

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0112-06

机械活化-湿化学合成 LiMn_2O_4 的组成、结构与表征^①

李运姣, 李洪桂, 赵中伟, 孙培梅, 霍广生, 孙召明

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 MnO_2 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用机械活化与湿化学集成的方法, 在水溶液中直接合成了结晶态的尖晶石锂锰氧化物。当锂含量介于 3.78% ~ 4.35% 之间时, 所得锂锰氧化物为纳米级球形粉末, 以尖晶石结构为主, 含极少量的 Mn_3O_4 杂相; 在 300~800 °C 温度范围内热处理后, Mn_3O_4 杂相消失, 尖晶石结构更趋完善。所合成的含锂 5.80% 的高锂样品则以 LiMnO_2 层状结构为主, 含少量 Mn_3O_4 杂相, 其 SEM 形貌为片状; 在 300~700 °C 下热处理 8 h 后, 层状 LiMnO_2 转变成尖晶石 LiMn_2O_4 , Mn_3O_4 杂相峰明显减弱并随热处理温度的升高而消失; 当温度升高至 700~800 °C 时, 开始出现缺锂的 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相。结果表明: 该法制备锂锰氧化物可实现锂、锰、氧在原子级水平的均匀混合, 所得产物的热稳定性能良好, 其化学计量组成与结构易于调整和控制。

关键词: 尖晶石锂锰氧化物; 机械活化; 湿化学; 合成; 表征

Characterization, structure and performances of LiMn_2O_4 synthesized by mechanically activated-wet chemistry

LI Yun-jiao, LI Hong-gui, ZHAO Zhong-wei, SUN Pei-mei,

HUO Guang-sheng, SUN Zhao-ming

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: A crystal spinel LiMn_2O_4 was directly synthesized by using MnO_2 and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ as raw materials in aqueous solution by the process of wet-chemistry integrated with mechanically activation. The synthesized LiMn_2O_4 compound with Li content between 3.78% ~ 4.35% is a nano-powder with mainly spinel structure of LiMn_2O_4 besides a little impurity Mn_3O_4 and similar spherical morphology. After being heat treated at 300 ~ 800 °C for 8 h, a single spinel LiMn_2O_4 with perfect structure was obtained with the disappearing of Mn_3O_4 phase. The sample with Li content of 5.80% has a mainly layered structure of LiMnO_2 besides some Mn_3O_4 and lamellar morphology. The layered LiMnO_2 can be transformed completely into spinel LiMn_2O_4 after being heat treated at 300 ~ 700 °C and the Mn_3O_4 phase decreased gradually and disappeared at last, but a little $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ was formed above 700 °C. The results show that Li, Mn and O can be mixed in atomic level to form spinel LiMn_2O_4 in the present process. The products synthesized with Li less than 4.35% have a good thermal stability and the chemical composition and phase structure can be easily adjusted and controlled.

Key words: lithium manganese oxide spinel; mechanical activation; wet chemistry; synthesis; characterization

LiMn_2O_4 具有资源丰富、价格便宜、环境友好等显著特点, 已引起国内外电池材料研究领域的广泛关注^[1-3]。但目前 LiMn_2O_4 仍存在均匀性不好, 循环可逆性差和高温容量衰减等不足。许多研究者

认为^[4-7], 这些不足与其合成方法及制备工艺密切相关。因此, 在材料的合成方法上有所创新, 开拓新的合成路径, 优化合成条件, 是改善其循环可逆性, 解决其容量衰减, 实现低成本 LiMn_2O_4 正极材

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50174058)

作者简介: 李运姣(1963-), 女, 教授, 博士。

通讯作者: 李运姣, 电话: 0731-8830476(0); E-mail: yunjiaoLi@263.net

料商品化的关键,也是锂离子电池正极材料研制与开发的当务之急。

近年来,关于锂离子电池正极材料锂锰氧化物合成方法的研究与开发已有较多的文献报导^[8, 9],就高温固相合成法而言,人们研究了多步加热固相合成法、熔盐浸渍法、微波加热合成法等改进方法,并取得了一定进展,但依然未能完全摆脱固相反应所固有的扩散速度慢、产物均匀性差等不足,所得材料的电化学性能依然不够理想;对湿化学合成方法,则主要有溶胶-凝胶法、Pechini 法、沉淀法、水热法等。这些软化学方法所得材料的均匀性及电化学循环性能较固相法均有较大改善,对锂锰氧化物的合成起到了较大的促进作用,但这些方法多为 Mn(II) 盐与锂化合物在液相中的均匀混合,其 Mn(II) 的氧化及其与 Li^+ 的化学反应仍需在高温热处理过程完成。本文作者研究了一种 LiMn_2O_4 的机械活化-湿化学合成方法,目的在于通过机械活化作用改变 MnO_2 的化学活性,使其在水溶液中与锂化合物发生化学反应直接制备结晶态的尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料。

1 实验

1.1 LiMn_2O_4 的合成

以价廉易得的二氧化锰为锰源,采取机械活化与湿化学集成的方法,先将二氧化锰进行机械活化处理,获得高活性二氧化锰,然后使其在水溶液中与氢氧化锂发生化学嵌锂反应,合成尖晶石锂锰氧化物^[10]。所得产物部分进行高温晶化热处理,以考察热处理过程中材料的组成、结构与性能的变化。

1.2 分析与检测

采用原子吸收分光光度法分析产物中的锂含量,用高氯酸-硫酸亚铁铵容量法测定锰含量。

采用日本理学 CFS-II 型差热分析仪测定机械活化-湿化学合成样品的 TG-DTA 曲线,用日本理学 D/max-rA X 射线衍射仪分析合成样品的物相成分,用日本电子 (JEOL) JSM-5600 LV 扫描电子显微镜观察样品的粒度及形貌。

2 实验结果

2.1 合成产物的组成与结构的关系

以电解 MnO_2 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用机械

活化-湿化学集成法合成了 4 种不同锂含量的锂锰氧化物,其化学成分如表 1 所示。显然,样品 B-1 的 Li/Mn 比等于 0.5,为标准尖晶石,其他样品的 Li/Mn 比均大于 0.5,为富锂尖晶石。

表 1 合成样品的化学成分(质量分数,%)

Sample	Li	Mn	Mole ratio of Li to Mn
B-1	3.78	59.56	0.50
B-2	3.94	58.53	0.53
B-3	4.35	56.69	0.61
B-4	5.80	56.86	0.81

图 1 为合成产物的 X 射线衍射谱。从图 1 可以看出,样品的锂含量在 3.78% ~ 4.35% 之间波动时,锂锰氧化物具有尖晶石结构,但均含有 Mn_3O_4 杂相,样品中锂含量越接近标准尖晶石 LiMn_2O_4 的化学计量($\text{Li/Mn} = 0.5$), Mn_3O_4 杂相的特征峰越弱(图 1(a)),表明 Mn_3O_4 的含量越低。随锂含量的增加,样品中 Mn_3O_4 的特征峰逐渐增强(图 1(b) ~ (d))。而当锂含量高至 5.80% 时,XRD 谱(图 1(d))中出现了较强的层状 LiMnO_2 特征峰,尖晶石 LiMn_2O_4 的特征峰很不明显,说明在高锂含量样品中,锂锰氧化物的主要物相不再是尖晶石 LiMn_2O_4 ,而是层状 LiMnO_2 。因此,所得高锂含量的产物实际上是以层状 LiMnO_2 为主,同时存在极少量的 LiMn_2O_4 和一定量的 Mn_3O_4 杂相。以上结果表明,通过湿化学合成条件的调整和控制,可以灵活而精确地控制产物的组成与结构,并根据需要制备不同化学计量组成与结构的锂锰氧化物。

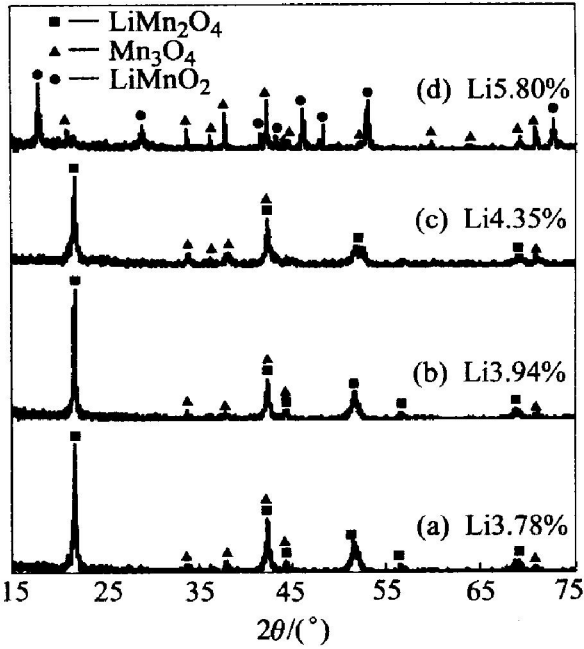


图 1 锂锰氧化物的 XRD 谱

2.2 热处理过程产物结构的变化

本法合成锂锰氧化物的目的主要是通过水溶液中的合成反应实现锂、锰、氧三元素在原子级水平的均匀混合, 并达到精确控制合成产物的组成与结构, 进而提高其电化学性能的目的。由于水溶液中的反应时间不长, 加之机械活化等因素的影响, 湿化学合成直接得到的产物或多或少含有 Mn_3O_4 等杂相。从合成产物的 XRD 谱可以看出, 产物中已经形成 LiMn_2O_4 晶体, 但衍射峰不够尖锐和平滑, 说明产物的结晶形态还不是很完善, 需进一步处理以完善和稳定其晶体结构。而热处理是使材料的晶体结构趋于完整的一种常用方法。因此, 为了考察热处理温度等因素对材料的组成、结构与性能的影响, 将样品 B-1、B-2 和 B-4 分别于 300, 500, 700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 8 h, 然后进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 对样品 B-1 (Li 3.78%) 和样品 B-2 (Li 3.94%) 而言, 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 8 h 后, 原样品中的四方尖晶石 Mn_3O_4 杂相的特征峰均已消失, 转变成成为单一的立方尖晶石 LiMn_2O_4 结构, 且随热处理温度的提高, 立方尖晶石 LiMn_2O_4 的特征峰更加尖锐, 峰形变窄, 说明经高温热处理后, 尖晶石结构变得更加完善, 且粒度变粗。此外, 该 2 个样品在 300~800 $^{\circ}\text{C}$ 之间未发生物相结构的变化, 说明此组成范围的样品热稳定性能良好。

图 3 所示为样品 B-1 和 B-2 在不同温度下热处理后, 衍射峰强度随温度的变化曲线, 显然它们的最强特征峰 ($\{111\}$ 晶面的衍射峰) 对温度比较敏感, 接近标准尖晶石组成的样品 B-1 从 500 $^{\circ}\text{C}$ (富锂的样品 B-2 则从 300 $^{\circ}\text{C}$) 开始, $I_{\{111\}}$ 随温度的升高急剧增大, 说明高于此温度后, 尖晶石的晶体结构明显得到改善。其它两条次强特征峰也有类似情况。这表明经机械活化后再进行湿化学合成的样品已具有较好的晶型, 若在适当的高温 (如 500 $^{\circ}\text{C}$) 下热处理一段时间, 则晶体结构更加完善。

而锂含量高达 5.80% ($\text{Li}/\text{Mn} = 0.808$) 的高锂含量样品 B-4 的物相组成则与上述 2 个样品明显不同。如图 1(d) 所示, 未经热处理的原样品中主要物相为层状 LiMnO_2 , 并含有少量 Mn_3O_4 杂相。从其在不同温度下热处理后的 XRD 谱 (图 2(c)) 可以看出, 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 8 h 后, LiMnO_2 的特征峰完全消失, 而出现尖晶石 LiMn_2O_4 的特征峰, 说明在此温度下, 层状 LiMnO_2 很不稳定, 极易转变为尖晶石 LiMn_2O_4 ; 但该样品在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理后依然存在 Mn_3O_4 的特征峰, 峰强明显减弱, 表明 Mn_3O_4

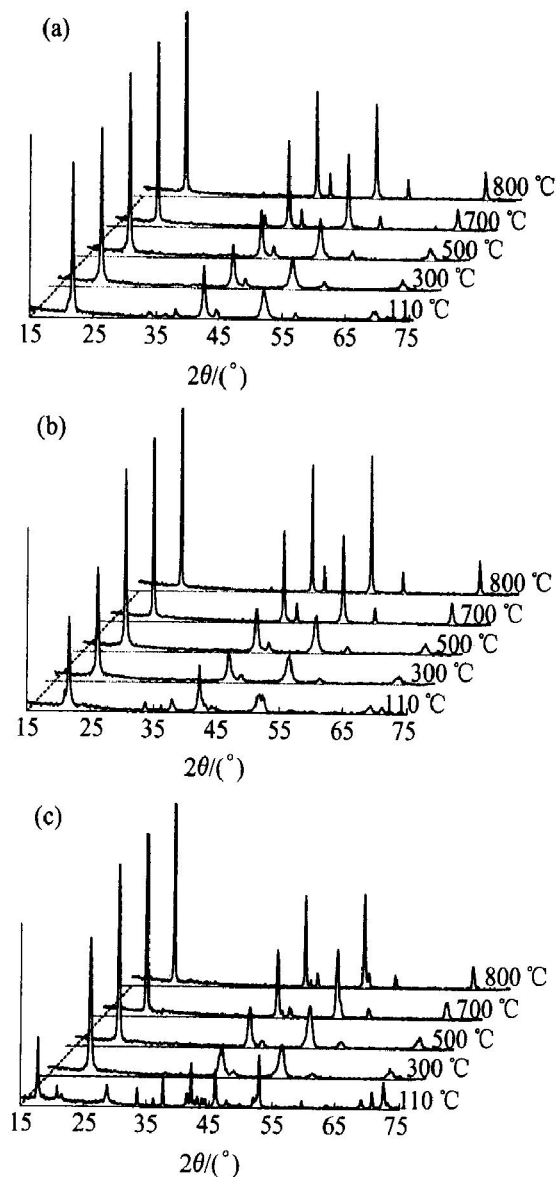


图 2 热处理温度对样品物相结构的影响
(a) —B-1; (b) —B-2; (c) —B-4

的含量已经减少。经 500 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 8 h 后, 则 Mn_3O_4 杂相完全消失, 只存在立方尖晶石相。由于高温下锂比锰更容易挥发^[11], 当热处理温度进一步升高至 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 极少部分立方尖晶石 LiMn_2O_4 开始分解产生缺锂的 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 新相, 从局部放大的衍射谱 (图 4) 中可以发现, 在 2θ 为 43.295 $^{\circ}$ 和 52.500 $^{\circ}$ 处, 出现了较弱的新物相 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的特征峰, 且热处理温度高至 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 该特征峰变得更加明显。

图 2(c) 表明, 高锂含量的层状锂锰氧化物热稳定性较差, 物相结构的变化比较复杂; 同时也表明用高温固相合成法无法得到层状 LiMnO_2 。

2.3 合成产物的 TG-DTA 分析

对表 1 的 B-1, B-2, B-4 3 个样品进行了 TG—

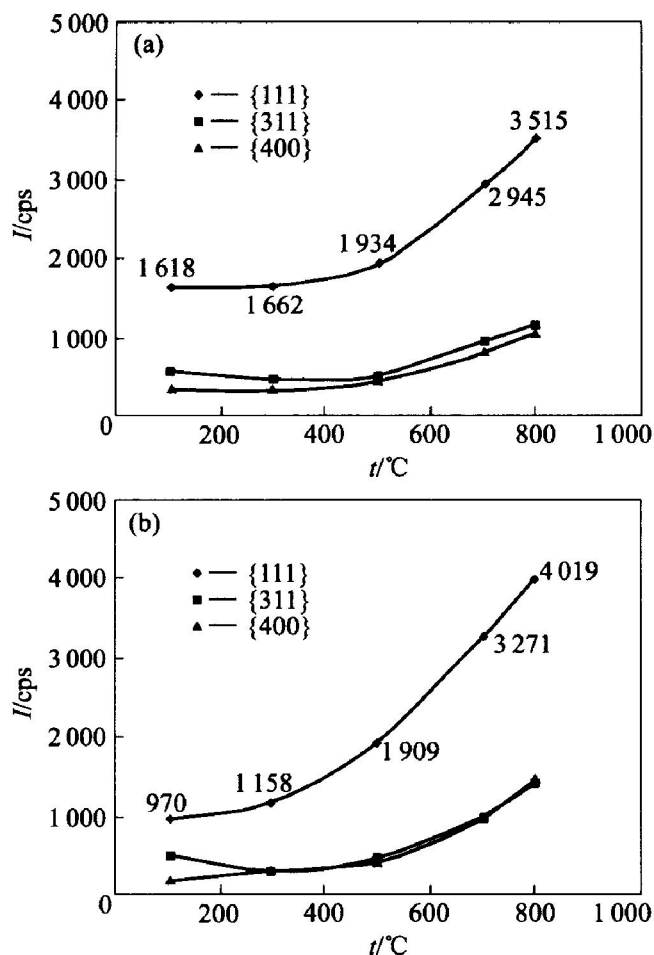


图 3 样品的衍射峰强度随热处理温度的变化
(a) —B-1; (b) —B-2

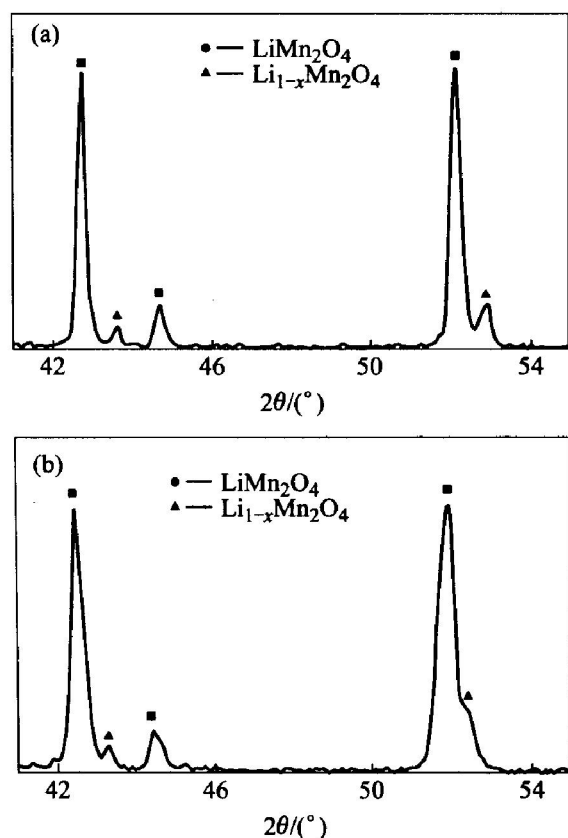


图 4 样品 B-4 的局部 XRD 谱
(a) —800 °C; (b) —700 °C

DTA 分析, 结果如图 5 所示。由于 3 个样品的组成不同, 它们的热稳定性存在明显的差别。

在 100~900 °C 之间, 对含锂 3.78% 的样品 B-1 而言, 其 TG 曲线除在低温阶段有轻微的质量损失外, 基本为一条水平线, DTA 曲线上既没有出现吸热峰也没有出现放热峰, 说明在 900 °C 以下的温度区间内, 样品 B-1 的热稳定性良好。样品 B-2 的 DTA 曲线(图 5(b)) 在 158.65 °C 处出现了一个小小的放热峰, 这是由于少量 Mn_3O_4 转变为 LiMn_2O_4 所致(见图 2(b)); 其 TG 曲线在低温区先是由于失去附着水而有所下降, 然后是一部分低价锰氧化引起 Mn_3O_4 向 LiMn_2O_4 转变而导致质量增加, 使曲线略有上升, 再趋于平稳。样品 B-4 的 DTA 曲线(图 5(c)) 则在 352.21 °C 处有一个小小的

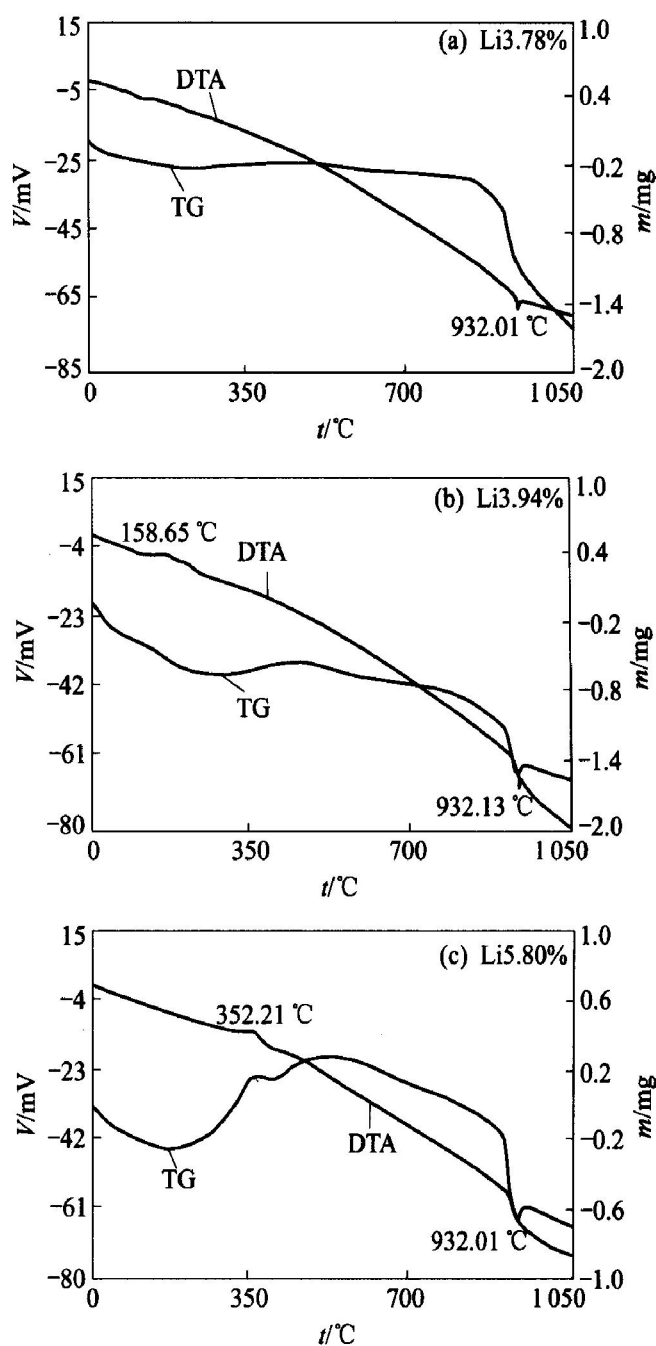


图 5 样品的 TG- DTA 分析曲线

放热峰,在此温度下,样品中的 LiMnO_2 因氧化而转变成 LiMn_2O_4 而放热;其TG曲线先是脱水质量损失,然后是在大约200~350℃区间,大量的 LiMnO_2 氧化成 LiMn_2O_4 而导致质量增加,这与图2(c)的XRD分析结果是一致的。

在约932℃处,3个样品的TG曲线均同时出现质量损失拐点,TG曲线急剧下降,相应地在DTA曲线上同时出现了一个明显的吸热峰,在该温度下, LiMn_2O_4 因分解失氧而发生由立方尖晶石向四方尖晶石结构的转变,这与文献[12~15]所报道的结果是一致的。

比较3个样品的TG-DTA曲线可以发现,锂含量在3.78%~5.80%范围内,样品的锂越高,其附着水量越大,加热后质量损失越明显,热稳定性越差。

2.4 合成产物的形貌

从图1的XRD分析结果可知,机械活化-湿化学合成的样品中,具有标准尖晶石组成的样品B-1(锂含量3.78%, $\text{Li}/\text{Mn}=0.50$)具有尖晶石结构,而样品B-4(锂含量5.80%, $\text{Li}/\text{Mn}=0.81$)的物相成分主要为层状 LiMnO_2 。为进一步考察此2种 LiMnO_2 化合物的结构特征,运用扫描电子显微镜对其形貌进行了观测。图6所示为合成样品B-1和B-4在热处理前、后的SEM形貌。

从图6可见,具有尖晶石结构的样品B-1近似为球形,粒度很细,分布较均匀,粒径小于0.1μm,为纳米级粉末(图6(a))。与之相比,700℃下热处理8h后(图6(b))颗粒明显长大,且表面粗糙,粒径增大至0.1~1.0μm。由于尖晶石锂锰氧化物在热处理过程中,各晶面生长速率的各向异性,颗粒在各个不同方向的生长速率不一样,导致热处理条件下生长出来的颗粒并不是标准的立方体形状。

高锂含量的样品B-4(含锂5.80%)中, LiMnO_2 化合物主要以层状结构的 LiMnO_2 存在,这不仅从图1(d)的XRD谱得到证实,也从图6(c)的SEM形貌得到证实。从图6(c)可以看出,其大部分颗粒为片状,少部分颗粒为细粒状。片状颗粒主要为层状 LiMnO_2 ,而细粒状颗粒则主要是尖晶石 LiMn_2O_4 及 Mn_3O_4 ,细粒状颗粒的形貌与图6(a)样品B-1的形貌极为相似。从图6(d)可以看出,样品B-4经700℃下热处理后,其形貌发生了较大的变化,原来的片状物消失,转变成粒状的尖晶石结构,其形貌与图6(b)样品B-1的形貌相似,这与XRD分析结果完全吻合(图2)。这是由于湿法合成的锂锰氧化物纳米微粒具有较大的比表面积,其表面原子数多,表面能大,这些表面原子由于小尺寸效应、表面效应及量子尺寸效应等使表面原子近邻配位不全,活性大,因而其发生结构转变及形态转变所需的能量远比常规大块材料小得多。

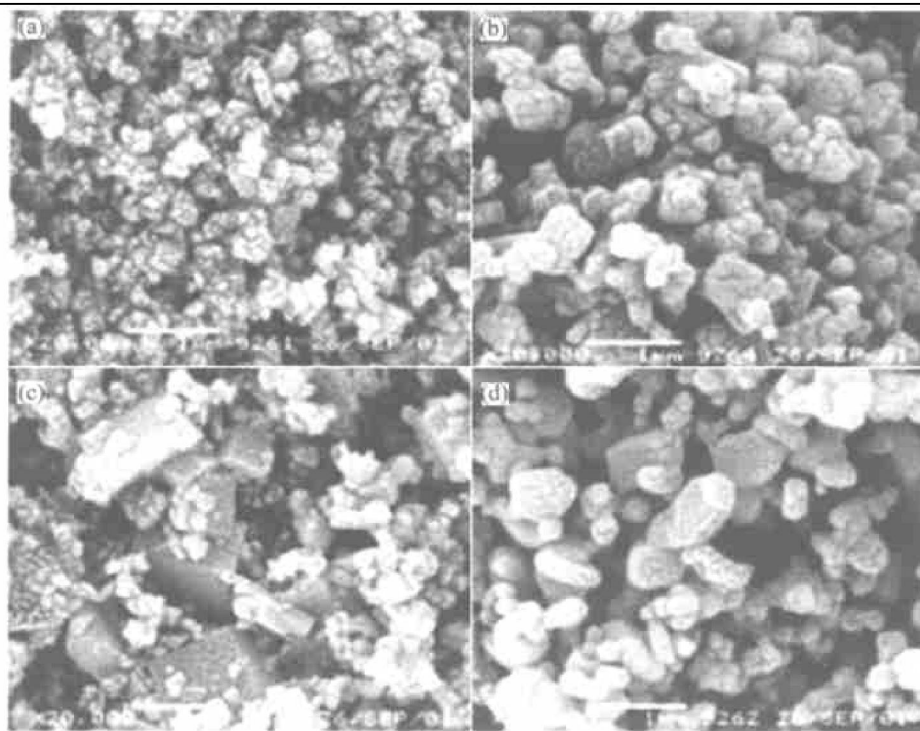


图6 样品的SEM形貌

(a) —B-1 热处理前; (b) —B-1 700℃热处理8h; (c) —B-4 热处理前; (d) —B-4 700℃热处理8h

3 结论

1) 以电解 MnO_2 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用机械活化-湿化学集成法在水溶液中合成结晶态的尖晶石锂锰氧化物是可行的。该法可实现锂、锰、氧原子级水平的均匀混合, 具有制备工艺简单, 产物的化学计量组成与结构可灵活调整与控制等特点。

2) 当产物的 Li 含量为 3.78% ~ 4.35% 时, 锂锰氧化物具有较完整的尖晶石结构, 但均含有少量 Mn_3O_4 杂相, 样品中锂含量越接近标准尖晶石 LiMn_2O_4 的化学计量 ($\text{Li} / \text{Mn} = 0.5$), Mn_3O_4 杂相的含量越低。而当锂含量达到 5.80% 时, 所得锂锰氧化物以层状结构的 LiMnO_2 为主。

3) 合成产物在 300 ~ 800 °C 之间进行热处理后, 锂含量为 3.78% ~ 4.35% 的各样品中的 Mn_3O_4 杂相均可消失, 完全转变成尖晶石结构, 且随热处理温度的提高, 尖晶石结构变得更加完善。以层状结构为主的高锂含量 (含锂 5.80%) 样品在 300 °C 下热处理后可转变成尖晶石 LiMn_2O_4 结构, 但热处理温度高至 700 ~ 800 °C 时, 因分解失锂而出现缺锂的 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相。

4) TG-DTA 分析与 XRD 分析结果表明, 锂含量为 3.78% ~ 4.35% 的合成产物在高温下具有良好的热稳定性。

5) SEM 观测结果表明, 机械活化-湿化学合成的样品具有纳米尺度, 当化学组成接近标准尖晶石含量时, 具有近似球形的粒状形貌, 而锂含量达 5.80% 的高锂含量样品为片状形貌。

参考文献

- [1] 刘业翔, 胡国荣, 禹筱元. 锂离子电池研究与开发的新进展 (第 11 届国际锂电池会议评述) [J]. 电池, 2002, 32(5): 269 - 273.
- [2] 徐保伯, 刘务华, 等. 锂离子电池的制造及其市场 [J]. 电池, 2002, 32(4): 242 - 244.
- [3] Kang SurrHo, Goodenough J B. $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ spinel cathode material prepared by a solution method [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2000, 3(12): 536 - 539.
- [4] Takada T, Enoki H, Hayakawa H, et al. Novel synthesis process and structural characterization of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinels [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 139: 290 - 298.
- [5] Liu W, Kawai K, Farrington G C. Electrochemical characteristics of spinel phase LiMn_2O_4 -based cathode materials prepared by the pechini process [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(11): 3590 - 3596.
- [6] 周恒辉, 慈云祥, 刘昌炎. 锂离子电池电极材料的研究进展 [J]. 化学进展, 1998, 10(1): 85 - 90.
- [7] 杨遇春. 锂离子电池材料新进展 [J]. 电池, 1998, 28(4): 181 - 183.
- [8] 李运姣, 常建卫, 杨敏. 锂离子电池正极材料锂锰氧化物的固相合成研究进展 [J]. 功能材料, 2002, 33(6): 578 - 580.
- [9] 李运姣, 常建卫, 孙召明, 等. 锂离子电池正极材料锂锰氧化物的湿化学合成研究进展 [J]. 电池, 2003, 33(5): 322 - 325.
- [10] 李运姣, 李洪桂, 孙培梅, 等. LiMn_2O_4 的机械活化-湿化学合成机理 [J]. 功能材料, 2004, 35(2): 183 - 185.
- [11] 杨文胜, 刘庆国, 仇卫华, 等. 柠檬酸络合反应方法制备尖晶石型 LiMn_2O_4 [J]. 电源技术, 1999, 23(增刊): 49 - 52.
- [12] Koetschau I, Richard M N, Dahn J R. Orthorhombic LiMnO_2 as a high capacity cathode for Li^+ ion cells [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(9): 2906 - 2910.
- [13] Tarascon J M, McKinnon W R, Coowar F, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn_2O_4 [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(6): 1421 - 1431.
- [14] Yamada A, Miura K, Hinokuma K, et al. Synthesis and structural aspects of $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \pm \delta$ as a cathode for rechargeable lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(7): 2149 - 2155.
- [15] Guyomard D, Tarascon J R. The Carbon/ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system [J]. Solid State Ionics, 1991, 141: 222.

(编辑 黄劲松)