

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0729- 04

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^①

李 嵩¹, 程杰锋^{1, 2}, 季世军¹, 孙俊才¹

(1. 大连海事大学 材料工艺研究所, 大连 116026; 2. 哈尔滨工程大学 材料系, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 通过引入水热合成对 Pechini 法进行改进, 合成了锂离子正极材料 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 。讨论了反应物的摩尔比、烧结温度、烧结时间和回火工艺对产物结构和粒度的影响。结果表明, 烧结温度和时间以及 Li/Mn 摩尔比对产物的结构有较大影响, 回火工艺可改善产物的粒度分布。优化的工艺条件为: $x = 0.06$, 烧结温度 650 °C, 烧结 6 h, 再在 420 °C 回火 3 h。得到的产物结构完整, 颗粒均匀, 放电容量为 118 mAh/g。

[关键词] 锰酸锂; 水热合成; 回火处理; 溶胶-凝胶法

[中图分类号] TM 912.9

[文献标识码] A

20 世纪 90 年代初, Sony 公司推出了以 LiCoO_2 为正极材料的商业化的锂离子电池, 极大推动了锂离子电池正极材料的发展。但由于金属钴资源匮乏, 价格昂贵, 易造成环境污染, 寻找其它正极材料已成为近年来研究的热点。其中尖晶石型 LiMn_2O_4 由于价格低廉、无毒和易于制备, 成为最具发展前景的锂离子正极材料之一^[1, 2]。但由于它较差的循环性能和高温电性能^[3- 5], 使其应用领域受到很大限制。近来研究发现, 通过选择合适的合成工艺^[6- 9]和对尖晶石型 LiMn_2O_4 进行杂原子的掺杂^[10- 12], 可以在很大程度上改善上述两方面的性能。

本文作者通过水热合成改进 Pechini 法制备了尖晶石型 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 研究了烧结温度和时间、回火工艺以及 Li/Mn 摩尔比对产物结构和粒度的影响。对在优化条件下合成的产品进行了电化学性能的测试。

1 实验

1.1 合成方法

按一定 Li/Mn 摩尔比称取醋酸锂和醋酸锰, 并溶于水中, 滴加硝酸调节 pH 值, 在室温下搅拌滴加过量的柠檬酸, 然后将溶液装入水热反应釜在 150~ 200 °C 之间进行反应 24 h 得到溶胶, 在 70~ 80 °C 下水浴蒸发得到凝胶, 再将凝胶于 110 °C 干燥 12 h, 得到干凝胶, 将干凝胶在不同的温度下烧结,

获得 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 黑色粉末。

1.2 电极制备

将 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 粉末与乙炔黑、粘结剂 (PVA) 以一定比例混合, 涂于泡沫镍上, 并施加一定压力, 烘干制得正极片。在钮扣电池套中进行充放电实验。电池装配在充氩气的干燥箱中进行, 电解液为 1 mol/L LiClO_4 的碳酸乙烯酯 (PC) 与乙二醇二甲醚 (DME) 的溶液 (体积比 1: 1), 负极为锂片, 以 0.1C 进行充放电, 电压范围为 3.3~ 4.3 V。

1.3 测试方法

在 D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪上采用钴靶测定产物的相组成和结构, 采用 ZETASIZER1000 型激光粒度仪测定产物的粒度, 恒电流充放电实验在 CMEM-1 型电化学测试仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度和时间对物质结构的影响

在 Li/Mn 摩尔比为 1: 2 条件下合成干凝胶。为了避免干凝胶燃烧使温度升高过快, 造成锂离子的损失, 先将干凝胶在 350 °C 进行预烧结 1 h, 再在 450, 650 和 800 °C 分别烧结 6 h。结果发现, 在 650 °C 烧结时, 所得产物结构完整, 粒度适中。选取在 650 °C 烧结, 分别进行 3, 6 和 12 h。图 1 所示为不同烧结时间所得产物的 XRD 谱图。从图 1 可以看

① [基金项目] 交通部科学研究基金资助项目(95060402)

[收稿日期] 2001- 09- 14; [修订日期] 2001- 11- 26

[作者简介] 李 嵩(1973-), 男, 博士研究生。

出, 在烧结 3 h 的产物 XRD 谱图中, 基本没有杂相峰出现, 说明产物已经形成尖晶石立方相(Fd3m)结构。但由于晶化不完全, 谱峰强度相对较弱, 随着烧结时间的延长, 晶化愈趋完整, 而且晶粒也不断长大, 衍射峰变窄, 强度也有所增强。比较烧结 6 h 和 12 h 产物的衍射峰, 几乎没有区别, 说明烧结 6 h, 产物已经完全晶化, 再延长烧结时间, 对产物的结构影响不大。

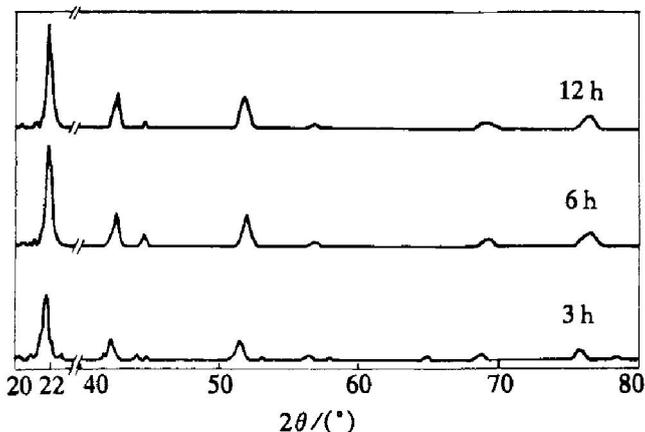


图 1 不同烧结时间制得的尖晶石结构样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns for spinel sample calcined for different time

2.2 Li/Mn 摩尔比对物质结构的影响

通过对上述烧结工艺的优化选择, 分别在 x 值为 0.03, 0.06 和 0.09 时, 在 650 °C 下烧结 6 h, 得到不同 Li/Mn 摩尔比的黑色粉末。图 2 所示为不同 Li/Mn 摩尔比的产物的 XRD 谱图。从图 2 中可以看出, 不同 x 值的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的 XRD 谱与 LiMn_2O_4 标准谱非常相似, 说明它们的结构基本一样。但随着 x 值的增加, 谱峰向高角度方向移动, 通过计算得到其晶格常数(见图 3)。从图 3 可以发现晶格常数随 x 值的增加而减小, 这可能是由于锂离子的掺杂, 提高了锰的价态, 使锰离子半径减小造成的。在 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 分子式中, 为保持电中性, Mn(III) 和 Mn(IV) 的个数分别应该为 $(1-3x)$ 和 $(1+2x)$, 所以准确地说其分子式应为 $\text{Li}^+[(\text{Li}+\text{Mn}_{1-3x}^{3+})(\text{Mn}_{1+2x}^{4+})\text{O}_4]^{2-}$ 。锰离子的价态为:

$$\frac{[8 - (1 + x)]}{[(1 - 3x) + (1 + 2x)]} = 1 + \frac{5}{(2 - x)} \quad (x > 0)$$

由此可见, 随 x 的增大锰的价态也不断升高, 而且当 $x > 0$ 时, 锰的价态始终大于 3.5, 这也是掺杂锂离子提高锰价态, 抑制 Jahn-Teller 效应, 提高晶格稳定性, 改善电极循环性能的主要原因之一。

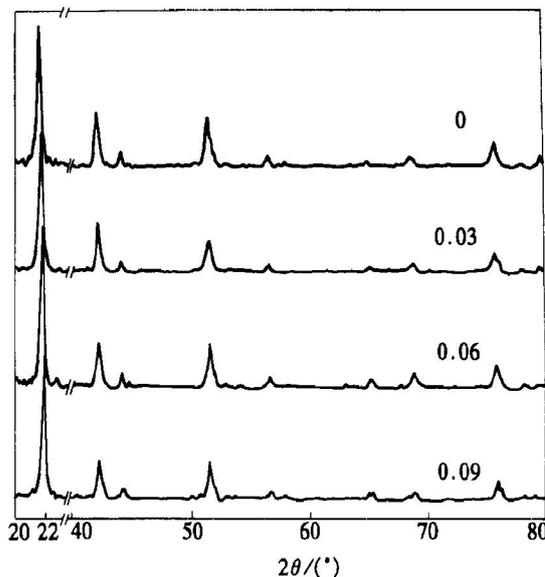


图 2 不同锂锰比样品的 X 射线衍射图
Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns for spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) calcined at 650 °C for 6 h in air

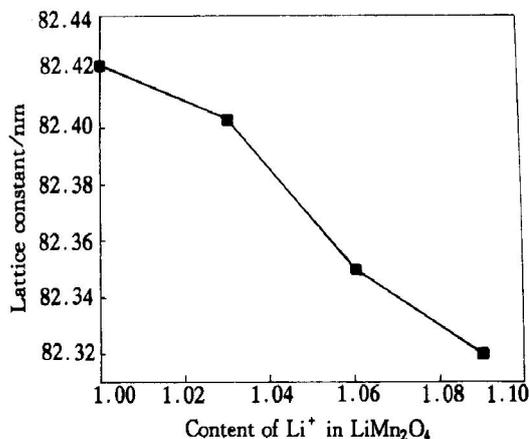


图 3 掺锂量对晶格常数的影响

Fig. 3 Lattice constant as a function of lithium content

2.3 回火工艺对物质结构、粒度和电化学性能的影响

掺杂锂离子虽然可以改善电极循环性能, 但却减低了电极物质的初容量, 因为在充放电过程中, 只有 Mn_{1-3x}^{3+} 离子变为 Mn_{1-3x}^{4+} 离子, 所以最多可脱 $(1-3x)$ 个 Li^+ , 这样电极材料的理论容量只有 148 $(1-3x)$ mAh/g。综合考虑, 选择 x 值为 0.06, 烧结温度为 650 °C, 烧结时间为 6 h 的合成工艺, 合成尖晶石结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极物质。

回火处理对物质的电化学性能有所改善, 但其改善机理并不十分清楚。对 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极物

质进行回火处理, 并对比回火前后的 XRD 谱图, 几乎没有差别。研究发现, 制备材料的粒度将直接影响材料的电化学性能和使用性能, 粒度过小使正极物质过大面积接触电解液, 造成正极物质易于溶解于电解液, 引起循环过程中容量的衰减; 粒度过大, 阻碍了锂离子的嵌入和脱出, 同样造成容量的下降。因此从粒度方面分别对回火前后进行了测试, 实验结果见图 4。从图中可以发现, 经过回火处理后产物粒度由 $6.91 \mu\text{m}$ 增加到 $11.18 \mu\text{m}$, 但粒度分布明显变窄, 说明正极物质粒度经过回火处理变得非常均匀, 有利于提高电化学性能的稳定性。对两者进行电化学性能测试, 两者初容量分别为 112.2 mAh/g 和 118.5 mAh/g 。说明回火处理对正极物质的电性能有一定提高。

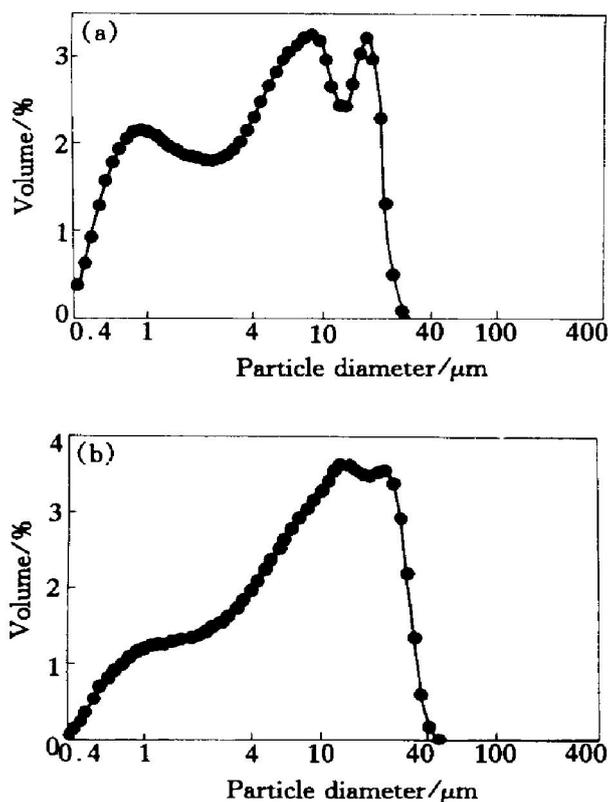


图 4 回火前后试样的粒度分布

Fig. 4 Distribution of particle size before (a) and after (b) annealing

3 结论

1) 水热合成改进的 Pechini 法是一种较方便易行的锂离子正极材料合成方法, 可以在较简单条件下合成富锂的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 。

2) 在合成富锂的尖晶石型 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 时, 锂离子的含量 x 对产物的结构影响较大; 而在适当的反应温度和时间下, 延长反应时间对产物的结构

影响并不大。

3) 回火处理可以提高产物粒度分布的均匀性, 在一定程度上改善了电化学性能。

[REFERENCES]

- [1] 陈彦彬, 韩景立. 锂离子蓄电池正极材料 LiMn_2O_4 的研究进展 [J]. 电源技术, 2000, 24(4): 238- 242.
CHEN Yan-bin, HAN Jing-li. Research Progress on cathode materials LiMn_2O_4 for Lithium-ion batteries [J]. The Chinese Journal of Power Sources, 2000, 24(4): 238- 242.
- [2] 吴宇平, 万春荣. 用溶胶-凝胶法制备锂离子蓄电池材料 [J]. 电源技术, 2000, 24(2): 112- 115.
WU Yu-ping, WAN Chun-rong. Preparing materials for lithium secondary battery by means of sol-gel method [J]. The Chinese Journal of Power Sources, 2000, 24(2): 112- 115.
- [3] Jang D H, Shin Y J, Oh S M. Dissolution of spinel oxides and capacity losses in $4\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 2204- 2211.
- [4] Xia Yongyao, Zh Yunhong, Masaki Y. Capacity fading on cycling of $4\text{v Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells [J]. J Electrochem, 1997, 144: 2593- 2600.
- [5] Matsumura Y, Wang S, Mondori J. Mechanism leading to irreversible capacity loss in Li ion rechargeable batteries [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142: 2914- 2918.
- [6] 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- 882.
- [7] Prahakaran S R S, Michael M S, Premkumar T, et al. Soft-chemistry synthesis of electrochemically-active spinel LiMn_2O_4 for Li ion batteries [J]. Solid State Ionics, 1998(112): 25- 29.
- [8] Sun Y K, Oh I H, Kim K Y. Synthesis of spinel LiMn_2O_4 by the sol-gel method for a cathode active material in lithium secondary batteries [J]. Ind Eng Chem, Res, 1997(36): 4839- 4846.
- [9] Han Y S, Kim H G. Synthesis of LiMn_2O_4 by modified Pechini method and characterization as a cathode for rechargeable $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells [J]. J Power Sources, 2000, 88: 161- 168.
- [10] Guyomard D, Tarascon J M. Rechargeable $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{carbon}$ cells with a new electrolyte composition [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140: 3071- 3075.
- [11] Li G, Ikuta H, Uchida T, et al. The spinel phase $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the cathode for rechargeable lithium batteries [J]. J Electrochem Soc,

- 1995, 142: 2149– 2155.
- [12] Lee J H, Hong J K, Jang D H, et al. Degradation mechanisms in doped spinels of $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ (M =

Li, B, Al, Co, and Ni) for Li secondary batteries [J].
J Power Sources, 2000, 89: 7– 14.

Optimization of spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ prepared by sol-gel method

LI Song¹, CHENG Jiefeng^{1, 2}, JI Shirjun¹, SUN Juncai¹

(1. Institute of Materials and Technology, Dalian Maritime University,
Dalian 116026, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Harbin Engineering University,
Harbin 150001, China)

[Abstract] Spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ powders as cathode material for lithium ion secondary battery were synthesized by a modified Pechini method. The dependence of physicochemical properties of the spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ powders on the value x , the calcining temperature and time as well as annealing was investigated. It was found that the Li/Mn mole ratio, the calcining temperature and time play an important role in the structure of the product and annealing treatment can improve the distribution of particle size. The results show that when the product with the x value of 0.06 is calcined for 6 h at 650 °C and annealed for 3 h at 420 °C, it delivers an initial capacity of 118 mAh/g.

[Key words] lithium manganate; hydrothermal synthesis; annealing treatment; sol-gel method

(编辑 袁赛前)