

LILIZI ERCI DIANCHI
ZHENGJI CAILIAO MENGSIUANLI
JI LINSUANTIEMI DE ZHIBEI YANJIU


锂离子二次电池 正极材料锰酸锂 及磷酸铁锂的制备研究

陈泽华 陈兴颖 张波 ◆ 著

 吉林大学出版社

锂离子二次电池正极材料 锰酸锂及磷酸铁锂的制备研究

陈泽华 陈兴颖 张波◎著

 吉林大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子二次电池正极材料锰酸锂及磷酸铁锂的制备研究 / 陈泽华, 陈兴颖, 张波著. -- 长春: 吉林大学出版社, 2016.11

ISBN 978-7-5677-8106-1

I. ①锂… II. ①陈… ②陈… ③张… III. ①锂离子
电池—材料—研究 IV. ①TM912

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第281378号

书 名: 锂离子二次电池正极材料锰酸锂及磷酸铁锂的制备研究
作 者: 陈泽华 陈兴颖 张波 著

责任编辑: 陈颂琴 责任校对: 姚正德

封面设计: 刘瑜

吉林大学出版社出版、发行

长春市昌信电脑图文制作有限公司 印刷

开本: 787×1092 毫米 1/16

2016年11月 第1版

印张: 11.75 字数: 350千字

2016年11月 第1次印刷

ISBN 978-7-5677-8106-1

定价: 36.00元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路501号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-89580026/28/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

序 言

本书以 Li_2CO_3 以及纯度、粒径、掺杂 Cr 等不同的由湖南化工研究院提供的化学二氧化锰 (chemical manganese oxide, CMD) 为原料, 采用高温固相法制备了尖晶石 LiMn_2O_4 粉末。通过 XRD 和 SEM 研究了制备工艺对尖晶石 LiMn_2O_4 的结构和形貌的影响, 应用恒电流充放电和循环伏安 (CV) 研究了其电化学性能。通过高温固相法制备出尖晶石 LiMn_2O_4 , 并对其进行电化学性能的测试, 同行通过循环伏安和交流阻抗的测试, 进一步研究了其电极过程动力学。本书采用原位聚合法制备 $\text{FePO}_4/\text{PANI}$ 前驱体, 并对前驱体进行热重-差热 (TG-DTA)、红外光谱 (FTIR) 和扫描电镜 (SEM) 测试。以 $\text{FePO}_4/\text{PANI}$ 前驱体、醋酸锂和葡萄糖为原料, 采用碳热还原法合成 LiFePO_4/C 复合正极材料。初步研究了碳热还原反应的机理, 考察了合成工艺条件对材料结构及电化学性能的影响。

本书由河南理工大学陈泽华博士、陈兴颖博士及张波老师著, 第一、二和三章由河南理工大学陈兴颖博士执笔, 第四、五、六章由河南理工大学陈泽华博士执笔, 其余部分章节由河南理工大学张波老师执笔, 在成稿和勘校等工作中得到了张传祥教授、谌伦建教授、张战营教授以及曹建亮副教授的大力支持, 出版得到了国家自然科学基金 (51404097, 51504083) 和河南省高等学校重点科研项目 (16A150009) 的资助。

由于锂离子正极材料与应用领域的快速发展变化, 加之作者水平有限, 谬误和疏漏之处在所难免, 敬请专家读者批评指正。

著者

摘 要

以 Li_2CO_3 以及纯度、粒径、掺杂 Cr 等不同的由湖南化工研究院提供的化学二氧化锰(chemical manganese oxide, CMD)为原料,采用高温固相法制备了尖晶石 LiMn_2O_4 粉末。通过 XRD 和 SEM 研究了制备工艺对尖晶石 LiMn_2O_4 的结构和形貌的影响,应用恒电流充放电和循环伏安(CV)研究了其电化学性能。通过高温固相法制备出尖晶石 LiMn_2O_4 , 并对其进行电化学性能的测试;在纯度、颗粒度、掺杂不同 MnO_2 材料情况下研究得出:在升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温情况 $780\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间 36 h, Li/Mn 比例为 1.2 : 2, 降温速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 到室温, 研磨时间为 2 h, MnO_2 酸处理后过筛, 其 D50 到达 $50\text{ }\mu\text{m}$ 左右的情况下得到电化学性能最佳的尖晶石 LiMn_2O_4 材料。充放电测试在 $3.0\sim 4.4\text{V}$ 范围内进行, 其初始容量可以达到 130.9 mAh/g , 0.2C 的电流密度下进行 50 循环充放电, 容量保持率在 96.29% ; 在 0.5C 和 1C 的电流密度下, 初始容量分别可以达到 120.2 mAh/g 和 93.4 mAh/g 。同行通过循环伏安和交流阻抗的测试, 进一步研究了其电极过程动力学。

采用原位聚合法制备 $\text{FePO}_4/\text{PANI}$ 前驱体, 并对前驱体进行热重-差热(TG-DTA)、红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)测试。以 $\text{FePO}_4/\text{PANI}$ 前驱体、醋酸锂和葡萄糖为原料, 采用碳热还原法合成 LiFePO_4/C 复合正极材料。初步研究了碳热还原反应的机理, 考察了合成工艺条件对材料结构及电化学性能的影响。

采用 FTIR、XRD、SEM 和 TEM 等手段对产物进行了表征, 并测试了样品的电化学性能。结果表明, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10h 所得产物为单一的橄榄石

型晶体结构,碳含量为 3.80wt%,颗粒粒径在 100nm 左右。样品具有良好的电化学性能,在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C 下的首次放电容量分别为 151、136、131、127、113mAh · g⁻¹。该样品在 1C 下经过 50 次循环,容量还保持为 122mAh · g⁻¹,衰减仅为 0.78%。

ABSTRACT

Spinel LiMn_2O_4 composite cathode for Li-ion battery was synthesized by simple and high temperature solid-reaction method using Li_2CO_3 , different chemic manganese oxide (provided by Chemical Academe of Hunan Province) as raw material. The preparation of technics of the Spinel LiMn_2O_4 was investigated by XRD and SEM. The electrochemical property was also investigated by charge-discharge test and CV. The Spinel LiMn_2O_4 nanorods were synthesized in the same way. The different MnO_2 was provided by the chemical academe of Hunan province; The best way of synthesize Spinel LiMn_2O_4 was at the condition of that calefactive at $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $780\text{ }^\circ\text{C}/36\text{ h}$, the proportion of Li/Mn was 1, 2:2, rubbing 2h, and the D50 of MnO_2 was about $50\text{ }\mu\text{m}$. The galvanostatic charge-discharge measurements of the materials were investigated under a current rate of 0.2 C with the cutoff voltage between 3.0 and 4.4 V. The fist discharge of Spinel LiMn_2O_4 reached 130.9 mAh/g at 0.1 C. The capability of the electrode reached 120.2 mAh/g and 93.4 mAh/g under 0.5C and 1C. The electrode process kinetics of Spinel LiMn_2O_4 was studied by Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impaedance Spectroscopy (EIS)

The $\text{FePO}_4/\text{polyaniline(PANI)}$ precursor was prepared by in-situ polymerization reaction and characterized by FTIR, TG-DTA, SEM. The LiFePO_4/C composite cathode materials were synthesized by carbothermal

reduction method using as-prepared $\text{FePO}_4/\text{PANI}$, $\text{LiAC} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and glucose as raw materials. The reaction mechanism and the effects of conditions on the structure, morphology and electrochemical performance of materials were also investigated.

The products were characterized by FTIR, XRD, SEM, TEM, and the electrochemical performance of the samples was measured. The results show that the composite synthesized at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h has a simple pure olive-type phase with 3.80 wt % carbon content, and particle sizes of around 100nm. Electrochemical test results show that the sample exhibits the favorable electrochemical performance with initial discharge capacities of 151, 136, 131, 126, 113 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, respectively. It retains discharge capacity of $122\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 1C after 50 cycles, with only 0.78% capacity faded.

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 引 言	1
1.2 锂离子电池简介	3
1.2.1 锂离子电池的组成及工作原理	3
1.2.2 锂离子电池的特点	5
1.2.3 锂离子电池的发展史	7
1.3 锂离子电池正极材料的发展现状	8
1.3.1 LiCoO_2	9
1.3.2 LiNiO_2	10
1.3.3 LiMPO_4	12
1.3.4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	13
1.3.5 LiMn_2O_4	14
1.4 尖晶石 LiMn_2O_4 研究现状	18
1.4.1 尖晶石型 LiMn_2O_4 的制备方法	18
1.5 尖晶石型 LiMn_2O_4 的电化学性质和容量衰减原因	24
1.5.1 LiMn_2O_4 正极的的电化学性质	24
1.5.2 LiMn_2O_4 正极材料容量衰减的影响因素	24
1.6 尖晶石型 LiMn_2O_4 材料改性	28
1.6.1 阴离子掺杂	28
1.6.2 阳离子掺杂	28
1.6.3 阴阳离子共掺杂	29

1.7 本书研究的意义及创新之处	29
1.7.1 研究意义	29
1.7.2 本书研究内容和创新之处	30
第二章 实验设备及实验方法	32
2.1 实验试剂与材料	32
2.2 实验仪器	34
2.3 实验	35
2.3.1 研究院提供的 MnO_2 的预处理	35
2.3.2 $\beta\text{-MnO}_2$ 微粉前驱体的制备	36
2.3.3 尖晶石 LiMn_2O_4 的制备工艺	36
2.3.4 表面形貌及结构表征	37
2.3.5 不同倍率下充放电曲线测试	38
2.3.6 循环伏安(CV)	38
2.3.7 交流阻抗(EIS)	38
第三章 不同纯度 MnO_2 制备的 LiMn_2O_4 电化学性能的研究	39
3.1 引 言	39
3.2 实验部分	39
3.2.1 实验主要试剂	39
3.2.2 实验仪器	40
3.3 结果与讨论	41
3.3.1 烧结温度影响	41
3.3.2 保温时间影响	45
3.3.3 升温速率的影响	49
3.3.4 Li/Mn 的配比的影响	51
3.3.5 极片制备时压力的因素影响	54
3.3.6 极片制备时样品配比对其电化学性能影响	57

3.3.7 优化工艺条件	60
3.4 本章小结	63
第四章 LiMn_2O_4 微粉颗粒电化学性能研究	64
4.1 引 言	64
4.2 实验方法	64
4.3 结果与讨论	65
4.3.1 MnO_2 微粉颗粒 SEM	65
4.3.2 LiMn_2O_4 微粉 SEM	65
4.3.3 不同 LiMn_2O_4 的 XRD	66
4.3.4 LiMn_2O_4 微粉电化学性能测试	67
4.4 本章小结	71
第五章 磷酸铁锂正极材料	73
5.1 磷酸铁锂的发展	73
5.2 锂离子电池的简介	74
5.2.1 锂离子电池的发展	74
5.2.2 锂离子电池的特点	75
5.2.3 锂离子电池的组成	75
5.2.4 锂离子电池的工作原理	76
5.3 锂离子电池正极材料的研究进展	77
5.3.1 锂离子电池对正极材料的要求	77
5.3.2 锂离子电池对正极材料的发展	78
5.4 LiFePO_4 的研究进展	80
5.4.1 LiFePO_4 的结构特征	80
5.4.2 LiFePO_4 的电化学性能	81
5.4.3 LiFePO_4 的制备方法	83
5.4.4 LiFePO_4 存在的问题	91

5.4.5 LiFePO ₄ 的改性研究	93
5.5 本章的研究目的、内容和创新	98
5.5.1 本章的研究目的	98
5.5.2 本章的研究内容	98
5.5.3 创新之处	99
第六章 原位聚合-碳热还原法合成正极材料 LiFePO₄/C	100
6.1 引言	100
6.2 实验部分	102
6.2.1 实验试剂	102
6.2.2 实验仪器	102
6.2.3 工艺流程	103
6.2.4 样品的测试	104
6.2.5 电化学测试	105
6.3 结果和讨论	106
6.3.1 FePO ₄ /PANI 前驱体的表征	106
6.3.2 LiFePO ₄ /C 样品	108
6.3.3 最佳条件下制备的 LiFePO ₄ /C 样品性能	116
6.4 本章小结	122
第七章 LiFePO₄正极材料的改性研究	124
7.1 引言	124
7.2 实验部分	125
7.2.1 实验试剂	125
7.2.2 实验仪器	126
7.2.3 Na 掺杂 LiFePO ₄ 样品的制备	127
7.2.4 样品的测试	127
7.2.5 电化学测试	128

7.3 结果和讨论	128
7.3.1 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 的物相和结构表征	128
7.3.2 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 的电化学性能	132
7.4 本章小结	139
第八章 LiFePO_4/C 的电极过程动力学研究	141
8.1 引 言	141
8.2 实验部分	142
8.2.1 实验试剂	142
8.2.2 实验仪器	143
8.2.3 扣式电池的组装	143
8.2.4 循环伏安测试	143
8.2.5 交流阻抗测试	144
8.3 结果与讨论	144
8.3.1 循环伏安分析	144
8.3.2 交流阻抗分析	148
8.4 本章小结	153
第九章 结 论	154
参考文献	157

第一章 绪 论

1.1 引 言

当今,对于越来越紧张的能源问题来说,化学电源是一种很好的能源储存和转化装置,它对实现可再生能源(如风能、水能、太阳能、潮汐能等)的大规模利用以及解决能源危机起着重要作用。一方面为了迎合社会的发展,随着电子、通讯技术的进步,移动通讯、便携式电器、电动工具等的种类和使用量不断增加,等等这些都向电池产业提出了更高的要求;另一方面,为了解决汽车的尾气污染,发展零排放的电动汽车已是当务之急。而燃油汽车被电动汽车所替代的关键是高比能量低成本的电池系统的研究发展。锂离子电池以及金属氢化物-镍电池(MH-Ni)、无汞碱性锌-锰电池、燃料电池、太阳能电池等是理想的绿色的环保能源。在二次电池中,锂离子电池因为其具有工作体积小、电压高、容量大、无记忆效应、自放电小及绿色环保等优点^[1],立即成为便携式电子产品可充电源的首选。自20世纪90年代问世以来,该产业发展迅猛,目前已在小型二次电池市场中占据了最大的份额。

锂的电化当量极低,而且作为自然界中电负性最小(-3.045V)和质量最轻的元素,所以是高能化学电源的首选材料。在我们早期的锂电池一般是指以锂片作为负极的锂一次和锂二次电池。研究锂一次电池起始于20世纪50年代,70年代进入实用化。其中锂离子电池电压为 $3.3\sim 3.8\text{V}$,Cd-Ni,MH-Ni电池的电压为 1.2V 。目前普遍使用的二次电池有

四种:铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池和锂离子电池,四种二次电池的性能比较见表 1-1。

表 1-1 四种二次电池的性能比较

Table 1-1 Properties of the Four Types of Secondary Batteries

电池种类	工作电压/V	比能量/Wh · Kg ⁻¹	循环寿命/次	充电时间/h	价格/元 · Wh ⁻¹
铅酸电池	2.0	30	200~500	8~16	0.8~1.7
镍镉电池	1.2	60	500	1.5	/
镍氢电池	1.2	70	500	2~4	6
锂离子电池	3.6	150	500~1000	3~4	3.3

随着科学技术的飞速发展,高科技范畴的移动通信、空间技术、信息产业、航空航天及军事军备等领域的迅速发展带动了高性能化、高储能学电源的飞速发展。出现了一大批便携式声像设备及微型化数字产品,如移动电话、数码相机、笔记本电脑等等,这些日常产品日益向着轻量化、小型化的方向发展。这对电池产业提出了更高、更新的要求,迫切需要比能量高、体积小、小型高能、重量轻的高可靠性的锂离子二次电池。

因为锂二次电池在充放电过程中,金属锂负极是很容易发生锂枝晶反应,进而引起短路和体积发生膨胀,最大膨胀时可能会膨胀到原来的几倍,这样就造成了锂负极极大程度地粉化,进而严重影响了锂电池的循环性能和安全性,所以目前仍处于实验研究阶段。日本的 Sony 公司^[2]在 1990 年首先将锂离子二次电池研制成功及商业化以来,锂离子二次电池不但保留了传统锂电池的优点,还具有自放电率低、功率大、循环寿命长和安全性高等独特的优势,因而成为理想的可移动电源。锂离子电池具有很大的优势,作为其重要组成的正极材料更有理由成为未来新能源研究领域的关注焦点之一。

近年来,锂离子电池的研究与开发已取得了可喜的成绩,特别是负极性能的改善和电解质的选择都取得了很大的进展。然而,锂离子电池的正极材料研究显得相对滞后一些,正极材料研究的滞后性已成为制约锂离子

电池整体性能进一步提高的关键因素。因此,正极材料的研究正受到越来越多的重视。

1.2 锂离子电池简介

1.2.1 锂离子电池的组成及工作原理

锂离子二次电池区别于金属锂电池的本质特征是其正、负极材料都采用了能可逆嵌入及脱出锂离子的插层化合物,这些插层化合物具有锂离子嵌入及脱出的一维、二维或三维通道,而且其本身的骨架结构在锂嵌入及脱出过程中却是保持不变的。

锂离子二次电池主要由正极、负极、电解质和隔膜组成。锂离子电池电池组成分为以下几个部分:

- (1) 电池上下盖;
- (2) 正极——活性物质一般为氧化锂钴;
- (3) 隔膜——一种特殊的复合膜;
- (4) 负极——活性物质为碳;
- (5) 有机电解液;
- (6) 电池壳(分为钢壳和铝壳两种)。

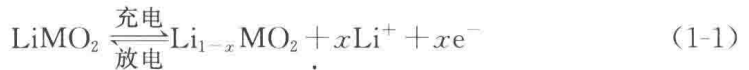
正极材料多采用嵌入型金属氧化物,负极则为碳材料及锂过渡金属氮化物、过渡金属氧化物。锂离子二次电池采用的电解液多为 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等锂盐的有机溶液。一般情况下要选择电势较高且在空气中相对稳定的嵌锂金属氧化物作为正极材料,它们是锂离子的“贮存库”,目前主要为层状结构的 LiMO_2 和尖晶石结构的 LiM_2O_4 化合物($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{V}$ 等过渡金属元素)。上述所提出的这些正极的嵌锂电位都可的达 4V 以上(vs. Li^+/Li)。负极材料应选择电势尽可能接近锂且不

容易与有机溶剂反应的可嵌锂型物质,目前以碳素材料为主,如软碳、石墨、硬碳等等。当今正在研究的负极材料有锡合金、锡基氧化物、氮化物,以及纳米负极材料等。锂离子电池的电解液多为 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 等锂盐有机溶液。有机溶剂主要有:碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸乙酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)。隔膜材料多采用单层或多层的聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)微孔隔膜。

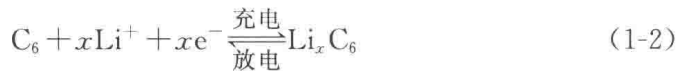
锂离子电池的电化学表达式为



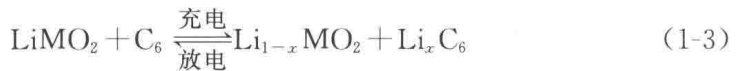
正极反应:



负极反应:



电池反应:



式中, M 为 Co, Ni, Fe, W 等; 正极化合物有 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , LiWO_2 等; 负极化合物有 Li_xC_6 , TiS_2 , WO_3 , NbS_2 , V_2O_5 等。

锂离子电池的工作原理为:在充电时, Li^+ 从正极脱嵌经过电解质嵌入负极,正极处于贫锂状态,此时负极则为富锂,同时为了保持正负极的电荷平衡,电子的补偿电荷是从外电路传递到负极的;在放电时,情况完全相反,负极脱锂,而正极嵌入锂。在整个充放电过程中, Li^+ 反复在正负极中间嵌入或脱出,而无金属锂产生,类似于“摇椅”,因而有“摇椅电池”之称。采用层状 LiMO_2 为正极材料,碳为负极的锂离子电池工作原理如图 1-1 所示。

锂离子电池工作原理如图 1-1 所示: