et al. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 472-479.
- [10] Gummow R J, Kock A de, Thackeray M M. *Solid State Ionics*, 1994, **69**: 59-67.
- [11] Myung S T, Chung H T, Komaba S, et al. *J. Power Sources*, 2003, **90**: 103-108.
- [12] Hwang B J, Santhanam R, Liu S G. *J. Power Sources*, 2001, **97-98**: 443-446.

[13] Liu W, Farrington G C, Chaput F, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 879-886.

Voltammetric Behavior of Powder LiMn_2O_4 on Abrasive Microelectrode

ZHOU Hao-Jie, LÜ Dong-Sheng, XU Meng-Qing, LI Wei-Shan

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: Voltammetric behavior of spinel lithium manganese oxide on abrasive microelectrode was studied in 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}(1:1:1)$, and the morphology and the manganese distribution of the abrasive microelectrode were analyzed by SEM and EDS, respectively. Results show that spinel lithium manganese oxide is more stable on abrasive microelectrode than on powder microelectrode and has more reversibility for lithium ion extraction/intercalation. Two spinel lithium manganese oxide samples synthesized by solid state process and sol-gel method were compared. The sample synthesized by solid state process shows its better stability for cycling and reversibility for lithium ion extraction/intercalation. This result conforms with the difference in crystallization of two samples, obtained by XRD. Abrasive microelectrode can be used to estimate the cyclic stability of spinel lithium manganese oxide and the reversibility for lithium ion extraction/intercalation fast and effectively.

Key words abrasive microelectrode; cyclic voltammetry; spinel lithium manganese oxide