

文章编号: 1004 - 0609(2005)09 - 1396 - 07

锂离子电池正极材料锰钴酸锂的表征与分解动力学^①

赵铭姝, 汪 飞, 宋晓平

(西安交通大学 理学院, 西安 710049)

摘 要: 结合不同升温速率的差热分析, 研究了氧气气氛中锰钴酸锂分解的反应动力学。利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算各反应阶段的表现活化能, 分别为 93.905, 138.012, 158.148 和 891.496 kJ/mol。用 Kissinger 法确定了每个反应阶段的反应级数、频率因子和动力学方程。X 射线衍射、场发射电镜、透射电镜以及电化学检测表明, 采用固相分段法制备的 LiMnCoO_4 型正极材料晶粒分布均匀, 形貌规整, 晶型发育完善, 电化学性能良好。从结构化学的角度探讨了添加的钴元素对纯相 LiMn_2O_4 的 Jahn-Teller 效应的影响。

关键词: 锂离子电池; 锰钴酸锂; 合成动力学; 微观表征

中图分类号: TM 911W

文献标识码: A

Synthesizing kinetics and characteristics of LiMnCoO_4 using as lithium-ion battery cathode material

ZHAO Ming-shu, WANG Fei, SONG Xiao-ping

(Science School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

Abstract: The decomposing kinetics of lithium manganese cobalt oxides in dynamical oxygen atmosphere was studied by means of differential temperature analysis (DTA) with different heating rates, and it could be applied as an important theoretical principle for preparing LiMn_2O_4 derivants. The active energies of four reaction process are 93.905, 138.012, 158.148 and 891.496 kJ/mol, respectively. Reaction orders, frequency factors and kinetic equations of each reaction were determined by using Kissinger method. X-ray diffractometry, field emission microscopy, transmitting electron microscopy, and electrochemistry analysis show that the LiMnCoO_4 synthesized with solid-step sintering method has a pure phase, well-distributed particle, regular appearance and good electrochemistry properties. The influence of element of cobalt on Jahn-Teller of LiMn_2O_4 was discussed in the viewpoint of structural chemistry.

Key words: lithium-ion battery; LiMnCoO_4 ; kinetics; precursor

尖晶石型锰酸锂是锂离子电池近几年来兴起的正极材料之一, 它具有合成成本低、环境污染小、放电比容量的有效利用率高等优点; 研究开发以锰为主的嵌锂派生物正极材料替代钴酸锂有着重大的使用价值和广阔的应用前景。关于锰酸锂型派生物合成的动力学研究, 至今未见详尽的报道。本文作者在研究尖晶石型锰酸锂动力学理论的基础上^[1-4], 进一步研究尖晶石型锰钴酸锂的动力学理论, 为制

备锰酸锂型正极材料提供理论依据。

本研究结合差热分析, 研究了锰钴酸锂合成的反应动力学。运用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算合成过程中各个反应阶段的表现活化能、反应级数、频率因子等动力学参数, 并确定各个反应阶段的速率方程。实验方法是在程序控温下, 测量输入到被测样和参比物的温差与温度的动态数据。为克服试样的温度在产生热效应期间与程序温度间的

① 基金项目: 西安交通大学引进人才基金资助项目(090071181)

收稿日期: 2005-05-12; 修订日期: 2005-06-13

作者简介: 赵铭姝(1973-), 女, 副教授, 博士。

通讯作者: 赵铭姝, 副教授; 电话: 029-82665471; 传真: 029-82667872; E-mail: zhaomshu@mail.xjtu.edu.cn

偏离、试样内部存在温度梯度等缺点, 采用五种不同的升温速率分别测试试样的 DTA 曲线^[5, 6], 研究锰钴酸锂在动态氧气气氛下合成过程中的反应动力学。

1 实验

1.1 X 射线衍射分析

将摩尔比为 1.15: 1: 1 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR, 纯度 $\geq 95\%$, 质量分数)、 MnO_2 (AR, 纯度 $\geq 90\%$, 质量分数)、 Co_3O_4 (AR) 球磨混合后置于 150 μL 的铂坩埚内, X 射线衍射分析在流量为 25~ 30 mL/min 的动态氧气气氛中进行, 仪器型号为美国产 Perkin-Elmer Thermal Analysis System。

1.2 试样制备

在差热分析的基础上, 将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MnO_2 和 Co_3O_4 按 1.15: 1: 1/3 的摩尔比混合球磨, 用 769YP-24B 型台式粉末压片机压片(压力为 25 MPa)后置于高铝方舟内, 放入 SK2-6-10 型卧式 Fe-Cr-Al 丝电炉中, 利用 KSY 可控硅温度程序控制仪控温, Ni-Cr/Ni-Si 热电偶测温, 采用固相分段烧结法烧样^[7], 反应结束后冷却至室温取出试样 LiMnCoO_4 。

1.3 物性表征

使用日本理学 RIGAKU/MAX-3B 型 X 射线衍射仪对试样进行 X 射线衍射分析, 利用 Ni-filter, Cu $\text{K}\alpha$ (50 mA) 反射测得, 峰半宽值的扫描速度与步长分别为 $10(^{\circ})/\text{min}$ 和 0.02° 。

使用日本电子株式会社 JSM-6700 型扫描电镜检测锰酸钴锂的表面形貌, 计算机采集数据, 利用测试软件将图片以*.jpg 格式存盘。

用 JFC-1100E 型离子溅射仪在样品表面喷上一层金膜, 置于日本电子株式会社 JELO-2000 型扫描电镜下观察。

1.4 电化学测试

活性物质锰酸钴锂、碳黑、粘结剂 PVDF 以质量比 85: 10: 5 (活性物质、导电剂与粘合剂的加入量精确到万分之一) 充分混合调成糊状, 均匀涂敷在孔径 150 μm 的镍网上, 烘干、压实后做正极片, 其载重约 $0.25 \text{ g}/\text{cm}^2$ 。 $d 12 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 的金属锂片为负极片, Celgard2300 型聚丙烯膜作隔膜, 1 mol/L 溶于碳酸乙烯酯: 碳酸二甲酯 (1: 1) 的 LiPF_6 溶液为电解液, 在相对湿度为 2% 的氩气

ZKX-2 型真空手套箱内装配实验电池。利用 DC-5 电化学性能测试仪以 0.1C 倍率进行恒电流充放电实验, 充放电截止电压范围为 5.0~ 2.4 V。

2 结果与讨论

2.1 锰钴酸锂合成的动力学

不同升温速率时 LiMnCoO_4 的差热分析曲线见图 1。在 5 次差热分析测量中, 曲线上都出现了 3 个吸热峰和一个放热峰。根据差热分析曲线, 利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算合成锰钴酸锂反应的表现活化能。

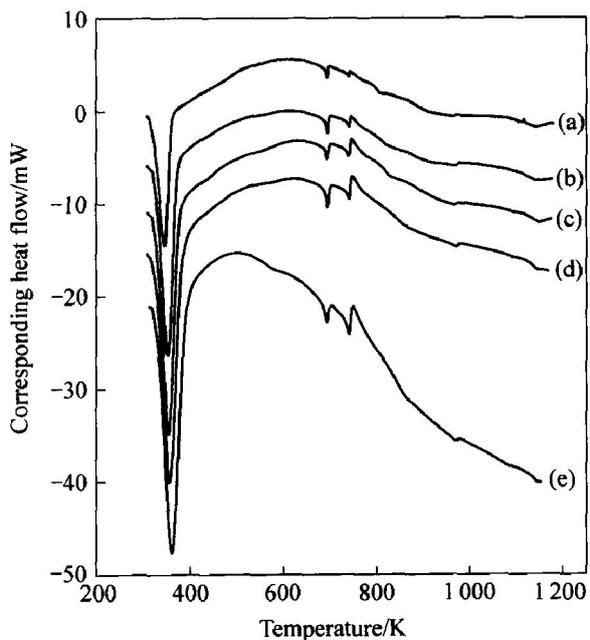


图 1 不同升温速率下 LiMnCoO_4 的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of LiMnCoO_4 at different heating rates

(a) -5 K/min; (b) -8 K/min; (c) -10 K/min; (d) -15 K/min; (e) -20 K/min

由 Doyle-Ozawa 法可知, 在一定的转化率 α 下, 作 $\lg \beta \sim T^{-1}$ 关系曲线, 通过各直线的斜率 $-0.4567E/R$ 计算每个峰的各个反应阶段的表现活化能。图 2 所示为由 Doyle-Ozawa 法求得的活化能的 $\lg \beta \sim T^{-1}$ 关系曲线(图 2 中每个峰的 10 条曲线从右至左依次表示反应度从 10% 增加到 100%)。表 1 列出了各直线斜率求得的不同反应度的活化能及其相关系数。

由表 1 看出, 第一个吸热峰随反应度的增加, 该反应过程的表现活化能降低, 可以分为 3 个阶段: 153.689~ 103.381、103.381~ 84.019、84.019

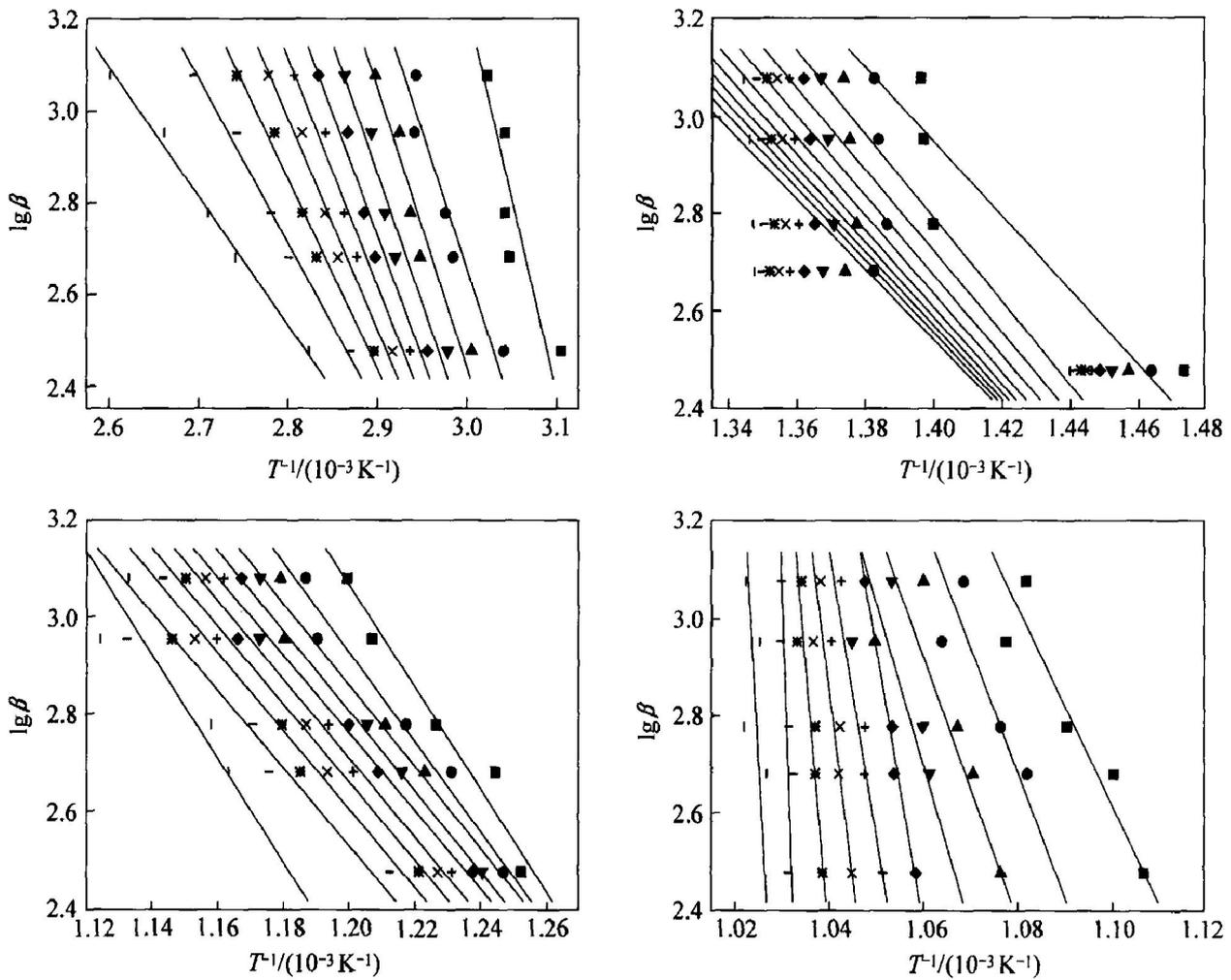


图 2 Doyle-Ozawa 法求各个峰的活化能的 $\lg\beta \sim T^{-1}$ 关系曲线

Fig. 2 Curves of $\lg\beta$ vs T^{-1} of active energy for each peak using Doyle-Ozawa method
(Every line regressed by calculating point of symbol 1 ~ 10 expresses reaction degree of 10% ~ 100% from right to left in each picture)

表 1 各个峰在不同反应度下的活化能和相关系数

Table 1 Energy and relative coefficients at different reaction degrees for each peak

Reaction degree/ %	$E_1/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	γ_1	$E_2/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	γ_2	$E_3/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	γ_3	$E_4/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	γ_4
5	153.689	-0.893	139.637	-0.900	191.244	-0.979	372.052	-0.940
15	109.428	-0.960	156.989	-0.761	167.954	-0.985	469.188	-0.863
25	111.104	-0.966	152.773	-0.764	152.646	-0.964	494.553	-0.843
35	103.381	-0.974	149.930	-0.763	150.202	-0.981	610.275	-0.712
45	96.879	-0.980	147.226	-0.761	145.450	-0.979	1037.294	-0.991
55	90.705	-0.985	143.897	-0.760	147.668	-0.975	1071.484	-0.919
65	84.019	-0.989	140.738	-0.761	146.010	-0.971	1412.297	-0.915
75	75.474	-0.992	138.059	-0.762	146.268	-0.965	2057.007	-0.920
85	65.514	-0.995	135.500	-0.766	145.229	-0.945	—	—
95	51.185	-0.996	131.945	-0.774	194.016	-0.882	—	—

~ 51.185 kJ/mol, 取平均值, 第一个吸热峰的表现活化能为 94.138 kJ/mol。同理, 第二个吸热峰的表现活化能随反应度的增加略有降低, 第二个吸热峰的平均表现活化能为 143.670 kJ/mol。第三个峰的表现活化能随反应度的变化而变化, 可以分为 3 个阶段: 191.244 ~ 150.202 kJ/mol、150.202 ~ 145.229 kJ/mol 和 145.229 ~ 194.016 kJ/mol, 第三个峰的平均表现活化能为 158.669 kJ/mol。第四个峰的表现活化能随反应度的增加而增大, 第四个峰的平均表现活化能为 940.519 kJ/mol。

实验测得了不同升温速率下的各个吸热峰和放热峰的峰值温度, 根据 Kissinger 法, 以 $\ln(\beta/T_m^2)$ (T_m 为峰值温度) 对 T_m^{-1} 作图, 通过直线的斜率 $-E/R$ 计算每个峰的活化能, 图 3 所示为 4 个峰的 $\ln(\beta/T_m^2) \sim 1/T_m$ 曲线。

回归直线方程, 给出相关系数。根据每个峰的起止温度和峰顶温度, 计算峰形因子 I , 并且求出反应级数 n 。

Kissinger 假定差热曲线上峰值温度 (T_{max}) 处

的反应速率最大, 并且遵守动力学方程式, 故

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] (1-\alpha)^n \quad (1)$$

在 T_{max} 处有:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0 \quad (2)$$

将式(1)代入式(2), 得:

$$\frac{E}{RT_{max}^2} = \frac{An}{\beta} (1-\alpha_{max})^{n-1} \exp\left[-\frac{E}{RT_{max}}\right] \quad (3)$$

$n=1$, 有:

$$\frac{E}{RT_{max}^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{RT_{max}}\right] \quad (4)$$

$n \neq 0, n \neq 1$, 得:

$$n(1-\alpha_{max})^{n-1} \approx 1 + (n-1)\left[\frac{2RT_{max}}{E}\right] \quad (5)$$

因 $(n-1)(2RT_{max}/E) \ll 1$, 式(5)可近似为

$$n(1-\alpha_{max})^{n-1} \approx 1 \quad (6)$$

将式(6)代入式(3), 得到与式(4)相同的近似式。前面公式中 α 为转化率, β 为升温速率。本文采用式(4)计算频率因子 A , 动力学参数见表 2。

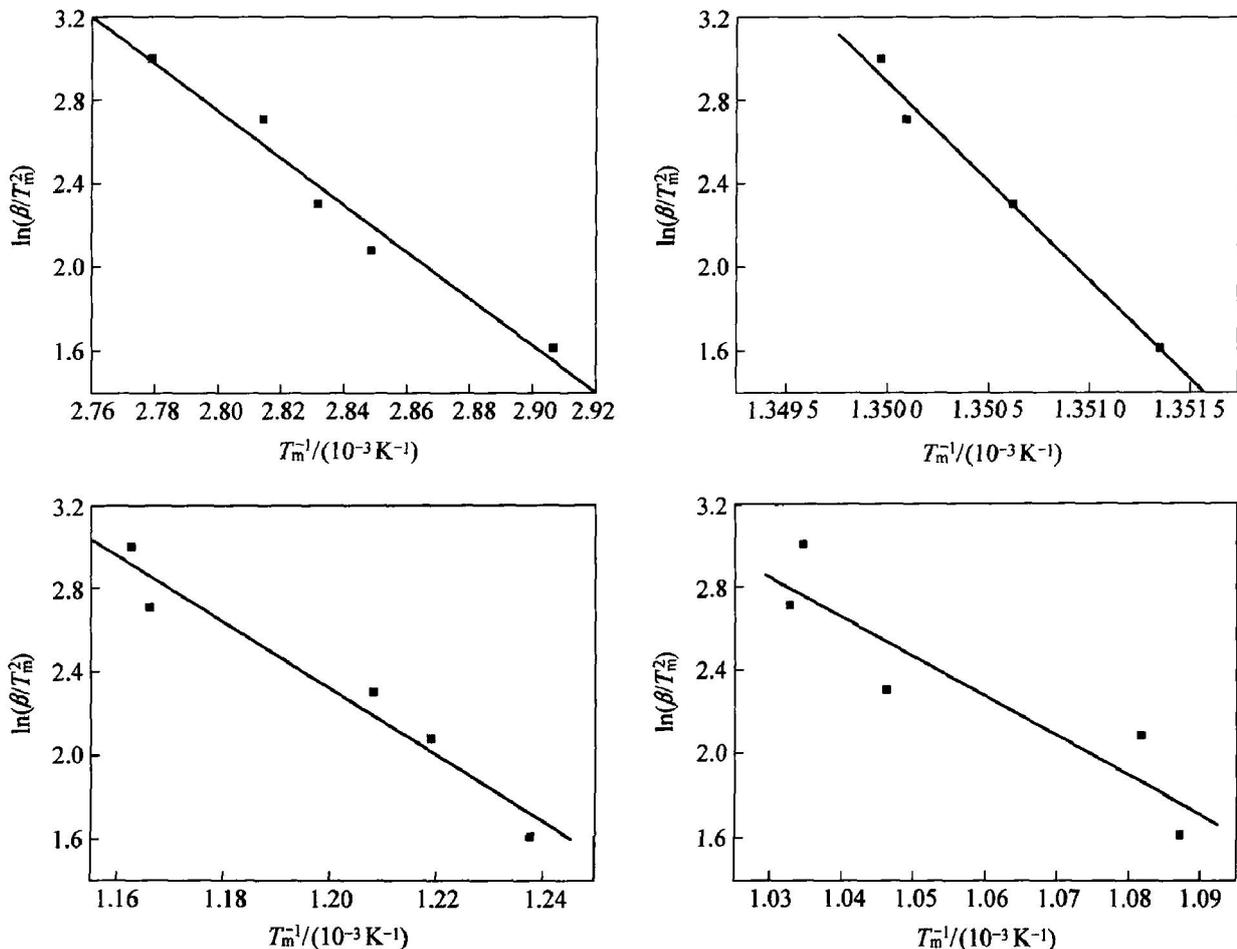


图 3 用 Kissinger 法分析各个峰在不同升温速率下的 $\ln(\beta/T_m^2) \sim T_m^{-1}$ 曲线

Fig. 3 Curves of $\ln(\beta/T_m^2)$ vs T_m^{-1} of each peak at different heating rates using Kissinger method

表2 Kissinger 法计算的不同升温速率下的动力学参数

Table 2 Kinetics parameters for different heating rates using Kissinger method

β (K · min ⁻¹)	Peak 1				Peak 2				Peak 3				Peak 4				
	T_m/K	I	n	$A \times 10^{-12}$	T_m/K	I	n	$A \times 10^{-6}$	T_m/K	I	n	$A \times 10^{-7}$	T_m/K	I	n	$A \times 10^{-45}$	
5	344.02	1.065	1.300	1.327	740	0.173	0.524	5.334	807.87	1.076	1.307	3.767	919.78	1.492	1.539	7.002	
8	351.01	1.022	1.274	1.062	741.06	0.190	0.549	8.252	820.39	1.329	1.453	4.086	924.47	1.253	1.411	6.341	
10	353.1	1.318	1.447	1.085	740.4	0.155	0.495	1.053	827.68	1.150	1.351	4.093	955.86	0.451	0.846	2.027	
15	355.29	1.552	1.570	1.320	740.69	0.214	0.583	1.566	857.49	0.996	1.257	2.580	968.28	0.317	0.709	7.606	
20	359.82	1.758	1.670	1.151	740.76	0.280	0.667	2.083	860.08	0.824	1.144	3.199	966.51	0.407	0.804	1.233	
Average		1.452	1.189			0.564	1.212			1.302	3.545			1.062	2.749		
		$K = -11.267$				$K = -15.919$				$K = -18.959$				$K = -101.332$			
		$E = 93.673 \text{ kJ/mol}$				$E = 132.353 \text{ kJ/mol}$				$E = 157.627 \text{ kJ/mol}$				$E = 842.472 \text{ kJ/mol}$			
		$\gamma = -0.982$				$\gamma = -0.975$				$\gamma = -0.916$				$\gamma = -0.904$			

每个峰的平均表观活化能分别由 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算, 取平均值, 依次为 93.905, 138.012, 158.148 和 891.496 kJ/mol。

用非等温过程求取动力学参数后, 进一步判断反应机制。Satanva 认为: 假设在无限小的时间间隔内, 非等温过程可以看成是等温过程。根据质量作用定律 $\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n$, Arrhenius 公式 $k = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]$ 和动力学参数, 4 个峰的速率方程分别为

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.189 \times 10^{12} \exp\left[-\frac{93.905}{RT}\right] (1 - \alpha)^{1.452}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.212 \times 10^6 \exp\left[-\frac{138.012}{RT}\right] (1 - \alpha)^{0.564}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.545 \times 10^7 \exp\left[-\frac{158.148}{RT}\right] (1 - \alpha)^{1.302}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.749 \times 10^{45} \exp\left[-\frac{891.496}{RT}\right] (1 - \alpha)^{1.062}$$

4 个峰所处的温度范围大致在 320~385 K、680~745 K、900~980 K 和 934~1198 K。根据公式可以求得不同温度下的速率常数。式中 α 为反应度(或转化率); t 为时间; k 为反应速率常数; n 为反应级数; E 为活化能, J/mol; A 为频率因子; R 为摩尔气体常数, J · K/mol; T 为温度, K。

3.2 物性表征结果

为使锰钴酸锂合成过程中的各个反应充分进行, 在差热分析实验和理论计算的基础上优化工艺, 采用固相分段法制备尖晶石型锰钴酸锂。图 4~6 所示分别为试样 LiMnCoO₄ 的 X 射线衍射、场发射电镜和透射电镜分析结果。

从图 4 知, LiMnCoO₄ 晶型发育较好, 所含的

杂质相少, 相较纯。从图 5 中可以观察到, 其形貌较规整, 无明显团聚现象。图 6 给出了 LiMnCoO₄ 的选区衍射照片, 根据衍射环公式计算, LiMnCoO₄ 具有尖晶石结构典型的 8 个主要晶面, 分别为 (111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440) 和 (531), 与图 4 的 X 射线衍射谱吻合。

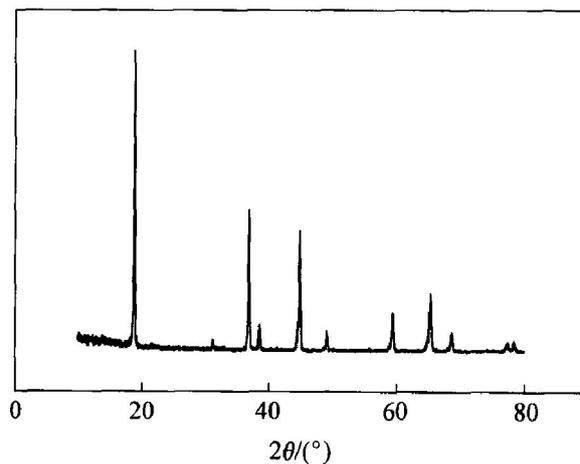


图 4 LiMnCoO₄ 的 X 射线衍射谱
Fig. 4 XRD pattern of LiMnCoO₄

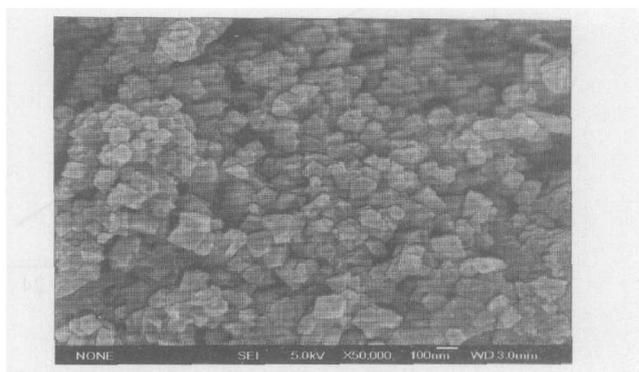
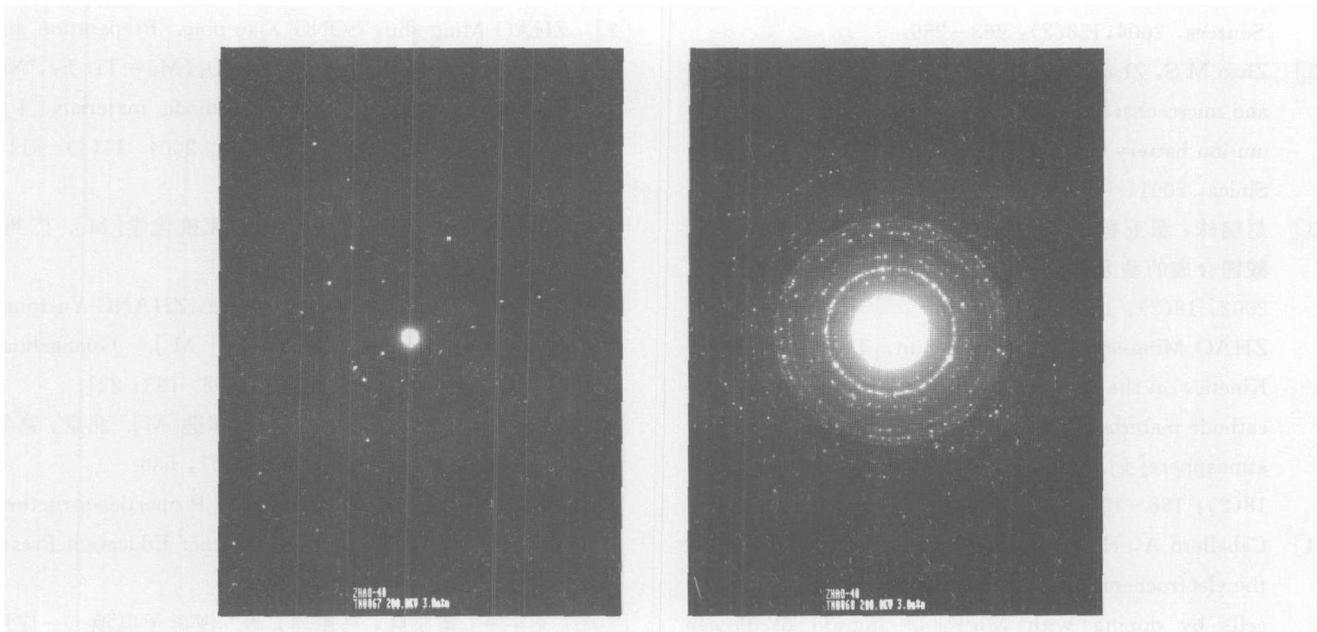


图 5 LiMnCoO₄ 的 FEM 照片
Fig. 5 FEM photo of LiMnCoO₄

图 6 LiMnCoO₄ 的透射电镜选区衍射花样Fig. 6 TEM SAD patterns of LiMnCoO₄

3.3 电化学性能的探讨

将 LiMnCoO₄ 正极材料按 1.4 节做成实验电池后, 进行电化学性能测试, 初始放电比容量和放电平台电压分别为 116.44 mA·h/g 和 2.72 V。Co 元素的 4s 与 3d 轨道上电子的电负性分别为 0.65, 5.22, 比 Mn 元素(4s 与 3d 轨道上电子的电负性分别为 0.54、2.87)的大, 用 Co 的原子部分取代尖晶石型 LiMn₂O₄ 结构中的 Mn 原子时, 吸引电子的能力大大增强, 便于锂离子在其中的脱嵌与嵌入, 能够有效改善纯相锰酸锂的电化学性能^[8]。

从原子半径的角度考虑, Co 元素的原子半径为 0.125 nm, 比 Mn 原子的半径(0.126 nm)小, 当 Co 元素的原子取代尖晶石型 LiMn₂O₄ 结构的 Mn 原子时, 相应地就使 LiMn₂O₄ 三维隧道结构的部分间隙增大, 使原来由锰酸锂支撑的部分结构发生塌陷的可能, 不易于锂离子的反复脱嵌、嵌入, 故略降低了纯相锰酸锂的电化学容量^[9]。

针对锰原子而言, Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 均是 d 轨道发生能级分裂。锰离子不论处在哪种畸变环境内, 都比在正八面体的配位位置中稳定, 因为锰离子在畸变的配位位置中获得了额外的稳定能^[10, 11]。在 LiMnO 尖晶石相中, Mn 配位体的形变必然影响 Li 的正常四面体形状, 变成不规则四面体, 所以不利于 Li⁺ 离子的嵌入和脱出, 使 LiMnO 系正极材料容量衰退。八面体环境中, Co³⁺ 在八面体环境中的电子构型为 (t_{2g})⁶, 以 (d_{xy})²(d_{yz})²(d_{xz})² 存在, 它不会产生 Jahn-Teller 效应, 在某种程度上说, 添

加适量的 Co 元素将会削弱锰酸锂的 Jahn-Teller 效应。

4 结论

1) 在动态氧气气氛下以不同的升温速率 5, 8, 10, 15 和 20 K/min 对锰钴酸锂的合成过程进行了测试, 表明均存在 3 个吸热峰和 1 个放热峰。

2) 利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算了合成锰钴酸锂的反应动力学。合成锰钴酸锂每个峰的平均表观活化能依次为: 93.905, 138.012, 158.148 和 891.496 kJ/mol。

3) 采用差热分析, 应用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法获得了峰形指数、反应级数和频率因子等重要的动力学参数, 确定了锰钴酸锂的反应动力学, 为锰酸锂型派生物的制备提供了重要的理论依据。

4) 以 LiOH·H₂O, MnO₂ 和 Co₃O₄ 为原料, 在氧气气氛下采用固相分段烧结法制备出纳米级的 LiMnCoO₄, 利用 XRD、FEM 和 TEM 分析可知其物相结构为尖晶石型, 晶型发育完善, 颗粒的表面形貌规整。从结构化学角度初步探讨了锰钴酸锂的电化学性能和化学结构的关系。

REFERENCES

- [1] Liao C L, Fung K Z. Lithium cobalt oxide cathode

- film prepared by rf sputtering[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 128(2): 263 - 269.
- [2] Zhao M S, Zhai Y C, Tian Y W. Synthesizing kinetics and micro-characterization of spinel LiMn_2O_4 for lithium-ion battery cathode material[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 14(5): 323 - 329.
- [3] 赵铭姝, 翟玉春, 田彦文. 锂离子蓄电池正极材料锰酸锂合成的动力学——空气气氛[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(2): 188 - 192.
ZHAO Ming-shu, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen. Kinetics on the synthesis of lithium manganese oxides cathode materials using as lithium-ion batteries——air atmosphere[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2002, 18(2): 188 - 192.
- [4] Caballero A, Hernán L, Morales J, et al. Enhancing the electrochemical properties of LT- LiCoO_2 in lithium cells by doping with Mn [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 128(2): 286 - 291.
- [5] Bopu M I, Youde M D, 王世华, 等. 差热分析[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1981. 27 - 38.
Bopu M I, Youde M D, WANG Shi-hua, et al. Differential Thermal Analysis[M]. Beijing: Beijing Normal University Press, 1981. 27 - 38.
- [6] 沈 兴. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 22 - 56.
SHEN Xing. Differential, Thermal Gravity Analysis and Non-isothermal Solid Reaction Dynamics[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 22 - 56.
- [7] ZHAO Ming-shu, SONG Xiao-ping. Preparation and characterization of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Me}_{0.5}\text{O}_4$ (Me = Ti, Fe, Ni, Zn) for lithium-ion battery cathode materials [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2004, 14(4): 811 - 816.
- [8] 蔡少华, 黄坤耀, 张玉容. 元素无机化学[M]. 广州: 中山大学出版社, 1998. 193, 221.
CAI Shaohua, HUANG Kunyao, ZHANG Yurong. Element Inorganic Chemistry [M]. Guangzhou: Zhongshan University Press, 1998. 193, 221.
- [9] 杨 频, 高孝恢. 性能-结构-化学键[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 359, 361, 457, 556.
YANG Pin, GAO Xiaohui. Properties-structure-chemical Bond[M]. Beijing: Higher Education Press, 1987. 359, 361, 457, 556.
- [10] 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 等. 锂离子电池——应用与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
WU Yuping, DAI Xiaobing, MA Junqi, et al. Lithium-ion Battery—Application and Practice[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2004.
- [11] WANG Miaojun, Navrotsky A. Enthalpy of formation of LiNiO_2 , LiCoO_2 and their solid solution, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 166(1 - 2): 167 - 173.

(编辑 龙怀中)