

导电氧化物 AZO 对尖晶石型 LiMn_2O_4 高温性能的改善及研究

夏丙波¹ 仇光超¹ 孙洪丹¹ 方国清² 刘伟伟² 张瑞雪¹ 王宏宇² 李德成^{*,1}

(¹ 苏州大学化学电源研究所,江苏省锂电池材料重点实验室,苏州 215006)

(² 常州储能材料与器件研究院,常州 213003)

摘要: 采用溶胶凝胶法对尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料进行铝掺杂氧化锌(AZO)包覆改性,并通过 XRD、SEM、EDS、TEM、EIS、ICP-AES 和充放电测试等手段对其结构、形貌及电化学性能进行表征。研究表明,AZO 包覆层有效的阻止了 LiMn_2O_4 颗粒和电解液的直接接触,抑制了高温下锰溶解,明显改善了 LiMn_2O_4 的高温循环性能。1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料在高温(55 °C)1C 时,首次放电比容量为 114 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过 100 次循环后,容量保持率仍高达 95.4%,远高于未包覆 LiMn_2O_4 的 70.6%。此外,1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 表现出了优越的大倍率放电性能,在 10C 下放电比容量能达到 99 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: 锂离子电池;正极材料;溶胶凝胶法; LiMn_2O_4 ;锰溶解;导电 AZO;包覆

中图分类号: TM911; O646; O614.111; O614.7+11 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)04-0725-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.125

Improved Electrochemical Properties of Conducting AZO-Coated Spinel LiMn_2O_4 at 55 °C

XIA Bing-Bo¹ QIU Guang-Chao¹ SUN Hong-Dan¹ FANG Guo-Qing²

LIU Wei-Wei² ZHANG Rui-Xue¹ WANG Hong-Yu² LI De-Cheng^{*,1}

(¹Key Laboratory of lithium-ion battery materials of Jiangsu Province,

Institute of Chemical Power Sources, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

(²Changzhou Institute of Energy Storage Materials & Devices, Changzhou, Jiangsu 213003, China)

Abstract: To improve the electrochemical properties of spinel LiMn_2O_4 cathode material, LiMn_2O_4 coated with Al doped ZnO (AZO) was prepared by sol-gel method. The effects of AZO coating on the structural and electrochemical properties were investigated by XRD, SEM, EDS, TEM, EIS, ICP-AES and charge-discharge test. The results demonstrate that AZO coating can effectively obstruct the direct contact between the cathode electrode and electrolyte and suppress the dissolution of manganese into the electrolyte. It is shown that 1.5wt% AZO-coated LiMn_2O_4 delivers a capacity of 114 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ with a capacity retention of 95.4% after 100 cycles operated at 1C rate and 55 °C, which is obviously higher than that of bare LiMn_2O_4 (70.6%). Moreover, 1.5wt% AZO-coated LiMn_2O_4 presents an excellent high-rate capability with the discharge capacity of 99 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 10C rate.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; sol-gel method; LiMn_2O_4 ; Mn dissolution; conducting AZO; coated

0 引 言

锂离子电池作为新能源产业中的重要一环,对于推动新能源行业的发展具有重要的意义。随着新

能源汽车以及太阳能、风能等清洁能源的快速推进,对于锂离子电池能量密度和性能的要求也越来越高,开发新型的电极材料已经成为了当前研究中的重中之重^[1-5]。而尖晶石型 LiMn_2O_4 具有制备简

收稿日期:2013-09-16。收修改稿日期:2013-11-18。

科技部科研院所研究开发专项基金(No.2010EG111015)资助课题;江苏省科技支撑计划-工业项目(No.BE2013006-3)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lidecheng@suda.edu.cn

单、价格低廉、倍率性能好,环境友好和安全性能高等诸多优势^[6-10],已经成为锂离子电池行业中广泛应用的正极材料之一^[11-13],其在动力型锂离子电池方面也得到了广泛的应用。但是 LiMn_2O_4 还存在着高温下的循环性能与储存性能较差的问题^[14-15],因此研发兼具高容量、高倍率和良好的高温特性的 LiMn_2O_4 仍然是当前锂离子电池正极材料研究中的一个热点。

目前常采用的 LiMn_2O_4 改性的方法是离子掺杂法,即通过引入异种金属元素如 Li、Cr、Al、Co、Ga、Mg 等来部分取代 LiMn_2O_4 中的 Mn 元素,提高尖晶石型 LiMn_2O_4 的结构稳定性,抑制 Jahn-Teller 效应^[16-18],进而有效改善 LiMn_2O_4 常温下的循环性能。然而通过单一的离子掺杂法难以解决 LiMn_2O_4 在高温下可逆容量衰减严重的问题。对 LiMn_2O_4 容量衰减机理研究发现,高温下电解液分解产生的少量 HF 腐蚀 LiMn_2O_4 颗粒表面,导致锰溶解^[19-20]。因此许多研究者通过表面包覆手段将无定型的 MgO 、 CuO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等金属氧化物包覆在尖晶石型 LiMn_2O_4 颗粒表面,阻止 LiMn_2O_4 与电解液的直接接触,降低锰的溶解^[21-25]。以上工作取得了一定成效,但是进一步改善 LiMn_2O_4 高温性能仍迫在眉睫。

Sun 等^[26]采用 ZnO 包覆 LiMn_2O_4 ,其高温循环性有了很大程度的改善,却较大程度上降低了 LiMn_2O_4 的原有放电比容量,这一方面是由于 ZnO 本身是非电化学活性物质,另一方面是由于 ZnO 导电性能差。研究报道,通过 III 族元素(B、Al、Ga、In 等)掺杂 ZnO,可以使之表现出金属一样的导电性,其中 Al 掺杂更能显著提高 ZnO 的稳定性和电导率^[27-29],因此我们采用了铝掺杂氧化锌(AZO)对 LiMn_2O_4 进行表面包覆改性研究。与一般氧化物相比,AZO 具有高的电导率,更有利于 Li^+ 传递和扩散,因此表面包覆 AZO 有望更好地提高 LiMn_2O_4 的电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,99%)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,99%)、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,99%)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,99%)和柠檬酸(分析纯,99%)购自国药集团化学试剂有限公司,乙炔黑(Super P, M.M.M. Carbon Belgium),聚偏(二)氟乙烯(PVDF, 国药集团化学试剂有限公司),氮甲基吡咯烷酮(分析纯,国药集团化学有限公司),高纯锂片(0.15×1 mm,

天津中能锂业有限公司)。

喷雾干燥仪(SP-1500,上海顺仪),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,郑州市恒鑫仪器有限责任公司),箱式电阻炉(SXR4-10,上海实验仪器有限公司),自动涂膜机(AFA-II,天津思创精实科技发展有限公司),真空干燥箱(D2T-6050,上海精宏实验设备有限公司),手套箱(SIMATIC OP7, Mbraun 公司),X 射线衍射仪(Rigaku IV,日本理学株式会社),扫描电子显微镜(HITACHI S-4700,日本),X 射线能量色散谱仪(Oxford,英国),电化学工作站(CHI660C,上海辰华仪器有限公司),蓝电测试系统(Land CT2001A,武汉金诺电子有限公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 样品制备

采用喷雾干燥法合成 LiMn_2O_4 正极材料。将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸按 1.05:2:1 的物质的量比配制成 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液。将混合溶液用喷雾干燥仪以 $400\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速度进样,设定其出口温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$,风机功率 50 Hz,得到在分子水平上均匀混合的锰酸锂前驱体化合物粉末。得到的前驱体置于空气气氛中在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温预烧结 3 h,自然冷却至室温。取出样品研磨均匀,放置于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中恒温煅烧 20 h,再次降温冷却,取出研磨,即得到 LiMn_2O_4 正极材料。

采用溶胶凝胶法合成 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AZO}$ 复合正极材料。取 2 g LiMn_2O_4 分散于 30 g 水中,再加入适量柠檬酸,按照不同质量比 1.5wt%、3.0wt% 和 4.5wt% 分别加入 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热下反应 6 h,以制备 AZO (其中 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$, $x=0.015$) 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料。得到的凝胶放入鼓风干燥箱中干燥 12 h 后,取出后再在马弗炉中分别于 500、600、700、800 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$,反应 6 h,冷却,取出研磨,即得到 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AZO}$ 复合正极材料。

1.2.2 样品表征

XRD 采用 Rigaku IV X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 射线为辐射源,管压为 40 kV,管流为 40 mA,扫描速度为 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 2θ 范围为 $10^\circ\sim 75^\circ$;样品用丙酮分散后滴在硅片上烘干后,在 S-4700 型扫描电子显微镜上观察表面形貌,并采用 Oxford X 射线能量色散谱仪进行能谱分析;ICP-AES 采用 AAnalyst 800 型原子发射光谱仪测定,将样品完全溶解于王水中稀释至 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别进行测试。

1.2.3 电池组装与性能测试

将质量比为 8:1:1 的正极材料、Super P 和 PVDF 溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮中制浆,用自动涂膜机在铝箔上涂膜。于 110 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中干燥 12 h 后,切片。在氩气气氛的手套箱中,以锂片为负极, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)(体积比 1:1)为电解液, Celgard 2400 为隔膜, 组装成 2016 型扣式电池。电池充放电测试在 Land CT2001A 进行的, 充放电测试的电压区间为 3.4~4.3 V。

交流阻抗(EIS)测试采用的是自制的三电极体系, 金属锂作为对电极和参比电极, 工作电极按照活性物质/PVDF/Super P 质量比为 8:1:1 的比例配制, 将其压到不锈钢网上后, 焊接到镍丝上。电解液为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 /EC/DMC(体积比 1:1), 将电极安装在密闭的玻璃装置内制成三电极系统, 在电化学

工作站上进行 EIS 测试。

2 结果与讨论

2.1 AZO 包覆 LiMn_2O_4 合成条件的优化

为了研究表面包覆改性中不同热处理温度对尖晶石型 LiMn_2O_4 形貌的影响, 对包覆前后的 LiMn_2O_4 样品进行了扫描电镜(SEM)测试, 结果见图 1。图中未包覆的 LiMn_2O_4 显示出了良好的结晶性, 晶体颗粒的粒径在 200 nm 左右, 且表面光滑。当煅烧温度低于 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, 颗粒完全黏结在一起, 呈现出典型的烧结态特征。当煅烧温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, 材料颗粒大小分布较为均匀。当温度升高到 800 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, 可以清晰的发现 LiMn_2O_4 单体颗粒明显增大, 由之前的 200 nm 增长至约为 1 μm , 且尖晶石八面体结构明显。这说明包覆处理温度高于

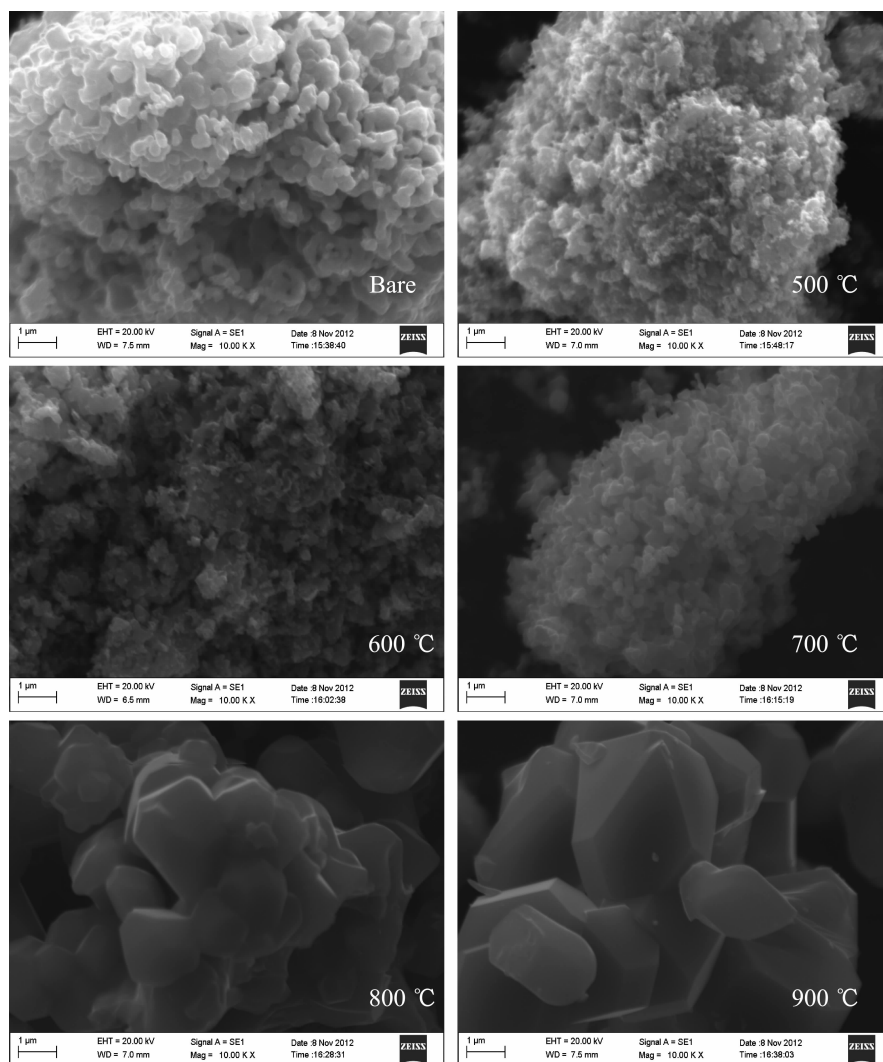
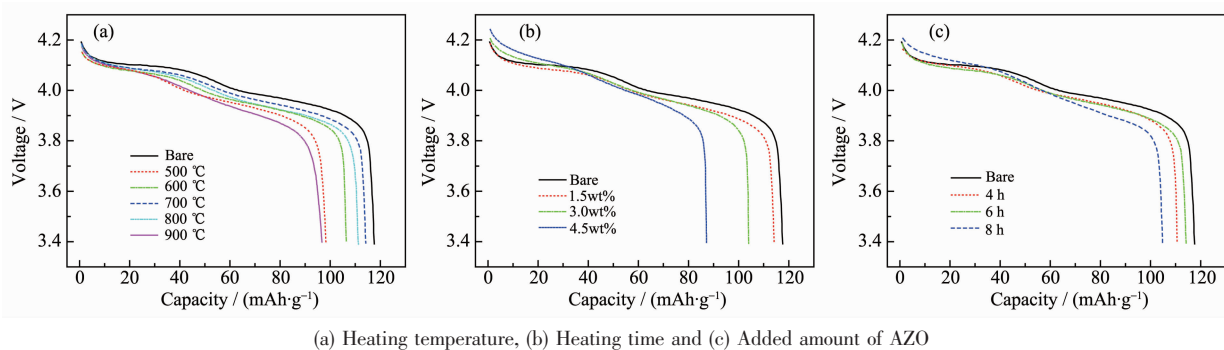


图 1 未包覆 LiMn_2O_4 和 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 于不同温度下煅烧 6 h 的 SEM 图

Fig.1 SEM images of bare LiMn_2O_4 and 1.5wt% AZO-coated LiMn_2O_4 calcined at different temperatures for 6 h



(a) Heating temperature, (b) Heating time and (c) Added amount of AZO

图 2 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AZO}$ 正极材料合成条件的优化Fig.2 Optimization of synthetic conditions for $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AZO}$

LiMn_2O_4 的合成温度时,会导致 LiMn_2O_4 晶粒的二次生长,改变其形貌与粒径大小,这样可能会导致材料表面的反应活性点数目减少,进而影响其电化学性能。

为了制备电化学性能优异的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AZO}$ 正极材料,我们系统的分析了包覆改性的热处理温度,包覆量和煅烧时间对 LiMn_2O_4 电化学性能的影响,并将样品在高温(55 °C)下分别进行恒流充放电测试,循环倍率为 1C,测试结果列于图 2。

图 2(a)是 LiMn_2O_4 和不同热处理温度下煅烧 6 h 合成的 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料在高温(55 °C)1C 下的首次放电曲线图。图(a)中当煅烧温度从 500 °C 升到 900 °C, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AZO}$ 的首次放电比容量先逐渐增大,700 °C 时达到最大值 114 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 然后降低,900 °C 时达到最小值 97 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这样的变化趋势通过样品在不同煅烧温度下结晶度和形态结构的变化可以得到较好解释: 根据 SEM(图 1)可知,温度(<700 °C)较低时,晶体发育不完全,而随着温度升高材料结晶度越来越高;700 °C 时,材料表现出了良好结晶性且颗粒大小分布均匀,有利于锂离子的扩散以及嵌入与脱出,因此表现出较大的首次放电比容量,但在过高煅烧温度(800 和 900 °C)下,样品会形成更大的颗粒,导致锂离子扩散路径增大以及锂离子的嵌入与脱出更加困难,导致放电比容量大幅下降。

图 2(b)是 LiMn_2O_4 和 700 °C 下煅烧 6 h 合成的不同比例 AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料在高温(55 °C)1C 下的首次放电曲线图。图中 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 表现出了较高的放电比容量,为 114 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而包覆量为 4.5wt% 时,几乎没有放电平台出现,这是由于过量的 AZO 包覆着颗粒,不仅阻碍了 Li^+ 嵌入和脱出的通道,使得 LiMn_2O_4 电压平台变

小,还会导致内部活性物质不能充分释放容量,因此比容量很低。

图 2(c)是 LiMn_2O_4 和 700 °C 下煅烧不同时间合成的 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料在高温(55 °C)1C 下的首次放电曲线图。从图中可见,煅烧 4、6 和 8 h 的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AZO}$ 正极材料首次放电比容量分别为 110.6、114、104.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。煅烧 6 h 的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AZO}$ 正极材料表现出了优异的化学性能。

另外,由图 2(a)(b)(c)可知,未包覆的 LiMn_2O_4 正极材料的首次充放电比容量最高,可达 118 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而不同条件下合成的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AZO}$ 正极材料首次放电比容量均有所降低,这主要是由于 LiMn_2O_4 的表面包覆一层 AZO 后,由于 AZO 自身不具有脱嵌锂离子的能力,导致放电比容量下降,且随着 AZO 包覆量增多,降幅增大(图 4b),其原因可能是过量的 AZO 包覆在 LiMn_2O_4 颗粒表面,不仅阻碍了锂离子嵌入和脱出的通道,而且还会导致尖晶石 LiMn_2O_4 颗粒内部的活性物质不能充分释放容量。

根据以上分析综合考虑,热处理温度、包覆量和煅烧时间分别为 700 °C、1.5wt% 和 6 h 时,改性样品的性能最佳。在后续表征和电化学性能测试中的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AZO}$ 复合正极材料均是在此最佳条件下制备的。

2.2 结构与形貌

图 3 为 LiMn_2O_4 和 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料的 XRD 衍射图。对照标准谱图的 PDF 卡片(JCPDS 35-0782)可以发现,包覆前后的 LiMn_2O_4 材料的主要衍射峰都与标准谱图相一致,表明该样品为立方晶系,具有 $Fd3m$ 空间点群结构^[30],且没有杂峰,这说明样品表面形成的 AZO 是无定型结构或者含量较低,也说明 AZO 包覆改性没有破坏尖晶石型 LiMn_2O_4 的原有结构。

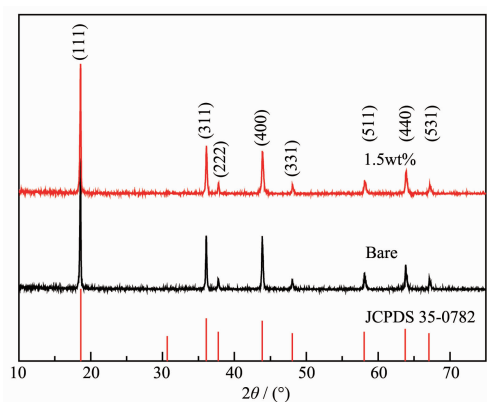


图3 未包覆 LiMn_2O_4 和 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of bare LiMn_2O_4 and 1.5wt% AZO-coated LiMn_2O_4

图4是1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 的 EDS 谱图。由 EDS 谱图可以看到, 经过 AZO 包覆处理的 LiMn_2O_4 表面能够检测到 Zn 和 Al 元素的存在, 而且通过 EDS 全图扫描, 可以看出, Zn 和 Al 元素在 LiMn_2O_4 表面分布均匀。由此亦可以证明, AZO 成功的包覆在了 LiMn_2O_4 的表面。

为了更加清晰的观察包覆前后 LiMn_2O_4 颗粒表面的变化, 我们采用透射电镜(TEM)对包覆前后样品的微观结构进行了研究, 图5是未包覆 LiMn_2O_4 和 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 的 TEM 图, 图5(a)显示了未包覆 LiMn_2O_4 具有良好的结晶性, 晶格条纹一直延伸到颗粒边缘; 从图5(b), 可以清楚地观察到在 LiMn_2O_4 颗粒表面形成了一层连续的包覆层,

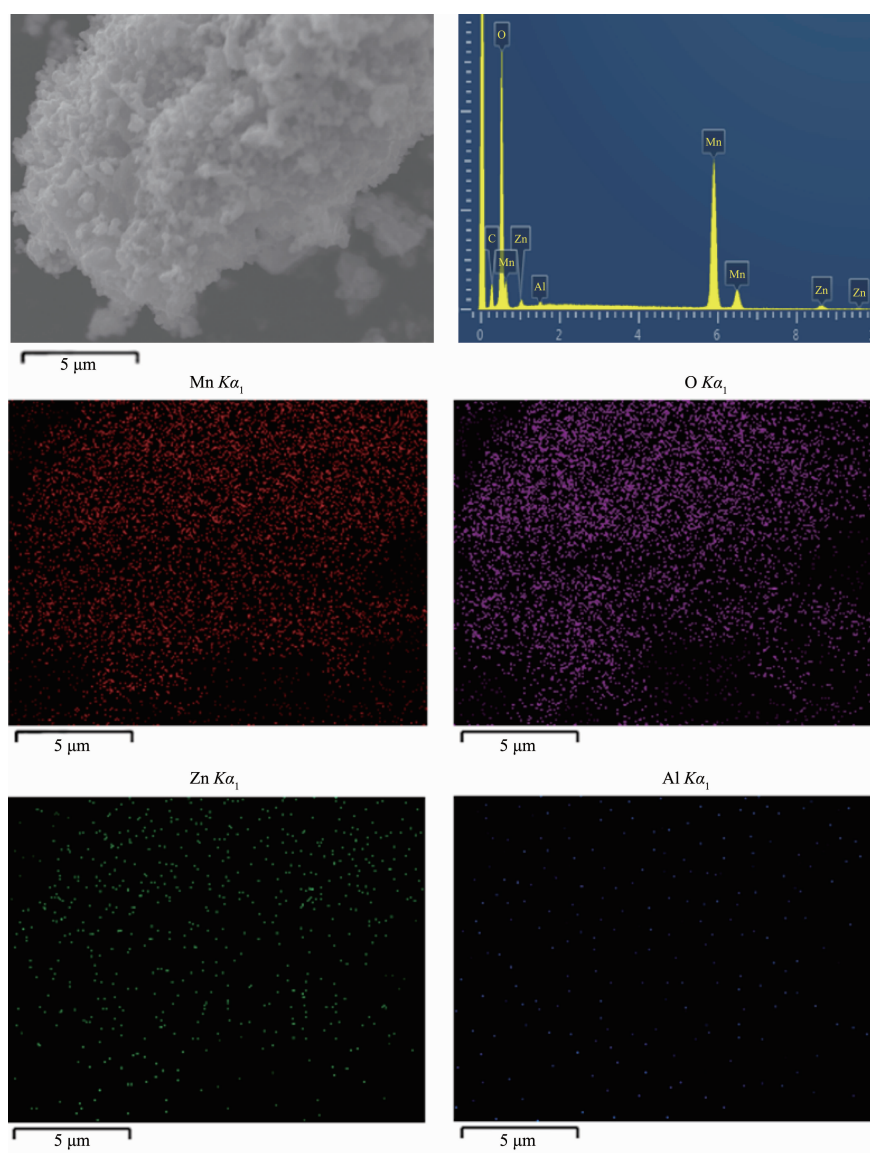


图4 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料的 EDS 谱图

Fig.4 EDS element maps of 1.5wt% AZO-coated LiMn_2O_4

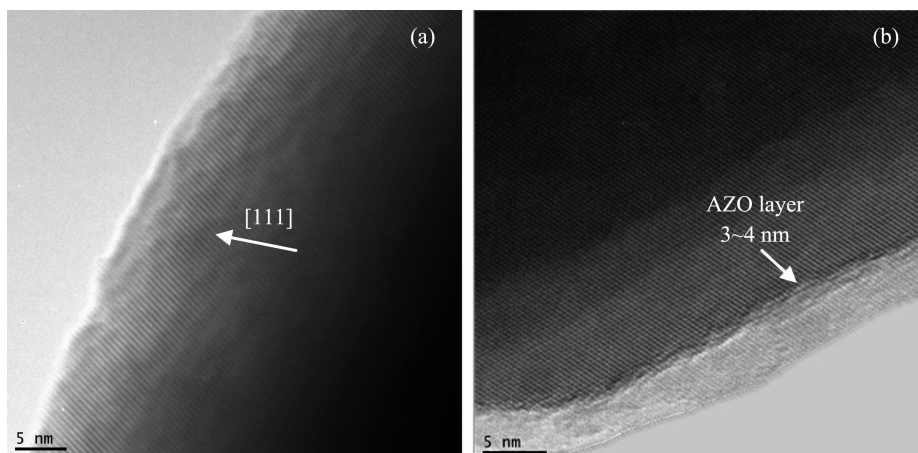


图 5 样品的 TEM 图(a) 未包覆,(b) 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4

Fig.5 TEM images of (a) bare LiMn_2O_4 and (b) 1.5wt% AZO-coated LiMn_2O_4

厚度约为 3~4 nm。这种在高温下获得的 AZO 包覆层,兼具高的电导率和温度稳定性,所以 AZO 包覆 LiMn_2O_4 可以提高其电化学性能,尤其是高温循环性能。

2.3 电化学性能

图 6 是 LiMn_2O_4 和 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料在高温(55 $^{\circ}\text{C}$)1C 下的循环性能图。图中未包覆的 LiMn_2O_4 和 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 首次放电比容量分别为 $118 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $114 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,相差不大,但是未包覆的 LiMn_2O_4 在高温循环过程中放电比容量衰减严重,循环 100 次后仅为 $83 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,主要原因是高温条件下锰溶解加剧。而经过 AZO 包覆处理的 LiMn_2O_4 放电比容量虽有所衰减,但明显缓于未包覆的 LiMn_2O_4 ,循环 100 次后容量仍高达 $109 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 95.4%,远高于

未包覆的 70.6%,这说明经过 AZO 包覆的 LiMn_2O_4 高温循环过程中的可逆性较好,结构比较稳定,这主要由于 AZO 包覆层阻止了 LiMn_2O_4 与电解液的直接接触,从而减小了 Mn^{3+} 的歧化溶解,大大改善了尖晶石型 LiMn_2O_4 的高温循环性能。

为了探究不同比例 AZO 包覆对 LiMn_2O_4 正极材料在大电流密度下放电性能的影响,我们对包覆前后 LiMn_2O_4 在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下进行不同倍率放电测试。充电倍率为 0.1C,放电倍率由 0.5C 到 10C,每个倍率测试 5 次,结果如图 7 所示。从图中可见,未包覆的 LiMn_2O_4 在低倍率下,放电比容量较高,但是随着电流倍率的增加衰减较快,而 AZO 包覆的 LiMn_2O_4 表现出的容量衰减幅度较小。当放电倍率达到 10C 时,1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料放电比容量高达 $99 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,高于未包覆的 82

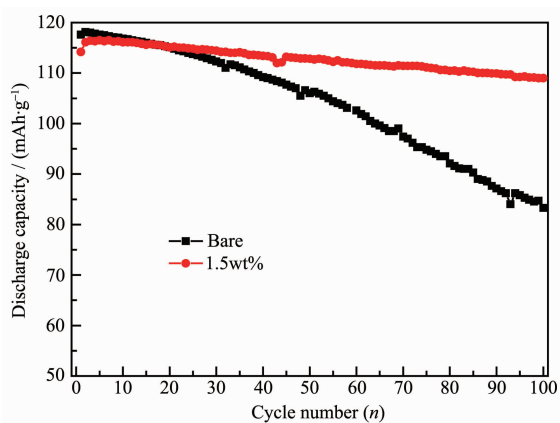


图 6 未包覆的 LiMn_2O_4 和 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 的高温(55 $^{\circ}\text{C}$)的循环性能

Fig.6 Cyclic performances of bare LiMn_2O_4 and 1.5wt% AZO-coated LiMn_2O_4 at 55 $^{\circ}\text{C}$

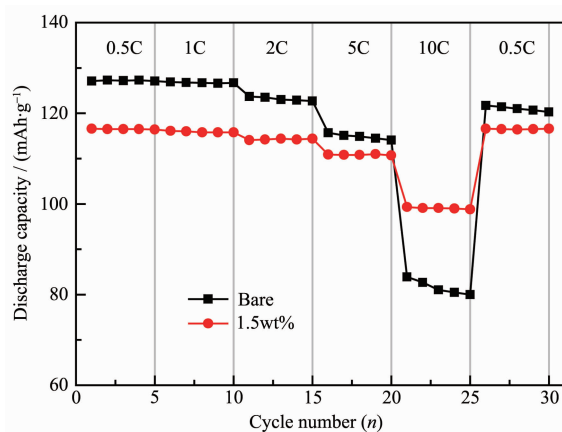


图 7 未包覆 LiMn_2O_4 和 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 在不同倍率条件下的循环特性

Fig.7 Cyclic performances of bare LiMn_2O_4 and 1.5wt% AZO-coated LiMn_2O_4 operated at various C-rates

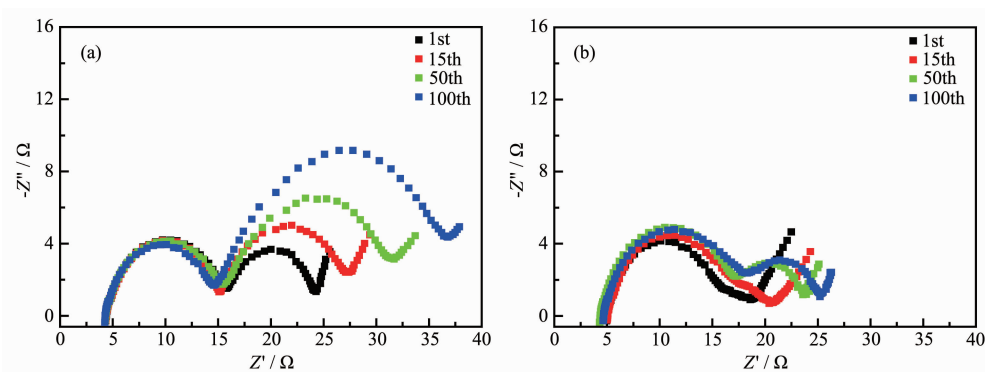


图8 (a) LiMn_2O_4 和(b)1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 在不同循环次数下的电化学阻抗谱图

Fig.8 Nyquist plots of (a) bare LiMn_2O_4 and (b) 1.5wt% AZO-coated LiMn_2O_4 operated at 55 °C at a charge state of 4.3 V for the first, 15th, 50th, 100th cycle

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。AZO 包覆的 LiMn_2O_4 在大倍率电流下的电化学性能优于未包覆的 LiMn_2O_4 , 这充分表明 AZO 包覆不仅可以改善 LiMn_2O_4 的高温循环性, 还可以改善其在大电流密度下充放电性能。最后以 0.1C 倍率放电, AZO 包覆的 LiMn_2O_4 仍然可以恢复初始时的比容量, 说明 AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料具有良好的电化学可逆性。

图8 分别是(a) LiMn_2O_4 和(b)1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料在不同循环次数的电化学阻抗(EIS)谱图。从图8可知, EIS 谱图有高频区半圆, 中频区半圆和低频区斜线组成。高频区半圆与实轴的截距代表溶液的阻抗, 高频区半圆代表锂离子在表面层的扩散阻抗, 中频区半圆代表电荷转移阻抗, 低频区的斜线代表 Warburg 阻抗, 即锂离子在 LiMn_2O_4 颗粒中的扩散阻抗^[31-33]。从图可知, 在不同循环次数下包覆前后样品的高频区截距变化不大, 说明溶液阻抗基本相同。随着循环次数的增加, 高频区半圆变化不大, 而低频区半圆逐渐增大。首次循环时, 未包覆 LiMn_2O_4 电荷转移阻抗为 8 Ω , 当 100 次循环后, 电荷转移阻抗增长到 22 Ω , 增幅明显。这可能是由于材料表面与电解液发生副反应, 锰离子溶解所致。而 1.5wt% AZO 包覆 LiMn_2O_4 经 100 次循环后的电荷转移阻抗仅为 9 Ω , 明显小于未包覆的 LiMn_2O_4 。这说明 AZO 包覆有效抑制了电荷转移阻抗, 这是因为: (1) AZO 包覆层有效地阻止了 LiMn_2O_4 正极材料与电解液的接触, 减少了锰离子的溶解; (2) AZO 具有高的电导率, 能够更好地传递电子, 从而有利于锂离子的扩散。

2.4 Mn 溶解分析

为了分析 AZO 包覆前后尖晶石型 LiMn_2O_4 正

极材料锰溶解的大小, 将我们组装的 2016 型扣式电池充到 4.3 V, 然后在充满氩气的手套箱中拆开, 将获得的正极极片浸在电解液中, 并分别在高温(55 $^{\circ}\text{C}$)下密封保存 120、240、360 和 480 h。然后过滤得澄清滤液, 通过电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)测试了 Mn 在滤液中的含量, 测试结果如图9。从图中可见, 未包覆的 LiMn_2O_4 滤液中 Mn 含量几乎随着贮存时间增长成比例的增加, 高温贮存 480 h 后, 电解液中的 Mn 含量达到 205 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。经过 AZO 包覆后, Mn 在电解液中的溶解量大幅下降, 高温贮存 240 h 后, Mn 溶解变得非常缓慢。这说明 AZO 包覆层有效的阻止了 LiMn_2O_4 颗粒与电解液的直接接触, 显著地降低了 Mn 在电解液中的溶解。因此 AZO 包覆能够很好地提高尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的电化学性能。

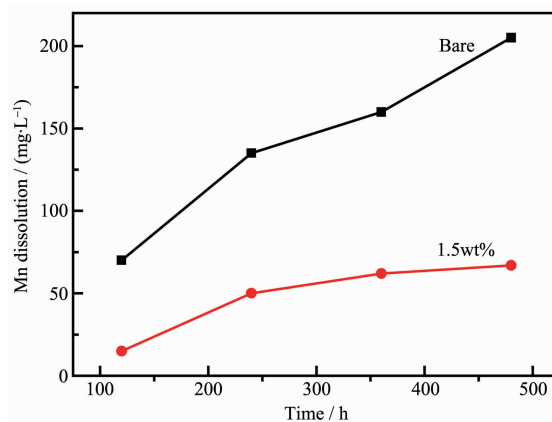


图9 未包覆 LiMn_2O_4 和 1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 在高温(55 $^{\circ}\text{C}$)下的 Mn 溶解量

Fig.9 Mn dissolution amounts of bare LiMn_2O_4 and 1.5wt% AZO-coated LiMn_2O_4 by storage at 55 $^{\circ}\text{C}$

3 结 论

本文通过溶胶凝胶法成功制备了 AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料,并系统的研究了 AZO 包覆对 LiMn_2O_4 正极材料结构及电化学性能的影响。实验表明,在 LiMn_2O_4 正极材料表面包覆 AZO 至少起到了两个作用:(1) 阻止 LiMn_2O_4 与电解液直接接触,有效抑制了高温下锰离子的溶解,提高尖晶石型 LiMn_2O_4 晶体结构的稳定性;(2) 适量 AZO 提高了 LiMn_2O_4 正极材料表面层的导电性,能够更好的传递电子,从而有利于锂离子的迁移。1.5wt% AZO 包覆的 LiMn_2O_4 正极材料表现出了优越的电化学性能,尤其是高温循环性能和大倍率性能。在高温(55 $^{\circ}\text{C}$)1C 下,首次放电比容量为 $114 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过 100 次循环后放电比容量为 $109 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 95.4%,远高于未包覆的 70.6%。倍率循环测试的结果表明,1.5wt% AZO 包覆 LiMn_2O_4 正极材料在 10C 下放电比容量达到 $99 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,高于未包覆的 $82 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此,AZO 包覆改性是提高 LiMn_2O_4 正极材料高温循环性能和倍率性能的有效方式之一。

参考文献:

- [1] Thackeray M M, David W I F, Bruce P G, Goodenough J B, *Mater. Res. Bull.*, **1983**,**18**:461-472
- [2] Liu B, Zhang Q, He S C, Sato Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**,**56**:6748-6751
- [3] ZHANG Qian(张茜),LIU Wei-Wei(刘伟伟),FANG Guo-Qing(方国清), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(12):2501-2507
- [4] Qu Q T, Fu L J, Zhan X Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:3985-3990
- [5] Tang W, Hou Y Y, Wang F X, et al. *Nano Lett.*, **2013**,**13**:2036-2040
- [6] Barboux P, Tarascon J M, Shokoohi F K, *J. Solid State Chem.*, **1991**,**94**:185-196
- [7] Liu W, Farrington G C, Chaput F, et al. *Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**:879-884
- [8] QIU Guang-Chao(仇光超), XIA Bing-Bo(夏丙波), SUN Hong-Dan(孙洪丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(3):437-443
- [9] Kim J, Manthiram A. *Nature*, **1997**,**390**:265-267
- [10] Cho J, Kim G B, Lim H S, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**,**2**:607-609
- [11] ZHANG Meng-Xiong(张孟雄), ZHAN You-Xiang(张友祥), *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(10):2065-2070
- [12] DU Ke(杜柯), HUANG Jin-Long(黄金龙), HU Guo-Rong(胡国荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(5):1031-1036
- [13] Liu W W, Fang G Q, Xia B B, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**:15630-15635
- [14] XIAO Jin(肖劲), ZHU Hua-Li(朱华丽), CHEN Zhao-Yong(陈召勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**,**21**(11):1719-1722
- [15] WANG Chao(王超), LIU Xing-Quan(刘兴泉), LIU Hong-Ji(刘宏基), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(9):1835-1842
- [16] Yamada A, Tanaka M. *Mater. Res. Bull.*, **1995**,**30**(6):715-721
- [17] Chung K Y, Kim K B. *Electrochim. Acta*, **2004**,**49**(20):3327-3337
- [18] Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**474**:370-374
- [19] Xia Y Y, Zhou Y H, Yoshio M. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**:2593-2600
- [20] Jang D H, Shin Y J, Oh S M. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**:2204-2211
- [21] Li C, Zhang H P, Fu L J. *Electrochim. Acta*, **2006**,**51**:3872-3883
- [22] Kim W K, Han D W, Ryu W H, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,**71**:17-21
- [23] Arumugam D, Paruthimal K G. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**624**:197-204
- [24] Gnanaraj J S, Pol V G, Gedanken A, et al. *Electrochem. Commun.*, **2003**,**5**:940-945
- [25] Lin Y M, Wu H C, Yen Y C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**:A1526-A1532
- [26] Han J M, Myung S T, Sun Y K. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**:A1290-A1295
- [27] Zhou Z, Kato K, Komaki T, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2004**,**24**:139-146
- [28] Kim Y S, Tai W P. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**,**253**:4911-4916
- [29] Tsubota T, Ohtaki M, Eguchi K, et al. *Mater. Chem.*, **1997**,**7**:85-90
- [30] Arumugam D, Kalaignan G P. *Thin Solid Films*, **2011**,**520**:338-343
- [31] Li D C, Kato Y, Kobayakawa K, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**160**:1342-1348
- [32] Choi Y M, Pyun S I. *Solid State Ionics*, **1997**,**99**:173-183
- [33] Li D C, Sasaki Y, Kobayakawa K, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**,**51**:3809-3813