

过充电时 $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4 / \text{LiPF}_6^- (\text{EC} + \text{DEC})$ 界面性质

吕东生¹, 李伟善¹, 刘 煦², 邱仕洲²

(1. 华南师范大学化学系, 广东 广州 510631; 2. 广州电池厂, 广东 广州 510253)

摘要: 用交流阻抗法结合循环伏安法研究了 $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$ 粉末微电极过充电对 $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4 / \text{LiPF}_6^- (\text{EC} + \text{DEC})$ 溶液界面性质的影响。结果表明: 电荷传递电阻 R_{ct} 随过充电时间的增加而增加, 而表面膜电阻 R_f 基本不随过充电时间变化。过充电条件下, 尖晶石锂锰氧化物的结构受到破坏, 电解质的氧化产物可能是气体和水。

关键词: 过充电; 交流阻抗; 电解质分解; 容量衰减

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2004)04-0268-02

The properties of $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4 / \text{LiPF}_6^- (\text{EC} + \text{DEC})$ interface during overcharge

LU Dong-sheng¹, LI Wei-shan¹, LIU Xu², QIU Shi-zhou²

(1. Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510631, China;

2. Guangzhou Battery Factory, Guangzhou, Guangdong 510253, China)

Abstract: The influence of overcharge of $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$ powder electrode on the properties of $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4 / \text{LiPF}_6^- (\text{EC} + \text{DEC})$ interface were investigated by impedance technique and cyclic voltammetry. Results showed that charge-transfer resistance R_{ct} increased with overcharge time, while surface film resistance R_f changed little during overcharge. Structure of $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$ was destroyed, gas and water could be produced during overcharge.

Key words: overcharge; EIS; electrolyte decomposition; capacity fading

容量衰减过快阻止了尖晶石锂锰氧化物的商品化^[1]。过充电也是造成锂锰氧化物容量衰减的重要因素之一。过充电会造成电解质的分解和尖晶石锂锰氧化物基体结构的破坏, 这势必影响充放电时 Li^+ 在尖晶石锂锰氧化物中的嵌脱过程。本文作者用交流阻抗法结合循环伏安法研究了过充电对 Li^+ 在 $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4 / \text{LiPF}_6^- (\text{EC} + \text{DEC})$ 溶液界面迁移动力学的影响。

1 实验

$\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$ 是将电解 MnO_2 (日本产) 和 $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ (分析纯, 广州产) 按化学计量 $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$ 的比例混合、研磨, 在马福炉 (SX_2 型, 上海产) 600 °C 下加热 12 h, 取出研磨后, 再在 750 °C 时加热 12 h, 自然冷却后, 研磨过 200 目筛即得样品。日本 D/ MAX-3A 型 X 射线衍射仪表征 (用 Cu 靶, 管电压 30 kV, 电流为 30 mA, 扫描速度为 12 °/min, 扫描范围为 10 ~ 70 °) 样品。

$\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$ 粉末微电极按文献[2]中方法制备, 所用铂丝的直

径为 50 μm , 腐蚀时间为 15 min。测量交流阻抗谱和循环伏安曲线的实验用三电极体系, 研究电极为 $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$ 粉末微电极, 参比电极和对电极均为金属锂片。所用电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6^- / \text{EC} + \text{DEC}$ (体积比 1:1)。电池的装配在充满氢气的手套箱中进行。循环伏安曲线的测量范围是 3.5 ~ 4.5 V, 扫速 2 mV/s。电化学阻抗谱的测量在 4.5 V 下进行, 测量前在该电位下极化 30 min, 交流信号为 10 mV 正弦波, 频率范围 (除特别说明外) 为 100 kHz ~ 209.6 mHz, 所用仪器为 PGSTAT-30 (Autolab, 荷兰) 电化学工作站。阻抗谱的拟合用仪器自带的软件 FRA Version 4.8。电极反应的真实面积用文献[2]中的方法估算。

2 结果和讨论

从制得的样品的 X 射线衍射图可以看出: 所制得的样品是纯尖晶石结构, 即具有 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群, Li^+ 占据四面体 8a 的位

作者简介:

吕东生 (1976 -), 男, 安徽人, 华南师范大学化学系硕士, 研究方向: 电池材料;

李伟善 (1962 -), 男, 广东人, 华南师范大学化学系教授, 研究方向: 电化学;

刘 煦 (1972 -), 女, 广东人, 广州电池厂工程师, 研究方向: 电池工艺;

邱仕洲 (1958 -), 男, 广东人, 广州电池厂高级工程师, 研究方向: 企业管理和电池工艺。

基金项目: 广东省自然科学基金 (031533) 和广东省重点教师资助项目 (Q02088)