

文章编号: 1004 - 0609(2005)09 - 1390 - 06

基于控制结晶法制备的锂离子电池正极材料球形锰酸锂^①

何向明¹, 蒲薇华¹, 蔡 砚¹, 姜长印¹, 万春荣¹, 夏定国²

(1. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 102201;

2. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘 要: 采用控制结晶法, 以 MnSO_4 , NH_4HCO_3 和氨水为原料制备了球形 MnCO_3 。所得产品的振实密度为 2.1 g/cm^3 , 粉末粒度约为 $20 \mu\text{m}$ 。研究了 MnCO_3 在不同温度下的热分解性能, 对热分解产物的差热/热重分析和 X 射线衍射分析发现, MnCO_3 的热分解反应分两步进行, 在 300°C 时开始分解, 生成中间产物 MnO_2 ; 在 520°C 时, MnO_2 开始转化为 Mn_2O_3 , 至 560°C 时完全转化为立方相的球形 Mn_2O_3 。实验所确定的 MnCO_3 完全分解为立方相球形 Mn_2O_3 的最佳条件为在 560°C 下加热 4 h。以 LiCO_3 为锂源材料, 在 750°C 下与球形 Mn_2O_3 一起焙烧, 制备得到球形 LiMn_2O_4 。其在 25°C 和 0.4C 倍率下的首次充放电容量分别为 131 和 $125 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 90 次循环的容量保持率为 84%。

关键词: 球形锰酸锂; 锂离子电池; 控制结晶; MnCO_3 ; Mn_2O_3

中图分类号: O 614.111; TM 912.9

文献标识码: A

Preparation of spherical LiMn_2O_4 for Li-ion batteries based on controlled crystallization

HE Xiang-ming¹, PU Wei-hua¹, CAI Yan¹,

JIANG Chang-yin¹, WAN Chun-rong¹, XIA Ding-guo²

(1. Institute of Nuclear and New Energy, Tsinghua University, Beijing 102201, China;

2. College of Environmental and Energy Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: A novel process was used to synthesize LiMn_2O_4 with spherical particles from cheap materials of MnSO_4 , NH_4HCO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and LiCO_3 . The preparation started with a carefully controlled crystallization of MnCO_3 . Thermal decomposition of MnCO_3 was investigated by both DTA & TG analysis and X-ray diffractometry. The spherical Mn_2O_3 is obtained by heating MnCO_3 at 560°C for 4 h, then is mixed with LiCoO_3 and sintered at 750°C to produce spherical LiMn_2O_4 . Its initial charge/discharge capacities are 131 and $125 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, respectively, and its cycling capacity retention is 84% at the 90th cycle.

Key words: spherical LiMn_2O_4 ; Li-ion batteries; controlled crystallization; MnCO_3 ; Mn_2O_3

随着锂离子电池材料研究和发展的不断深入, 锰酸锂正极材料由于具有价廉和安全等特点, 逐渐成为近年来的研究热点^[1~3]。其制备方法的研究也得到了广泛的重视^[7~12]。除了传统的固相反应制备

方法外^[3], 近年来又发展了溶胶-凝胶法^[7], 机械活化-湿化学法^[11], $\text{LiMn}_2\text{L}(\text{Ac})_2$ 热分解法^[12] 等, 但是以上方法所制备的材料颗粒形貌均为不规则形状, 不利于对其进行表面改性。

① 基金项目: 国家高技术研究发展规划资助项目(2002A A 323020)

收稿日期: 2005-05-12; 修订日期: 2005-06-15

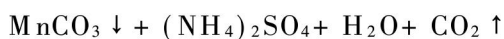
作者简介: 何向明(1965-), 男, 副教授。

通讯作者: 何向明, 副教授; 电话: 010-89796073; 传真: 010-89796031; E-mail: hexm@tsinghua.edu.cn

本实验室以廉价的 MnSO_4 、 NH_4HCO_3 和氨水为原料制备 MnCO_3 , 将热分解后得到的 Mn_2O_3 作为制备锰酸锂的前驱体, 是一条很有应用前景的新的合成路线^[14]。 MnCO_3 的热分解是一个比较复杂的过程^[15], 在 $300 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 时可以分解得到 MnO_2 , 以此为前驱体可合成尖晶石锰酸锂。但分解条件苛刻, 且得不到纯相, 需要进一步的精制才能得到制备锰酸锂的 MnO_2 前驱体。本文作者采用控制结晶法, 以廉价的 MnSO_4 、 NH_4HCO_3 和氨水为原料, 制备出球形 MnCO_3 。通过对 MnCO_3 热分解产物的差热/热重分析和 X 射线衍射分析, 研究了 MnCO_3 热分解反应机理, 确定了 MnCO_3 完全分解为立方相 Mn_2O_3 的最佳工艺条件。热分解得到的 Mn_2O_3 为形貌规则的球形粉体, 然后以球形 Mn_2O_3 为前驱体制备 LiMn_2O_4 球形锰酸锂, 所得到的球形锰酸锂样品具有较好的电化学性能。

1 实验

本实验参考球形氢氧化镍的控制结晶技术来制备球形 MnCO_3 ^[16]。在 MnSO_4 的水溶液中加入 NH_4HCO_3 , 发生如下的化学反应, 得到 MnCO_3 沉淀。



在如图 1 所示的控制结晶反应器中, 用泵连续加入 MnSO_4 、氨水和 NH_4HCO_3 水溶液, 并控制马达搅拌速度和循环水温度, 同时用氨水的流速来控制反应的 pH 值。氨与锰离子络合以控制锰离子的活度, 从而控制结晶速度。经过一定时间的连续反应, 含有 MnCO_3 沉淀的悬浮液就从反应器的溢流口中流出, 经过固液分离、洗涤和干燥, 得到球形 MnCO_3 粉体。

球形 MnCO_3 粉体热分解后得到球形 Mn_2O_3 , 然后与碳酸锂混合在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气气氛烧结 20 h, 得到球形 LiMn_2O_4 。

DTA 和 TG 分析采用国产 PCT-1 型热分析仪。粉体的 X 射线衍射分析采用 $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 120 mA 发射测得, 扫描速度与步长分别为 $6(^\circ)/\text{min}$ 和 0.02° 。样品形貌用场发射扫描电镜 JSM-6301 型观察。振实密度的测试按文献[17]所述方法进行。

所得球形 LiMn_2O_4 与导电剂乙炔黑, 粘结剂 PTFE 按照质量比 8:1:1 混合, 压片得到正极片, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空下干燥 24 h。以锂片为负极, 电

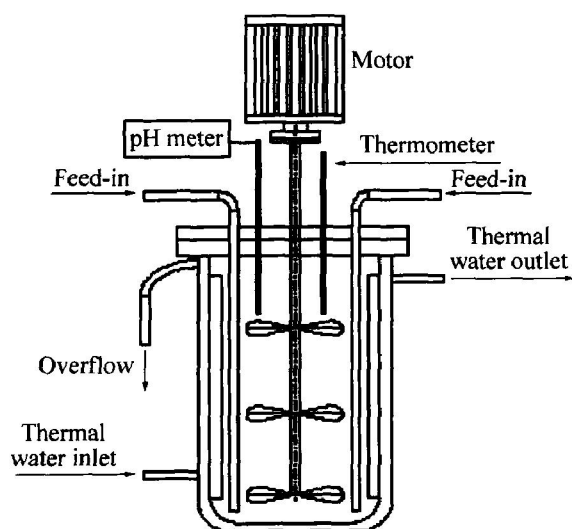


图 1 控制结晶反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reactor for controlled crystallization process

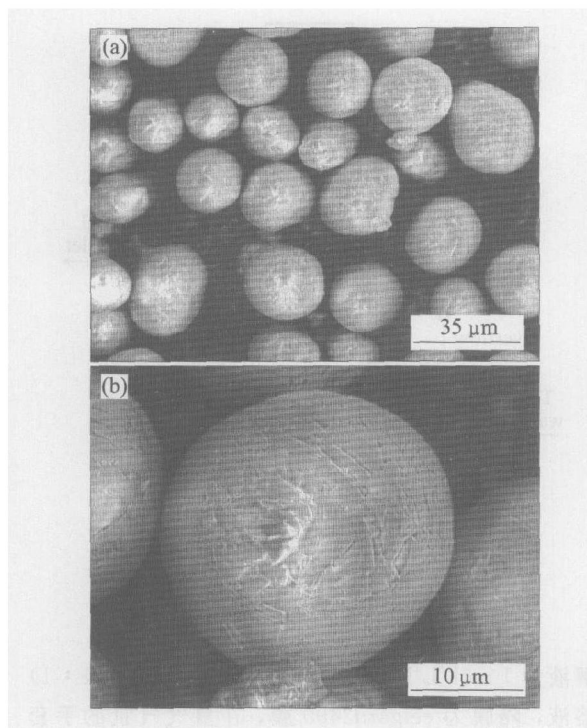
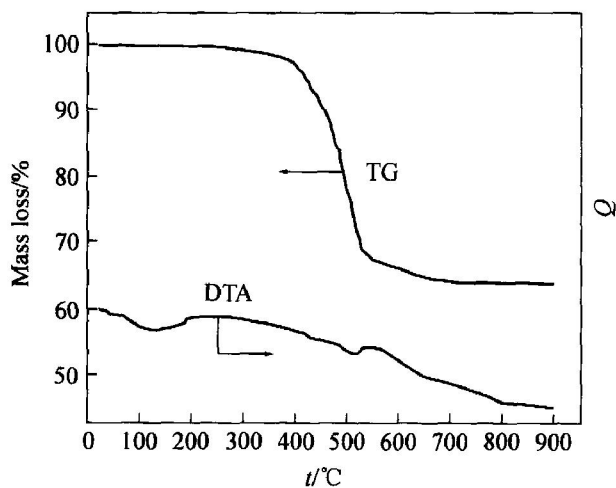
解液为 1 mol/L LiPF_6 的 EC+DEC (体积比 1:1) 溶液, 隔膜为 celgard2400 膜, 在氩气气氛的手套箱内装配成模拟电池。采用蓝电电化学测试仪 (LAND-BTI-10) 对模拟电池进行充放电测试。电压测量范围 $3.35 \sim 4.35\text{ V}$, 充放电电流密度为 0.5 mA/cm^2 , 约合 0.4C 倍率。

2 结果与讨论

利用控制结晶法制备的 MnCO_3 样品为单分散球形粉末, 具有很好的流动性和分散性, 其微观形貌如图 2 所示, 颗粒大小约为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。振实密度超过 2.1 g/cm^3 。

据文献[15]中所述, MnCO_3 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 将转化为 MnO_2 。但实验发现, 其转化需要较长时间, 且条件苛刻, 并很难得到纯相。 MnCO_3 的 TG/DTA 曲线如图 3 所示。

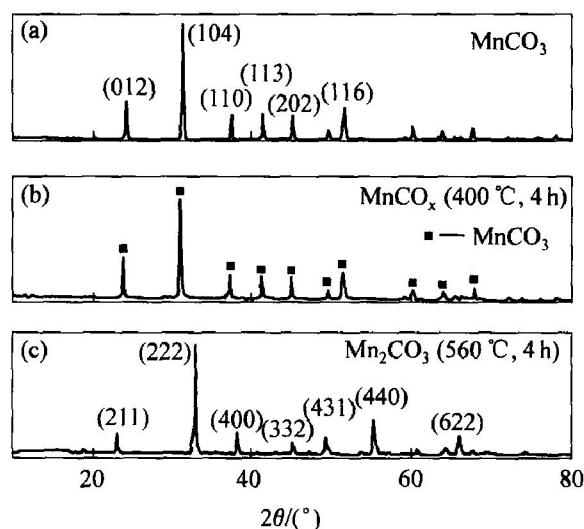
在 TDA 曲线上, 首先在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现一个吸热峰, 对应的应该是残留水分的蒸发过程。然后从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 是一个较慢的吸热过程, 对应的应该是 MnCO_3 的分解反应并放出 CO_2 。在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 处的吸热峰对应 MnCO_3 转化为 MnO_2 的分解过程。而在 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现的一个较强的吸热峰, 对应的应该是 MnO_2 转化为 Mn_2O_3 的过程。相应的热质量损失曲线显示, 样品从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 处开始质量损失, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时质量损失加快直到 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 时质量损失减缓。至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 质量损失为 15%; 至 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 质量损

图 2 MnCO_3 的扫描电镜照片Fig. 2 SEM images of MnCO_3 powders图 3 MnCO_3 的热重/差热曲线Fig. 3 TG/DTA curves of spherical MnCO_3

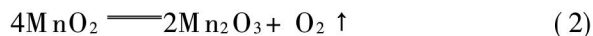
失 33%。以理论计算, 如果 MnCO_3 分解得到 MnO_2 , 质量损失应为 25%。因而 400 °C 时, 预烧所得到的锰的氧化物不是文献 [15] 所说的 MnO_2 。33% 的质量损失率可以认为 MnCO_3 已经完全转变为 Mn_2O_3 , 因为理论计算值是 32%。

MnCO_3 及其加热后分解产物的 X 射线衍射谱也显示了同样的特征信息, 如图 4 所示。对照图谱可以发现, 400 °C 加热得到的分解产物的衍射图谱 (图 4(b)) 与预烧前碳酸锰 (图 4(a)) 的衍射图谱相比基本相似, 只是强度有所减弱。说明碳酸锰的氧

化分解反应已经发生了, 但是分解氧化不完全, 大部分的碳酸锰没有分解, 所以图谱有明显的碳酸锰晶体的衍射峰。但是, 预烧产品衍射图谱的基线没有预烧前碳酸锰衍射图谱的基线那么平滑, 出现了一些毛刺, 这说明预烧后的产品还是有新物质产生, 只是由于预烧温度不够高, 晶体成长不完全, 多是无定形态的, 无法形成尖锐的衍射峰。因此, 图 4(b) 所示的谱线上没有出现明显尖锐的锰氧化物衍射峰。而图 4(c) 与图 4(a) 和图 4(b) 相比完全不同, 说明在 560 °C 温度下, 样品已经完全分解转化为另一种物质, 经过与标准图谱对比, 确认该分解产物为立方晶性系的 Mn_2O_3 。

图 4 球形 MnCO_3 (a) 及其在 400 °C (b)、560 °C (c) 下加热 4 h 分解产物的 X 射线衍射谱Fig. 4 XRD patterns of spherical MnCO_3 (a), heated at 400 °C (b), 560 °C (c) for 4 h

根据以上分析, 本文作者认为 MnCO_3 的热分解机理可以解释如下: 分解反应分两步进行, 首先, 在大约 300 °C 时开始分解为 MnO_2 和 CO_2 , 并在 400 °C 时, 分解加速, 直到 520 °C 时分解完全; 然后, MnO_2 就转化为 Mn_2O_3 , 至 560 °C 完全转化为 Mn_2O_3 。上述过程可以用下列化学反应方程式表示为



由于 MnCO_3 为致密的球形颗粒, 直径为 20 μm , 分解反应首先从表面开始, 再逐渐发展到颗粒内部。 CO_2 的逸出给颗粒表面留下了很多裂纹, 如图 5(a) 所示, 较 MnCO_3 表面粗糙, 这些裂纹的产生有利于内部的分解反应, 因为第一步分解需要氧气。进一步加热后, 颗粒的形貌基本没有变化, 如

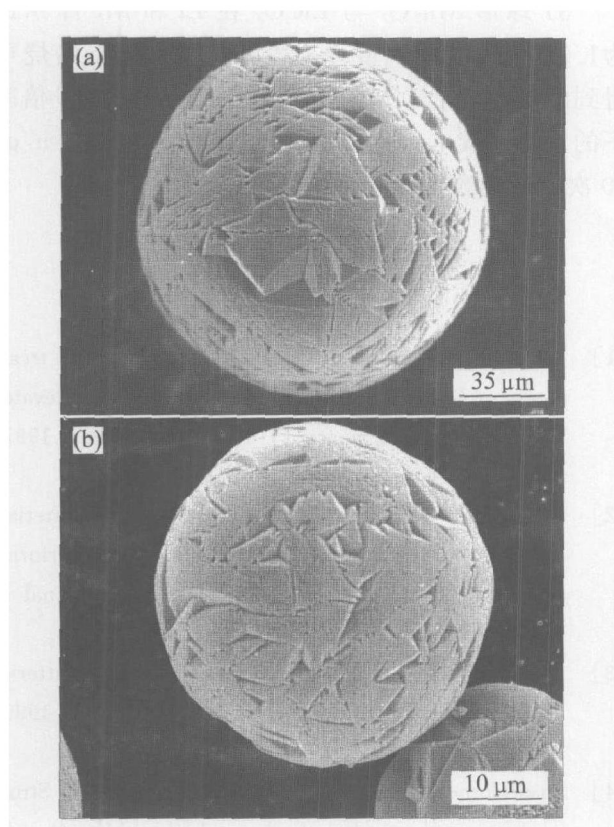


图 5 MnCO_3 在 400 °C(a) 和 560 °C(b) 下加热分解产物的扫描电镜像

Fig. 5 SEM images of spherical MnCO_3 heated at 400 °C(a) and 560 °C(b)

图 5(b) 所示。通过以上分析, 可以认为球形 MnCO_3 在 560 °C 加热 4 h 已经完全转化为 Mn_2O_3 。

将球形 Mn_2O_3 与 LiCO_3 混合, 在 750 °C 下焙烧得到球形 LiMn_2O_4 。实验发现, 混合时的 Li 和 Mn 的摩尔比需大于化学计量比, 才能得到纯相的 LiMn_2O_4 。如图 6 所示, X 射线衍射谱显示当 Li 与 Mn 的摩尔比为 1:2 时, 图谱中存在明显的 Mn_2O_3 衍射峰(222)。当 Li 与 Mn 的摩尔比为 1.05:2 时, 此峰完全消失, 生成纯相的 LiMn_2O_4 。因此, Mn_2O_3 与 LiCO_3 混合时, 锂的化学计量需要富余 5%, 才能得到纯相的 LiMn_2O_4 。

图 7 所示为所制备的球形 LiMn_2O_4 电镜形貌。其颗粒形状与前驱体 MnCO_3 和 Mn_2O_3 的形状类似, 呈球形。其松装密度和振实密度分别为 1.6 和 1.9 g/cm³。从电镜图可以看出, 球形锰酸锂颗粒是由大量的尺寸大小为几百纳米的锰酸锂晶粒所组成。晶粒与晶粒之间存在空隙, 作为锂离子电池的正极材料, 电解液将渗入到这些空隙中, 增大电化学反应的面积, 从而提高材料的电化学性能。因此, 所合成的锰酸锂密度较高, 其电化学性能也较好。

图 8 所示为所制备 LiMn_2O_4 的首次充放电曲

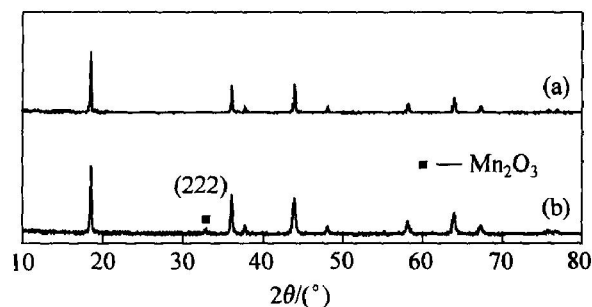


图 6 不同 Li 和 Mn 摩尔比时焙烧产物的 X 射线衍射谱

Fig. 6 XRD patterns of LiMn_2O_4 with different mole ratios of Li to Mn
(a) —1.05:2; (b) —1:2

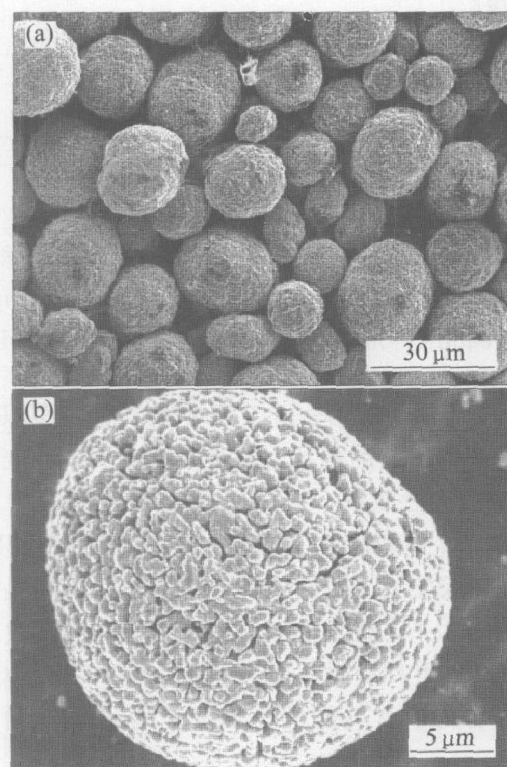


图 7 LiMn_2O_4 的扫描电镜像

Fig. 7 SEM images of as-obtained LiMn_2O_4

线和循环性能图。其充电具有两个锰酸锂典型的平台, 放电具有两个较大容量的平台, 期间有一个小平台, 其充放电特性与其它方法制备的锰酸锂的特性基本上一致。其在 25 °C 和 0.4C 倍率下的首次充放电容量分别为 131 和 125 mA·h/g。该容量值高于溶胶凝胶法^[7]制备的样品, 与 $\text{LiMn}_2\text{L}(\text{Ac})_2$ 热分解法^[12]所制备的样品容量相当。

与其它方法合成的相比, 本实验所制备的球形锰酸锂的循环性能较好, 其 90 次循环的容量保持率为 84%, 高于 $\text{LiMn}_2\text{L}(\text{Ac})_2$ 热分解法^[12]所制备的样品。原因可能为: 由于球形颗粒的表面积通常

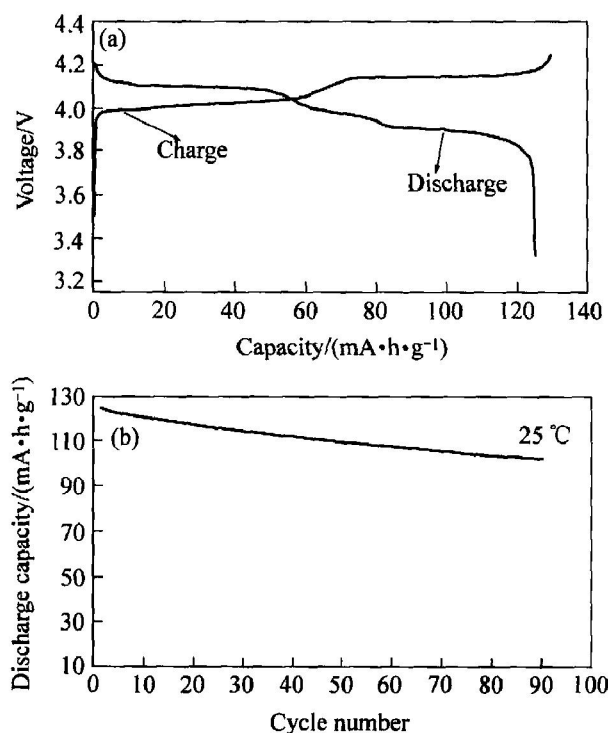


图 8 LiMn_2O_4 的首次充放电曲线和循环性能曲线

Fig. 8 Initial charge/discharge curves (a) and cycleability of spherical LiMn_2O_4 at 0.4C (b)

小于不规则形状的颗粒,因而可以减少颗粒表面与电解液的接触面积,从而减少锰在电解液中的溶解,同时减少锰酸锂与电解液发生反应的面积,提高其循环稳定性。即便如此,其循环性能还是达不到实用的水平,需要进一步的改性。在表面改性方面,球形材料具有较大优势。所以球形 LiMn_2O_4 的制备成功为该材料的进一步改性提供了有利的条件。

3 结论

1) 利用控制结晶方法,通过控制结晶条件,包括 pH 值、络合剂以及反应温度等条件,可以制备出高密度、球形、流动性好的球形 MnCO_3 产品。粉体的振实密度为 2.1 g/cm^3 , 颗粒粒径约 $20 \mu\text{m}$ 左右。

2) MnCO_3 的分解反应分两步进行,在 $300 \sim 520 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内,球形 MnCO_3 产品逐渐分解为 MnO_2 ,并在 $520 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,开始转化为 Mn_2O_3 ,至 $560 \text{ }^\circ\text{C}$ 时转化完全。同时,实验所确定的 MnCO_3 完全分解为立方相球形 Mn_2O_3 的最佳条件为在 $560 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 4 h。

3) 球形 Mn_2O_3 与 LiCO_3 在 Li 和 Mn 摩尔比

为 1.05:2 的条件下混合,然后在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧可得到纯相的球形 LiMn_2O_4 。其在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 0.4C 倍率下的首次充放电容量分别为 131 和 $125 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 90 次循环的容量保持率为 84%。

REFERENCES

- [1] Amatucci G G, Blyr A, Sigala C, et al. Surface treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for improved elevated temperature performance[J]. Solid State Ionics, 1997, 104(1-2): 13-25.
- [2] Amatucci G G, Schmutz C N, Blyr A, et al. Materials effects on the elevated and room temperature performance of C/ LiMn_2O_4 Li ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 1997, 69(1-2): 11-25.
- [3] Thackeray M M. Spinel electrodes for lithium batteries [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(12): 3347-3354.
- [4] Shao-Horn Y, Hackney S A, Kahaian A J, et al. Structural fatigue in spinel electrodes in Li/Li $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ cells [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81: 496-499.
- [5] Cho J, Thackeray M M. Structural changes of LiMn_2O_4 spinel electrodes during electrochemical cycling [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(10): 3577-3581.
- [6] Thackeray M M, Shao-Horn Y, Kahaian A J, et al. Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4 V) Li/Li $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ cells [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 1998, 1(1): 7-9.
- [7] 李 嵩, 程杰峰, 季世军, 等. 溶胶凝胶法合成尖晶石型 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的工艺优化 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 110-113.
- LI Song, CHENG Jiefeng, JI Shijun, et al. Optimization of spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ prepared by sol-gel method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 110-113.
- [8] 赵铭姝, 翟玉春, 田彦文. 锂离子电池正极材料锰酸锂派生物 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Me}_{0.25}\text{O}_4$ (Me= Ti, Fe, Ni) 的制备与表征 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 114-119.
- ZHAO Ming-shu, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen. Preparation and characterization of $\text{LiMn}_{1.75}\text{Me}_{0.25}\text{O}_4$ (Me= Ti, Fe, Ni) for lithium-ion battery cathode material [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 114-119.
- [9] 徐 宁, 刘国强, 曾潮流, 等. 尖晶石型 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 锂离子正极材料的电化学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 86-89.
- XU Ning, LIU Guo-qiang, ZENG Chao-liu, et al.

- Electrochemical properties of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ as positive for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 86-89.
- [10] 李志光, 刘素琴, 黄可龙. 不同锰源合成尖晶石型 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 255-258.
- LI Zhiguang, LIU Shuqing, HUANG Kelong. Synthesis of spinel typed $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and its properties [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 255-258.
- [11] 李运姣, 李洪桂, 赵中伟, 等. 机械活化-湿化学合成 LiMn_2O_4 的组成、结构与表征[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 124-129.
- LI Yunjiao, LI Honggui, ZHAO Zhongwei, et al. Characterization, structure and performances of LiMn_2O_4 synthesized by mechanically activated wet chemistry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): 124-129.
- [12] 唐新村, 杨幼平, 李立清, 等. $\text{LiMn}_2\text{L}(\text{Ac})_2$ 热分解制备的尖晶石 LiMn_2O_4 及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 871-876.
- TANG Xincun, YANG Youping, LI Liqing, et al. Preparation of spinel LiMn_2O_4 by thermodecomposition of $\text{LiMn}_2\text{L}(\text{Ac})_2$ and its electrochemical properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 871-876.
- [13] 王志兴, 张宝, 李新海, 等. 富锂尖晶石 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的合成与性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1526-1530.
- WANG Zhixing, ZHANG Bao, LI Xinhai, et al. Synthesis and performance of lithium-rich spinels $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(9): 1526-1530.
- [14] 蔡砚, 王要武, 何向明, 等. 球形尖晶石 LiMn_2O_4 的制备及其改性[J]. 无机材料学报, 2004, 19(5): 1058-1064.
- CAI Yan, WANG Yaowu, HE Xiangming, et al. Spherical spinel LiMn_2O_4 preparation and its electrochemical performance improvement[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(5): 1058-1064.
- [15] 游川北. 化学二氧化锰工艺研究[J]. 中国锰业, 2001, 19(3): 11-14.
- YOU Chuabei. A Study of the production technique of chemical MnO_2 [J]. China's Manganese Industry, 2001, 19(3): 11-14.
- [16] 姜长印, 万春荣, 张泉荣, 等. 高密度高活性球形氢氧化镍的制备与性能控制[J]. 电源技术, 1997, 21(6): 243-247.
- JIANG Changyin, WAN Chunrong, ZHANG Quanrong, et al. Preparation of the high-density, high-activity, and spherical nickel hydroxide and its performance control[J]. Chinese Journal of Power Sources, 1997, 21(6): 243-247.
- [17] 万春荣, 章金基, 姜长印. 氢氧化亚镍的性能与结构之间关系的研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1998, 38(5): 95-98.
- WAN Chunrong, ZHANG Jinji, JIANG Changyin. Study on the relationship between structure and property of nickel hydroxide[J]. Journal of Tsinghua University (Sci & Tech), 1998, 38(5): 95-98.

(编辑 龙怀中)