

文章编号: 1004-0609(2004)05-0871-06

LiMn₂L(Ac)₂ 热分解制备的尖晶石 LiMn₂O₄ 及其电化学性能^①

唐新村¹, 杨幼平¹, 李立清², 贾殿赠³, 黄可龙¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 湖南大学 环境科学与工程系, 长沙 410082;
3. 新疆大学 应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 通过 XRD、SEM 及电化学测试等手段研究了前驱体 LiMn₂L(Ac)₂ (L 为柠檬酸根) 的焙烧工艺条件对尖晶石 LiMn₂O₄ 产物的结构、形貌及电化学性能的影响。结果表明: 提高前驱体的焙烧温度有利于获得晶相结构、微观形貌及电化学性能均较好的 LiMn₂O₄ 样品。在 500 °C 焙烧 2 h 再于 750 °C 下保温 8~16 h 的分段焙烧工艺所得样品的初始容量达到 126.0 mAh/g, 循环 50 次后容量衰减了 14.5%。

关键词: 尖晶石 LiMn₂O₄; 低热固相反应; 锂离子电池; 晶胞参数

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

Preparation of spinel LiMn₂O₄ by thermo-decomposition of LiMn₂L(Ac)₂ and its electrochemical properties

TANG Xir-cun¹, YANG You-ping¹, LI Li-qing², JIA Dian-zeng³, HUANG Ke-long¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Department of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
3. Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Wulumuqi 830046, China)

Abstract: The effects of thermo-decomposing process of LiMn₂L(Ac)₂ on the structures, micromorphologies and electrochemical properties of the LiMn₂O₄ product were studied by XRD, SEM and charge/discharge tests. The results suggest that the LiMn₂O₄ samples, which were obtained at the higher sintering temperature, exhibit the more perfect crystal structure, more regular micromorphology and better electrochemical properties. When the sintering temperature is higher than 750 °C, the subject-heating technology should be used to avoid the Li₂MnO₃ impurities. The LiMn₂O₄ sample prepared by sintering the precursor first at 500 °C for 2 h and then at 750 °C for 8~16 h has the first capacity of 126.0 mAh/g, and the capacity fading 14.5% after 50 cycles.

Key words: spinel LiMn₂O₄; low-heating solid-state reaction; Li-ion batteries; lattice parameter

尖晶石 LiMn₂O₄ 因其丰富的资源、低廉的价格等优点而成为 LiCoO₂ 锂离子电池正极材料的首选替代物^[1]。关于 LiMn₂O₄ 的制备、结构与性能研究已经有许多文献报道^[2-7]。以低温合成技术制备均

相前驱体为基础, 结合前驱体焙烧过程的控制, 可优化 LiMn₂O₄ 的晶相结构、粒度分布, 达到提高产物纯度和电化学性能的目的, 这是尖晶石 LiMn₂O₄ 制备技术的发展方向^[8-12]。研究表明^[13], 采用低热

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2002AA323100); 中南大学青年基金资助项目(1811/76095)

收稿日期: 2003-10-17; 修订日期: 2004-02-11

作者简介: 唐新村(1971-), 男, 讲师, 博士。

通讯作者: 唐新村, 博士; 电话: 0731-8836848; E-mail: tangxincun@sina.com

固相反应法可将 1 个 Li^+ 和 2 个 Mn^{2+} 做到同一个前驱体分子 $\text{LiMn}_2\text{L}(\text{Ac})_2$ (式中 L 为柠檬酸根) 中, 该前驱体在 350 °C 左右下即可分解形成尖晶石相 LiMn_2O_4 。本文作者进一步研究了 $\text{LiMn}_2\text{L}(\text{Ac})_2$ 前驱体的焙烧工艺对尖晶石 LiMn_2O_4 产物的结构、微观形貌及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品的制备

前驱体 $\text{LiMn}_2\text{L}(\text{Ac})_2$ 的制备及表征详见文献 [13]。将该前驱体碾碎后在空气气氛下于 350 °C、500 °C、600 °C 和 750 °C 下保温焙烧 4 h, 随炉冷却, 研磨得 A 系列样品(分别记为 A350, A500, A600 和 A750); 采用分段焙烧工艺, 将前驱体在空气气氛下先于 500 °C 下保温 2 h, 然后再于 750 °C 下保温 4 h、8 h 和 12 h, 随炉冷却, 研磨得 B 系列样品(分别记为 B4, B8 和 B12)。所有样品的焙烧升温速度为 10~15 °C/min。

1.2 样品的测试与表征

电极的制备: 将上述 LiMn_2O_4 产物、乙炔黑和聚四氟乙烯以 8:1:1 的比例混合碾压成膜, 将膜以约 1×10^6 Pa 的压力压制在不锈钢网集流体上, 100 °C 下真空干燥制得正极片。以金属锂片作负极, Celgard2400 为隔膜, PC+DMC(1:1(体积比))+1 mol/L LiPF_6 溶液作为电解液, 在氩气气氛手套箱内组装成实验电池。

X 射线衍射分析采用日本理学(Rigaku) D/Max-3B X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 。形貌观察采用 JSM-6301 扫描电子显微镜, 观察前样品未经超声波分散处理。充放电测试采用武汉蓝电电子有限公司生产的 Land BTI-40 电池测试系统, 计算机采集数据, 其中充放电测试电流密度为 10 A/m², 电压范围为 3.0~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 焙烧工艺对样品结构与形貌的影响

图 1 所示为 A 系列样品的 XRD 谱。前驱体在 350 °C 下焙烧 4 h 的样品尽管还存在 Li_2MnO_3 和 MnO 杂质相, 但已出现明显的尖晶石 LiMn_2O_4 产物。当焙烧温度升高到 500 °C 时杂质相全部消失, 表现出纯的尖晶石相产物。随着焙烧温度的提高,

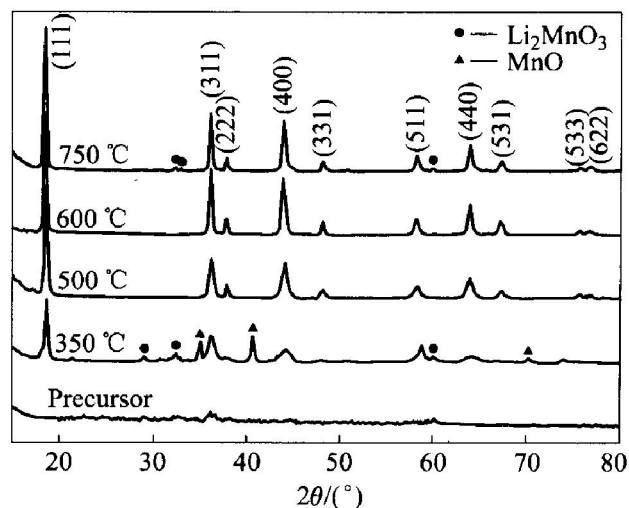


图 1 前驱体在不同温度下焙烧所得 LiMn_2O_4 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of LiMn_2O_4 samples sintered at various temperatures

所得样品的衍射峰强度变大, 峰形变得更尖锐, 表明高温下焙烧所得样品的晶相更完美。但当前驱体焙烧温度提高到 750 °C 时, 所得样品的 XRD 曲线上又出现了少量的 Li_2MnO_3 杂质相的衍射峰。推测 A750 样品中的 Li_2MnO_3 杂质相的形成与高温下前驱体的热分解速度太快有关。采取分段焙烧工艺, 先在 500 °C 预焙烧 2 h 将前驱体中的有机成分进行预分解, 以缓解前驱体在 750 °C 下热分解的剧烈程度, 再于 750 °C 下保温不同时间, 所得 B 系列样品的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可看出, B 系列样品的 XRD 曲线表现出纯的尖晶石相产物, 并且衍射峰形更尖锐, 表明分段升温法不但可以消除 Li_2MnO_3 杂质, 而且可以提高样品晶相的完美度。

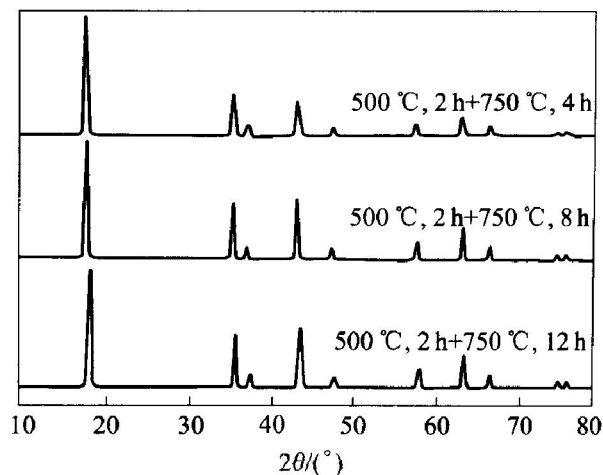


图 2 分段升温工艺所得样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples prepared by subject heating technology

根据图 1 和图 2 所给出的 XRD 数据和立方晶胞面间距与晶面指数、晶胞参数的关系, 利用最小二乘法计算得到的晶胞参数见表 1。表中 A350~A600 的晶胞参数数据表明, 随着前驱体焙烧温度的升高, LiMn_2O_4 的晶胞参数增大。采用分段升温法消除样品中的杂质相后, 样品 B4 的晶胞参数值明显提高, 适当延长 750 °C 焙烧时间, 晶胞参数值也增大。然而 B8 和 B12 样品的 a 值差别很小, 说明进一步将焙烧时间延长至 12 h 对改善产物的晶相结构意义不大。

表 1 不同焙烧工艺下所得样品的晶胞参数
Table 1 Lattice parameters of LiMn_2O_4 samples obtained under different fabrication conditions

Sample	Heat treatment condition	Lattice parameter/ Å
A350	350 °C for 4 h, in air	8.216 8
A500	500 °C for 4 h, in air	8.223 8
A600	600 °C for 4 h, in air	8.231 2
A750	750 °C for 4 h, in air	8.226 1
B4	500 °C for 2 h, 750 °C for 4 h, in air	8.239 7
B8	500 °C for 2 h, 750 °C for 8 h, in air	8.247 4
B12	500 °C for 2 h, 750 °C for 12 h, in air	8.247 3

图 3 所示为部分样品的 SEM 像。从图中可看出, A500 和 A600 样品颗粒由许多小的晶粒团聚而成, 颗粒的边界模糊, 呈疏松多孔状。这主要是由于焙烧温度低, 时间短, 部分晶粒的生长发育还不完全的缘故。而 B4 和 B8 样品颗粒呈多面体形, 表面光滑, 菱角清晰, 颗粒间的团聚现象比 A500 和 A600 小得多。说明提高焙烧温度和延长焙烧时间可使晶粒充分地生长发育, 提高颗粒的晶化程度。

2.2 焙烧工艺对样品电化学性能的影响

表 2 所示为不同焙烧工艺下所得样品的初始充放电性能数据, 图 4 所示为部分样品的首次充放电曲线。从表中各样品的初始充放电数据来看, 除了 A350 和 A750 由于样品中存在杂质导致初始容量较低外, 其余样品的初始容量都在 110 mAh/g 以上, 并且各样品的充放电效率都很高。从充放电曲线的形状来看, A600、B4 和 B8 样品的充电曲线分别在 4.0 V 和 4.1 V 附近具有两个明显的充电平台, 放电曲线分别在 4.05 V 和 3.9 V 附近具有两个明显的放电平台, 两个平台所占的容量相差不大, 表明锂离子的脱嵌过程是分如下两步进行的:

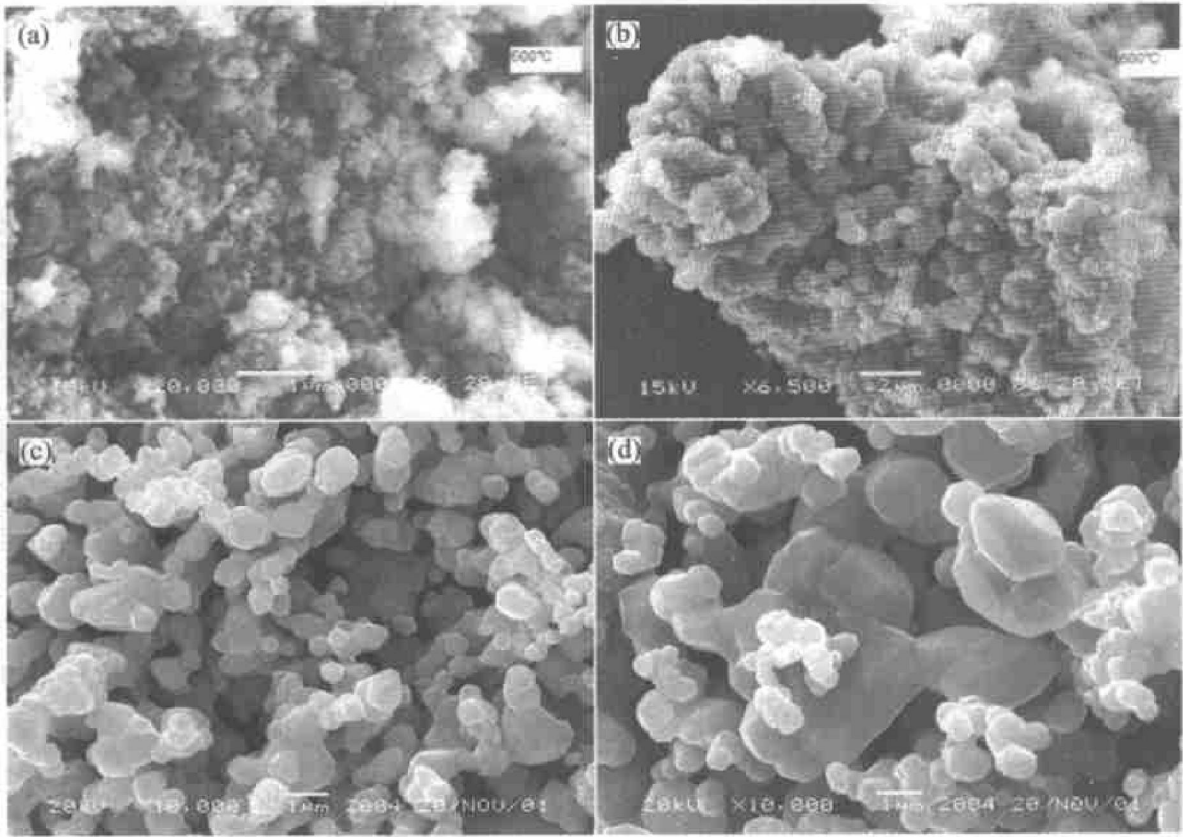
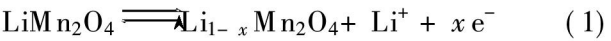


图 3 不同焙烧工艺下所得样品的 SEM 像
Fig. 3 SEM images of samples prepared under different sintering conditions
(a) —A500; (b) —A600; (c) —B4; (d) —B8

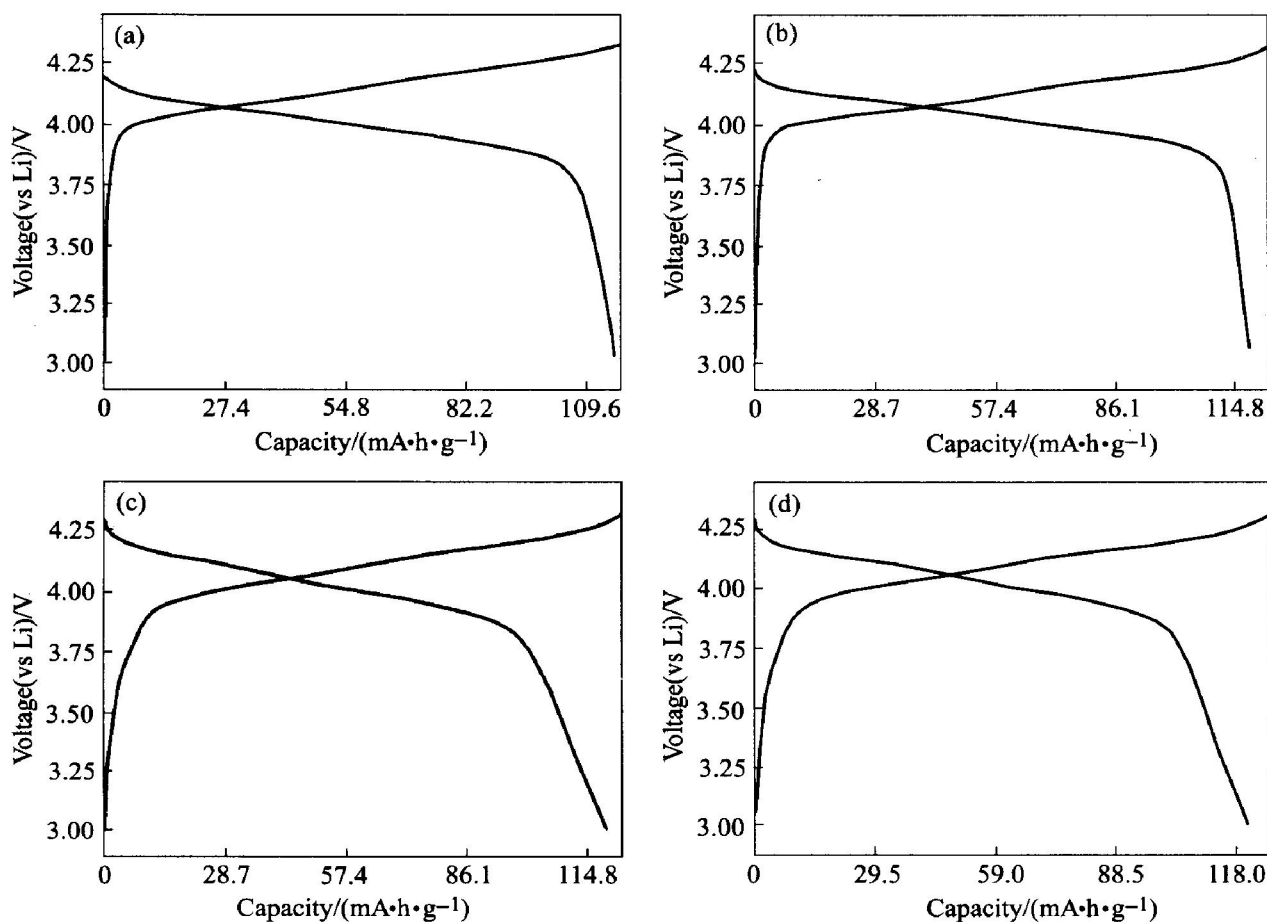


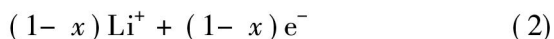
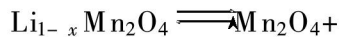
图 4 部分样品的首次充放电曲线

Fig. 4 Initial charge/discharge curves of LiMn_2O_4 samples

(a) —A500; (b) —A600; (c) —B4; (d) —B8

表 2 LiMn_2O_4 样品的初始充放电容量Table 2 Initial charge/discharge capacity of LiMn_2O_4 samples

Sample	Initial charge capacity/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Initial discharge capacity/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Charge/discharge efficiency/%
A350	75.4	75.1	99.6
A500	117.3	115.7	98.6
A600	121.8	119.6	98.2
A750	91.6	90.4	98.7
B4	123.5	120.2	97.3
B8	126.0	120.9	96.0
B12	126.2	120.8	95.7



其中反应(1)和反应(2)分别对应于 4.0/3.9 V 和 4.1/4.05 V 的充放电平台。A500 样品的两个充放电平台不如 A600、B4 和 B8 明显,这与 500 °C 下焙烧 4 h 样品的晶型发育还不很完整,存在较多的缺

陷有关^[14]。因此,高的纯度和完美的晶相结构是保证样品具有好的充放电性能的基本条件。尽管 A500、A600、B4 和 B8 这 4 个样品的初始容量基本上相差不大,但它们的循环性能却存在很大的差别(如图 5 所示)。A500 和 A600 样品在循环 50 次后,容量衰减分别达 56.1 % 和 43.4 %,而 B4 和 B8 样品循环 50 次的容量衰减仅 19.6 % 和 14.5 %。这表明分段焙烧工艺得到的样品比直接焙烧得到的样品在充放电循环时具有更好的结构稳定性。图 6 所示为样品 B8 的循环充放电曲线。该样品在充放电循环过程中,充电曲线(4.0 V 和 4.1 V 附近)和放电曲线(4.05 V 和 3.9 V 附近)的两个平台保持得较好,表明 B8 样品中锂离子在 LiMn_2O_4 中的嵌入和脱出具有很好的可逆性。

2.3 充放电性能的相关性

图 7 所示为初始充电容量及循环 50 次后的充电容量与晶胞参数之间的关系,图中数据取自 A500、A600、B4 和 B8 这 4 个无杂质相的样品。由

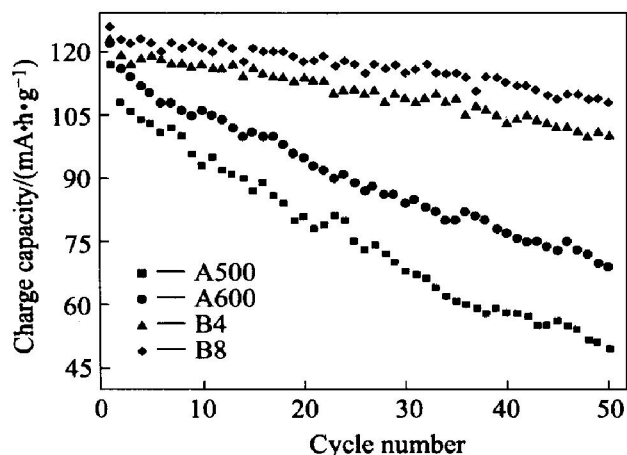


图 5 不同焙烧工艺条件下所得样品的充放电循环性能

Fig. 5 Cyclic ability of LiMn_2O_4 samples obtained under different sintering conditions

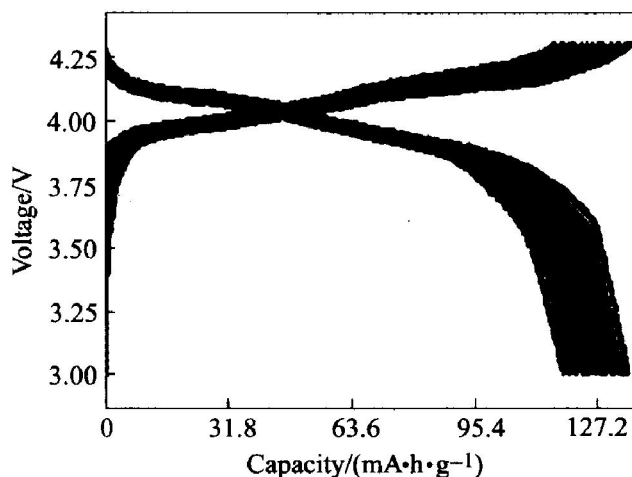


图 6 样品 B8 的循环充放电曲线

Fig. 6 Charge/discharge cyclic curves of sample B8

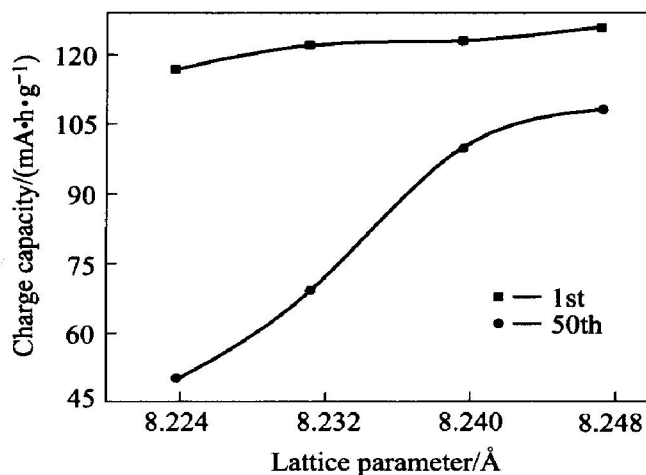


图 7 充电容量与晶胞参数的关系

Fig. 7 Relationship between charge capacity and lattice parameter

图 7 可以看出, 尽管样品的初始容量随着晶胞参数的增大而略有增大, 但增大的幅度很小, 表明样品的初始容量主要与材料的晶相纯度有关。然而, 从第 50 次循环的容量与晶胞参数的变化曲线来看, 晶胞参数对材料的循环容量衰减程度有很大的影响, 晶胞参数大的样品, 循环容量衰减的程度小。这可能与大的晶胞参数有利于锂离子在 LiMn_2O_4 晶格中脱/嵌有关。图 8 所示为不同充放电循环次数下 B8 样品的 XRD 谱(在相应循环次数时, 在手套箱中将正极片取出用除水的 N, N-二甲基甲酰胺洗涤, 烘干进行 XRD 测试)。由图 8 可知, 随着循环充放电次数的增加, LiMn_2O_4 活性材料的(111)衍射峰强度逐步降低, 但依然保持着尖晶石相结构。循环 50 次后, 样品的 XRD 谱中并没有发现明显的新相形成, 表明该样品在充/放电循环过程中, 晶相结构具有很好的稳定性。另外, 从图 3(SEM 像)中样品的颗粒形貌与其综合电化学性能的相关性来看, 明显表现了这样一个规律, 即: 颗粒表面光滑、菱角清晰、晶粒尺寸较大的样品(B4 和 B8), 其综合电化学性能(尤其是循环性能)较好。这可能与该形貌特征对降低锰离子在电解质中的溶解速度有关^[15]。

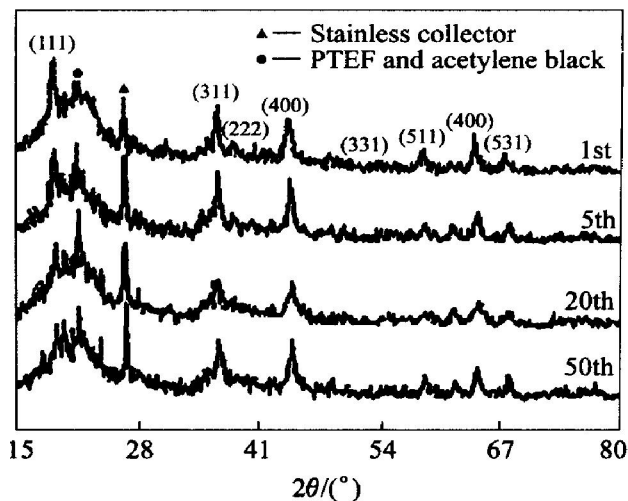


图 8 不同充放电循环次数下样品 B8 的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of sample B8 at different cycle numbers

3 结论

尽管 Li^+ 和 Mn^{2+} 高度有序化的前驱体 $\text{LiMn}_2\text{L}(\text{Ac})_2$ (L 为柠檬酸根) 可以降低尖晶石 LiMn_2O_4 的形成温度和焙烧时间, 但要得到晶型完整、综合电化学性能好的样品依然需要较高的焙烧温度。当前驱体焙烧温度高于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 需要采用分段焙烧工

艺以防止产生 Li_2MnO_3 杂质。高的纯度和完美的晶相结构是保证样品具有好的充放电性能的基本条件。晶胞参数大, 颗粒表面光滑, 菱角清晰, 晶粒尺寸较大的样品具有好的充放电综合性能。

REFERENCES

- [1] Thackeray M M, Johnson P J. Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 [J]. Mater Res Bull, 1984, 19: 179 - 187.
- [2] Peramunage D, Abraham K M. Preparation and electrochemical characterization of overlithiated spinel LiMn_2O_4 [J]. Electrochem Soc, 1998, 145: 1131 - 1136.
- [3] Yamada A, Tanaka M, Tanaka K, et al. Jahn-Teller instability in spinel LiMnO_2 [J]. J Power Sources, 1999, 81 - 82: 73 - 78.
- [4] Thackeray M M. Spinel electrodes for lithium batteries [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82: 3347 - 3354.
- [5] Myong Y S, Dong S A, Hye R P. Capacity fading of spinel phase LiMn_2O_4 with cycling [J]. J Power Sources, 1999, 83: 57 - 60.
- [6] Yoshi M, Noguchi H, Miyashita T, et al. 3 V or 4 V LiMn composite as cathode in Li batteries prepared by LiNO_3 method as Li source [J]. J Power Sources, 1995, 54: 483 - 487.
- [7] Sun Y K, Jeon Y S, Lee H J. Overcoming Jahn-Teller distortion for spinel Mn phase [J]. Electrochem Solid State Lett, 2000, 3: 7 - 9.
- [8] Kumta P N, Gallet D, Waghray A, et al. Synthesis of LiCoO_2 powders for lithium-ion batteries from precursors derived by rotary evaporation [J]. J Power Sources, 1998, 72: 91 - 98.
- [9] Yoshio M, Todorov Y, Yamato K, et al. Preparation of $\text{Li}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ as a cathode for lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 1998, 74: 46 - 53.
- [10] Liu W, Farrington G C, Chaput F, et al. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials prepared by the pechini process [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 879 - 884.
- [11] 唐新村, 何莉萍, 陈宗璋, 等. 低热固相反应法在多元金属复合氧化物合成中的应用—锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 的合成、结构和电化学性能的研究 [J]. 无机化学学报, 2002, 18(6): 591 - 595.
TANG Xirun, HE Liping, CHEN Zongzhang, et al. Application of the low-heating solid-state reaction method in preparation of multi-metal composite oxides—preparation, structure and electrochemical properties of $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. Chinese J Inorg Chem, 2002, 18(6): 591 - 595.
- [12] Naghash A R, Lee J Y. Preparation of spinel lithium manganese oxide by aqueous coprecipitation [J]. J Power Sources, 2000, 85: 284 - 293.
- [13] 唐新村, 何莉萍, 陈宗璋, 等. 尖晶石 LiMn_2O_4 前驱体的低热固相反应法合成机理及其结构与热分解过程研究 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(4): 576 - 579.
TANG Xirun, HE Liping, CHEN Zongzhang, et al. Structure, preparation mechanism and thermodecomposition process of LiMn_2O_4 precursor prepared by low-heating solid-state reaction [J]. Chem J Chinese Universities, 2003, 24(4): 576 - 579.
- [14] 杨文胜, 刘庆国, 仇卫华, 等. 柠檬酸络合反应方法制备尖晶石 LiMn_2O_4 [J]. 电源技术, 1999, 23(3): 49 - 52.
YANG Wen-sheng, LIU Qing-guo, QIU Wei-hua, et al. Citric acid complex method of preparing LiMn_2O_4 for lithium-ion batteries [J]. Chinese J Power Sources, 1999, 23(3): 49 - 52.
- [15] 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]. J Power Sources, 1997, 69: 11 - 25.

(编辑 袁赛前)