

[文章编号] 1003-4684(2020)05-0031-04

锂原电池正极 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 的制备及放电性能研究

王 鑫¹, 蒋 妍²

(1 湖北工业大学电气与电子工程学院, 湖北 武汉 430068; 2 湖北工业大学理学院, 湖北 武汉 430068)

[摘 要] 为提高锂原电池的导电性, 采用固相热分解法制备 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 复合正极材料。利用 XRD、SEM 和 EDS 设备对材料进行物相和形貌表征, 并通过蓝电电池测试仪和电化学工作站对 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 正极材料进行性能测试。结果表明, 当 Ag 质量分数为 5% 时, $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 性能最佳, 在倍率为 0.1 C 放电条件下, 其放电比容量为 194.5 mAh/g, 比未复合 Ag 的 MnO_2 放电比容量高 34.7%。这是由于 Ag 颗粒成功复合在 MnO_2 表面, 提高了 MnO_2 的导电性, 进而提升了电化学性能。

[关键词] 锂原电池; 固相热分解法; 放电比容量; 正极材料

[中图分类号] TM911 **[文献标识码]** A

金属离子电池的起源可以追溯到 20 世纪 50 年代开始的锂离子电池研究。1958 年, Johnston 提出用锂、钠等碱金属做为电池负极材料后^[1], 锂电池研究就引起了人们极大的兴趣。当时的锂电池正极材料大部分含有氟元素和硫元素^[2], 对环境会造成氟污染和硫污染, 再加上成本高昂、高倍率放电性能差、安全性差等因素^[3]而不被认可。随着 21 世纪的到来, 人们的环境保护意识和安全意识越来越强^[4], 成本低、对环境友好、安全性能和放电性能优异的锂锰原电池受到科学家的广泛关注^[5-6]。锂锰原电池中最关键的一部分是正极材料, 为了得到性能优异的正极材料^[7], 常用的解决办法是对正极材料进行改性, 主要改性方法有掺杂^[8-10]、复合^[11-12]和包覆^[13-15]。其中, 包覆改性可以减少电解液和电极材料的副反应, 并且根据不同的包覆物会有不同的特殊效果^[16]。本文通过固相热分解法将银沉积在电解二氧化锰表面, 提高正极材料的导电性, 从而提高锂锰原电池的放电性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验材料: 硝酸银、无水乙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和乙炔黑, 分析纯, 国药集团有限公司; 聚偏氟乙烯(PVDF), 分析纯, 美国苏威; 六氟磷酸锂电解液, 电池级, 东莞市杉杉电池有限公司; 电解二氧

化锰, 电池级, 山西力之源电池材料有限公司; 去离子水为实验室自制超纯水。

实验仪器: Land CT2001A 测试仪(武汉蓝电); CHI660E 电化学工作站(上海辰华); KSL-1200X-J 马弗炉(合肥科晶); SHZ-D(III)循环水式真空泵、CJB-S-5D 多点磁力搅拌器(巩义予华); D8 ADVANCE 型号 X 射线衍射分析仪(Bruker, 德国); JSM-6700F 型号场发射扫描电子显微镜(JEOL, 日本); Super 系列手套箱(MIKROUNA, 上海)。

1.2 制备方法

1.2.1 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 正极材料的制备 实验通过固相热分解法制备 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 正极材料。首先, 称取不同质量的 AgNO_3 粉末分别置于 5 个小烧杯中, 各加入 0.1 mol 去离子水, 搅拌均匀; 称取 0.04 mol 电解二氧化锰粉末分别加入 5 份 AgNO_3 水溶液中。搅拌器搅拌 2 h 后, 将小烧杯置于鼓风干燥箱中干燥 8 h。将干燥好的 5 份样品分别放入研钵中进行研磨, 研磨后平铺至小瓷舟中, 用铅笔在瓷舟上标记 $a_1\text{--}a_5$, 将未包覆 Ag 的电解二氧化锰研磨后也平铺在小瓷舟中, 标记 a_0 ; 将 6 个小瓷舟置于马弗炉 400 °C 烧制 10 h 后, 得到 MnO_2 和 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 正极材料。Ag 的包覆量见表 1。

1.2.2 电极片的制备 将活性物质($\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 正极材料)、导电剂(乙炔黑)、粘结剂(PVDF)按质量比 8 : 1 : 1 称量后移至研钵中, 研磨混合 1 h,

[收稿日期] 2020-07-13

[基金项目] 国家自然科学基金(51602099, 51502102); 湖北省科学技术厅基金(2016BKJ005); 湖北工业大学绿色产业领导计划(YXQN2016003); 太阳能高效利用湖北省协同创新中心(HBSEES201901)

[第一作者] 王 鑫(1994-), 女, 吉林四平人, 湖北工业大学硕士研究生, 研究方向锂/钠离子电池

[通信作者] 蒋 妍(1985-), 女, 湖南邵阳人, 湖北工业大学讲师, 研究方向锂/钠离子电池

表 1 研究 Ag 最佳包覆量(马弗炉煅烧温度 400 ℃)

样品	AgNO ₃ /mol	EMD/mol	Ag 的理论包覆量/%
<i>a</i> ₁	0.0003	0.04	1
<i>a</i> ₂	0.001	0.04	3
<i>a</i> ₃	0.0017	0.04	5
<i>a</i> ₄	0.0025	0.04	7
<i>a</i> ₅	0.0032	0.04	9

滴加少量助磨剂 NMP 进行研磨,研磨成粘稠匀浆后,擦净集流体表面,将浆料用刮膜器涂在铝箔集流体上,膜面尽量保持平整,随后将涂布好的极片置于 80 ℃鼓风干燥箱干燥 12 h,确保 NMP 挥发干净,取出极片将其夹在辊压机模具中间,用 10 MPa 的压力保压 1 min,压实后,用切片机将其切成 10 mm 的圆片,得到电极片,选取边缘整齐,无掉粉的极片用于下一步。

1.2.3 锂锰电池的制备 采用型号 CR2032 纽扣电池,在充有高纯氩气(Ar)的手套箱里进行半电池的组装,手套箱的使用条件:水含量 $\leq 0.1\times 10^{-6}$,氧含量 $\leq 0.1\times 10^{-6}$ 。半电池安装示意图 1,组装过程按正极壳、电极片、隔膜、锂片、垫片、弹片、负极壳的顺序在手套箱中自下向上组装。以金属锂为对电极,隔膜选用聚丙烯膜(Celgard 2400),电解液选用 LiPF₆。

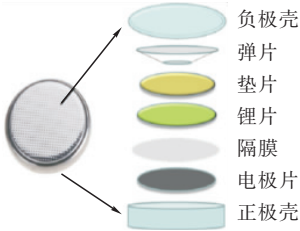


图 1 锂电池扣式电池示意图

1.3 材料表征与锂锰电池性能测试

通过 XRD 分析样品的物相结构;通过 SEM 对样品的形貌进行表征;通过 EDS 测试制备材料中 Ag 的含量;通过蓝电 CT2001A 电池测试系统(0.01~2.5 V)和上海辰华 CHI660E 电化学工作站(0.01~2.0 V)对制备材料进行电化学性能测试分析。

2 结果与讨论

2.1 材料的物相及形貌分析

图 2 中 *a*₁—*a*₅ 曲线分别代表 Ag 的理论包覆量为 1%、3%、5%、7% 和 9%,可以看出,所有样品的 XRD 图谱中均在 2 θ 为 27.86°、37.44°、42.82°和 56.4° 出现衍射峰,对应标准粉末衍射卡片 PDF 号 04-0779 的(110)、(101)、(111)和(211)晶面,说明制备样品主晶相均为 β -MnO₂^[17]。XRD 图谱表明,虽然 Ag 的包覆量有变化,但在 *a*₁—*a*₅ 号样品的 XRD 图

谱中均没有出现 Ag 单质和 AgO_x的衍射峰,说明 Ag 的包覆改性并未使 MnO₂的晶型发生改变,且均匀地分散在二氧化锰表面。

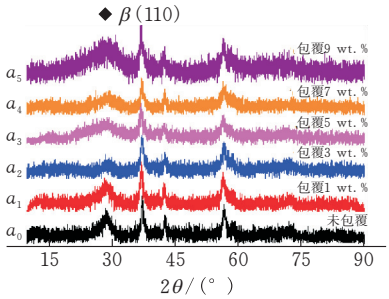


图 2 电解二氧化锰和不同包覆量的 MnO₂-Ag 的 X 射线衍射(XRD)图谱

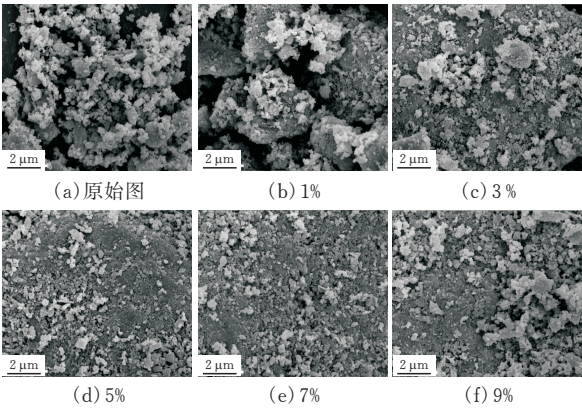
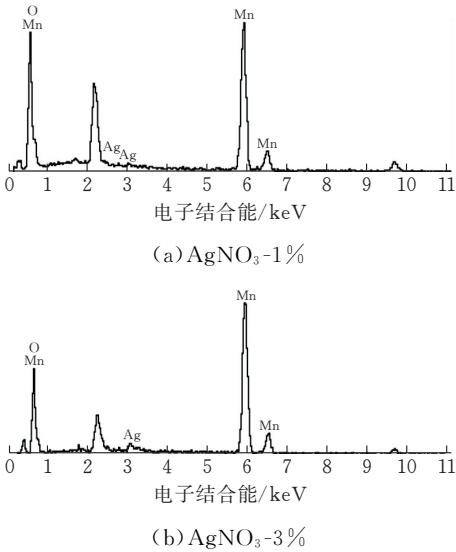


图 3 不同包覆量的 MnO₂-Ag 材料的 SEM 图

图 3 为未经热处理的电解 MnO₂和理论包覆量 1%~9% 的 MnO₂-Ag 正极材料放大 5 万倍后的微观形貌图。从 SEM 图上可看出,未处理过的 MnO₂团聚现象明显,颗粒尺寸大,而经过 Ag 表面处理之后的 MnO₂颗粒尺寸明显小于前者。这说明 Ag 的表面修饰可以有效阻止 MnO₂的团聚。从 SEM 图上看不出 Ag 单质的存在,下一步通过 X 射线能谱仪结合表面形貌表征来说明。



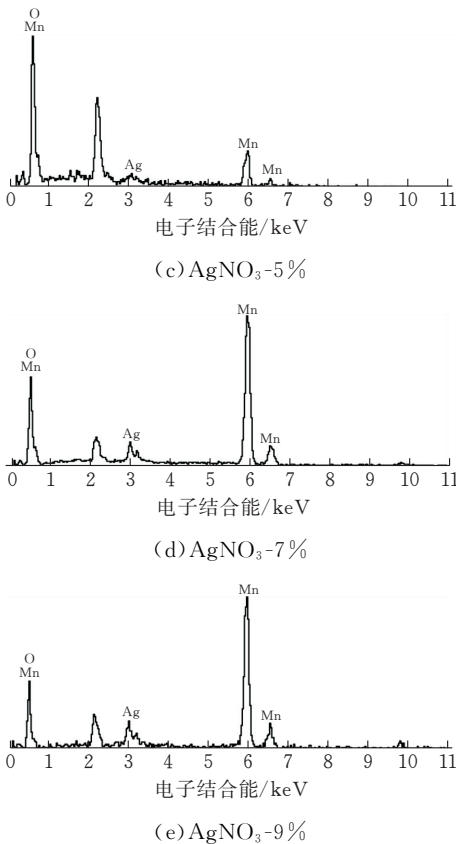


图 4 不同包覆量的 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 材料 X 射线能谱(EDS)

为了验证 Ag 是否成功包覆在 MnO_2 的表面,进一步对 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 复合正极材料做了 EDS 测试分析。由图 4 可知,有 Mn 和 O 元素的存在,也有 Ag 元素的存在,表明 Ag 成功与 MnO_2 进行了复合。图 4 中右上角表格为 Mn、O 和 Ag 的质量比和原子数百分比。从表中可得,Ag 的实际质量分数分别是 1.18%、3.28%、4.56%、7.16% 和 8.67%,基本与理论包覆量吻合,证明 Ag 确实存在于复合材料中,同时也说明使用固相热分解法得到了与期望值非常接近的 Ag 的改性结果。

2.2 电化学性能分析

图 5 为 MnO_2 和 Ag 包覆量为 1%~9% 的 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 正极在锂锰原电池中的放电曲线。从图中可以看出,当 Ag 的包覆量为 5% 时的放电性能最优。电解 MnO_2 在 0.1、0.2、0.5 和 1 C 电流密度下的放电比容量分别为 144.4、128.1、106.8 和 91.3 mAh/g,而 Ag 包覆量 5% 的 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 复合正极材料在相同倍率下的放电比容量分别为 194.5、169、139.2 和 98.1 mAh/g,放电比容量分别提高了 34.7%、32%、30% 和 7%。这说明有 Ag 包覆后, MnO_2 的电化学性能得到很大的提升。

2.3 交流阻抗分析

图 6 是电解 MnO_2 和包覆量 5% 的 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 电极的 EIS 图谱。图中可以看出,两条曲线都是由

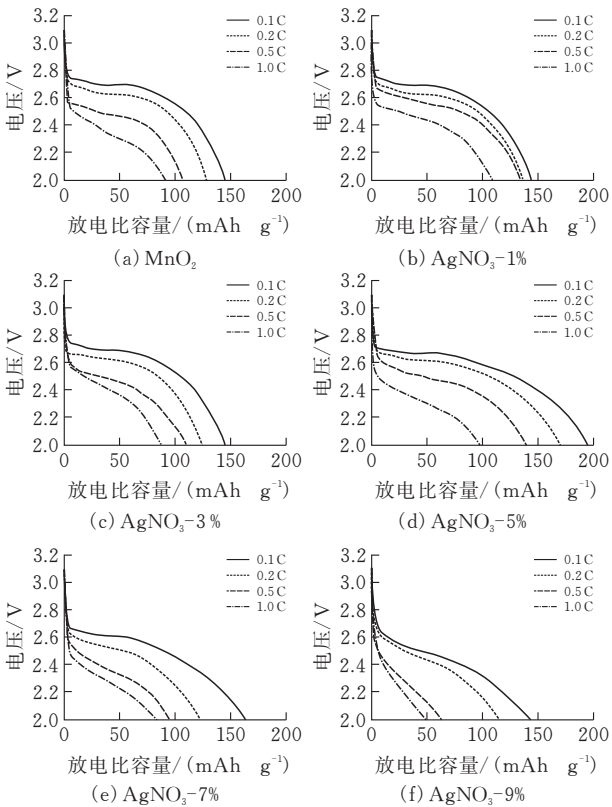


图 5 不同材料的放电性能

高频区的压缩半圆和低频区的直线构成。其中,半圆对应为电荷迁移电阻,半圆的直径与电荷迁移电阻的大小相关^[18-20];直线则对应体系的 Warburg 阻抗,与材料中 Li^+ 的扩散有关,反映了其在活性物质材料体相中扩散的难易程度。两者的电荷迁移电阻大小关系为 $\text{MnO}_2 > \text{MnO}_2\text{-Ag}$,电解 MnO_2 和 5% 包覆量的 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 电极的电荷传递电阻分别为 459 和 180 Ω ,说明以 AgNO_3 为银源的固相热分解法制备的 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 比未包覆 Ag 的 MnO_2 材料具有更低的电荷迁移电阻,有利于电子传递,从而改善电池的放电性能。

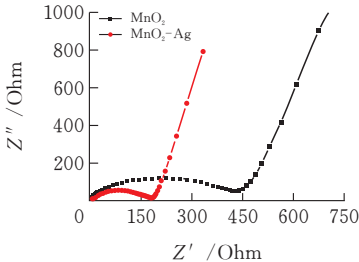


图 6 电解 MnO_2 和包覆量 5% 的 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 电极的交流阻抗(EIS)图谱

3 结论

本文采用了一种制备工艺简单、成本低的固相热分解法制备了 5 组不同 Ag 包覆量的 $\text{MnO}_2\text{-Ag}$ 正极材料,并封装成锂锰原电池。研究表明,Ag 的包覆并未改变 MnO_2 的晶型结构,将 Ag 包覆到

MnO₂表面并 400 ℃热处理后, Ag 包覆量 5% 的样品在锂锰原电池中表现出最佳的性能。在不同电流密度(0.1、0.2、0.5 和 1 C)下放电比容量分别为 194.5、169、139.2 和 98.1 mAh/g, 放电比容量比未包覆的 MnO₂ 材料分别提高了 34.7%、32%、30% 和 7%。这可能是由于银的加入提高了材料的导电性, 从而大大提高了锂锰电池的电化学性能。

[参 考 文 献]

- [1] Ahrenkiel R K, Johnston S W. An advanced technique for measuring minority-carrier parameters and defect properties of semiconductors[J]. Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials, 2003, 102(1): 161-172.
- [2] 黄可龙, 王兆翔, 刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [3] 甘健龙, 张清顺. 改善圆柱形锂-二氧化锰电池安全性能的措施[C]. 中国电池工业协会. CBIA2005 中国国际电池学术交流会论文集, 2005: 139-141.
- [4] 王吉忠. 锂-二氧化锰一次电池的发展现状[J]. 船电技术, 2010, 30(3): 56-57.
- [5] 张碧泉, 卢兆忠. 化学二氧化锰的半导体性质与电池活性关系的研究[J]. 高等学校化学学报, 1995(6): 961-963.
- [6] 李亚寅, 张晶. 锂一次电池的新发展——锂-二氧化锰电池[J]. 中国电子商情(基础电子), 2007(8): 66-67.
- [7] 胡风平. 碱性一次电池正极材料研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2005.
- [8] 李健, 余奔, 岳有涛, 等. 掺杂微量元素对 LiFePO₄ 电化学性能的影响[J]. 现代机械, 2020(3): 78-80.
- [9] 文静, 王立璇. 掺杂型 TiO₂ 的研究进展[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(6): 159-160.
- [10] 周佩德, 李文虎, 艾桃桃, 等. 纳米 La₂O₃ 掺杂对 Mo₂NiB₂ 基金属陶瓷组织及力学性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(3): 33-37.
- [11] 张晨阳, 文越华, 赵鹏程, 等. 有机碳源对 LiTi₂(PO₄)₃/C 复合水系负极性能的影响[J]. 材料工程, 2020, 48(5): 68-74.
- [12] 常子文, 黄永烽, 黄文婷, 等. 碳材料改性锌负极的复合锌离子电池电化学性能的研究[J]. 应用化工, 2020(8): 1-6.
- [13] 张淑娴, 邓凌峰, 连晓辉, 等. 微量 CNTs 包覆对 LiNi(0.8)Co(0.1)Mn(0.1)O₂ 正极材料电化学性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(6): 1352-1361.
- [14] 唐其伟, 王丽. 氧化亚硅负极材料的碳包覆改性研究[J]. 电源技术, 2020, 44(5): 657-659.
- [15] 马双双. Ag 包覆 MnO₂ 铝空气电池阴极制备及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- [16] 殷木一, 丁朋, 张凌, 等. Ag 包覆 MnO 锂离子电池负极材料的合成及性能[J]. 化工新型材料, 2013, 41(7): 116-118.
- [17] 张改妮. 银/氧化锰纳米复合材料的制备及其电容性能研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2012.
- [18] 鲁宏磊. Ag/MnO₂/C 电催化剂的制备及其氧还原性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [19] 陈雷, 马千里, 陈书礼, 等. α-MnO₂/AG 混合超级电容器性能影响因素的研究[J]. 汽车工艺与材料, 2015(8): 38-40.
- [20] 张伶潇, 赵惠慧, 张丽娟, 等. Ag-TiO₂-MnO₂ 复合材料的制备与电化学性能研究[J]. 电化学, 2018, 24(3): 292-299.

Synthesis and Electrochemical Characterizations of MnO₂ Ag Composite as Cathode Material for Lithium Prime Batteries

WANG Xin¹, JIANG Yan^{1,2}

(1 School of Electrical and Electronic Engin., Hubei Univ. of Tech., Wuhan 430068, China;

2 School of Sciences, Hubei Univ. of Tech., Wuhan 430068, China)

Abstract: In order to improve the conductivity of lithium primary batteries, MnO₂ Ag cathode material was prepared by solid thermal decomposition. XRD, SEM and EDS equipments were used to characterize the phase and morphology of the material. The electrochemical performances of MnO₂ Ag composite were carried out on land instrument and electrochemical workstation. The results show that Ag surface modification could effectively improve the conductivity of the MnO₂ material. With 5 wt.% Ag incorporation, the electrochemical performances of MnO₂ Ag was the best. At a discharge rate of 0.1C, the discharge specific capacity of MnO₂ Ag(5 wt.%) composite electrode was 194.5 mAh g⁻¹ which was 34.69% higher than that of pristine MnO₂. This might be due to the successful incorporation of Ag particles on the surface of MnO₂, which improved the electrical conductivity, thereby improving the electrochemical performances.

Keywords: lithium primary battery; solid thermal decomposition method; specific discharge capacity; cathode material

[责任编辑: 张岩芳]