

锰系材料用于水溶液锂离子电池的研究进展

赵铭姝,代维民,汪 飞,宋晓平

(西安交通大学理学院,物质非平衡合成与调控教育部重点实验室,陕西 西安 710049)

摘要:阐述了水溶液锂离子电池锰系正极材料的制备方法、电化学性能、 Li^+ 嵌脱机理等方面的研究现状及电解液对水溶液锂离子电池性能的影响。与传统锂离子电池相比,水溶液锂离子电池具有安全性好、电导率高、装配简易和成本低等优点。

关键词:锂离子电池; 水性电解液; 锰酸锂; 电化学性能

中图分类号:TM912.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-1579(2010)06-0333-03

Research progress in manganese-bearing materials for Li-ion battery using aqueous solution

ZHAO Ming-shu, DAI Wei-min, WANG Fei, SONG Xiao-ping

(MOE Key Laboratory for Non Equilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter,
School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China)

Abstract: The research status quo of preparation process, electrochemical performance, Li^+ intercalation/deintercalation mechanism of manganese-bearing anode materials for Li-ion battery using aqueous solution and the effects of electrolyte to the performance of Li-ion battery using aqueous solution were described. Compared with conventional Li-ion battery, Li-ion battery using aqueous solution had the advantages such as safety, high conductivity, easy assemble and low cost.

Key words: Li-ion battery; aqueous electrolyte; lithium manganese oxide; electrochemical performance

水性电解液的离子状态稳定、黏度小、电导率高,因此水溶液锂离子电池^[1]的循环性能比传统锂离子电池更稳定,适合于高倍率放电^[2]。目前,锰系水溶液锂离子电池的平均工作电压为0.8~1.5 V,与传统锂离子电池3 V以上的电压相比尚有差距,但接近传统锌锰电池的工作电压^[3]。锰系水溶液锂离子电池的理论比容量为148 mAh/g,通过优化制备工艺和掺杂改性,实际比容量可达120 mAh/g以上,高于传统锌锰电池,与传统锂离子电池具有可比性^[3-5]。水溶液锂离子电池的倍率特性比传统锂离子电池更好,加之使用廉价的水性电解液代替有机电解液,解决了有机电解液与电极材料反应形成枝晶而引起的燃烧、爆炸等安全问题。

目前,文献多报道锰系正极材料在水溶液中的电化学性能^[6],本文作者重点阐述了该类电极材料在水性电解液中的

电化学行为,以及应用于水溶液锂离子电池的进展。

1 制备方法对性能的影响

1.1 固相合成法

P. Wang 等^[7]将原料在250 ℃下烧结1 h、600~800 ℃下烧结2 h,制备正极材料 LiMn_2O_4 ,并以5 mol/L LiNO_3 为电解液组装了 $\text{Zn}/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 水溶液锂离子电池。电池前10次循环的平均电压为1.4 V,比能达100~110 Wh/kg,比容量为70~80 mAh/g;在pH值为2.0的水性电解液中循环30次,电池的平均电压和容量出现显著下降,且电解液的pH值上升至4.0。这可能是因为金属锌的腐蚀及 H^+ 嵌入到正极中,引起副反应。

G. X. Wang 等^[8]以 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 为原料,在750 ℃下

作者简介:

赵铭姝(1973-),女,辽宁人,西安交通大学理学院副教授,研究方向:新型功能材料,本文联系人;

代维民(1985-),男,河南人,西安交通大学理学院硕士生,研究方向:锂离子电池材料;

汪 飞(1975-),男,安徽人,西安交通大学理学院讲师,博士,研究方向:锂离子电池材料;

宋晓平(1959-),男,山西人,西安交通大学理学院教授,研究方向:新型功能材料。

基金项目:西安-应用材料创新基金项目(XA-AM-2008-16),西安交通大学校交叉项目(0109-08140020)

保温 20 h, 制备了正极材料 LiMn_2O_4 ; 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MnCO_3 为原料, 在 380 ℃下保温 24 h, 分别制备了负极材料 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$; 以 5 mol/L LiNO_3 + 1 mmol/L LiOH 为电解液, 研究了 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ ($\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$)// LiMn_2O_4 水溶液锂离子电池体系。电池的比容量为 100 mAh/g, 平均电压为 1.0 ~ 1.1 V。尖晶石锂锰氧化物具有稳定的三维隧道结构, 有利于 Li^+ 的可逆嵌脱, 且体积变化小, 作为水溶液锂离子电池电极材料, 表现出较好的电化学性能。

G.J. Wang 等^[3]以物质的量比为 1:2 的 LiOH 和 MnO_2 为原料, 在 400 ℃下保温 10 h、750 ℃下保温 48 h, 制备正极材料 LiMn_2O_4 ; 再以 Li_2CO_3 和 V_2O_5 为原料, 在 680 ℃下制备负极材料 LiV_3O_8 。以 2 mol/L Li_2SO_4 为电解液, 组装了 LiV_3O_8 // LiMn_2O_4 水溶液锂离子电池, 平均电压为 1.04 V, 首次放电比容量为 61.8 mAh/g, 充放电效率为 89.2%, 第 100 次和 220 次循环的容量保持率分别为 53.5% 和 36.7%, 与文献[2]、[7]及[9]的结果相比, 循环寿命较长。原因在于负极材料 LiV_3O_8 是由 VO_6 八面体和 VO_5 扭曲的三角双锥组成, 具有稳定的层状结构^[9]。

L. Tian 等^[5]以物质的量比为 1:2:3 的 $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 研磨 1 h、80 ℃下水浴 4 h、500 ℃下烧结 12 h, 制得正极材料 LiMn_2O_4 。以 9 mol/L LiNO_3 为电解液, 组装的水溶液锂离子电池, 3.4 C 首次放电比容量为 121.6 mAh/g, 6.8 C 首次放电比容量为 107.2 mAh/g。以 3.4 C 充放电, 第 400 次循环的比容量在 70 mAh/g 左右, 具有良好的循环性能。

1.2 湿化学合成法

H. Schlijrb 等^[10]以物质的量比为 1:2 的锂甲酸盐、锰甲酸盐溶液为原料, 真空冷冻干燥后, 加热至 400 ℃分解, 制得正极材料 LiMn_2O_4 , 加入稀 HCl , LiMn_2O_4 转化为 $\lambda\text{-MnO}_2$, 尖晶石结构没有发生变化。以 9 mol/L KOH 为电解液时, 以 20 mA/g 的电流在 -0.6 ~ 0.4 V (vs. Hg/HgO) 充放电, LiMn_2O_4 的首次放电比容量为 75 mAh/g, 第 10 次循环的比容量衰减为 40 mAh/g, 循环性能较差; 掺 Bi 后, 首次放电比容量没有明显的变化, 但循环性能有所改善, 循环 25 次, 比容量没有衰减, 之后呈下降的趋势。对 $\lambda\text{-MnO}_2$ 的掺 Bi 研究, 也有同样的结果。

陈前火等^[11]将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 按 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.80}\text{Ni}_{0.17}\text{O}_4$ 的化学计量比混合, 加入质量比为 1:4 的柠檬酸和乙二醇, 搅拌溶解后, 在 100 ℃下恒温 1 h, 再在 140 ℃下保温 0.5 h, 得到黑色粘稠物质, 再在 180 ℃下真空干燥 12 h, 得到前驱体, 最后在 900 ℃下恒温 12 h, 合成正极材料 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.80}\text{Ni}_{0.17}\text{O}_4$ 。XRD 和 XPS 分析表明: 样品为尖晶石结构; 表面的锰为 +3 和 +4 的混合价, 接近 +4 价, 镍为 +3 价。对水溶液锂离子电池体系 $\text{C}/\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.80}\text{Ni}_{0.17}\text{O}_4$ 的循环伏安测试结果表明: 在 0.80 V 和 0.92 V (vs. SCE)附近出现两对氧化还原峰, 对应于 Li^+ 的两步嵌脱过程。充放

电测试结果表明: 样品的首次放电比容量为 64.5 mAh/g, 第 30 次循环的放电比容量稳定在 77.0 mAh/g 左右。

1.3 超声喷射法

G.J. Wang 等^[12]用超声喷射高温分解法制备正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.2}$, 以 Li_2CO_3 和 V_2O_5 为原料, 在 680 ℃下制备负极材料 LiV_3O_8 , 并以 2 mol/L Li_2SO_4 为电解液组成了水溶液锂离子电池。在电流密度为 0.2 mA/cm² 时, 电池的平均放电电压为 0.83 V, 第 2 次循环的充电比容量为 67.4 mAh/g, 放电比容量为 46.9 mAh/g, 库仑效率为 69.6%, 前 6 次循环的容量衰减显著, 第 10 次循环的容量保持率为 54.7%。

1.4 燃烧法

N.Cvjeticanin 等^[13]以 LiNO_3 溶液、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 加入固体糖胶硝酸盐得到混合溶液, 在电炉上蒸发直至自燃, 将所得前驱体在 800 ℃下恒温 4 h, 制得正极材料 $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 。对 $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 在饱和 LiNO_3 溶液中的循环伏安特性的研究表明: 与 LiMn_2O_4 相比, $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 在 LiNO_3 溶液中具有对称性较好的氧化还原峰, 较好的循环可逆性; 与有机电解液体系相比, 有较长的循环寿命和较快的响应特性。原因可能是: 水溶液锂离子电池体系不同于有机电解液锂离子电池体系, 在正极材料与无机电解液之间没有较高的界面电阻。

2 电解液对性能的影响

2.1 无机水溶液的浓度

L. Tian 等^[5]对水溶液锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 在 1 mol/L LiNO_3 、2 mol/L Li_2SO_4 、5 mol/L LiNO_3 和 9 mol/L LiNO_3 溶液中的电化学性能进行了研究。电池的首次充放电比容量和放电电压的顺序为: 9 mol/L LiNO_3 > 5 mol/L LiNO_3 > 2 mol/L Li_2SO_4 > 1 mol/L LiNO_3 , 与溶液的阻抗一致。循环 400 次, 容量保持率均在 60% 以上, 顺序为: 5 mol/L LiNO_3 > 1 mol/L LiNO_3 > 2 mol/L Li_2SO_4 > 9 mol/L LiNO_3 。电解液的种类、浓度, 对水溶液锂离子电池的容量和循环性能有很大的影响。

2.2 无机水溶液中的添加剂

I.B. Stojkovic 等^[14]研究了饱和 LiNO_3 溶液中添加亚乙烯基碳酸对正极材料为 $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.10}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 的水溶液锂离子电池性能的影响。以 50 mA/g 的电流, 在 0.01 ~ 1.00 V 充放电, 未添加亚乙烯基碳酸的电池的首次放电比容量为 80 mAh/g, 第 50 次循环的容保持率为 44.1%; 加入 1% 的亚乙烯基碳酸后, 电池的首次放电比容量可达 112 mAh/g, 第 100 次循环的容保持率为 82%。

3 锰酸锂在无机水性电解液中的充放电

P. Wang 等^[7]研究了尖晶石 LiMn_2O_4 在不同 pH 值的水性电解液中的电化学性能。尖晶石 LiMn_2O_4 在水溶液中的

充放电机理与在有机溶液中类似,有两个电压平台,原因是在水溶液中的反应分为两步:①0.89 V(*vs.* SCE)处发生两相反应;②0.77 V(*vs.* SCE)处发生均相反应。 LiMn_2O_4 在pH为2~5的水性电解液中循环20次后,容量逐渐降低。

G.J. Wang等^[3]以 LiMn_2O_4 和 LiV_3O_8 分别为正、负极,2 mol/L Li_2SO_4 为电解液,通过循环伏安测试发现:水溶液的析氢和析氧反应分别发生在-1.0 V和1.8 V(*vs.* SCE)处。 LiV_3O_8 的一对氧化还原峰出现在-0.07 V和0.06 V处,分别对应于反应过程中 Li^+ 的嵌脱。氧化还原峰的平均电位为-0.005 V,远高于-1.0 V的析氢电位,因此 LiV_3O_8 在水性电解液中是稳定的,可用作水溶液锂离子电池的负极材料。 LiMn_2O_4 存在两对氧化还原峰,分别位于0.89 V、0.76 V和1.02 V、0.90 V处。与有机电解液中不同的是,两对氧化还原峰的峰形较窄。这两对氧化还原峰的平均电位位于0.83 V和0.96 V,分别对应于 Li^+ 的脱出和嵌入,远低于1.8 V的析氧电位,因此 LiMn_2O_4 在水性电解液中也是稳定的,可用于水溶液锂离子电池的正极材料。

J.W. Lee等^[15]采用循环伏安法、交流阻抗法和恒流间隙滴定法,探讨了 LiMn_2O_4 薄膜电极在饱和 LiNO_3 溶液中的电极过程动力学。通过比较在有机电解液的电化学性能,发现锂离子在水性电解液中的扩散能力较高,原因是:①在水性电解液中,电极表面不存在膜的阻碍作用;②水性电解液的电导率大于有机电解液。

A. Eftekhar^[16]采用循环伏安法和恒电位阶跃法,研究了 LiMn_2O_4 薄膜电极在饱和 LiNO_3 溶液中的电化学性能,结果表明: LiMn_2O_4 在饱和 LiNO_3 溶液中具有较好的电化学稳定性和可逆性,反应机理类似于有机电解液体系。

4 锰系水溶液锂离子电池的发展

锰系水溶液锂离子电池在电极材料的选取、制备工艺的改进和掺杂改性及水溶液的优化处理等方面^[14],取得了长足的发展。目前,比容量已达120 mAh/g,高倍率放电比容量也在100 mAh/g以上,循环寿命可达到400次以上^[5],对充放电机理和电极过程动力学也进行了初步的探索。

5 小结

水溶液锂离子电池以安全性高、成本低、倍率特性好等优点,弥补了传统锂离子电池的不足。若合理选择电解液的浓度和添加剂,优化锰系材料的制备工艺,进行掺杂改性,有利于改善电化学性能。

参考文献:

- [1] WU Yu-ping(吴宇平), DAI Xiao-bing(戴晓兵), MA Jun-qing(马军旗), et al. 锂离子电池——应用与实践[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004. 1~16.
- [2] Li W, McKinnon W R, Dahm J R. Lithium intercalation from aqueous solutions[J]. J Electrochim Soc, 1994, 141(9):2 310~2 315.
- [3] Wang G J, Zhang H P, Fu L J, et al. Aqueous rechargeable lithium battery(ARLB)based on LiV_3O_8 and LiMn_2O_4 with good cycling performance[J]. Electrochim Commun, 2007, 9(8):1 873~1 876.
- [4] Ruffo R, Wessells C, Huggins R A, et al. Electrochemical behavior of LiCoO_2 as aqueous lithium-ion battery electrodes[J]. Electrochim Commun, 2009, 11(2):247~249.
- [5] Tian L, Yuan A. Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn_2O_4 in different aqueous electrolytes[J]. J Power Sources, 2009, 192(2):693~697.
- [6] Wang G J, Fu L J, Zhao N H, et al. An aqueous rechargeable lithium battery with good cycling performance[J]. Angew Chem, Int Ed, 2007, 46(1~2):295~297.
- [7] Wang P, Yang H, Yang H Q. Electrochemical behavior of Li-Mn spinel electrode material in aqueous solution[J]. J Power Sources, 1996, 63(2):275~278.
- [8] Wang G X, Zhong S, Bradhurst D H, et al. Secondary aqueous lithium-ion batteries with spinel anodes and cathodes[J]. J Power Sources, 1998, 74(2):198~201.
- [9] Kohler J, Makihara H, Uegaito H, et al. LiV_3O_8 :characterization as anode material for an aqueous rechargeable Li-ion battery system [J]. Electrochim Acta, 2000, 46(1):59~65.
- [10] Schlijrb H, Bungs M, Plieth W. Synthesis and electrochemical studies of manganese oxides with spinel structure in aqueous electrolyte(9 M KOH)[J]. Electrochim Acta, 1997, 42(17):2 619~2 625.
- [11] CHEN Qian-huo(陈前火), TONG Qing-song(童庆松), LIAN Jin-ming(连锦明). 水溶液中锂离子电池正极材料的电化学性能研究[J]. Journal of Fujian Normal University(Natural Science Edition)[福建师范大学学报(自然科学版)], 2005, 21(4):58~62.
- [12] Wang G J, Fu L J, Wang B, et al. An aqueous rechargeable lithium battery based on LiV_3O_8 and $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{2}\text{O}_2$ [J]. Appl Electroch, 2008, 38(4):579~581.
- [13] Cvjeticanin N, Stojkovic I, Mitric M, et al. Cyclic voltammetry of $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ in an aqueous LiNO_3 solution[J]. J Power Sources, 2007, 174(2):1 117~1 120.
- [14] Stojkovic I B, Cvjeticanin N D, Mentus S V. The improvement of the Li-ion insertion behaviour of $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.10}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ in an aqueous medium upon addition of vinylene carbonate[J]. Electrochim Commun, 2010, 12(3):371~373.
- [15] Lee J W, Pyun S I. Investigation of lithium transport through LiMn_2O_4 film electrode in aqueous LiNO_3 solution[J]. Electrochim Acta, 2004, 49(5):753~761.
- [16] Eftekhar A. Electrochemical behaviour of thin-film LiMn_2O_4 electrode in aqueous media[J]. Electrochim Acta, 2001, 47(3):495~499.

收稿日期:2010-02-05

锰系材料用于水溶液锂离子电池的研究进展

作者: 赵铭姝, 代维民, 汪飞, 宋晓平, ZHAO Ming-shu, DAI Wei-min, WANG Fei, SONG Xiao-ping
作者单位: 西安交通大学理学院, 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 陕西, 西安, 710049
刊名: 电池 [ISTC PKU]
英文刊名: BATTERY BIMONTHLY
年, 卷(期): 2010, 40(6)

参考文献(16条)

1. Wang P;Yang H;Yang Q Electrochemical behavior of Li-Mn spinel electrode material in aqueous solution[外文期刊] 1996(02)
2. Wang G J;Fu L J;Zhao N H An aqueous rechargeable lithium battery with good cycling performance[外文期刊] 2007(1-2)
3. Tian L;Yuan A Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn₂O₄ in different aqueous electrolytes[外文期刊] 2009(02)
4. Ruffo R;Wessells C;Huggins R A Electrochemical behavior of LiCoO₂ as aqueous lithium-ion battery electrodes[外文期刊] 2009(02)
5. Wang G J;Zhang H P;Fu L J Aqueous rechargeable lithium battery(ARLB)based on LiV₃O₈ and LiMn₂O₄ with good cycling performance 2007(08)
6. Li W;McKinnon W R;Dahn J R Lithium intercalation from aqueous solutions 1994(09)
7. 吴宇平;戴晓兵;马军旗 锂离子电池--应用与实践 2004
8. Cvjeticanin N;Stojkovic I;Mitric M Cyclic voltammetry of LiCr_{0.15}Mn_{1.85}O₄ in an aqueous LiNO₃ solution[外文期刊] 2007(02)
9. Wang G J;Fu L J;Wang B An aqueous rechargeable lithium battery based on LiV₃O₈ and Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂[外文期刊] 2008(04)
10. 陈前火;童庆松;连锦明 水溶液中锂离子电池正极材料的电化学性能研究[期刊论文]-福建师范大学学报(自然科学版) 2005(04)
11. Schlijrb H;Bungs M;Plieth W Synthesis and electrochemical studies of manganese oxides with spinel structure in aqueous electrolyte(9 M KOH) 1997(17)
12. Kohler J;Makihara H;Uegaito H LiV₃O₈:characterization as anode material for an aqueous rechargeable Li-ion battery system[外文期刊] 2000(01)
13. Wang G X;Zhong S;Bradhurst D H Secondary aqueous lithium-ion batteries with spinel anodes and cathodes[外文期刊] 1998(02)
14. Eftekhari A Electrochemical behaviour of thin-film Li Mn₂O₄ electrode in aqueous media[外文期刊] 2001(03)
15. Lee J W;Pyun S I Investigation of lithium transport through LiMn₂O₄ film electrode in aqueous LiNO₃ solution[外文期刊] 2004(05)
16. Stojkovic I B;Cvjeticanin N D;Mentus S V The improvement of the Li-ion insertion behaviour of Li_{1.05}Cr_{0.10}Mn_{1.85}O₄ in an aqueous medium upon addition of vinylene carbonate[外文期刊] 2010(03)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dc201006013.aspx