

文章编号: 1004-0609(2003)02-0526-04

不同锰源合成尖晶石型 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及其性能^①

李志光^{1, 2}, 刘素琴¹, 黄可龙¹

(1. 中南大学 化学化工学院 功能材料化学研究所, 长沙 410083; 2. 湖南农业大学 理学院, 长沙 410128)

摘 要: 以自制 $\gamma\text{-MnO}_2$ (SPDM) 和电解二氧化锰 (EDM) 为原料, 采用流变相法合成了尖晶石型锂锰氧材料。应用 XRD, SEM, TG 和 DSC 等手段研究了原材料性质和配比等因素对合成尖晶石型锂锰氧的结构、粒径、比表面积以及充、放电性能的影响。结果表明, 采用流变相法在 700~760 °C 下, 反应 12 h 即可得到均相、无杂质、锰平均氧化价态接近 3.5 的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正极材料; 以 SPDM 为锰源较 EDM 为锰源在相同条件下合成的尖晶石材料的首次充、放电容量更高, 比表面积更大, 粒度更小; 当原材料中 $n(\text{Li})/n(\text{Mn})$ 在一定范围内变化时, 合成的锂锰氧的晶格常数随材料中锂与锰摩尔比的增大而减小。

关键词: $\gamma\text{-MnO}_2$; 电解二氧化锰; 流变相法; 尖晶石型锂锰氧

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

在锂离子电池正极材料中, 尖晶石型 LiMn_2O_4 与 LiCoO_2 和 LiNiO_2 相比具有原材料来源丰富、价格低、毒性小、易制备等优点而成为研究的焦点。研究发现, 尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的制备方法对其电化学性能有显著影响^[1-3]。

最初 LiMn_2O_4 材料由固相反应制得, 即将锂的氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐等与锰的氧化物、碳酸盐等进行机械混合, 然后在高温下进行热处理。此法合成的产品具有较高的电化学容量, 然而存在着原料混合不均匀、合成产品形态不规整、颗粒大、粒径分布宽, 化学计量关系不易控制等缺点, 因此, 所得材料的电化学性能不理想, 实际电化学容量随循环次数显著降低^[4]。

为了提高尖晶石型锂锰氧的循环充放电性能, 有人报道了在有机溶液中合成氧化锂锰的方法——Pechini 法。该法能使金属离子呈均相分布在有机聚合物中, 保证锂离子、锰离子等在原子水平上混合, 在较低温度下制得了尖晶石型锂锰氧化物正极材料。采用这种方法合成的产品纯度高、化学计量关系控制好、比表面积大^[4, 5], 因而容量可得到有效改善, 循环寿命明显提高。但由于大量使用有机络合剂, 制备成本升高。

流变相反应法是指将两种或两种以上的固体反应物经机械混合均匀、充分研磨后, 加入适量的溶剂, 调制成流变态。在该状态下, 固体混合物和溶

剂充分接触, 形成不分层、流变的体系, 并将该体系置于适当的反应条件下反应得到目标物^[6]。该方法在较低温度下使固体反应物处于流变状态, 增强了固体粒子间的有效接触, 并克服了反应温度高和反应时间长等缺点^[7]。

本文作者以有机溶剂与水的混合物为液相介质, 应用流变相反应法使原料中的 Mn 和 Li 离子分布均匀, 反应物在空气中烧结, 制备单相、非化学计量组成的尖晶石型锂锰氧化合物, 研究原材料性质对锂锰氧材料的组成及电化学性能的影响。

1 实验

实验用 $\gamma\text{-MnO}_2$ 为自制。其它原料与试剂, 如电解二氧化锰、 LiNO_3 等均为分析纯试剂, 使用前未做进一步处理。

将一定浓度的 H_2O_2 溶液在充分搅拌下滴加至一定浓度的 KMnO_4 溶液中进行氧化还原反应, 得到棕色的二氧化锰水合胶体, 然后将其置于高压反应釜中于 180 °C 水热处理 24 h 后, 再用 HNO_3 溶液洗涤数次, 产物经蒸馏水洗至中性后过滤, 于 400 °C 下晶化反应 10 h, 即得 $\gamma\text{-MnO}_2$ 。

称取一定比例的 LiNO_3 和 MnO_2 原料, 机械混合后细致研磨, 然后加入 1:4 (质量比) 的含有机溶剂与水的混合溶液, 于一定温度下缓慢搅拌浸泡 24

① 基金项目: 国家 863 计划资助项目 (2002AA323100)

收稿日期: 2002-10-15 修订日期: 2003-01-09

作者简介: 李志光 (1955-), 副教授, 博士研究生。

通讯联系人: 黄可龙, 教授; Tel: +86-731-8879850; E-mail: huangkelong@yahoo.com.cn

h, 得到流态胶状物, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空 ($\leq 1.4 \times 10^3\text{ Pa}$) 干燥 2 h, 研磨成细粉, 在空气中于 $650\sim 760\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结。

X 射线衍射在 Simens D500 型 X 射线衍射仪上进行, CuX 靶, 石墨单色器, 扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 $0.04(^\circ)/\text{min}$; 热分析在 WRT-3P 型热重仪和 Serkz220-5 差热自动分析仪上进行; Li 含量测定采用原子吸收法; 样品充、放电曲线在武汉力兴电源有限公司生产的 PCBT-32D-D 型电池程控测试仪上测得, 电极制备及模拟电池组装方法如文献[5]所述。样品中锰的含量与价态采用文献[7]所述的方法进行分析。

2 结果与讨论

按锂锰摩尔比 ($n(\text{Li})/n(\text{Mn})$) 为 0.5 将 LiNO_3 与电解二氧化锰进行混合, 干燥后胶状物在空气中以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 由室温升至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的 TG 和 DSC 曲线见图 1。由该图可见, 在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有一吸热峰, 但对应该峰没有显著的质量损失, 表明在此温度附近, LiNO_3 发生熔融并伴随有吸热现象。对应于 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 区间出现的另一吸热峰, 出现明显质量损失, 这可能是因为熔融 LiNO_3 和 MnO_2 反应生成了 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_y$ 所致, 并伴随有氮氧化物的析出。温度升高到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 质量损失率较小, 不到 2%。温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TG 曲线为一定值, 测得该温度下产物中 Mn 的平均价态为 3.58, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧产物的 Mn 的平均价态为 3.52。

通过上述热分析可知, 以 LiNO_3 与电解二氧化锰混合物为原料, 采用流变法制备尖晶石型锂

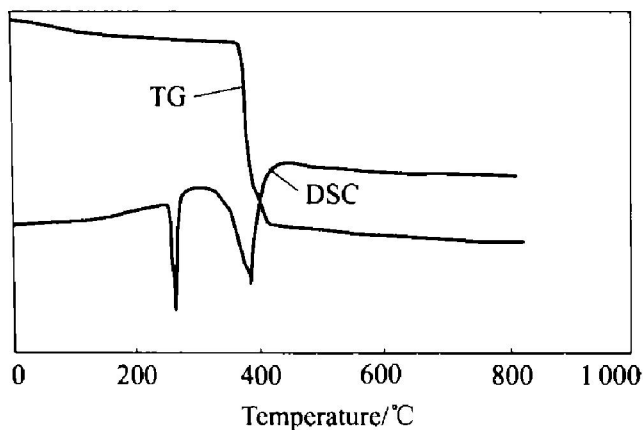


图 1 空气中 $\text{LiNO}_3\text{-MnO}_2$ ($n(\text{Li})/n(\text{Mn}) = 0.5$) 混合物的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 1 TG and DSC curves of mixture of $\text{LiNO}_3\text{-MnO}_2$ ($n(\text{Li})/n(\text{Mn}) = 0.5$) in air

锰氧的最佳煅烧温度为 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。当煅烧温度在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 附近 ($> 550\text{ }^\circ\text{C}$) 时^[6], MnO_2 发生热分解, 产物为 Mn_2O_3 。所以在该温度附近锂锰氧材料的合成主要是 Mn_2O_3 与锂盐的反应过程。这一过程可分为两个阶段, 一是 MnO_2 分解、 Mn_2O_3 晶核形成和长大; 另一方面, Mn_2O_3 与硝酸锂反应生成锂锰氧微晶。在温度低于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ (在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 12 h) 时, 产物为变形的尖晶石锂锰氧, 且 X 射线衍射结果 (图 2) 表明产物中含有极少量的杂质 Mn_2O_3 。 $700\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧产物为规则的尖晶石, 材料的晶型完整, 这时晶体中未发现 Mn_2O_3 相的衍射峰。

2.1 原料性质对产品性能的影响

分别以自制 $\gamma\text{-MnO}_2$ (SPDM) 和电解 MnO_2 (EMD) 作锰源, 在 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 12 h, 所得材料的比表面积—温度曲线见图 3。

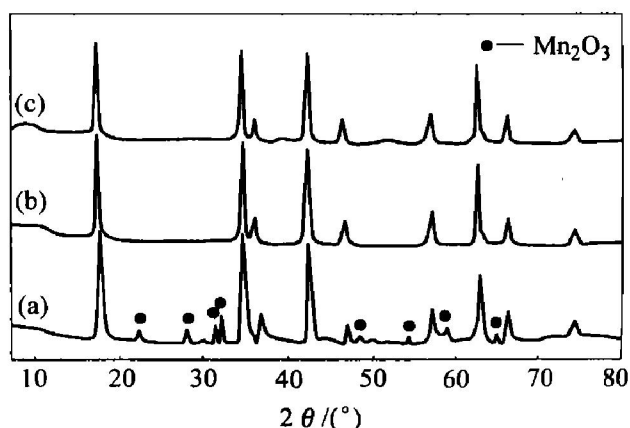


图 2 LiMn_2O_4 的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns for LiMn_2O_4 obtained at different temperatures for 12 h
(a) $650\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $700\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $750\text{ }^\circ\text{C}$

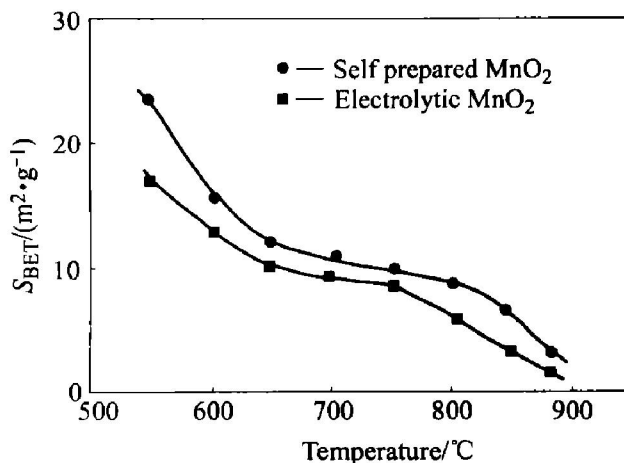


图 3 煅烧温度对 LiMn_2O_4 比表面积的影响

Fig. 3 Effect of calcined temperature on specific area of LiMn_2O_4

由图 3 可见, 自制 γ - MnO_2 与锂盐反应得到的粉体的比表面积较电解 MnO_2 为原料的产物要高。图 4 所示为不同锰源、在不同煅烧温度下制得的尖晶石型 LiMn_2O_4 的扫描电镜照片。从该图也可看出, 自制 γ - MnO_2 为原料制得的 LiMn_2O_4 的粒径较 EMD 为原料的小, 粒径分布在 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。

以 SPDM(对应于样品 1) 和 EMD(样品 2) 为锰源, 将采用流变相法在 720°C 下合成的锂锰氧材料压制成正极, 金属锂片为负极, $\text{LiPF}_6\text{-EC-DMC}$ (体积比为 1:2) 为电解液, 组成模拟电池, 测得首次充放电曲线如图 5 所示。

由图 5 可见, 两种材料在充放电过程中均呈现两个对称性很好的平台, 充电平台为 4.0 V 和 4.10 V , 放电平台为 3.93 V 和 4.05 V , 显示出良好的电

压对称性。由此可推测, 所合成的正极材料的嵌锂和脱锂都是分两步进行, 锂的脱嵌过程对应出现两个稳定的工作电压平台。此外, 样品 1 较样品 2 的首次充、放电容量稍高, 这可能是 SPDM 较 EMD 反应活性高引起的, 但其原因有待进一步证实。

2.2 原料比对产物性能的影响

以 SPDM、EMD 为锰源, LiNO_3 为锂源, 在 720°C 温度下煅烧, 按不同配比得到的各种化学组成的材料的晶格常数、BET 比表面积、首次充放电容量以及充放电效率等有关数据见表 1。

在上述条件下, 所得材料的 X 射线衍射图未呈现杂质相峰(见图 2), 特征衍射峰位为尖晶石型结构锂锰氧化合物。由表 1 可见, 以自制 γ - MnO_2 为

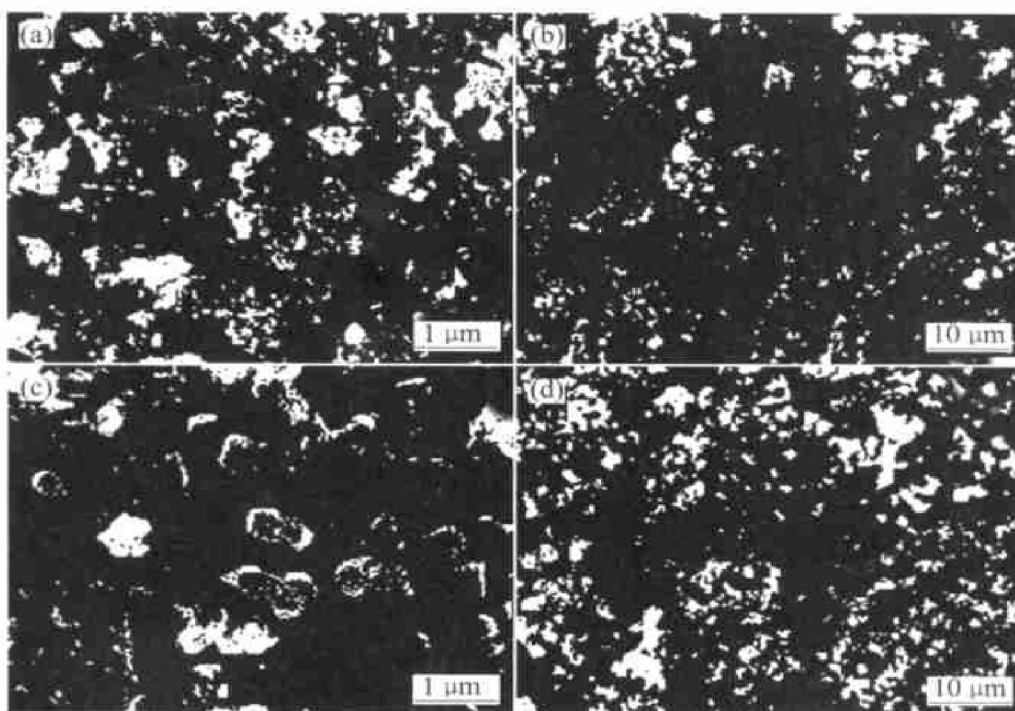


图 4 LiMn_2O_4 粉末的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphologies for LiMn_2O_4 powders obtained from SPDM at 750°C (a), SPDM at 650°C (b), EMD at 750°C (c) and EMD at 650°C (d)

表 1 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 材料的物化特性及充放电性能

Table 1 Some physicochemical data and first charge/discharge capacity for LiMn_2O_4 materials obtained from calcining a mixture of SPDM and LiNO_3 at 720°C for 12 h

Formula	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Lattice parameter/nm	Charge capacity/ $(\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	Discharge capacity/ $(\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	Ratio of discharge to charge/%
$\text{Li}_{0.978}\text{Mn}_2\text{O}_4$	7.52	0.824 8	129.3	108.65	84.03
$\text{Li}_{0.992}\text{Mn}_2\text{O}_4$	9.80	0.824 2	129.69	118.86	91.65
$\text{Li}_{1.024}\text{Mn}_2\text{O}_4$	9.47	0.823 0	136.08	117.24	86.16
$\text{Li}_{1.130}\text{Mn}_2\text{O}_4$	7.95	0.836 9	132.17	102.51	77.55
$\text{Li}_{0.982}\text{Mn}_2\text{O}_4^*$	7.68	0.831 2	126.43	106.75	84.43

* —EMD was used as raw material

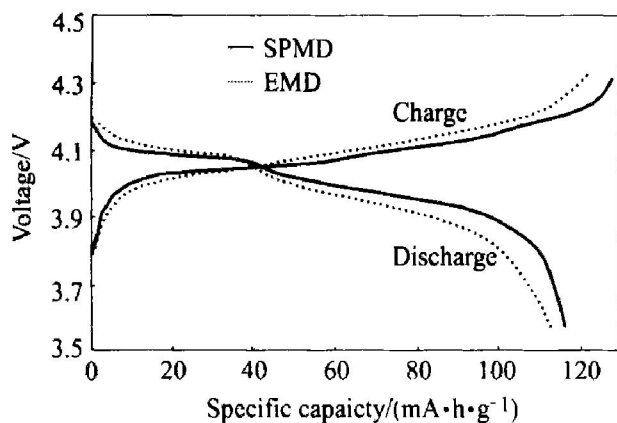


图5 在 720 °C 空气中煅烧 12 h 获得的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的充放电曲线

Fig. 5 Charge/discharge curves ($0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtained under 720 °C for 12 h in air

锰源较电解 MnO_2 作原料合成材料的电化学容量高。在同一煅烧温度下, 不同 Li 与 Mn 原料配比对材料的比表面积影响不大, 比表面积为 $7 \sim 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当材料的化学组成不同, 即 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中的 x 在 0.878~1.13 间变化时, 材料的晶格参数变化不大, 但首次充放电容量逐渐增加。放电容量在 x 约为 1 时达最高值 $118.86 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 且此时的充放电效率最高可达 91.65%。上述结果表明, 材料的电化学性能与煅烧温度和原料配比等因素有关。

REFERENCES

- [1] Tarascon J M, McKinnon W R, Bowmer T N, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn_2O_4 [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141: 1421 - 1431.
- [2] Yamata A, Miura K, Hinokuna K, et al. Synthesis and structural aspects of LiMn_2O_4 as a cathode for rechargeable lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142: 2149.
- [3] 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.
- [4] Liu W, Farrington G C, Chaput F, et al. Synthesis and electrochemical properties of spinel phase LiMn_2O_4 cathode material prepared by the Pechini process [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 879 - 884.
- [5] Huang K, Peng B, Chen Z, et al. Preparation, structure and electrochemical properties of spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ cathode material for lithium ion batteries [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 62: 177 - 181.
- [6] 熊奇, 黄可龙, 刘素琴, 等. 尖晶石型三氧化二锰中 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 的测定方法和离子分布式的研究 [J]. 分析实验室, 2000, 19(5): 68 - 70.
XIONG Qi, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, et al. Study on determination of Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} and their distribution in tetragonal spinel-type Mn_3O_4 [J]. Chinese J Analysis Lab, 2000, 19(5): 68 - 70
- [7] Momchilov A, Manev V, Nassalevska A. Rechargeable lithium battery with spinel-related manganese dioxide (LiMn_2O_4) [J]. J Power Sources, 1993, 41: 305 - 314.

Synthesis of spinel typed $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and its properties

LI Zhi-guang^{1, 2}, LIU Su-qin¹, HUANG Ke-long¹

(1. Institute of Functional Materials and Chemistry,
Central South University, Changsha 410083, China;

2. Faculty of Science, Agriculture University of Hunan, Changsha 410002, China)

Abstract: Spinel-typed $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ compounds were synthesized by rheologic phase reaction using a mixture of LiNO_3 and self-prepared $\gamma\text{-MnO}_2$ or electrolytic MnO_2 and LiNO_3 as raw materials. The effects of reaction conditions such as manganese dioxides used and the molar ratio of LiNO_3 to MnO_2 in raw materials, on the structures, specific area, charge/discharge capacities and other properties of products were investigated by XRD, SEM, TG and DSC. The results show that a homogeneous $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ synthesized from $\gamma\text{-MnO}_2$ has higher specific area caused by small particle diameter and higher charge/discharge capacities than that prepared from EMD. The lattice parameter decreases with the increase of $n(\text{Li})/n(\text{Mn})$ when $n(\text{Li})/n(\text{Mn})$ varies in the range of 0.50 - 0.55.

Key words: $\gamma\text{-MnO}_2$; electrolytic MnO_2 ; rheologic phase reaction; spinel-typed $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

(编辑 杨兵)