

尖晶石 LiMn_2O_4 锂充放电电池的电化学研究

冯力 常玉勤* 伍丽娥 李泓 单义斌 陆天虹

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 本文报导尖晶石型 LiMn_2O_4 化合物的制备方法, 用循环伏安法和交流阻抗技术研究 Li^+ /有机电解液/ LiMn_2O_4 电池的电化学行为, 用分形理论首次考察和进一步讨论电极材料的阻抗行为随锂离子嵌入或脱嵌电极时的变化

关键词 尖晶石 LiMn_2O_4 , 锂电池, 循环伏安, 交流阻抗, X-射线

锂锰氧嵌入化合物作为可充放锂电池的正极材料一直引起人们很大的兴趣 这是因为它具有电压高、循环寿命长、成本低、资源丰富以及无毒性等显著优点^[1]。据报道^[2]尖晶石 LiMn_2O_4 将是作为下一代锂离子电池最有前途的电极材料之一。

尖晶石化合物结构分完整性和缺陷性两种^[3], 如 LiMn_2O_4 、 LiMn_2O_9 和 LiMn_2O_9 等, Tarascon^[2, 4, 5]较多地研究了完整形尖晶石 LiMn_2O_4 的合成条件和电池充放电行为 但有关它的电化学研究, 特别是电池在不同充放电状态下的交流阻抗行为报道甚少 本文采用电化学线性扫描和交流阻抗方法对所制备的 LiMn_2O_4 正极材料进行了分析

1 实验部分

采用固相反应制备尖晶石化合物 LiMn_2O_4 将化学纯试剂 LiNO_3 与 MnO_2 (过 300 目) 按摩尔比 3 : 7 比例混合碾磨均匀并盛入氧化铝坩锅进行升温反应, 特别值得注意的是: 在 350 ~ 550 °C 之间, 保持较慢的升温速度 (10 °C/h), 以便有足够的时间使熔融 LiNO_3 盐与 MnO_2 晶粒混合, 有利于下一阶段的高温反应, 从 550 °C 以 50 °C/h 速度继续升温至 800 °C (700 °C), 并在 800 °C 或 700 °C 下保持恒温 50 h, 降温速度也控制在 10 °C/h, 直到降到室温, 整个反应在空气氛中进行, 产物结构用 XRD 技术表征

正极由 80% LiMn_2O_4 粉末与 20% 的 TAB (聚四氟乙烯加乙炔黑) 混合后涂于 4 × 5 mm / mm 的 Ni 网上制成 电解液组成为 EC : DEC (1 : 1) + 1 M LiPF_6 , 电化学测量用三电极体系, 其对电极和参比电极均为锂片 用 Model 533 恒电位仪进行循环伏安实验, 扫描速度为 0.1 mV/s 对于不同嵌锂深度的 LiMn_2O_4 电极和电解液之间的界面性质用交流阻抗技术测量, 频率范围为 100 K 到 0.01 Hz, 所用仪器是 Model 273 (EG&G Princeton Applied Research) 和 5208 Two phase Lock-in Analyzer, 并与 BM/XT 计算机联机进行测试

2 结果与讨论

制备试样经 X-射线衍射分析如图 1 所示, 可知, 几乎所有的峰均可归属于标准尖晶石

LiMn_2O_4 结构的谱线

图 2 为嵌入化合物 LiMn_2O_4 电极的第 6 周线性扫描结果, 扫描范围从 3.4 V 到 4.45 V, 随着扫描电位负移 (vs Li/Li^+), 电解液中锂离子将嵌入尖晶石四面体 8a 位置, 从图上我们注意到在扫描范围内出现的是两对氧化还原峰, 而不是锂离子的一对嵌入和脱嵌峰。在 4 V 附近这种峰的劈裂现象可能是尖晶石结构中阳离子之间相互作用引起^[2], 当少量的锂离子进入尖晶石四面体位置时, 相邻 Li-Li 间的相互作用很小, 随着更多的锂离子嵌进其它位置, 每个嵌入的 Li 将受到周围相邻 4 个 Li 的相互作用。在扫描曲线上表现出大约 0.2 V 的嵌入劈裂峰, 由文献[2]可知, 每 Li-Li 的相互作用能大约是 0.05 eV。当对 LiMn_2O_4 电极进行正向电位扫描时, 循环伏安图上出现相应的两个锂离子脱嵌峰, 其原因正好与前面解释相对应, 6 次循环扫描结果表明这种锂嵌入材料具有较好的可逆行为。另外, 图 2 中的氧化还原峰的劈裂行为也反映了电池充放电 4 伏平台上存在拉长的 S 形曲线。

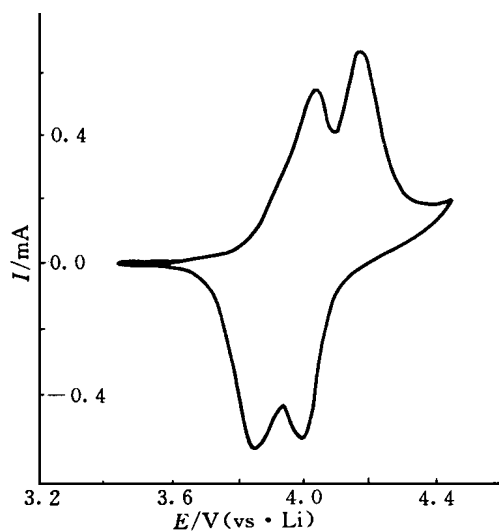


图 2 LiMn_2O_4 电极的第 6 周循环伏安曲线, 扫描速率: 0.1 mV/s

Fig 2 Cyclic voltammogram for LiMn_2O_4 electrode after the cycles 6

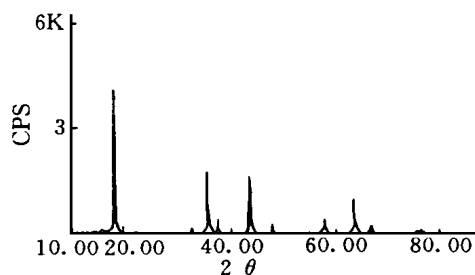


图 1 700 °C 条件下制备的 LiMn_2O_4 的 XRD 谱

Fig 1 X-ray powder diffraction pattern for spinel structure LiMn_2O_4 prepared at 700 °C

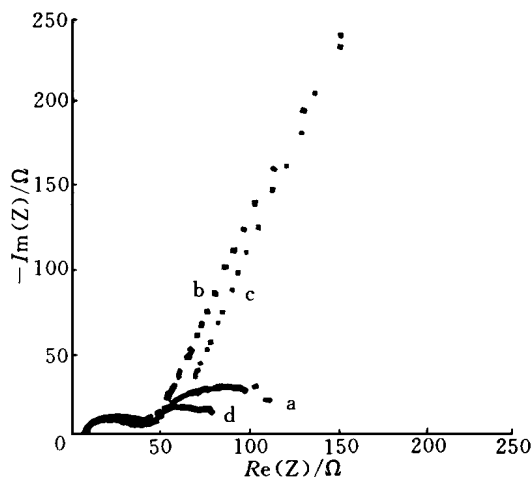


图 3 LiMn_2O_4 电极在 $\text{EC} + \text{DEC} + 1 \text{ M LiPF}_6$ 电解液体系中的交流阻抗谱, 开路电压分别为: a 4.15 V; b 3.54 V; c 3.16 V; d 4.16 V. 扫描速率: 100 000 ~ 0.01 Hz

Fig 3 AC impedance spectra of LiMn_2O_4 electrode in the $\text{EC} + \text{DEC} + 1 \text{ M LiPF}_6$ electrolyte under different open circuit voltage

在本实验条件下,我们测试了于不同的充放电状态下,电池的交流阻抗(见图3)。图中a, b, c, d 分别代表电池放电前、放电后以及再充放电至初始状态下的Nyquist谱。从图上可看出放电前阻抗谱由两个压缩的半圆和与实轴成 45° 的一斜直线组成,与文献[6]中 LiNiO_2 的阻抗谱相类似。求得高频半圆的电容值为 $6.0 \times 10^{-5} \text{ Fcm}^{-2}$,低频半圆的电容值约为 $2 \times 10^{-2} \text{ Fcm}^{-2}$,这种交流阻抗结果也可用吸附离子机理加以解释,即 Li^+ 离子基团首先在电极表面上离解,吸附并进行扩散,然后进一步在 LiMnO_4 电极上进行电荷传递,低频($< 0.05 \text{ Hz}$)段的斜直线可归因于 Li^+ 离子在电极中的扩散行为。随着电池放电进行,实验发现低频部分半圆逐渐变成一斜直线并向虚轴正方向偏移。电极表面上的阻抗行为应适当采用分形理论进一步分析。根据Moirre公式^[7],分形指数 n 与恒相角(CPA) α 之关系可表示为 $n = 1 - 2\alpha/\pi$,本实验过程中发现斜直线与虚轴夹角 α 小于 45° ,因此 $0.5 < n < 1$,可推出电极表面结构形态在放电过程中发生变化,表现出多孔性和粗糙性,另外,若对电池充电至初始位置,测得阻抗谱大体可恢复到原来状态。

Electrochemical Studies of Spinel LiMnO_4 Rechargeable Lithium Battery

Feng Li Chang Yuqin* Wu Lie Li Hong San Yibin Lu Tianhong

(Changchun Inst. of Applied Chem., Chinese Academy of Sciences, Changchun 130011)

Abstract The spinel Li intercalation compound LiMnO_4 was prepared and studied using ac impedance and cyclic voltammogram techniques. It was first discussed that the impedance behaviors of LiMnO_4 electrode varied as lithium ion was intercalated in or out the electrode with the help of fractal theory. The Li reversible behaviors in LiMnO_4 electrode were shown by the cyclic voltammogram results.

Key words Spinel LiMnO_4 , Lithium battery, Cyclic voltammogram, Ac impedance, X-ray

References

1. Faul I, Knight J. Lithium rechargeable batteries: A review of recent trends. *Chem and Ind*, 1989, 24: 820
2. Tarascon J M, McKinnon W R, Coowar F, Bowmer T N, Amatucci G, Guyomard D. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMnO_4 . *J. Electrochem Soc*, 1994, 141: 1421
3. Rossow M H, DeKock A, Picciotto L A De, Thackeray M M, David W I F, Ibersen R M. Structural aspects of lithium manganese-oxide electrodes for rechargeable lithium batteries. *Mater Res Bull*, 1990, 25: 173
4. Tarascon J M, Guyomard D. Li metal-free rechargeable batteries based on LiMnO_4 cathodes ($0 < x < 1$) and carbon anodes. *J. Electrochem Soc*, 1991, 138: 2864
5. Guyomard D, Tarascon J M. Li metal-free rechargeable LiMnO_4 /carbon cells: their understanding and optimization. *J. Electrochem Soc*, 1992, 139: 937
6. Bruce P G, Lisowski-Oleksiak A, Saidi M Y, Vicens C A. Vacancy diffusion in the intercalation electrode lithium nickel oxide (LiNiO_2). *Solid State Ionics*, 1992, 57: 253
7. Hildebrand F B. Advanced Calculus for Application (Prentice Hall Englewood Cliffs). 1962: 513