

锂离子电池正极材料 LiMnO_2 的表面修饰及电化学性能

粟 智, 翁之望, 申 重

(新疆师范大学 化学化工学院, 乌鲁木齐 830054)

摘 要: 运用热处理技术分别制备 B_2O_3 、 CuO 和 FePO_4 包覆的 LiMnO_2 锂离子电池正极材料。采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对材料的晶体结构和表面形貌进行分析, 通过恒电流充放电以及电化学阻抗技术(EIS)分析其电化学性能。结果表明: 包覆后材料的电化学阻抗与 Warburg 阻抗值有所增大, 但包覆能有效抑制正极材料 LiMnO_2 在电化学过程中锰的溶解, 改善和提高材料的充放电循环性能和结构的稳定性。

关键词: 层状 LiMnO_2 ; 锂离子电池; 正极材料; 表面修饰; 电化学性能

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

Surface modification and electrochemical properties of LiMnO_2 as cathode materials for lithium-ion batteries

SU Zhi, WENG Zhi-wang, SHEN Zhong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract: By heat treatment technique, LiMnO_2 powders as cathode materials for lithium-ion batteries were coated with B_2O_3 , CuO and FePO_4 , respectively. The crystal structures and electrochemical properties of those coated LiMnO_2 powders were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The electrochemical properties of these samples were studied by galvanostatic method. The results show that the electrode of the layered coated- LiMnO_2 has better electrochemical properties. The electrochemical impedance experiment shows that Warburg impedance increases slightly for the coated materials. The improvements of electrochemical properties of the surface modified samples are attributed to B_2O_3 or CuO or FePO_4 that inhibits the dissolution of manganese and stabilizes the layered structure of LiMnO_2 .

Key words: layered LiMnO_2 ; lithium-ion battery; cathode material; surface modification; electrochemical property

层状结构 LiMnO_2 材料的电化学性能有一定的优势, 理论比容量较高(285 mA·h/g, 接近尖晶石相结构的 LiMn_2O_4 的 2 倍), 具有很好的应用前景^[1-3]。但是材料在充电过程中, 与电解液直接接触的材料表面易发生副反应, 导致材料中锰溶解和锂沉积^[4-6]。因此, 通常对材料进行表面处理, 以缓解由于材料溶解而导致的容量衰减^[7-14]。为此, 本文作者选取 B_2O_3 、 CuO 和 FePO_4 作为正交结构 $\text{LiMnO}_2(o\text{-LiMnO}_2)$ 的表面修饰材料, 并对包覆后的 LiMnO_2 材料的结构、形貌及电化学性能进行研究。

1 实验

1.1 材料的制备

实验用试剂均为分析纯, 由天津基准化学试剂有限公司生产。

LiMnO_2 的制备。将 252 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与自制的 32 g Mn_2O_3 (将分析纯的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 500 °C 煅烧 15 h)放入 1 000 mL 烧杯中, 加水至刻度后, 再加

入 10 mL 液体石蜡, 以防止空气进入反应体系。在磁力搅拌下于 100 °C 保温 36 h, 产物随溶液冷却, 取出后用去离子水洗涤, 直至 pH 值为 9 左右, 然后将产物在 105 °C 干燥 12 h 备用。

LiMnO₂ 包覆材料的制备。1) 分别取一定量的 H₃BO₃ 溶于去离子水中, 搅拌溶解后, 加入 2.0 g LiMnO₂, 搅拌, 于 60 °C 加热蒸发水分至干, 分别得到包覆量为 1%、3% 和 5% 的 B₂O₃ 包覆前驱物。2) 按质量比取 Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶于去离子水中, 搅拌溶解后, 加入 2.0 g 制备好的 LiMnO₂ 正极材料, 搅拌, 然后加入适量的 NaOH 后, 过滤, 洗涤, 于 60 °C 加热蒸发水分至干, 得到 CuO 包覆前驱物。3) 按质量比取 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶于去离子水中, 搅拌溶解后, 加入 2.0 g 制备好的 LiMnO₂ 正极材料, 搅拌, 然后加入适量的 Na₃PO₄·12H₂O, 过滤, 洗涤, 于 60 °C 加热蒸发水分至干, 得到 FePO₄ 包覆前驱物。将得到的包覆前驱物在 Ar 保护下于 300 °C 热处理 4 h, 分别得到表面包覆 B₂O₃、CuO 和 FePO₄ 的 LiMnO₂ 正极材料。

1.2 材料的表征

样品的物相结构采用 X 射线衍射仪(Rigaku D/max-2500 型, 日本理学株式会社)测定。测试条件如下: Cu K_α(λ=0.154 18 nm)辐射源, 石墨单色检测器, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 衍射角 2θ 范围 3°~80°, 扫描速度 2(°)/min。样品的形貌采用扫描电镜(S-3500N 型, 日本日立公司)进行观察。将少量样品粘附在导电铜胶布上, 样品表面经离子溅射仪喷金处理, 送进样品室抽真空, 以不同的放大倍率观察样品的颗粒大小、形状和分布。采用 X 射线光电子能谱仪(PHI-5300, 美国 PE 公司)对最终产品进行 XPS 测试。操作条件: Mg K_α 辐射激发源(1 253.6 eV), 功率 25 W, 入射角 45°, 全谱扫描。材料的组成采用等离子体光谱仪(IRIS Advantage 1000 型, 美国 Thermo 公司)进行测定, 操作时载气的辅助气流量为 0.5 L/min, 雾化室压力为 152 kPa, 泵速为 110 r/min, 射频功率为 1 150 W; 长波积分 5 s, 短波积分 15 s。

1.3 材料的电化学性能测试

将活性物质、乙炔黑、粘结剂 PTFE 按质量比 75:20:5 混合, 用无水乙醇作分散剂将其碾压成片, 然后切成直径为 8 mm 的圆片, 在烘箱中于 105 °C 干燥 8 h, 得到所需的正电极片。电解质溶液使用 1 mol/L 的 LiPF₆ 的有机溶液(10%PC+30%EC+60%DEC, 体积

分数)。负极使用锂片(新疆有色金属研究所生产, 纯度为 99.99%), 在真空手套操作箱(STX-3 型, 南京科析实验仪器研究所)里组装模拟电池。将电池静置 12 h 以后, 在电池测试系统(Land CT2001A, 武汉金诺电子有限公司)上进行充放电和循环性能测试。测试温度为 25 °C, 充放电电流密度为 50 mA/g, 充放电电压为 2.0~4.3 V。运用交流阻抗仪(IM6ex, 德国 Zahner 公司)测定材料的电化学阻抗, 测定频率范围为 10 kHz~10 mHz, 微扰电压为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构和形貌

图 1 和图 2 所示为包覆不同表面材料的 LiMnO₂ 材料的 XRD 谱。根据谱峰特征和分布, 材料都为正交结构的 LiMnO₂(*o*-LiMnO₂), 材料的晶胞参数列于表 1 中。图 1 和图 2 表明, 材料包覆后 XRD 谱图并没有

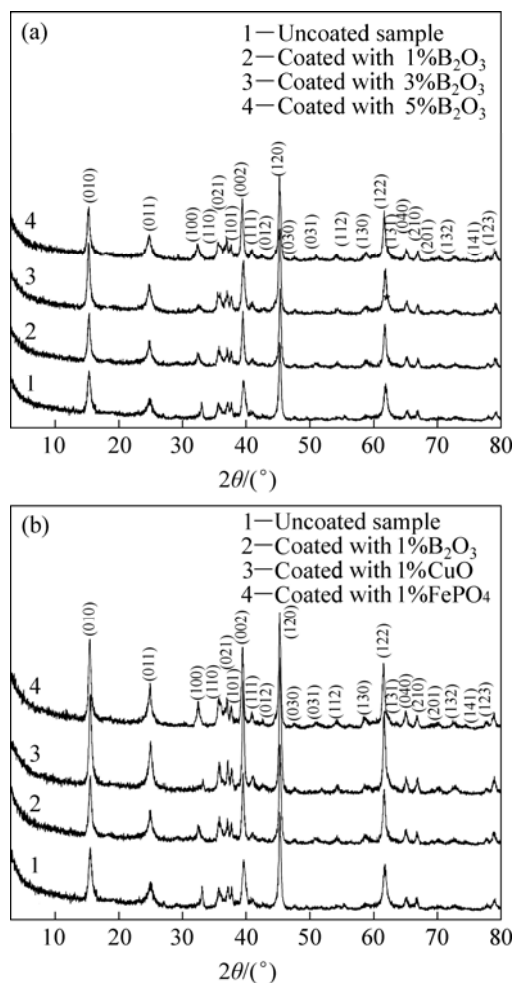


图 1 材料的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of as-prepared samples

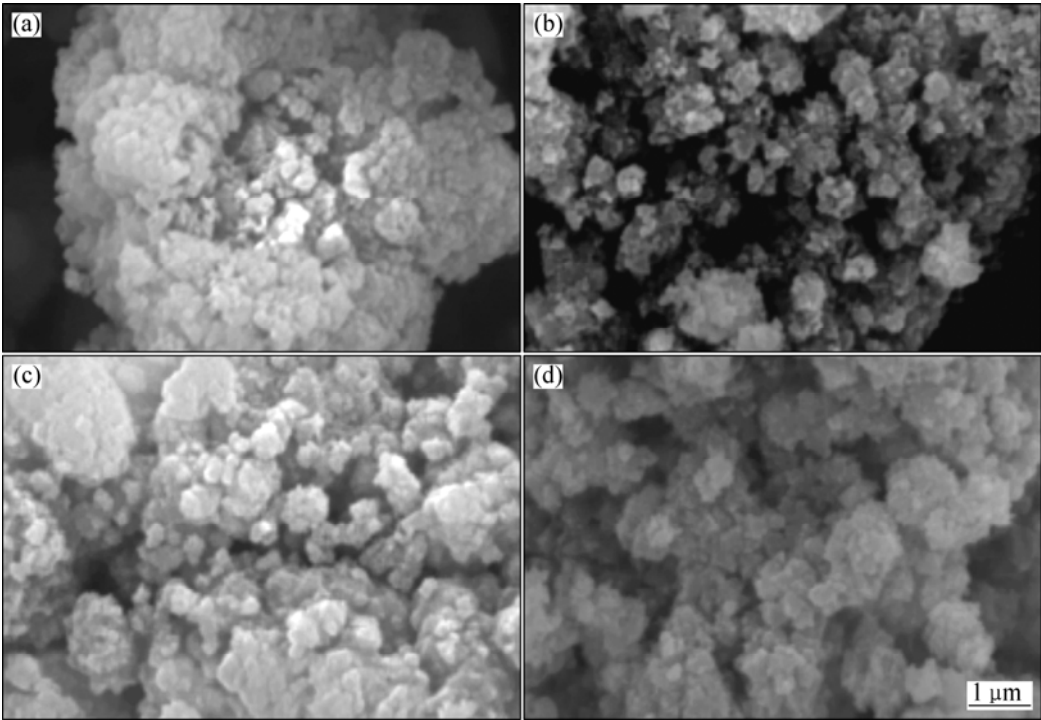


图 2 包覆前、后材料的 SEM 像

Fig.2 SEM images of samples before and after being coated: (a) Uncoated; (b) Coated with 1% B_2O_3 ; (c) Coated with 1% CuO ; (d) Coated with 1% FePO_4

明显变化。这可能是由于包覆量较小, 仪器检测不到。从表 1 可以看出包覆后晶胞参数几乎没有发生变化, 也未改变材料的晶型。从图 2 可以看出, 包覆后材料的团聚得到抑制, 晶粒界面轮廓清晰。

表 1 样品的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of as-prepared samples				
Sample	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
Uncoated sample	0.281 2	0.576 0	0.458 0	0.074 18
Coated with 1% B_2O_3	0.281 1	0.576 2	0.458 2	0.074 19
Coated with 3% B_2O_3	0.281 3	0.576 0	0.457 8	0.074 18
Coated with 5% B_2O_3	0.281 3	0.576 1	0.457 9	0.074 20
Coated with 1% CuO	0.281 2	0.576 2	0.458 0	0.074 22
Coated with 1% FePO_4	0.281 3	0.576 0	0.458 1	0.074 22

2.2 材料的电化学性能

图 3 所示为 LiMnO_2 材料在电压范围为 2.0~4.3 V, 充、放电流密度为 50 mA/g 的条件下的循环图。由图 3 可知: 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时 LiMnO_2 的首次放电比容量为 149.8 mA·h/g; 而包覆 1% 的 B_2O_3 、 CuO 和 FePO_4 后材料的首次放电比容量分别为 145.3、143.2 和 142.4 mA·h/g, 随着包覆量的增加, 样品的首次放电容量降低。这

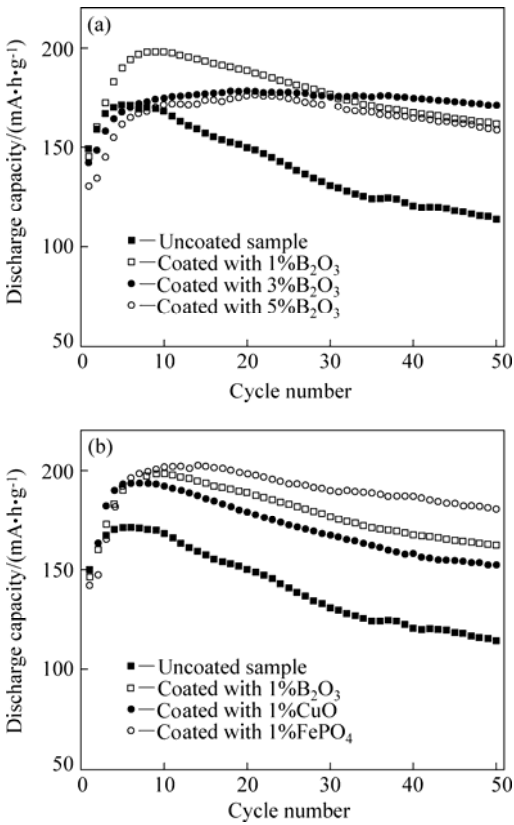


图 3 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下样品的电化学循环图

Fig.3 Cycle performance of as-prepared samples at 25 $^{\circ}\text{C}$

是由于在 LiMnO_2 表面包覆一层非活性材料后, 材料的有效活性相对降低, 导致其初始容量降低。从图 3 还可以看出, 包覆后样品的初始容量都略低于未包覆的 LiMnO_2 , 但包覆 B_2O_3 、 CuO 和 FePO_4 后的 LiMnO_2 样品较纯 LiMnO_2 的电化学循环性能都得到了改善, 循环 50 次后放电容量分别为 162.1、152.6 和 180.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 比未包覆材料的放电容量(114.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)高。

图 4 所示为 LiMnO_2 材料在充放电电流为 50 mA/g 时第 1 次和 50 次的充放电曲线。从图 4 可以看出, 材料经电化学循环 50 次后, 包覆材料的充电平台均有所降低, 而放电平台均有所升高, 说明包覆增强了材料的循环可逆性, 有利于材料中 Li^+ 的嵌入与脱出。

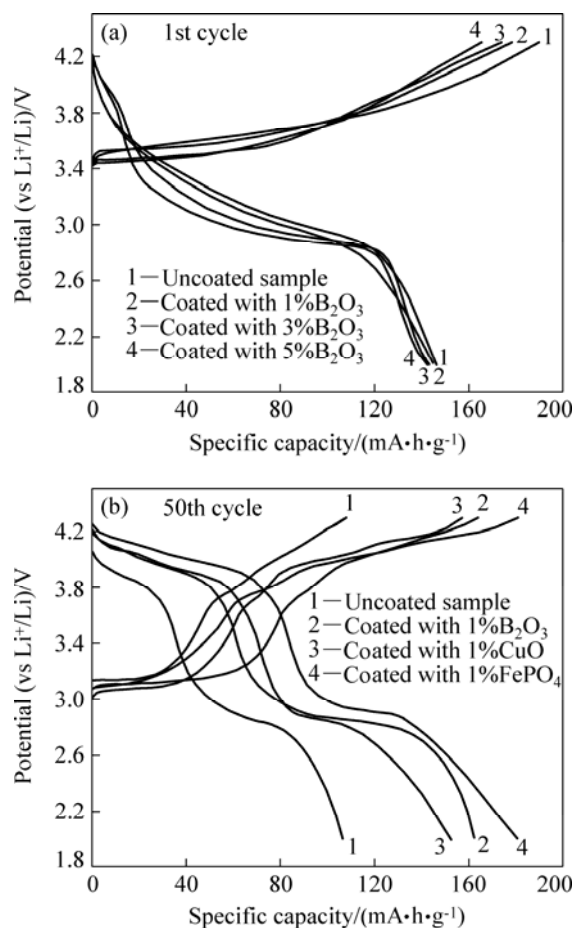


图 4 样品的第 1 次和第 50 次充放电曲线

Fig.4 Charge-discharge curves of as-prepared samples in the 1st (a) and the 50th (b) cycle

2.3 交流阻抗分析

图 5 所示为用 LiMnO_2 作正极材料的电池循环 10 次后的交流阻抗图。采用图 5(b)中小图所示的等效电路对测定数据进行拟合, 结果见表 2 所列。结果表明:

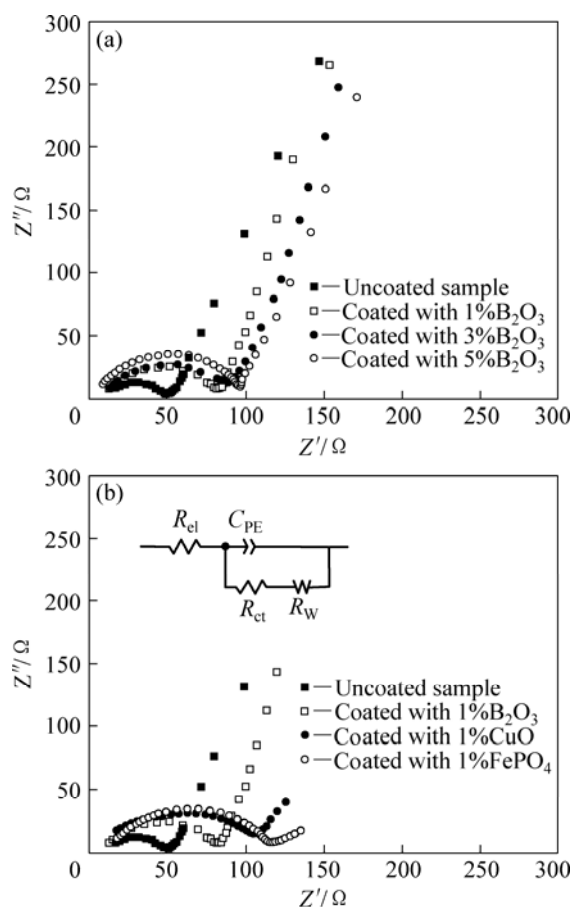


图 5 充放电循环 10 次后材料的交流阻抗谱

Fig.5 Impedance spectra of bared and coated samples after charge-discharge for 10 cycles

表 2 交流阻抗数据的拟合结果

Table 2 Fitted results from EIS data for as-prepared LiMnO_4 materials

Sample	R_{el}/Ω	$C_{PE}/\mu\text{F}$	R_{we}/Ω
Uncoated sample	42.21	36.2	118.43
Coated with 1% B_2O_3	80.14	47.0	123.31
Coated with 3% B_2O_3	81.45	53.7	131.51
Coated with 5% B_2O_3	92.12	55.4	143.72
Coated with 1% CuO	93.46	63.2	132.32
Coated with 1% FePO_4	101.3	72.1	162.32

电池的阻抗随包覆量的增加而增大, 其主要原因可能是包覆层的导电性差, 在电化学循环过程中, 使得两极的阻抗增加。

2.4 材料在电解液中的溶蚀性能及表面组成

为了考察包覆层对 LiMnO_2 材料的保护作用, 用

ICP-AES 测定包覆后材料电化学循环后电解液中锰的含量。将用包覆后 LiMnO_2 作正极材料的电池在循环 40 次后拆开, 用电解液冲洗极片和隔膜, 对收集得到的电解液进行测试。结果表明: 包覆 1% 的 B_2O_3 、 CuO 、 FePO_4 的材料在循环后溶解的锰离子含量分别为 0.12、0.18、0.11 mg/g, 小于未包覆材料的 0.32 mg/g(每克活性物质所溶解出的金属离子含量)。这说明包覆能有效抑制锰在电解液中的溶解, 减少 LiMnO_2 中活性物质与电解液的直接接触, 使材料中锰的溶解减缓, 从而改善材料的电化学循环稳定性。

为进一步证明材料循环性能的提高是由于表面包覆抑制了材料中锰的溶解, 从而增强了材料的结构稳定性, 采用 XPS 测定 LiMnO_2 中元素的氧化状态和表面组成。图 6 所示为材料的 XPS 谱。从图 6 可以看出, 包覆后材料中锰的化学形态并未发生改变^[15-16]。表 3 所列为材料包覆 B_2O_3 前、后材料中硼的本体分布(ICP-AES 测定结果)和表面分布(XPS 测定结果)。结果表明: 包覆物 B_2O_3 是在材料的表面形成包覆层, 这与

表 3 材料包覆 B_2O_3 前本体分布(ICP-AES)和包覆后(XPS)的化学组成

Sample	w(B)/%	
	ICP-AES result	XPS result
Uncoated sample	—	—
Coated with 1% B_2O_3	1.01	2.42
Coated with 3% B_2O_3	0.29	5.31
Coated with 5% B_2O_3	0.51	9.51

用 XRD 测定得到的材料的晶胞参数计算结果吻合。

3 结论

1) 将 LiMnO_2 材料表面包覆 B_2O_3 、 CuO 和 FePO_4 , 包覆后材料的晶体类型未发生明显变化, 表面包覆材料也没有与活性材料形成新的固溶体。

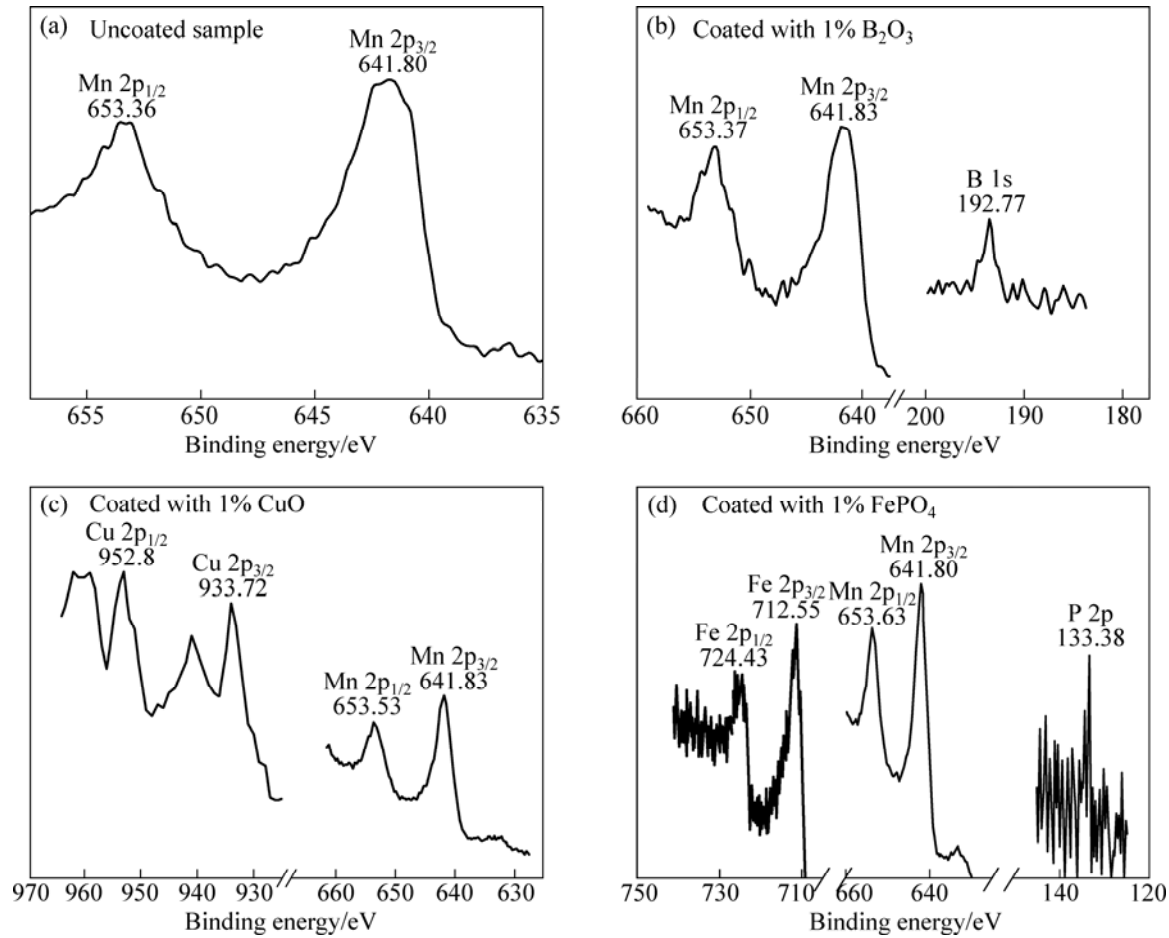


图 6 材料的 XPS 谱
Fig.6 XPS spectra of samples

2) 表面包覆减少了正极材料 LiMnO_2 与电解液的直接接触, 有效抑制了锰的溶解, 增强了充放电过程中 LiMnO_2 的结构稳定性, 从而改善了材料的电化循环性能。

3) 材料的电化学阻抗随包覆量的增加而增大, 包覆后 LiMnO_2 材料具有良好的抗电解液溶蚀性能, Mn 的溶解量比未包覆材料的小。

4) 在 LiMnO_2 材料表面包覆 1% 的 B_2O_3 、 CuO 和 FePO_4 后, 尽管初始放电容量有所下降, 但 50 次循环后放电容量分别为 162.1, 152.6 和 180.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 比未包覆材料的放电容量(114.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)高。

REFERENCES

- [1] ARMSTRONG A R, BRUCE P G. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 1996, 381: 499–500.
- [2] TABUCHI M, ADO K, KOBAYASHI H, KAGEYAMA H. Synthesis of LiMnO_2 with $\alpha\text{-NaMnO}_2$ type structure by a mixed-alkaline hydrothermal reaction[J]. *Electrochem Soc Lett*, 1998, 145(4): L49–L52.
- [3] SU Z, LU Z W, GAO X P, SHEN P W, LIU W J, WANG J Q. Preparation and electrochemical properties of indium and sulfur doped LiMnO_2 with orthorhombic structure as cathode materials[J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 411–415.
- [4] AMMUNDSEN B, DESILVESTRO J, GROUTSO T, HASSELL D, METSON J B, REGAN E, STEINER R, PICKERING P J. Formation and structural properties of layered LiMnO_2 cathode materials[J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(1): 4078–4082.
- [5] MISHRA S K, CEDER G. Structural stability of lithium manganese oxides[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(9): 6120–6130.
- [6] JANG Y I, HUANG B Y, WANG H F, SADOWAY D R, CHIANG Y M. Electrochemical cycling-induced spinel formation in high-charge-capacity orthorhombic LiMnO_2 [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(9): 3217–3223.
- [7] MEHRENS M W, VOGLER C, GARCHE J. Aging mechanisms of lithium cathode materials[J]. *J Power Source*, 2004, 127: 58–64.
- [8] LI C, ZHANG H P, FU H J, LIU H, WU Y P, RAHM E, HOLZE R, WU H Q. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 3872–3883.
- [9] BERGER R, SCHUH J, STERRER M, DIWALD O, KNOZINGER E. Lithium ion induced surface reactivity change on MgO nanoparticles[J]. *J Catalysis*, 2007, 247: 61–67.
- [10] FU L J, LIU H, LI C, WU Y P, RAHM E, HOLZE R, WU H Q. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries[J]. *Solid State Sci*, 2006, 8(2): 113–128.
- [11] NAZAR L F, GOWARD G, LEROUX F, DUNCAN M, HUANG H, KERR T, GAUBICHER J. Nanostructured materials for energy storage[J]. *J Inorg Mater*, 2001, 3(3): 191–200.
- [12] DILLON A C, MAHAN A H, DESHPANDE R, PARILLA P A, JONES K M, LEE K H. Metal oxide nano-particles for improved electrochromic and lithium battery technologies[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 794–797.
- [13] 黄可龙, 吕正中, 刘素琴. 锂离子电池容量损失原因分析[J]. *电池*, 2001, 31(3): 142–145.
HUANG Ke-long, LU Zheng-zhong, LIU Su-qing. On capacity fading and its mechanisms for lithium-ion batteries[J]. *Battery*, 2001, 31(3): 142–145.
- [14] WANG Y, ZHANG Y F, LIU H R, YU S J, QIN Q Z. Nanocrystalline NiO thin film anode with MgO coating for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(28): 4253–4259.
- [15] 刘世宏, 王当慈, 潘承璜. X 射线光电子能谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 296.
LIU Shi-hong, WANG Dang-han, PAN Cheng-huang. X-ray photoelectron spectroscopy analysis[M]. Beijing: Science Press, 1998: 296.
- [16] (英)沃茨, (英)沃斯滕霍姆. 表面分析(XPS 和 AES)引论[M]. 吴正龙, 译. 上海: 华东理工大学出版社, 2008: 261.
WATTS J F, WOLSTENHOLME J. Surface analysis[M]. WU Zheng-long, tranl. Shanghai: Press of East China University of Science and Technology, 2008: 261.

(编辑 杨 华)