

研究简报·

文章编号: 1006-3471(2000)04-0132-04

类溶胶-凝胶法制备 LiMn_2O_4 -Cl 正极材料

陈召勇*, 贺益, 刘兴泉, 李志结, 于作龙*

(中国科学院成都有机化学所功能材料开发中心, 四川 成都, 610041)

e-mail: chzhycioc@hotmail.com

摘要: 本文以水合氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水合硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水合氯化锂($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$)为原料, 用类溶胶-凝胶法制备了 LiMn_2O_4 -Cl, 并且以此作正极进行了电化学测试. 结果表明, 掺氯的尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料具有优异的稳定性, 且循环稳定后, 容量几乎没有衰减.

关键词: 类溶胶-凝胶法; LiMn_2O_4 -Cl; 正极材料

中图分类号: TM 91; O 646;

文献标识码: A

九十年代初, 以钴酸锂作为正极材料的二次电池实现了商品化, 但是由于价格昂贵, 环境污染严重而限制了使用^[1], 因而探索价格低廉, 环境良好^[2]的正极材料一直成为电池材料研究者的首要任务. Hunter 首先提出用尖晶石结构的锰酸锂取代钴酸锂, 对比之下, 锰酸锂具有价格便宜, 环境友好的特点, 因此, 锰酸锂引起电池材料研究者的广泛注意. 但是, 锰酸锂也有容量较低, 结构欠稳定^[3]的缺点. 近几年来, 世界范围内的电池材料研究者采用离子取代法做了大量的工作来改善锰酸锂的电化学性能. 根据取代离子的种类不同, 可归纳为阳离子取代^[3~7]和阴离子取代^[8~10]两种. 阳离子取代取得了一定的进展, 而阴离子取代却局限于氟元素. 本文采用类溶胶-凝胶法制备了 LiMn_2O_4 -Cl, 并且以此作为正极进行了电化学测试, 发现掺氯后的材料具有优异的稳定性.

1 实验部分

按化学计量称取一定量的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分别溶于去离子水中. 将氢氧化锂溶液迅速倒入硝酸锰溶液中, 同时快速搅拌, 并用浓氨水调节 pH 值至溶液变成乳白色的粘稠浆状物, 然后加入氯化锂溶液, 陈化 3~4 小时后, 把制得的浆状物移至烘箱内, 在 120℃ 恒温干燥 12 小时得黑色块状固体. 充分研磨后置于马弗炉中于 730℃ 下焙烧 12 小时即可得到产物. 按照添加的氯含量不同, 共制得 A、B、C(含氯量依次为: 0.05、0.1、0.2、0)三种样品和含氯量为 0 的对比试样 D.

以所得的材料作为正极材料, 乙炔黑为导电剂, 聚四氟乙烯(PTFE)乳液为粘结剂, 三者之

收稿日期: 2000-05-25; 修订日期: 2000-07-04

* 通讯联系人

基金项目: 国家科委和四川省科委基金项目

重量比为 80:15:5,以铝箔为集电极进行涂片,然后以锂片为对电极,美国 celgard 2400 为隔膜,以 1.0 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}(1:1)$ 为电解液,在充满氩气的不锈钢手套箱中装配成模拟电池.采用 DC-5 型全自动电池程控测试仪进行电化学测试,电流密度为 $0.265 \sim 0.353 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,充放电电压范围为 3.0 ~ 4.35 V.

2 结果与讨论

2.1 LiMn_2O_4 -Cl 正极材料氯含量对首次可逆容量的影响

表 1 示出,随着氯含量的增加,正极材料的首次充放电容量迅速降低.该结果与掺氟的尖晶石锂锰氧化物对其可逆容量的影响基本一致^[11].

表 1 LiMn_2O_4 -Cl 正极材料的首次充放电容量

Tab. 1 Initial capacity of the LiMn_2O_4 -Cl cathode material

样品	Initial charge capacity/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Initial discharge capacity/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Initial reversible efficiency/ %
A	112.00	81.99	73.2
B	95.78	71.57	74.7
C	77.06	56.01	72.7
D	127.5	116.6	91.5

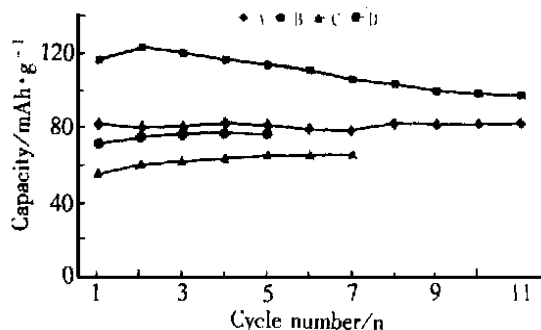


图 1 LiMn_2O_4 -Cl 正极材料的容量循环曲线

Fig. 1 Capacity-cycle curves of the LiMn_2O_4 -Cl cathode material

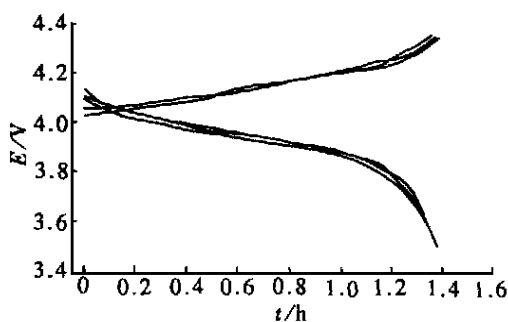


图 2 样品 A 第 4、8、10 次电压-时间曲线

Fig. 2 Voltage-time curves of the sample A with the 4th, 8th, 10th cycles

2.2 LiMn_2O_4 -Cl 正极材料氯含量对稳定性的影响

图 1 为 A、B、C、D 四组样品的容量循环图,如图所见,所制备的材料在第二次循环以后几乎没有容量衰减,表现出良好的容量稳定性.由此可知,添加氯对材料的稳定性有很大的改善.

2.3 LiMn_2O_4 -Cl 正极材料氯含量对结构的影响

图 2 表明,加氯后样品的电压-时间曲线发生改变.纯尖晶石结构的 LiMn_2O_4 样品,其容量-电压曲线图中充放电曲线交点较靠后,基本在两个平台的中间,这是因为电池材料在充电过

程中表现为二态结构^[12]。但加氯后的样品,其容量-电压曲线中的充放电曲线交点较靠前,且没有明显的两个电压平台,这可能是由于加氯后的样品在其充放电过程中表现为单一结构,有利于保持结构稳定,所以测试中容量几乎没有衰减。

3 结 论

1. 类溶胶-凝胶法是一种较好的制备电池材料的方法;
2. 在纯尖晶石 LiMn_2O_4 中加入了适量的氯可提高其容量稳定性。

Synthesis of LiMn_2O_4 -Cl Cathode Material by Like-Sol-Gel Methode

CHEN zhao-yong^{*}, HE Yi, LIU xing-quan, LI zhi-jie, YU zuo-long

(R & D Center for Functional Materials, Chengdu Institute of Organic Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Chengdu, 610041, China)

Abstract: LiMn_2O_4 -Cl was synthesized by like-sol-gel methode, with calculated LiOH, H_2O , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, and made electrochemical test with these compounds as positive materials. Result demonstrated that LiMn_2O_4 -Cl cathode material has excellent stability and nearly no capacity loss after reaching stability.

Key words: Like-sol-gel methode, LiMn_2O_4 -Cl, Cathode material

References:

- [1] P. Arora, B. N. Popov, R. E. White. Electrochemical investigations of cobalt-doped LiMn_2O_4 as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145, 807.
- [2] J. M. Tarascon, D. Guyomard. The $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$ rocking-chair system: a review[J]. Electrochimica Acta., 1993, 38, 1221-1231.
- [3] A. D. Roberson, S. H. Lu, W. F. Howard. M^{3+} -modified LiMn_2O_4 spinel intercalation cathodes[J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146, 1351.
- [4] N. Hayashi, H. Ikuta, M. Wakihara. Cathode of $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ and $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ spinel phases for lithium secondary batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 146, 1351.
- [5] P. Arora, B. N. Popov, R. E. White. Electrochemical investigations of cobalt-doped LiMn_2O_4 as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145, 847.
- [6] J. R. Dahn, Taozheng, C. L. Thomas. Structure and electrochemistry of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for 1.0. x. 1.5[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145, 851.
- [7] Qiming zhong, Arman Bonakapour, Meijie zhang, Yuan Gao. synthesis and electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}$

- O_4 [J]. J. electrochem. Soc. , 1997 ,144 ,205.
- [8] Yongyao Xia , Yasufumi Hideshima , Naoki Kumada. Studies on LiMn_2O_4 spinel system as a cathode for 4v lithium batteries[J]. Journal of Power Sources74 ,1998 ,2428.
- [9] M. R. Palacin , F. Le Cras , L. Seguin. In situ structural study of 4v-range lithium extraction/insertion in fluorine-substituted LiMn_2O_4 [J]. Journal of Solid State Chemistry 144 ,1999 , 361-371.
- [10] G. G. Amatucci , N. Pereira , T. Zheng. Enhancement of the electrochemical properties of $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ through chemical substitution[J]. Journal of Power Sources81-82 ,1999 ,39-43.
- [11] Zhaoyong Chen , Xinquan Liu , Zuolong Yu. Electrochemical properties of spinel LiMn_2O_4 -F for cathode materials of secondary Lithium-ion battery[J]. Chinese chemical letters ,2000 ,11 ,455-458.
- [12] W. Liu , K. Kowal , G. C. Farrington. Mechanism of the electrochemical insertion of lithium into LiMn_2O_4 spinels[J]. J. Electrochem. Soc. ,1998 ,145 ,459.