

锰酸锂电池循环性能的改进

刘云建, 李新海, 郭华军, 王志兴, 胡启阳, 彭文杰, 杨勇, 梁如福

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 采用商品化的 LiMn_2O_4 和石墨作为正负极材料制作锰酸锂电池, 并利用XRD和SEM表征 LiMn_2O_4 原料的结构和形貌。研究不同正负极料量比对电池性能的影响, 对各个料量比电池循环之后的正极进行XRD分析。研究表明: LiMn_2O_4 容量随着正负极料量比的增大而增大, 最高达到 $106 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而电池的循环性能随着正负极料量比的减小而改善, 正负极料量比为 2.35 时, 170 次循环后电池容量保持率为 87.3%, 并且在循环过程中, 电池循环性能随着循环的进行而改善; 循环后的 LiMn_2O_4 晶胞发生收缩, LiMn_2O_4 的结构稳定性提高, 并且其晶胞收缩程度随着正负极料量比的减小而增加。

关键词: 锰酸锂; 极片设计; 循环性能; 晶体结构

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)05-0897-05

Improvement of cycling performance of manganese spinel battery

LIU Yun-jian, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, WANG Zhi-xing, HU Qi-yang,
PENG Wen-jie, YANG Yong, LIANG Ru-fu

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The battery was manufactured with the commercial LiMn_2O_4 and graphite. Structure and morphology of the LiMn_2O_4 raw material were observed by XRD and SEM technique, respectively. The effect of mass ratio of cathode to anode on the performance of battery was studied. The cathodes of battery with different mass ratios of cathode to anode were characterized by XRD technique. The result shows that the capacity of LiMn_2O_4 electrode rises with the increase of the mass ratio of anode to cathode, and the highest capacity is $106 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. But the cycle performance is improved with the decrease of the mass ratio of cathode to anode. The capacity retaining is still 87.3% after 170 cycles when the mass ratio of cathode to anode is 2.35. The cycle performance is improved with the cycling processing. The crystal lattice of LiMn_2O_4 is shrunk. The extent of crystal shrink rises with the decrease of mass ratio of cathode to anode.

Key words: LiMn_2O_4 ; electrode design; cyclic performance; crystal lattice

随着能源的日益紧张以及人们对环境保护的意识越来越强, 锂离子动力电池作为最有希望取代石油的绿色能源而越来越受到各国政府的重视。尖晶石型 LiMn_2O_4 具有资源丰富、能量密度高、成本低、无污染、安全性好等优点^[1-5], 被公认为是锂离子动力电池正极材料的首选。但是, LiMn_2O_4 的容量衰减, 尤其

在高温条件下, 一直是限制其大规模应用的瓶颈^[6-8]。目前, 商品化的 LiMn_2O_4 并没有显著改善其循环性能。关于锰酸锂动力电池的制作, 国内正处在小批量制作的起步阶段^[9-10]。对电池的设计和制作并未进行深入细致地研究。影响锰酸锂电池循环性能的因素很多, 除了正极材料本身外, 负极材料, 电解液以及电池

收稿日期: 2007-11-31; 修回日期: 2008-01-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613607)

通信作者: 李新海(1962-), 男, 湖南邵阳人, 教授, 从事能源材料及电化学研究; 电话: 0731-8836633; E-mail: 13973168798@139.com

极片设计都有可能影响锰酸锂电池的循环性能。对于制作锰酸锂电池,电池极片的设计是极其重要的,但是,目前还没有见到从锰酸锂电池的设计,特别是正负极料量比方面改善锰酸锂电池循环性能的报道。

为此,本文作者研究锰酸锂电池的制作,在正负极极片的设计上考察正负极料量比对锰酸锂电池的循环性能的影响。并从锰酸锂材料的结构上分析其有利于改善循环性能的原因。

1 实验

1.1 LiMn_2O_4 的形貌和结构分析

利用X射线衍射仪(Rigaku公司,日本)对 LiMn_2O_4 样品粉末进行物相分析,以 Cu K_α 靶作为辐射源,电压为40 kV,电流为50 mA,步宽为 0.02° ,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围(2θ)为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。

用JSM-5600型扫描电子显微镜对 LiMn_2O_4 的表面形貌进行表征。

1.2 LiMn_2O_4 电池的制作

首先,将 LiMn_2O_4 、导电剂、PVDF于 80°C 真空烘烤6 h,然后,按照一定的比例进行搅拌,涂布在集流体铝薄上,经过 120°C 真空脱气烘干压膜,制成小片。负极采用上海杉杉科技有限公司的改性石墨。正负极分别采用3种不同的面密度,其正负极料量比分别为2.35, 2.65和2.96,通过卷绕,装入钢壳,脉冲脱气24 h,注液,电解液采用东莞杉杉的1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)、二甲基碳酸酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)(体积比1:1:1)溶液,搁置后预充,化成。

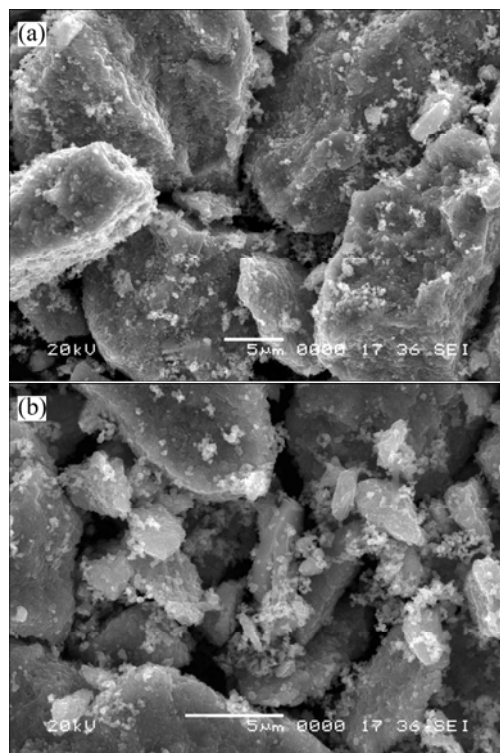
1.3 LiMn_2O_4 电化学性能测试

对化成后的动力型锂离子电池在新威测试柜上进行循环性能测试,充放电电压区间为3.0~4.2 V,充放电电流分别为 $1/3C$ 和 $0.5C$ 。

2 结果与讨论

2.1 LiMn_2O_4 的形貌和结构

图1所示为 LiMn_2O_4 的SEM照片。从图1可以看出, LiMn_2O_4 的形貌呈块状,颗粒较大,表面附有细小的颗粒。样品经粒径分布测试, LiMn_2O_4 的粒径



(a) 放大倍数为3 000; (b) 放大倍数为5 000

图1 LiMn_2O_4 的SEM照片

Fig.1 SEM images of LiMn_2O_4

分布较为集中,其 D_{10} , D_{50} 和 D_{90} 分别为2.7, 12和29.2 μm 。适合批量化生产的涂布要求。

图2所示为 LiMn_2O_4 的X射线衍射图谱。从图2可以看出,尖晶石相的(111), (311)和(400)衍射峰明显而且尖锐,并未出现其他杂相峰,表明所选原料是纯相的 LiMn_2O_4 ,且结晶化程度良好,并无其他杂质。

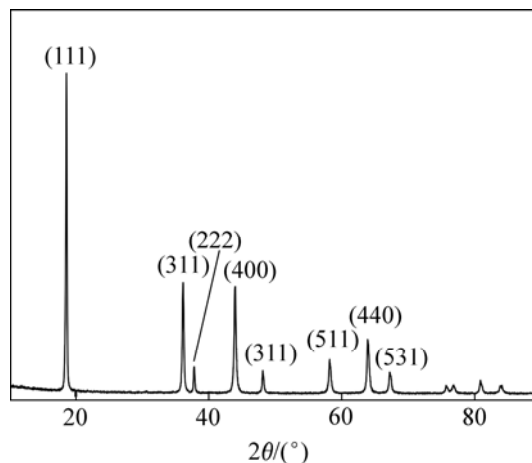
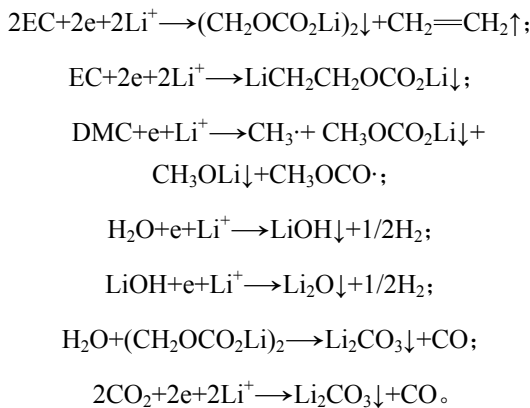


图2 LiMn_2O_4 的XRD图谱

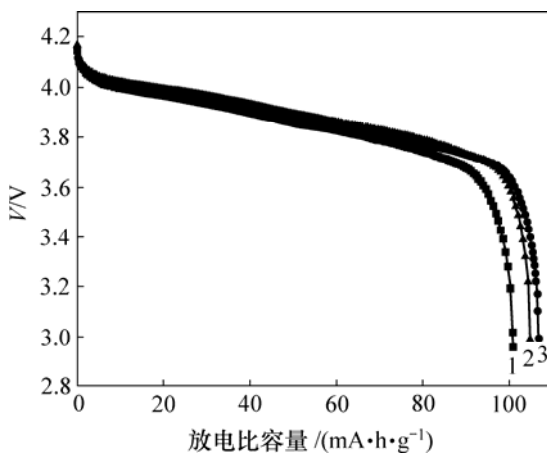
Fig.2 XRD pattern of LiMn_2O_4

2.2 不同正负极料量比对电化学性能的影响

图3所示为不同正负极料量比的放电曲线。由图3可见, 3条曲线基本重合, 2个放电平台比较明显。正负极料量比由小到大, 锰酸锂的克容量分别为101, 104和106 mA·h/g, 首次充放电效率分别为85%, 88%和90%。由此可以看出, 正极锰酸锂的容量与正负极料量比成正比。正负极料量比越小, 锰酸锂克容量越低。因为正负极料量比越小, 负极料量越多, 负极表面积越大, 在首次充放电过程中, 负极表面形成SEI膜所消耗的Li⁺就越多。SEI膜成膜的主要反应如下(电解液以EC/DMC+1 mol/L LiPF₆为例)^[11]:



因此, 从正极脱出并嵌入到碳层锂离子也就相应减少, 放电时从负极放出的活性锂也就减少, 宏观表现为容量偏低。反之, 正负极料量比越大, 负极料量越少, 负极表面积越小, 负极表面形成SEI膜所消耗的Li⁺就越少, 因此, 从正极脱出并嵌入到碳层锂离子也就相应增多, 放电时从负极放出的活性锂也就增多, 容量也就偏高。



正负极料量比: 1—2.35; 2—2.65; 3—2.96

图3 不同正负极料量比的LiMn₂O₄放电曲线

Fig.3 Discharge curves of different mass ratios of cathode to anode

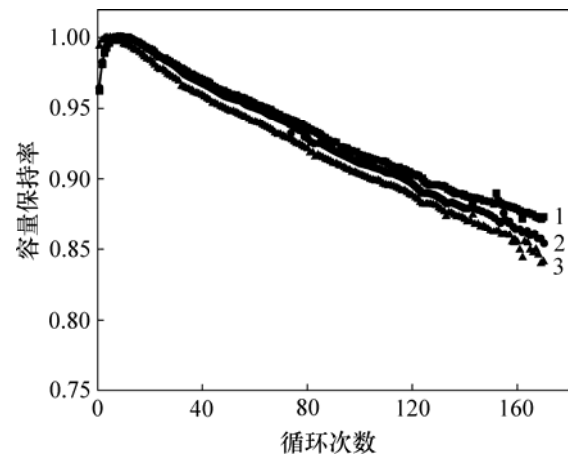
2.3 正负极料量比对循环性能的影响

图4所示为不同正负极料量比的循环性能曲线。由图4可见, 正负极料量比由小到大, 170次循环后的容量保持率分别为87.3%, 85.4%和84.1%。由此可见, 减小正负极料量比, 有利于提高电池的循环性能。目前研究认为^[12-14], 循环容量衰减的原因主要有以下3种。

a. 电解液分解。即LiPF₆+H₂O → POF₃+2HF+LiF, 其分解产物或者是成膜而使电极化阻抗增加, 或者是加速锰的溶解, 造成不可逆容量的损失。

b. Mn的溶解。电解液中锂盐的分解或许是电解液中含有微量水导致生成HF, LiM₂O₄受到酸的侵蚀, 造成锰的溶解, 即2Mn³⁺(s)→Mn⁴⁺(s)+Mn²⁺。随着锰的溶解, 溶解区的两相结构逐渐变为稳定的单相结构, 进而造成容量损失。

c. Jahn-Teller效应。即锂离子的反复嵌入与脱出引起结构的膨胀与收缩, 甚至出现塌陷, 导致结构对称性降低, 晶体结构由立方系转化为四方系。由于两相共存时结构不相容, 电极材料粒子间不能很好地接触, Li⁺扩散困难, 极化增大, 造成不可逆容量损失增加。



正负极料量比: 1—2.35; 2—2.65; 3—2.96

图4 不同正负极料量比的LiMn₂O₄循环性能曲线

Fig 4 Cycle performance of LiMn₂O₄ battery with different mass ratios of cathode to anode

由于负极料量越大, 克容量发挥越低, 由此, LiMn₂O₄中锂的回嵌量越少, LiMn₂O₄晶胞发生收缩程度越小, 晶体的膨胀也越小。此外, 由于Li_xMn₂O₄中锂的回嵌量越少, Li_xMn₂O₄晶体中Mn的平均价态越高, 并且有效地减少因为Li⁺回嵌引起的局部Li⁺浓度梯度^[15], 这些都能够很好地抑制Jahn-Teller效应, 减少

晶体塌陷的程度,从而有利于提高 LiMn_2O_4 晶体结构的稳定性。此外,由于负极料量增加,负极石墨的吸液量也增加,正极 LiMn_2O_4 表面吸附的电解液量也相应减少,从而减少了正极 LiMn_2O_4 表面Mn的溶解,改善了 LiMn_2O_4 的循环性能。

从图 4 还可发现, LiMn_2O_4 循环前期容量衰减较快,后期逐渐变慢。从容量最高点第 10 周期开始计算,每 40 个循环周期为 1 个计算节点,各个正负极料量比及其各个周期的容量衰减率如表 1 所示。

表 1 不同正负极料量比的电池在各个周期内的容量损失率

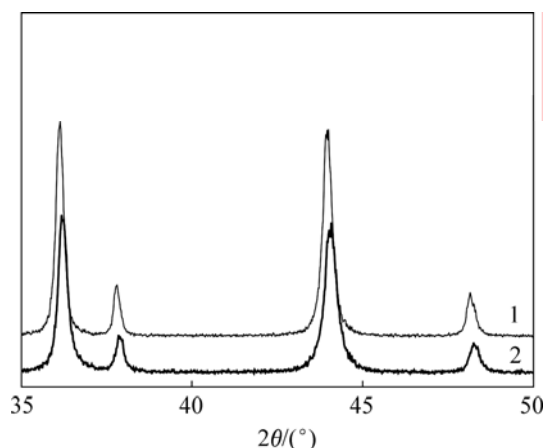
正负极料量比	第 11~50 周期	第 51~90 周期	第 91~130 周期	第 131~170 周期
2.96	4.660	3.742	3.122	3.880
2.65	4.138	3.777	3.223	3.332
2.35	3.759	3.477	3.017	2.199

从表 1 可以看出,各个正负极料量比的电池体系,其容量损失率基本上都随着循环次数的增加而减小(偶尔有波动,属测试误差所致)。并且在各个周期内,其容量损失率也随着正负极料量比的减小而减小。

这可能是由于随着充放电的进行,放电容量降低,脱出的 Li^+ 含量降低, LiMn_2O_4 晶胞收缩,晶体的膨胀程度逐渐减小, LiMn_2O_4 晶体中Mn的平均价态逐渐增大, LiMn_2O_4 的晶体结构趋于稳定。

为了进一步分析确认不同正负极料量比电池循环性能差异的原因,将电池在循环 170 次以后,放电至 3.0 V,然后,在手套箱中解剖,刮取正极,用 EC+DEC (1:1)的溶剂清洗干净,烘干,进行 XRD 分析。

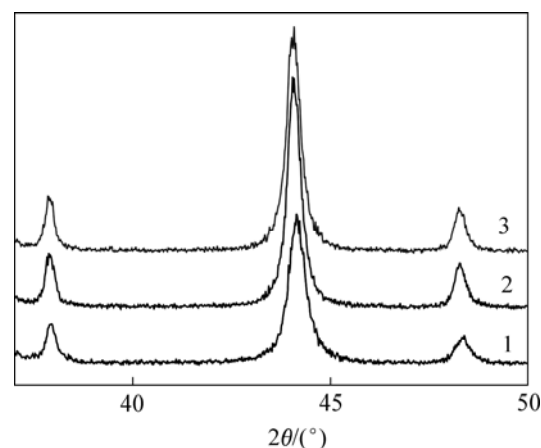
图 5 所示为正负极料量比为 2.35 的电池循环 170 次前后,正极 LiMn_2O_4 的X射线衍射图谱;图 6 所示为不同料量比电池循环 170 次后正极的X射线衍射图谱。从图 5 可以看出,循环 170 次后, LiMn_2O_4 的各衍射峰都发生了一定程度的宽化,尖锐程度变小。这可能是因为随着循环的进行,Jahn-Teller效应的产生以及锰的溶解造成了一定的晶格塌陷,从而导致结晶程度下降。此外,循环后 LiMn_2O_4 的主要衍射峰都向高角度移动,表明晶胞参数变小^[6],晶胞发生收缩, LiMn_2O_4 结构的稳定性也得到提高,并证实了前面的分析结果。这是因为随着循环的进行,电池容量逐渐



1—循环 170 次前; 2—循环 170 次后

图 5 锰酸锂循环 170 次前后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of LiMn_2O_4 before and after 170 cycles



正负极料量比: 1—2.35; 2—2.65; 3—2.96

图 6 不同正负极料量比的 LiMn_2O_4 循环 170 次后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of LiMn_2O_4 after 170 cycles with different mass ratios of cathode to anode

减低,从负极回嵌的 Li^+ 逐渐减少, LiMn_2O_4 的晶胞参数也逐渐减小, LiMn_2O_4 晶体的膨胀程度也减小。 LiMn_2O_4 晶格的稳定性得到提高,进而改善了 LiMn_2O_4 的循环性能。

从图 6 可以看出,循环后 LiMn_2O_4 的主要衍射峰都向右漂移的角度也随着正负极料量比的减小而增加。这表明循环后 LiMn_2O_4 晶胞的收缩程度随着正负极料量比的减小而增加,因此,其循环性能也随着正负极料量比的减小而得到改善。

以上研究结果表明,通过调整锰酸锂电池正负极极片设计,适当降低锰酸锂的容量,能够有效地提高

酸锂电池的循环性能。在实际生产过程中, 具有较高应用价值。

3 结 论

a. 采用商品化的 LiMn_2O_4 和石墨作为正负极材料, 制作锰酸锂电池。研究表明: 正负极料量比对锰酸锂的克容量和循环性能有较大的影响, LiMn_2O_4 的克容量随着正负极料量比的增大而增大, 最高达到 $106 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

b. 循环性能随着正负极料量比的减小而增大, 170 次循环后容量保持率为 87.3%。并且锰酸锂的循环性能随着循环的进行而得到改善。循环后的 LiMn_2O_4 各衍射峰往高角度漂移, 并且衍射峰都向高角度漂移的程度也随着正负极料量比的减小而增加。

c. 通过适当调整正负极极片的设计, 可以改善锰酸锂电池的循环性能。

参考文献:

- [1] Luo J Y, Li X L, Xia Y Y. Synthesis of highly crystalline spinel LiMn_2O_4 by a soft chemical route and its electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(13): 4525-4531.
- [2] Deng B H, Nakamura H, Yoshio M. Comparison and improvement of the high rate performance of different types of LiMn_2O_4 spinels[J]. *J Power Sources*, 2005, 141(1): 116-121.
- [3] 陈立宝, 贺跃辉, 汤义武. 采用固相配位法制备超细 LiMn_2O_4 正极材料[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(3): 390-395.
CHEN Li-bao, HE Yue-hui, TANG Yi-wu. Preparation of ultrafine LiMn_2O_4 cathode materials by solid state coordination method[J]. *J Cent South Univ: Science and Technology*, 2005, 36(3): 390-395.
- [4] Li Y, Michio T, Wang B F. A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(16): 3228-3234.
- [5] 李运娇, 常建卫, 李洪桂, 等. 富锂型掺钴尖晶石锂锰氧化物的结构与电化学性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2004, 35(3): 381-385.
LI Yun-jiao, CHANG Jian-wei, LI Hong-gui, et al. Structure and electrochemical performance of Li-rich spinel lithium manganese oxide with doping cobalt[J]. *J Cent South Univ: Science and Technology*, 2004, 35(3): 381-385.
- [6] Hibino M, Nakamura M, Kamitaka Y, et al. Improvement of cycle life of spinel type of lithium manganese oxide by addition of other spinel compounds during synthesis[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(26/32): 2653-2656.
- [7] Liu D Q, Liu X Q, He Z Z. Surface modification by ZnO coating for improving the elevated temperature performance of LiMn_2O_4 [J]. *Alloys and Compounds*, 2007, 436(1): 387-391.
- [8] Li X F, Xu Y L. Spinel LiMn_2O_4 active material with high capacity retention[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(21): 8592-8596.
- [9] 郝德利, 其 鲁, 王印萍, 等. 电动自行车用铝塑膜锂离子二次电池的研究[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2006, 42(增刊): 62-66.
HAO De-li, QI Lu, WANG Yin-ping, et al. Investigation of Al-plastic film lithium-ion secondary battery for e-bike[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2006, 42(Special Issue): 62-66.
- [10] 吴宁宁, 雷向利, 徐 华, 等. 锰酸锂动力电池体系研究[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2006, 42(增刊): 67-71.
WU Ning-ning, LEI Xia-li, XU Hua, et al. Research on LiMn_2O_4 -based power battery system[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2006, 42(Special Issue): 67-71.
- [11] Aurbach D, Zinigrad E, Yaron C, et al. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3/4): 405-416.
- [12] Chung K Y, Kim K B. Investigations into capacity fading as a result of a Jahn-Teller distortion in 4 V LiMn_2O_4 thin film electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(20): 3327-3337.
- [13] Song M Y, Ahn D S, Park H R. Capacity fading of spinel phase LiMn_2O_4 with cycling[J]. *J Power Sources*, 1999, 83(1): 57-60.
- [14] 唐致远, 王 雷, 胡 冉. 尖晶石型 LiMn_2O_4 容量衰减因素及改性研究进展[J]. 材料工程, 2006(增刊 1): 453-457.
TANG Zhi-yuan, WANG Lei, HU Ran. Factors of capacity decreasing and development of research on performance changing of spieled LiMn_2O_4 [J]. *Journal of Material Engineering*, 2006(S1): 453-457.
- [15] 王志兴, 邢志军, 李新海, 等. 非均匀成核法表面包覆氧化铝的尖晶石 LiMn_2O_4 研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20(8): 790-794.
WANG Zhi-xing, XING Zhi-jun, LI Xin-hai, et al. Study on the Al_2O_3 -modified LiMn_2O_4 prepared by heterogeneous nucleation[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2004, 20(8): 790-794.
- [16] 王志兴, 陈 健, 李新海, 等. Al 掺杂对锰酸锂结构与性能的影响[J]. 电池, 2005, 35(2): 119-120.
WANG Zhi-xing, CHEN Jian, LI Xin-hai, et al. The effects of Al doping on the structure and performance of lithium manganese oxide[J]. *Battery Bimonthly*, 2005, 35(2): 119-120.