

文章编号:1007-2985(2012)03-0086-04

LiBOB 合成及其在锰酸锂高温型电解液中的应用*

吴贤文, 蒋剑波, 李新海, 陈小原

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:为提高锰酸锂的高温循环性能,以草酸、硼酸、氢氧化锂为原料,用固相法合成锂盐 LiBOB;并利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)、热重-差热分析(TG-DTA)对锂盐结构、形貌及热稳定性进行表征和测试;研究了 LiBOB/EC+PC+EMC 体系对锰酸锂高温循环性能的影响.实验结果表明,LiBOB 具有良好的结晶性和热稳定性,1 C 倍率下锰酸锂电池高温循环 200 次后,容量保持率为 97.15%.

关键词:LiBOB; 锰酸锂; 电解液; 循环性能

中图分类号:TM912.9

文献标志码:B

DOI:10.3969/j.issn.1007-2985.2012.03.020

尖晶石锰酸锂因具有资源丰富、能量密度高、成本低、无污染等优点,被认为是最具有发展前景的锂离子动力电池正极材料^[1-2].目前锰酸锂应用于锂离子动力电池,存在的 2 大主要问题之一是高温循环时容量衰减严重,从而导致循环性能不佳^[3-4].诸多学者^[5-6]研究认为,导致锰酸锂高温容量衰减快的主要原因是由六氟磷酸锂(LiPF₆)引起的电解液分解.

LiPF₆ 由于具有较高的离子电导率和稳定的电化学性能,是目前锂离子电池商业应用中最为广泛的导电锂盐.然而, LiPF₆ 对水很敏感、易水解,而且热稳定性很差,30℃左右就开始分解,因此它作为动力电池电解液的锂盐安全性较差^[7-8].

双草酸硼酸锂(LiBOB)对水敏感度小,热稳定好,分解温度超过 300℃,对锰系正极材料适应性好,能够抑制锰溶解,可以满足电动汽车(EV)或混合动力车(HEV)的高温需求,大大提高了锂离子电池的循环性能和安全性能^[9-10].

目前固相法合成 LiBOB 的文献报道^[11-13]较多,但所得到的产品纯度低,杂质会降低 LiBOB 在碳酸酯类溶剂中的溶解度、增加电池的内阻,而且存在于 LiBOB 中的水会诱发水解反应,加剧电池性能恶化.

鉴于以上考虑,笔者以草酸、硼酸、氢氧化锂为原料,用固相法合成锂盐 LiBOB,并严格控制其结晶步骤,以期得到高纯锂盐 LiBOB;并研究了 LiBOB 在 EC/PC/EMC 新型混合溶剂体系中对锰酸锂高温循环性能的影响,从而开发出锰酸锂系高温型电解液,以提高锰酸锂的高温循环性能.

1 实验部分

1.1 LiBOB 的合成及表征

以草酸、硼酸、氢氧化锂为原料(均为 AR 试剂),机械球磨混匀后,在氮气保护下置于管式炉中加热至

* 收稿日期:2012-02-18

基金项目:湖南省科技重大项目计划(2011FJ1005);湖南省博士研究生科研创新项目(1960-71131110033)

作者简介:吴贤文(1983-),男,湖南张家界人,中南大学博士生,主要从事湿法冶金及新能源材料研究

通讯作者:李新海(1961-),男,湖南邵阳人,中南大学冶金科学与工程学院教授,博士,博士生导师,主要从事湿法冶金及锂电池研究;E-mail:wxwesu2011@163.com.

120 ℃,保温 5 h,然后以 10 ℃/min 的升温速率加热至 240 ℃,使其充分反应 12 h,得到 LiBOB 粗产品。

将所得到的产品溶于乙腈溶剂中,过滤不溶物,在旋转蒸发仪上蒸发溶剂,待有白色固体颗粒析出为止,即得到 LiBOB 的饱和溶液;然后在低温反应釜中进行重结晶,过滤,反复结晶几次,得到纯度为 99.88% 的 LiBOB 产品;最后将 LiBOB 在 120 ℃真空干燥箱中真空干燥 12 h,得到高纯粉末状 LiBOB。

利用 X 射线衍射仪(Rigaku 公司生产,日本)对合成的锂盐进行物相分析,以 CuK α 靶作为辐射源,电压 40 kV,电流 50 mA,步宽 0.02°,扫面速度 2(°)/min,衍射角的扫描范围为 10°~80°。用 TG-DTA 联用技术对产品的热稳定性进行分析,用 FTIR 傅立叶变换红外光谱仪对该锂盐的官能团进行表征。用 JEOL 公司生产的 JSM-6380 扫描电子显微镜观察锂盐形貌。

1.2 电解液的配制

以自制 LiBOB 为电解质,碳酸乙烯酯(EC,电池级)、碳酸丙烯酯(PC,电池级)、碳酸甲乙酯(EMC,电池级)为溶剂,在充满高纯氩气的手套箱中配成 0.7 mol/L LiBOB/EC+PC+EMC(体积比 1:1:1)的电解液。其中,电解液中水含量低于 wt. 0.002%,游离酸(HF)含量低于 wt. 0.005%,水含量的测定采用卡尔费·休法,游离酸含量的测定采用酸碱滴定法。

1.3 电池的组装与测试

将 LiMn₂O₄、导电剂乙炔黑和粘结剂 PVDF 按质量比 8:1:1 混合,用有机溶剂 NMP 搅拌混合成糊状,均匀涂覆在铝箔上,放置在真空干燥箱中,60 ℃真空干燥 12 h,然后压制、切片,制成正极片。将正极片与负极锂片、自制电解液和隔膜(Celgard 2300 PP/PE/PP)在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 扣式电池。

电池静置 12 h 后,在蓝电测试仪上 1 C 倍率下对锰酸锂电池进行高温循环,循环前首先以 0.1,0.2,0.5 C 恒流恒压充电、恒流放电并循环 2~3 次,充放电区间为 3.3~4.35 V,然后让电池在 1 C 倍率下高温 60 ℃(采用烘箱控制温度)循环 200 次。

2 结果与讨论

2.1 LiBOB 的红外光谱分析

图 1 为 LiBOB 的红外光谱图。由图 1 可知,1 818.2 cm⁻¹ 和 1 778.72 cm⁻¹ 分别为羰基 C=O 的不对称和对称伸缩振动峰,1 638.1 cm⁻¹ 和 1 442.33 cm⁻¹ 分别为 COO⁻ 的不对称和对称伸缩振动峰,1 364.06 cm⁻¹ 为 O—B 键的伸缩振动峰,1 307.6 cm⁻¹ 为 C—O—B—O—C 键的伸缩振动峰,1 220.64 cm⁻¹ 为 C—O—C 键的不对称伸缩振动峰,而 1 088.42 cm⁻¹ 为 O—B—O 对称伸缩振动峰,997.88 cm⁻¹ 和 983.31 cm⁻¹ 分别为 O—B—O 的对称和不对称伸缩振动峰,710.05 cm⁻¹ 和 609.13 cm⁻¹ 分别为 COO⁻ 和 B—O 键的变形振动峰,490.07 cm⁻¹ 为 BO₄ 键的变形振动峰。该谱图与文献[14]报道的结果基本一致。

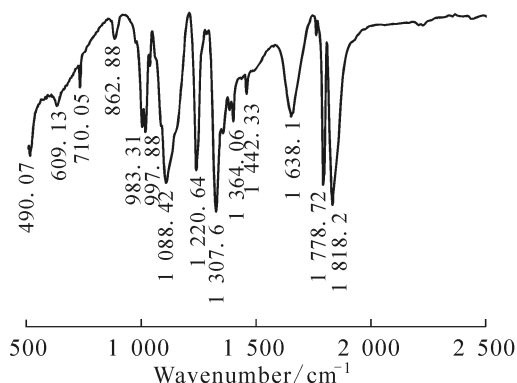


图 1 LiBOB 的红外光谱图

2.2 LiBOB 的结构及形貌分析

图 2 为 LiBOB 的 X 射线衍射图。由图 2 可知,LiBOB 的峰形尖锐,基本无杂相。图 3 为该锂盐的 SEM 形貌图。由图 3 可知,该锂盐呈颗粒大小不是很均匀,粒径大小位于 2~10 μm 之间,部分大颗粒呈棒状,颗粒分散性欠佳。目前还未报道过该锂盐形貌对其溶解性的影响,仅有许多文献阐述过该锂盐溶解度较低,尤其是在线性碳酸酯溶剂中,而在高介电常数如碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)中的溶解度较大,但增加这些组分同时也增加了电解液的粘度。LiBOB 在常规 EC,DMC,EMC 混合溶剂中的溶剂度仅为 0.7 mol/L,综合考虑,实验以 0.7 mol/L LiBOB/EC:PC:EMC(1:1:3,质量比)电解液进行研究。

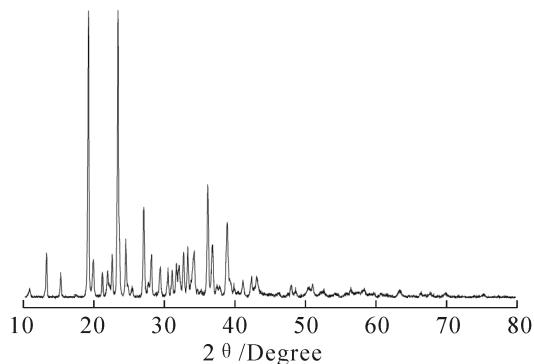


图 2 LiBOB 的 XRD 图

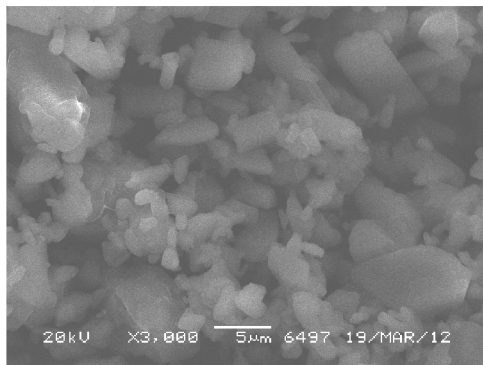


图 3 LiBOB 的 SEM 形貌

2.3 LiBOB 的热重-差热分析

图 4 为 LiBOB 的 TG-DTA 图。由图 4 可知, LiBOB 锂盐热稳定性好, 直到 300 °C 以上才开始分解, 在 342.7 °C 时剧烈分解, 在差热曲线上对应着最大吸热峰, 失重率为 31.13%。由此可以看出, 该锂盐应用于动力电池电解液中, 能大大提高电池的热稳定性和安全性。

2.4 锰酸锂在 LiBOB 基电解液中的循环性能

图 5 为锰酸锂在 0.7 mol/L LiBOB/EC : PC : EMC(1 : 1 : 3, 质量比) 电解液中 1 C 倍率下的高温 60 °C 的循环性能。由图 5 可知, 锰酸锂的首次放电容量为 112.096 8 mAh · g⁻¹, 200 次循环后, 其容量保持率为 97.15%, 表现出较好的循环性能。一般而言, LiBOB 的纯度严重影响电池的电化学性能, 而自制的锂盐循环性能较好, 进一步说明了该锂盐的纯度较高。

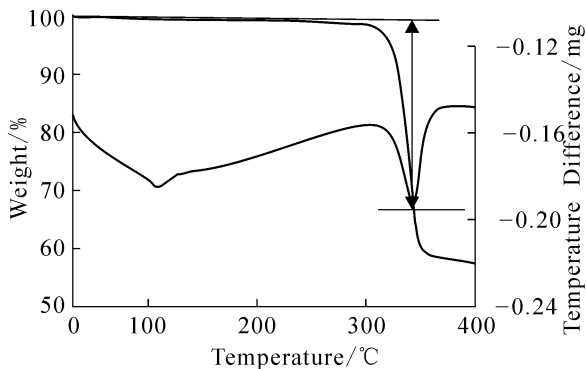


图 4 LiBOB 的 TG-DTA 图

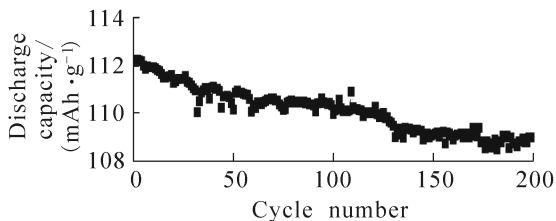


图 5 锰酸锂在 1 C 倍率下的高温循环性能

3 结论

(1) 以固相法合成的锂盐经 X 射线衍射和红外光谱分析证明确认为 LiBOB, 经乙腈低温重结晶后纯度较高, 完全符合商用锂电池电解质的要求。

(2) 以 0.7 mol/L LiBOB/EC : PC : EMC(1 : 1 : 3, 质量比) 为电解液, 商用锰酸锂在 1 C 倍率下高温 60 °C 循环 200 次后, 容量衰减仅为 2.85%, 高温循环性能较好, 是高温动力电池的优良电解液。

参考文献:

- [1] FU Mao-hua, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, et al. Lithium DiUoro(Oxalato) Borate/Ethylene Carbonate + Propylene Carbonate + Ethyl(Methyl) Carbonate Electrolyte for LiMn₂O₄ Cathode [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 862 - 866.
- [2] LIU Yun-jian, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, et al. Electrochemical Performance and Capacity Fading Reason of LiMn₂O₄/Graphite Batteries Stored at Room Temperature [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189: 721 - 725.
- [3] GUO Yong-xing, YIN Zhen-guo, TAO Zhi-yong, et al. An Advanced Electrolyte for Improving Surface Characteristics of LiMn₂O₄ Electrode [J]. Journal of Power Sources, 2008, 184: 513 - 516.
- [4] LI W T, LUCHT B L. Inhibition of Solid Electrolyte Interface Formation on Cathode Articles for Lithium-Ion Batteries

- [J]. Journal of Power Sources, 2007, 168: 258 - 264.
- [5] SHIEH D T, HSIEH P H, YANG M H. Effect of Mixed LiBOB and LiPF₆ Salts on Electrochemical and Thermal Properties in LiMn₂O₄ Batteries [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174: 663 - 667.
- [6] YANG LI, TAKAHASHI M, WANG B F. A Study on Capacity Fading of Lithium-Ion Battery with Manganese Spinel Positive Electrode During Cycling [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 3 228 - 3 234.
- [7] YANG H, ZHUANG G V, ROSS JR P N. Thermal Stability of LiPF₆ Salt and Li-Ion Battery Electrolytes Containing LiPF₆ [J]. Journal of Power Sources, 2006, 161: 573 - 579.
- [8] BOTTE G G, WHITE R E, ZHANG Z M. Thermal Stability of LiPF₆-EC, EMC Electrolyte for Lithium Ion Batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97/98: 570 - 575.
- [9] HUANG Jia-yuan, LIU Xing-jiang, KANG Xiao-li, et al. Study on-Butyrolactone for LiBOB-Based Electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189: 458 - 461.
- [10] XU Kang, ZHANG Sheng-shui, JOW T R, et al. LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries—A Possible Solution for High Temperature Operation [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(1): A26 - A29.
- [11] 张 玥, 袁 莉, 刘锦平, 等. 锂离子电池用双草酸硼酸锂的固相合成 [J]. 无机盐工业, 2011, 43(4): 42 - 44.
- [12] 连 芳, 闫 坤, 邢桃峰, 等. LiBOB基电解液在锂离子动力电池中的应用 [J]. 电池, 2011, 41(1): 43 - 46.
- [13] 宋 洋. 双草酸硼酸锂制备工艺条件的优化 [J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(5): 757 - 760.
- [14] YU B T, QIU W H, LI F S, et al. The Electrochemical Characterization of Lithium Bis(Oxalato) Borate Synthesized by a Novel Method [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(1): A1 - A4.

Synthesis of LiBOB and Its Application in the System of Electrolyte of LiMn₂O₄ at Elevated Temperature

WU Xian-wen, JIANG Jian-bo, LI Xin-hai, CHEN Xiao-yuan

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

Abstract: In order to improve the cycling performance of LiMn₂O₄ at elevated temperature, LiBOB was synthesized with solid state method using oxalic acid, boric acid and lithium hydroxide as raw materials, and the structure, morphology and thermal stability of lithium salt were characterized and measured by XRD, SEM, FTIR and TG-DTA, respectively. Meanwhile, effect of LiBOB/EC+PC+EMC on the cycling performance of LiMn₂O₄ at elevated temperature was studied, and the results show that LiBOB has good crystallinity and thermostability, after 200 cycles, the LiMn₂O₄/Li cell retained 97.15% of its initial discharge capacity at 1 C-rate after cycled at elevated temperature.

Key words: LiBOB; LiMn₂O₄; electrolyte; cycling performance

(责任编辑 易必武)