

尖晶石 LiMn_2O_4 高温电化学容量衰减及改进

陈召勇 刘兴泉 高利珍 于作龙*

(中国科学院成都有机化学研究所功能材料开发中心, 成都 610041)

综述了高温下尖晶石 LiMn_2O_4 容量衰减的原因、机理研究和改进它的高温性能的方法以及目前的进展, 且指出了可能的提高它的高温性能的途径。

关键词: 尖晶石 LiMn_2O_4 高温性能 阴极材料

分类号: O614 TM911.2

尖晶石 LiMn_2O_4 作为锂离子二次电池主要正极材料之一, 近几年来在国内外引起人们的广泛关注^[1,2]。最早商品化的锂离子二次电池所采用的正极材料是 LiCoO_2 ^[3,4], 但由于钴资源缺乏, 价格昂贵, 且对环境污染严重^[5,6], 迫切需要寻找一种能替代 LiCoO_2 的正极材料。 LiNiO_2 相对 LiCoO_2 价格较为便宜, 仅为 LiCoO_2 的七分之一, 并且对环境污染较小, 被认为是一种具有应用前景的正极材料。但它合成条件非常苛刻, 较难制备^[7-9], 使大规模工业化增加了难度。 LiMn_2O_4 锰资源丰富, 价格仅为钴的四十分之一, 且是一种环境友好材料, 并且合成较为简便, 被公认为最具有工业化前景的锂离子二次电池正极材料^[10-12]。据文献研究, 尖晶石 LiMn_2O_4 常温下其电化学性能已向工业应用要求靠近, 其初始可逆容量可达到 $130\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 200 次后, 容量保持率在 80% 以上^[13], 但在高于 45°C 条件下其可逆容量衰减剧烈, 阻碍了其大规模生产应用。要实现它的大规模工业化, 如用作电动汽车的能源, 必须克服它高温环境下稳定性差, 容量衰减快的缺点^[14-16]。

常温下 LiMn_2O_4 可逆容量下降的主要原因是由于三价锰的 Jahn-Teller 效应引起尖晶石 LiMn_2O_4 的晶体畸变, 导致充放电过程中结构发生不可逆相变。虽然锰的溶解也是导致可逆容量下降的原因, 但是在常温下溶解较慢, 并且添加其它离子抑制 Jahn-Teller 效应的同时也降低了锰和电解质溶液的溶解反应。因此, 在常温下, 添加其它元素离子获得了性能较好的正极材料^[17-20]。然而, 即使改进了的 LiMn_2O_4 在 55°C 时可逆容量仍然剧烈衰减。为了解决这一难题, 几个研究小组对它在高温下容量剧烈衰减机理进行研究。他们发现, 高温下的衰减机理与常温不一样, 变得更加复杂。

1 高温下 LiMn_2O_4 可逆容量衰减

1.1 锰的溶解和溶解机理

锰的溶解是导致高温下可逆容量衰减的直接原因。Seung M. Oh^[21] 领导的研究小组发现,

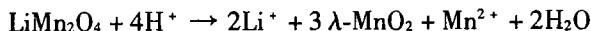
收稿日期: 2001-01-02。收修改稿日期: 2001-03-01。

国家科技部重点资助项目 (No. 98-D102)。

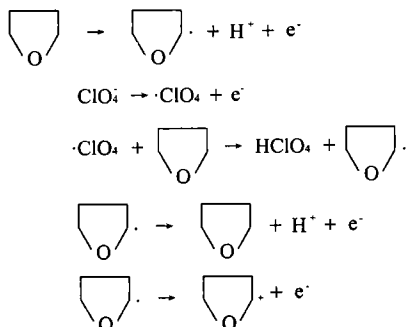
* 通讯联系人。E-mail: chzhycioc@hotmail.com

第一作者: 陈召勇, 男, 27 岁, 博士生, 研究方向: 锂离子电池正极材料。

锰的溶解引起正极活性材料损失,导致了可逆容量的下降,并且,锰的溶解量与温度和材料的比表面积密切相关。常温下,锰的溶解引起的容量损失占整个容量损失的 23%,随着温度的升高,在 55℃ 时,锰的溶解引起的容量损失急剧升高,占总容量损失的 34%^[14]。通过对循环过程中 H^+ 的测量,Seung M. Oh 发现 H^+ 是导致锰溶解的直接原因, H^+ 的含量与温度的关系和锰的溶解量与温度关系基本一致。在此基础上,他们对锰的溶解机理进行了研究,并提出了溶解机理,其反应式如下:



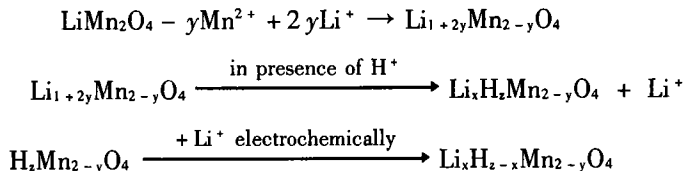
Seung M. Oh^[21]也对 H^+ 的来源进行了研究,他发现, H^+ 主要来自于溶剂的 $\alpha-H$, 并且提出了 H^+ 形成的反应机理:



该机理虽然能较好的解释醚类溶剂的氧化,对于酯类溶剂的氧化却显得无能为力。因此,对于该类溶剂中 H^+ 的产生机理又进行了研究,他们发现, H^+ 另一个来源是电解液引起。以 $LiPF_6$ 为例,由于电解液中的微量水的存在,发生了下面的反应,因而生成了大量的 HF 。



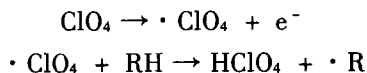
Amatucci G. G. 和 Tarascon J. M.^[22]对锰的溶解进行了进一步的研究,他们提出了由于 H^+ 引起锰的溶解,最后生成了没有电化学活性的质子化的 $\lambda-MnO_2$ 的溶解机理。其反应式如下:



综上所述,锰的溶解引起的容量衰减主要是因为电解液氧化产生微量 H^+ , H^+ 和 $LiMn_2O_4$ 反应引起锰的溶解,最后生成了没有电化学活性的质子化的 $\lambda-MnO_2$ 所致。

1.2 电解液的氧化

电解液的氧化主要从两个方面引起材料的可逆容量衰减。首先,它是 H^+ 产生的主要来源,如前所述,电解质氧化产生自由电子,引起电解液的氧化^[22],电解液在较高的电压时氧化生成 H^+ 。如以高氯酸锂为电解质,其主要发生下面的反应,生成了大量的 H^+ ,加快了锰的溶解。



另一方面,电解液直接和正极材料发生反应,生成没有电化学活性的有机化合物。Dahn J. R.^[23]等研究发现,电解液氧化生成了自由电子,进一步发生如下反应:



由于电解液和材料的反应,引起正极材料和电解液的损失,同时在电极表面形成一层钝化膜,阻止了电子传送,导致材料的可逆容量衰减。

1.3 电极的极化

S. M. Oh^[24]研究了电极极化和可逆容量衰减的关系。他对不同导电剂含量的材料的循环性能进行了对比,用交流阻抗对电极的极化进行了测定。研究表明,锰的溶解、 H^+ 的浓度随导电剂的含量增加而增加。尽管如此,含量较高的样品却表现出较好的循环性能。阻抗分析表明导电剂含量高的电极虽然引起溶剂的氧化程度较高,锰的溶解量较大,但其极化较小,含量少的电极由于表面材料的溶解,影响了导电剂和材料的接触,极化严重。这表明可逆容量衰减主要是由电极的极化引起。

1.4 Jahn-Teller 效应^[25]

放电结束时,锰的平均价态接近 3.5,其三价锰离子的含量增加,晶体结构扭曲加剧,破坏了尖晶石的三维隧道结构,阻碍了锂离子的嵌入,因而导致可逆容量损失。

1.5 结构变化

在循环过程中,材料结构发生了不可逆的变化。在较高的电压平台,其充放电曲线的形状发生改变,由常温的 L 形改变成 S 形。Masaki Yoshio^[26]认为,这种改变表明,在高温下,材料由两态共存转变成更稳定的一态结构。这种更稳定的一态结构,不利于锂离子的嵌入和可逆脱出,最后导致了容量的衰减。但 Amatucci G. G.^[25]对一相 - 两相进行了研究,他发现,富锂的材料在常温下进行充放电循环,其曲线表明为一相结构,但其具有良好的锂离子嵌入和脱出能力,且循环性能较好;相反,具有两态结构曲线的样品却表现较差。由此可见,一相 - 两相结构的改变不能说明高温下锂离子嵌入和脱出能力是好是坏。因此,结构变化虽然被认为是高温下材料可逆容量衰减的主要原因之一,但材料结构是怎样影响材料的循环性能尚没有定论。

2 改进措施

2.1 减小材料表面积

降低锰的溶解最直接的方法就是减少正极材料和电解液的接触。研究人员已在这方面进行了研究,并取得了较好的结果。Amatucci G. G.^[25]对不同比表面积的材料的高温循环性能进行比较,结果表明磨细后的材料容量衰减严重,他解释为电解液在较高电压时被电极表面催化^[27,28]。Masaki Yoshio 控制了材料的比表面积,在 50℃ 循环 100 次后,其容量衰减率仅为 12%,可逆容量为 $105\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[26]。Seung M. Oh 也对比表面与衰减率进行了研究,发现当表面积从 $3.64\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 改变为 $21.2\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 时,循环 60 次后,其初始容量保持率从 83% 下降为 50%^[24]。Robertson^[29]也发现掺铬的锂锰氧化物颗粒小于 $25\mu\text{m}$ 时,其可逆容量循环 20 次后迅速从 $127.5\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减到 $97.5\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见,控制材料的比表面积是提高高温下材料循环性能的有效途径。但材料表面积太小,也会影响锂离子的扩散,破坏导电剂和材料的充分接触,降低部分可逆容量^[30],影响材料的循环性能。

2.2 添加其它离子

添加其它离子合成 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 来提高锰的平均化合价,降低高温下的容量衰减是各个研究团体一直在采用的方法。Farrington G. C.^[17]等采用柠檬酸络合法添加适量的 Ni^{3+} , Co^{3+} 离子,发现引入阳离子后的化合物的循环曲线发生变化,由原来的两态结构改变为一态结构。

当掺杂量为 0.04 时,材料表现较为理想的循环性能,其初始容量在 $130\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,循环 50 次后,可逆容量仍有 $115\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。White R. E. 等^[31]也对添加钴离子的锂锰氧化合物的性能进行了研究,添钴离子增大了交换电流密度,减小了阻抗,降低了材料的比表面近 50%。他考察了不同添加量的影响,发现当添加量为 0.16 时材料表现最好的循环性能,其循环 85 次后可逆容量仍有 $100\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Dahn^[18]采用溶胶-凝胶法合成了一系列的加镍的化合物,并用 XRD 测定了他们的晶胞参数,发现随着镍含量的增加,其晶胞参数变小,当其含量为 0.5 时,材料具有较好的循环性能,初始容量达 $118\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,循环 30 次后,几乎没有容量衰减。Robertson^[32]对不同阳离子添加进行研究,发现添加 Cr^{3+} , Ga^{3+} 的样品具有较好的稳定性,能有效的阻止容量的衰减,当其添加量为 0.02 时,在 55°C 表现出较好循环性能,循环 100 次后,可逆容量为 $110\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Wakihara^[33]把镁引入锂锰氧化合物,该材料循环 100 次后,其容量仍有 $100\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。Tarascon^[34]把氟和铝同时引入锂锰氧化合物,获得高达 $140\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的首次可逆容量,在 55°C 循环 300 次后,容量衰减率为 15%。Bruce^[35]以部分锂取代锰,合成非整比化合物,该材料在循环 300 次后,其可逆容量仍有 $105\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量衰减率为 12.5%。Yang Kook Sun^[20]同时把硫和铝引入锂锰氧化合物,发现硫的添加能有效的抑制 Jahn-Teller 效应,放电截止电压为 2.4V 时,依然能保持结构稳定,其 3V 和 4V 平台总的可逆容量高达 $196\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 30 次后几乎没有容量衰减。Takashi Ogihara^[36]报道采用超声波分散热解法合成了添加镁离子的锂锰氧化合物,该材料在循环过程中表现出优异的稳定性,当添加量为 0.015 时,首次可逆容量为 $135\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 100 次后仍保持在 $130\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。刘庆国^[37]等人通过添加少量的锂离子合成富锂的尖晶石锂锰氧化合物,也获得了较好的结果,该材料在 55°C 循环 100 次后可逆容量仍有 $100\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。陈召勇等人^[38]通过把少量的氟引入尖晶石锂锰氧化合物也获得了较好的结果,循环 60 次后,可逆容量几乎没有任何衰减,仍保持在 $110\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。

2.3 表面修饰

在尖晶石的表面,锰具有未成对的单电子,存在大量的催化活性中心,能催化电解液的氧化,引起氢离子的产生,加快锰的溶解,导致材料的可逆容量衰减。在材料表面包裹一定的导电材料,降低它的催化活性,减少材料的比表面积能有效降低材料容量衰减。Tarascon^[39]采用聚吡咯进行表面包裹,该材料在 55°C 循环 120 次后,其可逆容量仍有 $95\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。Amatucci^[27, 28]采用乙酰丙酮和硼酸盐对材料进行表面修饰后,其比表面积和催化活性减小,在 55°C 循环 150 次,其可逆容量有 $95\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。Yasuhiro Soejima^[40]采用聚苯胺对材料进行表面修饰,大大提高了该材料 50°C 下的循环稳定性,循环 20 次后,可逆容量仍有 $110\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4 修饰电解液

电解液中微量水、痕量酸是氢离子的产生来源,因此,除去电解液中微量水和痕量酸是降低锰的溶解的有效方法。Hamamoto 等^[41]采用分子筛来吸收电解液中微量水和 HF,处理后的电解液中水和 HF 含量都小于 30ppm,处理后循环 100 次后容量保持率高达 90%。另外,添加适量的路易斯碱是破坏氢离子活性的有效途径。宋海萍等^[42]通过在电解液中添加一定量的路易斯碱,大大提高了 LiMn_2O_4 的高温循环稳定性,在 55°C 循环 100 次后,可逆容量仍保持在 $100\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。

综上所述,引起 LiMn_2O_4 在高温下容量衰减的原因主要可归纳为:锰的溶解;电解液氧化;

电极极化;Jahn-Teller 效应;结构变化。针对上述原因,研究人员采取了添加不同离子,优化导电剂的含量,减少材料比表面积,对材料进行表面包裹,纯化电解液的方法来抑制 LiMn_2O_4 在高温下的容量衰减,并且取得了较好的进展。

3 展 望

LiMn_2O_4 在高温下的性能已得到一定的改善,但要想真正工业化,尚需要进一步提高其高温性能。寻找适合的材料对 LiMn_2O_4 进行包裹,阻止氢离子和正极材料的接触是改善它的高温性能较好的方法;或者在正极材料中添加一定的氢离子捕捉剂,捕捉由于各种原因产生的氢离子可能真正提高 LiMn_2O_4 在高温性能。

参 考 文 献

- [1] Tarascon J. M., Guyomard D. *Electrochimica Acta*, **1993**, **18**, 1221.
- [2] Tarascon J. M., Wang E., Shokohi F. K. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**, 2859.
- [3] Dahn J. R., Sacken U. V., Fong R. *178th Meeting of the Electrochemical Society*, Washington, **1990**, p42.
- [4] Dahn J. R., Sacken U. V., Janaby H. A., Juzkow M. K. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**, 2207.
- [5] Pistoia G., Rosati R. *J. Power Sources*, **1996**, **58**, 135.
- [6] Feng L., Yuqin C., Lie W., Tianhong L. *J. Power Sources*, **1996**, **63**, 149.
- [7] Kanno R., Kubo H., Kawamoto Y., Kamiyama T., Izumi F., Takeda Y., Takano M. *J. Solid State Chem.*, **1994**, **110**, 216.
- [8] Morales J., Pere C. V., Tirado J. L. *Mater. Res. Bull.*, **1990**, **25**, 623.
- [9] Li W., Reimers J. N., Dahn J. R. *Phys. Rev. B*, **1992**, **46**, 3236.
- [10] Yamada A., Miura K., Hinokuma K., Tanaka M. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**, 2149.
- [11] Young J. L., Francis W., Clare F. G. *J. Am. Chem.*, **1998**, **120**, 12601.
- [12] Jeekook K., Arumugam M. *Nature*, **1997**, **390**, 266.
- [13] Tarascon J. M., Mickinnon W. R., Coowar F. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**, 1421.
- [14] Yongyao X., Yunhong Z., Yoshio M. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**, 2593.
- [15] Yongyao X., Yoshio M. *J. Power Sources*, **1997**, **66**, 129.
- [16] HU Xiao-Hong(胡晓虹), YANG Han-Xi(杨汉西), AI Xin-Ping(艾新平), LI Sheng-Xian(李升宪), HONG Xin-Lin(洪昕林) *Dian Huaxue(Electrochemistry)*, **1999**, **5**, 224.
- [17] Liu W., Kowal K., Farrington G. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**, 3590.
- [18] Qiming Z., Arman B., Meijie Z., Yuan G., Dahn J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**, 205.
- [19] Chang S. H., Ryu K. S., Kim K. M., Kim M. S., Kim I. K., Kang S. G. *J. Power Sources*, **1999**, **84**, 134.
- [20] Sang H. P., Park K. S., Yang K. S., Nahm K. S. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**, 2116.
- [21] Dong H. J., Seung M. O. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**, 3342.
- [22] Pasquier A. D., Blyr A., Courjal P., Larcher D., Amatucci G., Gerand B., Tarascon J. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**, 428.
- [23] Yuan G., Dahn J. R. *Solid State Ionics*, **1996**, **84**, 33.
- [24] Jang D. H., Shin Y. J., Seung M. O. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**, 2204.
- [25] Amatucci G. G., Schmutz C. N., Blyr A., Sigala C., Gozsa A. S., Larcher D., Tarascon J. M. *J. Power Sources*, **1997**, **69**, 11.
- [26] Yongjiao X., Yasufumi H., Kumada N., Masamitsu N. *J. Power Sources*, **1998**, **74**, 24.

- [27]Amatucci G. G., Tarascon J. M. *Patent*, US 5 705 291, **1998**.
- [28]Amatucci G. G., Blyr A., Tarascon J. M. *Patent*, US 5 695 887, **1997**.
- [29]Robertson A. D., Lu S. H., Averill W. F., Howard W. F. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**, 3500.
- [30]Zhaolin L., Aishui Y., Lee J. Y. *J. Power Sources*, **1998**, **74**, 228.
- [31]Arora P., Popov B. N., White R. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**, 807.
- [32]Robertson A. D., Lu S. H., Howard W. F. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**, 3505.
- [33]Hayashi N., Ikuta H., Wakihara M. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**, 1351.
- [34]Amatucci G. G., Ereira N. P., Zheng T., Tarascon J. M. *J. Power Sources*, **1999**, **81 ~ 82**, 39.
- [35]Haitao H., Vincent C. A., Bruce P. G. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**, 3649.
- [36]Takashi O., Nobo O., Keiichi K., Nobuyasu M. *Electrochemistry (in Japanese)*, **2000**, **68**, 162.
- [37]CHEN Yan-Bin (陈彦彬), ZHAO Yu-Juan (赵煜娟), DU Cui-Wei (杜翠薇), LIU Qin-Guo (刘庆国)
Proceedings of 24th Chinese Chemistry and Physics Power Sources Conference (第二十四届中国化学与物理电源学术年会论文集), Harbin, **2000**, p259.
- [38]ZhaoYong C., Xingquan L., Zuolong Y. *Chinese Chemical Letters*, **2000**, **11**, 455.
- [39]Pasquier A. D., Orsini F., Gozdz A. S., Tarascon J. M. *J. Power Sources*, **1999**, **81 ~ 82**, 607.
- [40]Masaru S., Hideyuki N., Yoshio M. *Electrochemistry (in Japanese)*, **2000**, **68**, 587.
- [41]Hamamoto, Toshikazu, Hitaka A., Noriyuki O., Masahilo W. *Patent*, US 6 045 945, **2000**.
- [42]YAN Jian-Zhong (闫建中), LIU Xiang-Yun (刘向云), ZHOU Yu-Qing (周玉清), SONG Hai-Ping (宋海平)
Proceedings of 24th Chinese Chemistry and Physics Power Sources Conference (第二十四届中国化学与物理电源学术年会论文集), Harbin, **2000**, p246.

Electrochemical Capacity Fading in High Temperature of Spinel LiMn_2O_4 and its Improvement

CHEN Zhao-Yong LIU Xin-Quan GAO Li-Zhen YU Zuo-Long*

(*Research and Development Center for Functional Materials, Chengdu Institute of Organic Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041*)

The reason for capacity fading and mechanism of spinel LiMn_2O_4 in high temperature was reviewed, and the capacity fading was mainly caused by the dissolution of manganese, oxidation of electrolyte, and the polarization of electrode. At the same time the solutions and progresses for improving the property of spinel LiMn_2O_4 in high temperature were also included in this paper, and adding other ions, decreasing the surface of cathode materials, and coating the positive materials were efficiently used to improve its high temperature performance. Furthermore, some methods which can possibly suppresses the capacity fade were suggested.

Keywords: spinel LiMn_2O_4 high temperature property cathode materials