

尖晶石锰酸锂表面化学镀钴研究

刘金练¹, 吴显明^{1,3*}, 陈 上^{1,3}, 何则强¹, 许名飞²

(1. 吉首大学 化学化工学院, 湖南 吉首 416000; 2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 3. 湘西自治州矿产与新材料技术创新服务中心, 湖南 吉首 416000)

摘要:表面化学镀钴对 LiMn_2O_4 进行改性, X 射线衍射、扫描电子显微镜、交流阻抗及恒电流充放电等技术检测和分析合成产物的物相、形貌及电化学性能。研究表明, 与未镀钴的 LiMn_2O_4 相比, 镀钴 LiMn_2O_4 粉末的 X 射线衍射峰强度有所变弱, 样品颗粒表面粗糙, 有许多小孔。化学镀钴后的 LiMn_2O_4 放电容量由改性前的 $123 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 下降到改性后的 $112 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 室温下经 20 次循环后的容量保持率为 96.8%, 高于未镀钴的 85.8%。55 °C 经 20 次高温循环后的比容量保持率为 91.7%, 远高于未镀钴的 76.2%。表面镀钴后 LiMn_2O_4 的循环性能得到了显著改善。

关键词: 锂离子电池; 锂锰氧; 表面处理; 有机电化学与工业

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2010)08-0800-05

Preparation and Characterization of Co-coated LiMn_2O_4 by Electroless Plating

LIU Jin-lian¹, WU Xian-ming^{1,3*}, CHEN Shang^{1,3}, HE Ze-qiang¹, XU Ming-fei²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China; 2. College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 3. Xiangxi Ores and New Materials Development and Service Center, Jishou 416000, Hunan, China)

Abstract: The Co-coated LiMn_2O_4 powders were synthesized by the electroless plating. The phase, surface morphology and electrochemical properties of the synthesized powders were characterized with X-ray diffraction, scanning electron micrograph, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge-discharge experiments. The Co-coated LiMn_2O_4 shows a coarse surface with a lot of holes. The specific capacity of Co-coated LiMn_2O_4 is $112 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, which is slightly smaller than $123 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ for uncoated LiMn_2O_4 . The capacity retention of Co-coated LiMn_2O_4 is 96.8% and 91.7% respectively after being cycled 20 times at room temperature and the temperature of 55 °C, which are much higher than the values of 85.8% and 76.2% for the uncoated ones.

Key words: lithium ion battery; lithium manganese oxide; surface modification; electro-organic chemistry and industry

Foundation item: Natural Science Foundation of Hunan Provincial Education Department(07B060)

目前, 锂离子电池正极材料主要有层状结构的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 以及尖晶石结构的 LiMn_2O_4 ^[1-6]。其中商业化锂离子电池正极材料使用的几乎都是 LiCoO_2 。由于钴资源贫乏, 致使材料和电池成本较

高, 使锂离子电池的应用范围受到了限制。因而进一步开发质优、价廉的正极材料就成为锂离子电池研究的重点。由于锰酸锂具有资源丰富、毒性小、易回收, 尤其是容易制备、脱锂量大等优点而备受关

收稿日期: 2010-03-19; 定用日期: 2010-04-20

基金项目: 湖南省教育厅自然科学基金资助项目(07B060)

作者简介: 刘金练(1985-), 男(白族), 湖南桑植人, 硕士研究生, 师从吴显明副教授, 从事电池材料研究。

联系人: 吴显明, 博士, 副教授, 电话: 0743-8563911, E-mail: xianmingwu@163.com。

注,是最有希望取代 LiCoO_2 的正极材料^[5-7]。

尖晶石 LiMn_2O_4 的循环性能较差,尤其是高温循环时容量衰减较大^[8-9],是限制其应用的首要问题。解决尖晶石 LiMn_2O_4 循环过程中容量衰减的途径主要有掺杂和表面修饰^[10-12],其中 LiMn_2O_4 的表面包覆,大多采用金属氧化物,但金属氧化物的导电性能较差,降低了 LiMn_2O_4 材料的导电性,从而影响 LiMn_2O_4 的电化学循环性能。采用金属材料对 LiMn_2O_4 进行表面包覆,一方面可以避免正极材料和电解液的直接接触,另一方面有利于提高 LiMn_2O_4 的电化学循环性能,还有利于提高 LiMn_2O_4 材料的导电性。

本文采用化学镀钴的方法对尖晶石 LiMn_2O_4 进行表面改性,并对化学镀前后样品的性质进行对比研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验仪器:AN 0905 型电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司);78-1 型加热磁力搅拌器(杭州仪表电机厂);DZF-6020 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);HH-S 型水浴锅(郑州长城科工贸有限公司);SK2-1-10 型管式电阻炉(上海意丰电炉有限公司);D/max-g A 型 X 射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司);JSM-5600LV 型扫描电镜(日本 JEOL 公司);CHI 660B 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);ZKX 型真空手套箱(南京大学仪器厂)。

实验药品:碳酸锂(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心);电解 MnO_2 (CP,湖南青冲锰业有限公司);盐酸(AR,邵阳市方华化工有限公司);次亚磷酸钠(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心);硫酸钴(AR,湖南湘中地质实验研究所);柠檬酸钠(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心);氨水(AR,湖南汇虹试剂有限公司)。

1.2 表面镀钴 LiMn_2O_4 的制备

LiMn_2O_4 的合成:以 Li_2CO_3 和电解 MnO_2 按 $n(\text{Li}):n(\text{Mn})=1:2$ 充分混合后压片,于管式炉中空气气氛下以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $750\text{ }^\circ\text{C}$,并加热 24 h,得到尖晶石 LiMn_2O_4 粉末。将得到的尖晶石 LiMn_2O_4 用胶体钯进行活化处理,然后用盐酸(0.1 mol/L)解胶,使其露出具有催化活性的金属颗粒。

在不断搅拌下,将次亚磷酸钠溶液(20 g/L)倒入硫酸钴溶液(20 g/L),然后再加入柠檬酸钠溶液(50 g/L)并搅拌均匀,加入蒸馏水至所需体积并用氨水调节 pH 至 8.2 后,加入尖晶石 LiMn_2O_4 粉末,

置于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温槽中镀覆 10 min 后,经抽滤、洗涤、真空干燥,得到镀钴 LiMn_2O_4 粉末。

1.3 表面镀钴 LiMn_2O_4 的表征

用 D/max-g A 型 X 射线自动衍射仪检测产物的物相,用 JSM-5600LV 扫描电镜观察产物的形貌。电化学性能的测试采用 CR2025 型纽扣电池。工作电极的制备方法如下:将电极活性物质 LiMn_2O_4 及表面镀钴 LiMn_2O_4 粉末、导电炭黑、粘接剂聚偏二氟乙烯(质量比为 8:1:1)混合均匀,溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂中形成浆料,然后均匀涂布在 0.02 mm 厚的铝箔上,烘干后裁成直径为 1.4 cm 的薄圆片。负极为 0.3 mm 厚的金属锂片,电解液为 1.0 mol/L LiPF_6 的 EC/DMC(体积比为 1:1),其中 EC 为碳酸乙烯酯,DMC 为碳酸二甲酯,整个电池的组装是在充满氩气的手套箱中进行的。电池的充放电特性及循环性能的测试均以 0.2 C 倍率的恒流方式进行,充放电终止电压为 4.4 V 和 3.2 V。交流阻抗测试的开路电压为 4.10 V。

2 结果与讨论

2.1 表面镀钴 LiMn_2O_4 的物相结构与表面形貌分析

图 1 是 LiMn_2O_4 及表面镀钴 LiMn_2O_4 的 X 射线衍射图。可以看出,表面镀钴 LiMn_2O_4 粉末的 X 射线衍射峰位置与未包覆的 LiMn_2O_4 一致,说明表面镀钴后的粉末仍为立方尖晶石结构。化学镀钴后样品的衍射峰强度有所下降,衍射峰数量有所减少,这是因为 LiMn_2O_4 表面覆盖后导致了 LiMn_2O_4 表面的 X 射线强度变弱,致使衍射峰强度减弱,衍射峰数量减少。

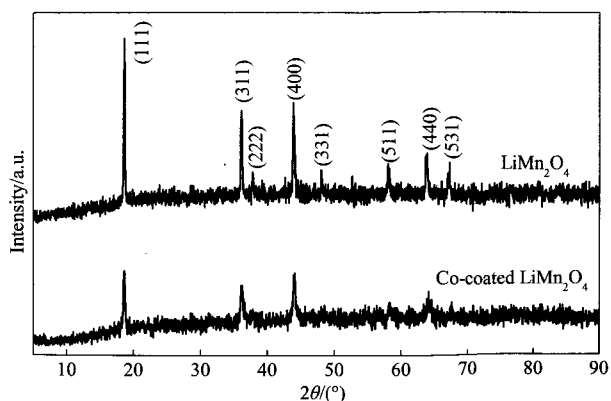
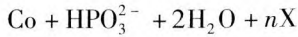


图 1 LiMn_2O_4 及表面镀钴 LiMn_2O_4 的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of LiMn_2O_4 and Co-coated LiMn_2O_4

图 2 是镀钴前后 LiMn_2O_4 粉末的扫描电子显微镜照片。可以看出,包覆前尖晶石 LiMn_2O_4 呈典型的立方结构,颗粒大小均匀,棱角分明,晶型完整,表

面光滑。而化学镀以后的样品颗粒表面发生了很大变化,表面粗糙,有许多小孔,这是由于化学镀过程中发生了如下反应,钴在 LiMn_2O_4 颗粒表面沉积所致:



式中: X 为络合剂, n 为配位数。经原子吸收光谱分析,镀钴 LiMn_2O_4 中 Co 的质量分数为 0.68%。

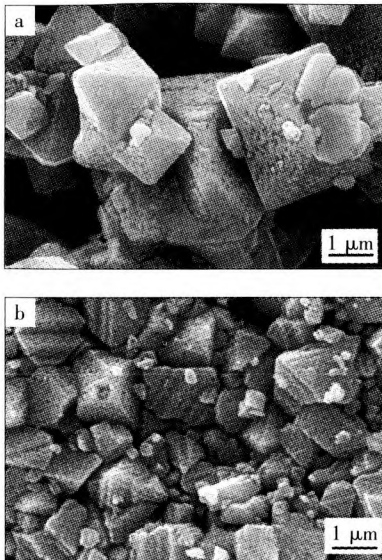


图 2 镀钴前(a)后(b) LiMn_2O_4 粉末的扫描电子显微镜照片
Fig. 2 Scanning electron micrographs of LiMn_2O_4 powders before and after being coated with Co: (a) LiMn_2O_4 ; (b) Co-coated LiMn_2O_4

表 1 是化学镀钴前后尖晶石 LiMn_2O_4 的元素分析,从表 1 可以看出,化学镀钴后的尖晶石 LiMn_2O_4 样品中 Li、Mn 的含量均有所降低,但 $n(\text{Li}):n(\text{Mn}) \approx 1:2$,表明镀钴后样品中 Li、Mn 元素仍以 LiMn_2O_4 形式存在,而镀覆金属层包覆在 LiMn_2O_4 的表面。

表 1 化学镀钴前后尖晶石 LiMn_2O_4 的元素分析

Table 1 Elementary analysis of spinel LiMn_2O_4 before and after being coated with Co

	$w(\text{Li})/\%$	$w(\text{Mn})/\%$	$w(\text{Co})/\%$
尖晶石 LiMn_2O_4	3.75	60.80	0
化学镀钴后的 LiMn_2O_4	3.70	59.48	2.24

2.2 表面镀钴 LiMn_2O_4 的电化学性能表征

图 3 是化学镀前后 LiMn_2O_4 粉末的首次充放电曲线。可以看出,化学镀钴前后的样品充放电曲线没有明显区别,两样品都出现了两个充放电平台,但化学镀钴 LiMn_2O_4 的放电平台比没有镀钴的略高,而充电平台略低。这是由于镀钴后导致电子电导率升高而使极化降低所致。图中还可看出,化学镀改

性后 LiMn_2O_4 的放电容量有所下降,即从 $123 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 下降到 $118 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,这是由于化学镀后单位质量活性物质中 Mn^{3+} 离子含量减少所致。

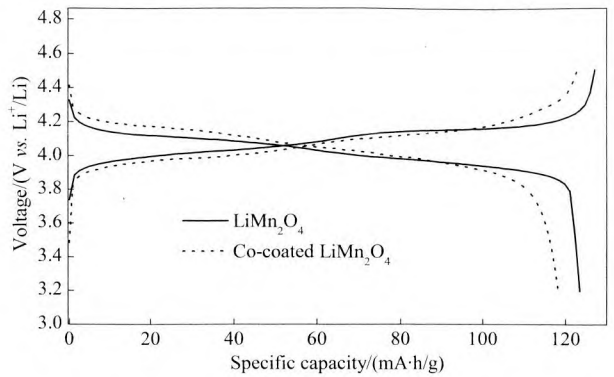


图 3 化学镀前后的 LiMn_2O_4 的充放电曲线

Fig. 3 Charge and discharge curves of LiMn_2O_4 powders before and after being coated with Co

图 4 是 LiMn_2O_4 及表面镀钴 LiMn_2O_4 的交流阻抗谱图及其等效电路。

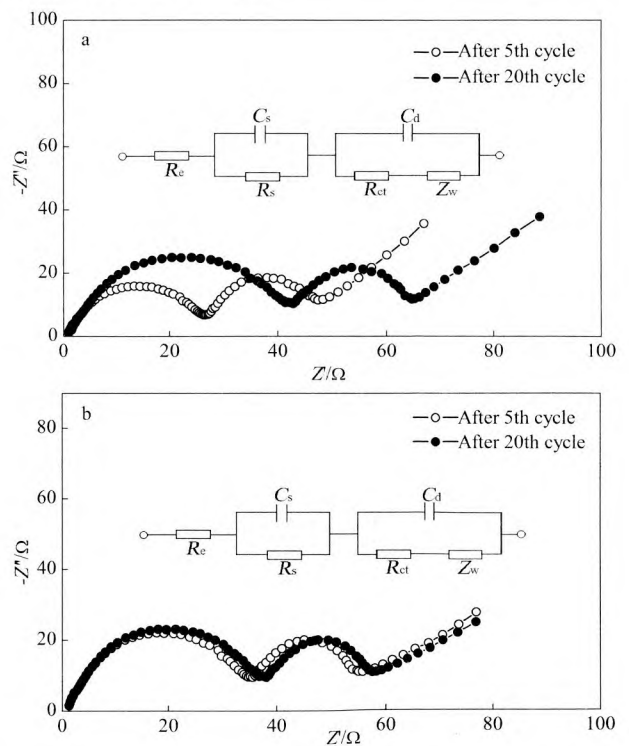


图 4 LiMn_2O_4 及表面镀钴 LiMn_2O_4 的交流阻抗及其等效电路
Fig. 4 Nyquist plots and equivalent circuits of LiMn_2O_4 and Co-coated LiMn_2O_4 : (a) LiMn_2O_4 ; (b) Co-coated LiMn_2O_4

图中高频和中频区出现了两个半圆,低频区出现了一条斜线。高频区半圆是由锂离子通过 SEI 膜 (Solid Electrolyte Interface Film) 的迁移阻抗及电容所形成,中频区半圆是由电解质/电极界面的电荷转移阻抗及界面电容所形成。低频区斜线则为锂离子

子在电极材料中的扩散所引起,而高频区半圆与横轴的截距为电解质溶液阻抗。图中看出,表面镀钴 LiMn_2O_4 循环 5 次和 20 次后的交流阻抗图区别不大,但没有镀钴 LiMn_2O_4 循环 5 次和 20 次后的交流阻抗图差别很大。

等效电路中的 R_e 为电解质溶液阻抗, R_s 为表面膜电阻, R_{ct} 为电荷转移阻抗, C_s 为表面膜电容, C_d 为双电层电容, Z_w 为 Warburg 阻抗。表 2 列出了 LiMn_2O_4 及表面镀钴 LiMn_2O_4 循环不同次数后的 R_e 、 R_s 及 R_{ct} 值。可以看出,表面镀钴 LiMn_2O_4 循环 5 次和 20 次后的 R_e 及 R_{ct} 变化不大,但没有镀钴的 LiMn_2O_4 循环 5 次和 20 次后的 R_s 变化大,其值从 24.91 Ω 增加到 40.49 Ω ,说明未镀钴 LiMn_2O_4 锂离子通过表面膜的阻抗在循环过程中逐步变大。

表 2 LiMn_2O_4 及表面镀钴 LiMn_2O_4 循环不同次数后的 R_e 、 R_s 及 R_{ct} 值

Table 2 Values of R_e , R_s and R_{ct} of LiMn_2O_4 and Co-coated LiMn_2O_4

循环不同次数后的电极	R_e/Ω	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
循环 5 次后的 LiMn_2O_4	0.99	24.91	21.53
循环 20 次后的 LiMn_2O_4	1.04	40.49	22.98
循环 5 次后的表面镀钴 LiMn_2O_4	1.28	33.16	20.02
循环 20 次后的表面镀钴 LiMn_2O_4	1.28	35.77	20.38

图 5 是镀钴前后 LiMn_2O_4 在室温下的循环性能曲线。可以看出,未化学镀的 LiMn_2O_4 粉未经 20 次循环后,样品的比容量由 123 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 下降到 105.5 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,比容量保持率为 85.8%。而化学镀钴样品的比容量由 118 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 下降到 114.2 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,比容量保持率为 96.8%,化学镀钴后比容量保持率提高了 11%,说明表面镀钴能大大提高 LiMn_2O_4 的循环性能。

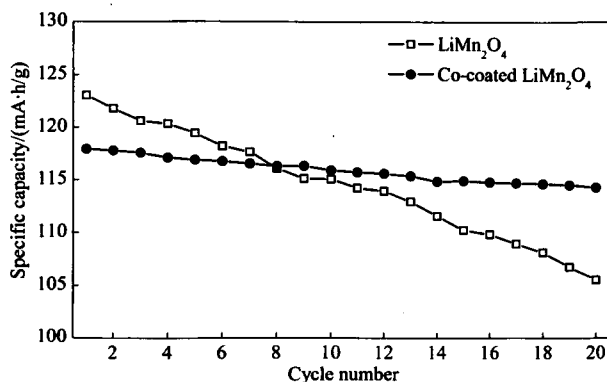


图 5 化学镀钴前后 LiMn_2O_4 在室温下的循环性能
Fig. 5 Cycling behaviors of LiMn_2O_4 powders at room temperature before and after being coated with Co

图 6 是表面镀钴前后 LiMn_2O_4 在高温下 (55

$^{\circ}\text{C}$) 的循环性能曲线。可以看出,未化学镀的 LiMn_2O_4 粉未经 20 次循环后的比容量由 122.8 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 下降到 93.6 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,比容量下降了 23.8%,而化学镀钴 LiMn_2O_4 粉末比容量则由 116 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 下降到 106.3 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,比容量只下降了 8.3%,比容量保持率比未镀钴 LiMn_2O_4 高出 15.5%。

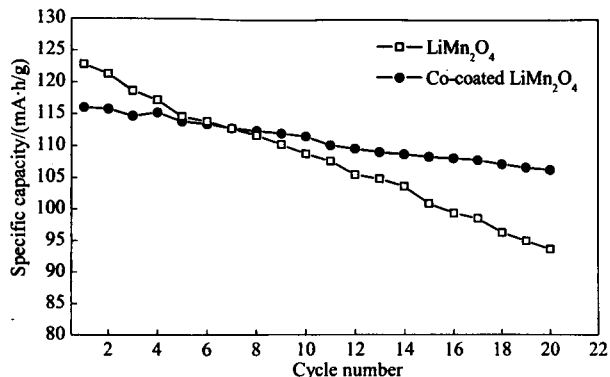


图 6 高温下 (55 $^{\circ}\text{C}$) 化学镀钴前后 LiMn_2O_4 的循环性能
Fig. 6 Cycling behaviors of LiMn_2O_4 powders cycled at the temperature of 55 $^{\circ}\text{C}$ before and after being coated with Co

3 结论

与未镀钴的 LiMn_2O_4 相比,采用表面化学镀钴 LiMn_2O_4 的 X 射线衍射峰强度有所减弱,样品颗粒表面粗糙,有许多小孔。表面镀钴后的 LiMn_2O_4 放电容量为 112 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,稍低于未表面镀钴 LiMn_2O_4 的 123 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,室温下表面镀钴 LiMn_2O_4 经 20 次循环后的容量保持率为 96.8%,高于未镀钴 LiMn_2O_4 的 85.8%。在 55 $^{\circ}\text{C}$ 经 20 次高温循环后表面镀钴 LiMn_2O_4 的比容量保持率为 91.7%,远高于未镀钴 LiMn_2O_4 的 76.2%。表面镀钴后 LiMn_2O_4 的循环性能得到了显著改善。

参考文献:

- [1] Shu D, Kumar G, Kim K B, *et al.* Surface modification of LiMn_2O_4 thin films at elevated temperature [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 160 (3/4): 227 - 233.
- [2] Scrosati B. Recent advances in lithium ion battery materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2461 - 2466.
- [3] He X M, Li J J, Cai Y, *et al.* Preparation of co-doped spherical spinel LiMn_2O_4 cathode materials for Li-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2005, 150: 216 - 222.
- [4] Antolini E, Ferretti M. Structural change of $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ during synthesis [J]. *Materials Letters*, 1997, 30(1): 59 - 63.
- [5] Lu C H, Lin S W. Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide [J]. *J Power Sources*, 2001 (97/98): 458 - 460.

(下转第 808 页)

表 6 HBCs 的 DSC 分析数据

Table 6 DSC data for HBCs

Samples	$n(\text{MTPTM}):n(\text{MAA})$	$T_g/^\circ\text{C}$
HBC-1	1:3	260.95
HBC-2	1:6	262.30
HBC-3	1:9	274.50
HBC-4	1:12	267.77
HBC-5	1:15	263.91

可以看出, $n(\text{MTPTM}):n(\text{MAA})$ 从 1:3 到 1:15 的变化过程中, HBCs 的玻璃化转变温度先升高后降低, 出现了最大值。对于超支化聚合物, T_g 高低与相对分子质量大小、支化程度以及端基类型和数量等皆有关系。HBC 聚合物玻璃化转变温度的变化趋势, 可能是随着两种单体单元相对数量的变化导致其相对分子质量大小、支化程度以及端基数量变化的综合结果。一般而言, 端基数量和相对分子质量增加, 玻璃化转变温度会降低, 而支化度的增加则使玻璃化转变温度升高^[8]。综上所述, $n(\text{MTPTM}):n(\text{MAA})$ 从 1:3 到 1:9 的变化过程中, 支化度的增加占了主导地位, 使产物玻璃化转变温度上升。随后随着 MAA 单体用量增加, MTPTM 单元的相对数量下降, 支化度不再增加, 但线形单元数量增加导致端基数量和相对分子质量增加占主导地位, 出现了玻璃化转变温度下降的现象。

3 结论

(1) 以 TMP 和 MA 为原料, $n(\text{TMP}):n(\text{MA}) = 1:3$, 于 90 °C 反应 3 ~ 4 h, MA 酯化率接近 91%, 可制得双键官能度大于 2 的烯类支化共聚单体 MTPTM。

(2) 以 MTPTM 与 MAA 为单体通过自由基共聚反应制备超支化聚合物, 随着 $n(\text{MTPTM}):n(\text{MAA})$ 从 1:3 增加到 1:15, 产物的相对分子质量及其分布先降后升, 均在 $n(\text{MTPTM}):n(\text{MAA}) = 1:9$

时出现最小值, $M_w = 2.09 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.66$ 。

(3) MTPTM 与 MAA 共聚产物水溶液的黏度随着 MAA 单体用量的增加, 呈现先降后升趋势, 在 $n(\text{MTPTM}):n(\text{MAA}) = 1:6$ 时出现最小值。

(4) 热分析结果表明, MTPTM 与 MAA 共聚产物的热稳定性随着 MAA 单体用量的增加而提高, 其玻璃化转变温度则先升后降, 在 $n(\text{MTPTM}):n(\text{MAA}) = 1:9$ 时出现最大值, $T_g = 274.5$ °C。

参考文献:

- [1] Brigitte I V, Albena L. Heperbranched and highly branched polymer architectures-synthetic strategies and characterization aspects[J]. Chemical Reviews, 2009, 109: 5924 - 5973.
- [2] Wang X L, Chen Z, Ran R. Controlled chain branching free radical polymerization manipulate with trithiocarbonates [J]. Journal of Polymer Science, 2009, 112: 2486 - 2492.
- [3] Francu oise Isauere, Peter A G Cormack, David C Sherrington. Synthesis of branched poly (methyl methacrylate)s: effect of the branching comonomer structure [J]. Macromolecules, 2004, 37: 2096 - 2105.
- [4] Michael C, Nicholas H, Neil K, et al. Application of the "Strathclyde Route" to branched vinyl polymers in suspension polymerization: architectural, thermal, and rheological characterization of the derived branched Products [J]. Macromolecules, 2009, 42: 7745 - 7752.
- [5] Susan Graham, Peter A G Cormack, David C Sherrington. One-Pot synthesis of branched poly (methacrylic acid)s and suppression of the rheological polyelectrolyte Effect [J]. Macromolecules, 2005, 38: 86 - 90.
- [6] 鲍利红, 兰云军, 张淑芬. 蓖麻油与马来酸酐酯化反应的研究 [J]. 中国皮革, 2006, 35(13): 13 - 15.
- [7] Frechet J M, Hawker C J. Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimension reactive polymers [J]. Reactive & Functional Polymer, 1995, 26: 127.
- [8] Zhu Qi, Wu Jieli, Tu Chunlai, et al. Role of branching architecture on the glass transition of hyperbranched polyethers [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113: 5777 - 5780.
- [6] Han Y S, Kim H G. Synthesis of LiMn_2O_4 by modified pechini methode and characterization as a cathode for rechargeable $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells [J]. J Power Sources, 2000, 88: 161 - 168.
- [7] Xia Y Y, Sakai T, Fujieda T, et al. Correlating capacity fading and structural changes in $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ spinel cathode materials [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(9): 723 - 729.
- [8] Moon H S, Park J W. Improvement of cyclability of LiMn_2O_4 thin films by transition-metal substitution [J]. J Power Sources, 2003 (119/120/121): 717 - 720.
- [9] Sano M, Hattori T, Hibino T, et al. Improved $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{graphite}$ Li-ion cells at 55 °C [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2007, 10(12): 270 - 273.
- [10] Pasquier A D, Blyr A, Courjal P, et al. Mechanism for limited 55 °C storage performance of $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ electrodes [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(2): 428 - 436.
- [11] Liu Z, Yu A, Lee J Y. Cycle life improvement of LiMn_2O_4 cathode in rechargeable lithium batteries [J]. J Power Sources, 1998, 74(2): 228 - 233.
- [12] Song M Y, Ahn D S. On the capacity deterioration of spinel phase LiMn_2O_4 with cycling around 4 V [J]. Solid State Ionics, 1998, 112(1/2): 21 - 24.

(上接第 803 页)