

文章编号: CN31-1363(2000)02-0309-06

纳米级 LiMn_2O_4 尖晶石合成及电化学性能研究

杨书廷, 张焰峰, 吕庆章, 尹艳红, 张明春, 丁立, 赵林治
(河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453002)

摘 要: 以 Li_2CO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为原料, 以聚丙烯酰胺为高分子网络剂制得前驱体后, 用微波加热技术合成了纳米晶尖晶石 LiMn_2O_4 粉体, 通过循环伏安及充放电技术对其进行电化学性能测试表明, 该材料的电化学比容量为 120mAh/g , 循环 50 次后衰减率为 4.7%; 通过 SEM 及 XRD 分析其微观形貌表明, 该材料不仅相纯度高, 而且颗粒粒度近于纳米级, 有利于 Li^+ 的嵌入/脱嵌. 本文所提供的微波-高分子网络技术不仅为合成具有优良性能的锂锰尖晶石氧化物材料提供了一个新方法, 而且为合成其他类型高性能氧化物陶瓷材料提供了一条新思路.

关键词: 尖晶石 LiMn_2O_4 ; 微波; 高分子网络; 纳米晶

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

1 引言

自从 1990 年索尼公司以碳作为负极、以 LiCoO_2 作为正极生产出第一批可充锂离子电池以来, 锂离子正极材料一直是人们研究的热点^[1~3]. 目前, 人们的研究工作主要集中在层状 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、尖晶石 LiMn_2O_4 及它们的各种衍生物上. 与层状 LiCoO_2 、 LiNiO_2 相比, 尖晶石 LiMn_2O_4 具有以下优点: (1) Mn 的自然资源比 Co 和 Ni 丰富, 因此价格低于 Co 和 Ni; (2) Mn 的毒性小, 对环境的污染小. 所以, 尖晶石 LiMn_2O_4 被认为是最有应用前途的 4V 锂离子电池正极材料.

以尖晶石 LiMn_2O_4 为正极的锂离子电池, 它的充放电行为与制备条件密切相关, 这些制备条件包括原料、加热温度、Li 与 Mn 的起始比率以及冷却温度^[4]. 目前有关合成尖晶石 LiMn_2O_4 的方法, 大致有以下三种, 即固相合成法、液相合成法及溶胶-凝胶法. 固相合成法通常是将锂和锰的化合物直接混合、研磨、煅烧. 用这种方法合成的样品一般粒径较大, 团聚明显, 不能很好地满足尖晶石 LiMn_2O_4 作为锂离子电池正极的要求. 液相合成法在固相合成法的基础上前进了一步, 即先将锂和锰的化合物溶于水, 形成水溶液, 使得锂离子和锰离子能均匀分散, 再对这种水溶液进行预热, 除去水分, 最后加热得到干粉. 液相合成法通常对加热条件要求较高. 而溶胶-凝胶法的优点在于, 它不仅先制得锂和锰的化合物的溶胶体系, 并干燥制得了干凝胶, 胶体的引入使得锂离子和锰离子在液相中的分散更加均匀, 并且使得合成尖晶石 LiMn_2O_4 的煅烧温度得到降低.

但是, 用以上各种方法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 容易在烧结过程中形成外表极为不规则的烧结块, 同时这些烧结块往往有较严重的团聚现象, 造成比表面积和电化学活性点降低,

收稿日期: 1999-05-31, 收到修改稿日期: 1999-07-14

作者简介: 杨书廷, 男, 1962 年生, 硕士, 教授

这样为制得较小尺寸(如 $1\sim 5\mu\text{m}$)的材料,就必须对材料进行研磨粉碎.而用作锂离子电池的正极材料应该颗粒细小、分散均匀、无团聚现象,这样能在充放电过程中与锂离子有较大接触面,使锂离子嵌入/脱嵌自由度较大.因此,直接合成纳米晶尖晶石 LiMn_2O_4 材料,无须做大量煅烧后的研磨处理工作,并能很好地改善尖晶石 LiMn_2O_4 的微观表面性能,提高其电化学容量,就成为人们研究的热点领域.

基于上述认识,本文以 Li_2CO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为原材料,选择聚丙烯酰胺作为高分子网络剂制得前驱体后,用微波加热技术合成纳米晶尖晶石 LiMn_2O_4 .通过循环伏安及充放电技术对其电化学性能进行了测试,通过电镜及粉末衍射对其微观形貌及结构进行了分析,发现利用微波-高分子网络技术合成的尖晶石 LiMn_2O_4 其相纯度高,颗粒粒度较细,近于纳米级,且比表面积较大, Li^+ 嵌入/脱嵌活性点较多.研究表明,微波-高分子网络技术不仅为合成具有优良性能的尖晶石 LiMn_2O_4 提供了一个新方法,而且为合成其它类型高性能氧化物陶瓷材料提供了一条新思路.

2 实验

2.1 微波-高分子网络法(W-P法)合成尖晶石 LiMn_2O_4

将聚丙烯酰胺与 Li_2CO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 以适当比例混合,水浴 90°C 加热 10min 后得粉红色胶体, 70°C 恒温 3h 得淡黄色胶体前驱体.将此胶体前驱体分成两份.一份置于微波炉以合适温度加热约 20min,得到尖晶石 LiMn_2O_4 样品.

2.2 马福炉-高分子网络法(M-P法)合成尖晶石 LiMn_2O_4 (对比组)

将 2.1 中所述另一份胶体前驱体置于马福炉, 500°C 加热 3h 后,得到灰黑色粉末,压片后 800°C 加热 6h,所得样品研磨,得到尖晶石 LiMn_2O_4 样品.

2.3 溶胶-凝胶法(S-G法)合成尖晶石 LiMn_2O_4 (对比组)

将乙二醇与柠檬酸(摩尔比 4:1)混合液体 90°C 溶解 20min,得到的澄清溶液中加入 Li_2CO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$,加热溶解后得到粘稠溶液, 180°C 真空干燥后得到的前驱体置于微波炉,以适当温度加热约 20min,得到尖晶石 LiMn_2O_4 样品.

2.4 组装实验电池

将尖晶石 LiMn_2O_4 样品(质量比 89%)、PTFE 粘合剂(3%)和导电碳黑(8%)混合研均后,加入适量有机溶剂,搅拌稀释为均匀糊状后,涂在铝箔上, 120°C 真空干燥 6h, 0.3MPa 下压片,即得涂层均匀的正极板.在充满干燥氩气的手套箱(H_2O 15ppm),以此正极片作为三电极体系中的工作电极,锂片作为参比电极和对电极, Celgard2400 微孔聚丙烯膜为隔膜, $1\text{M LiPF}_6\text{-EC} + \text{DEC}(1:1)$ 为电解质溶液,组装成实验电池,测试材料的循环伏安性能.另外在相同条件下,用此正极片作为正极,石墨作为负极,组装成样品电池,测试电池的充放电性能.

2.5 性能测试

循环伏安测试所用仪器为上海正方电子电器有限公司生产的 ZF-3 恒电位仪、ZF-4 电位扫描信号发生器和 ZF-10 数据采集存储器,扫描速率为 $20\text{mV}/\text{min}$,采样速度为 3s/次.恒电流充放电测试所用仪器为上海正方电子电器有限公司生产的 DC-5C 电池性能综合测试仪,电流密度为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$. XRD 测试所用仪器为日本理学 D/MAX-3B,管压 35kV ,管流 30mA , $\text{Cu K}\alpha$ 射线入射. SEM 所用仪器型号为美国 AMARY-1000B.上述仪器均

由计算机自动采集数据.

3 结果和讨论

3.1 不同合成方法得到的尖晶石 LiMn_2O_4 的循环伏安性能比较

图 1 给出不同合成方法得到的尖晶石 LiMn_2O_4 的循环伏安图. 从图中可以看出用微波 - 高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 (图 1 中 (a)), 其氧化 - 还原峰形比其它两者要尖, 且循环伏安曲线平滑, 这说明用微波 - 高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 , 其 Li^+ 的嵌入 / 脱嵌性能优于其它两种方法. 另外从图中还可以看出, 用微波 - 高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 , 其氧化峰位于 4.3V, 还原峰位于 3.86V, 两者相差 0.44V; 用溶胶 - 凝胶法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 (图 1 中 (b)), 其氧化峰位于 4.4V, 还原峰位于 3.7V, 两者相差 0.7V; 用马福炉 - 高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 (图 1 中 (c)), 其氧化峰不明显, 仅有一还原峰. 从三者的对比中也可以看出, 微波 - 高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 , 其 Li^+ 的嵌入 / 脱嵌性能更好.

3.2 不同合成方法制得的尖晶石 LiMn_2O_4 的电化学比容量与循环寿命分析

图 2 给出了不同合成方法所得尖晶石 LiMn_2O_4 放电比容量与循环次数关系. 从图中可以看出, 微波 - 高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 (图 2 中 a) 首次放电容量较大, 为 120mAh/g, 循环 50 后衰减率为 4.7%; 溶胶 - 凝胶法所得尖晶石 LiMn_2O_4 (图 2 中 b) 首次放电容量为 119mAh/g, 与微波 - 高分子网络法合成的样品大体相近, 但其衰减率高达 12%; 马福炉 - 高分子网络法所得尖晶石 LiMn_2O_4 (图 2 中 c) 衰减率虽较低, 为 5.4%, 但其容量太小. 这说明用微波 - 高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 不仅初始容量较高, 且其衰减率较小.

图 3 给出了微波 - 高分子网络法合成尖晶石 LiMn_2O_4 第一次与第五十次充放电过程的电压 - 时间关系图. 从图中可以看出经过循环, 样品的容量有较大保留, 且充放平台较稳, 平台电压较高. 这说明用微波 - 高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 的循环稳定性好, 这与上面的分析也基本相同.

3.3 不同合成方法所得尖晶石 LiMn_2O_4 微观形貌、相结构与电化学性能的关系

图 4 给出了不同合成方法所得尖晶石 LiMn_2O_4 的扫描电镜图. 从图中可以看出, 虽然三种样品的粒径都 $<1\mu\text{m}$, 但是用微波 - 高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 (图 4(a)) 的颗粒度最小, 分散最为均匀, 几乎无团聚现象, 而且它的颗粒表面形貌较为规则, 表明这种材料的界面效应小, 电化学嵌入 / 脱嵌的活性点较多, 在充放电过程中 Li^+ 的嵌入 / 脱嵌容易. 用溶胶 - 凝胶法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 (图 4(b)) 颗粒表面形貌不规则, 颗粒度较大, 有乱层出现, 表明这种材料界面效应较大, 对 Li^+ 的嵌入 / 脱嵌呈钝化作用. 用马福炉 - 高

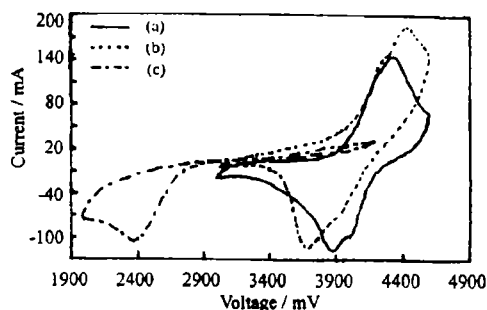


图 1 不同样品的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of different spinel LiMn_2O_4

(a) W-P method; (b) S-G method; (c) M-P method

子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 (图 4(c)), 其颗粒有明显的团聚现象, 且颗粒较粗, 其表面不规则, 说明这种材料也有较大的界面效应, 不利于 Li^+ 的嵌入/脱嵌。

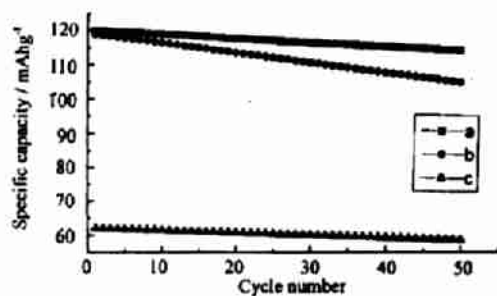


图 2 不同样品的容量衰减曲线

Fig. 2 Specific capacity dependence on cycle number of different spinel LiMn_2O_4

a: W-P method; b: S-G method; c: M-P method

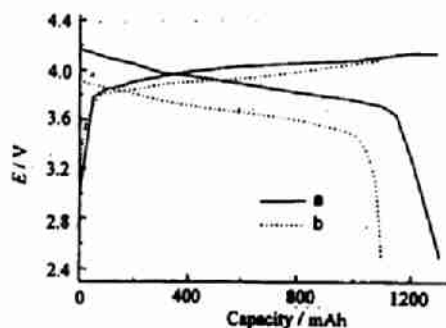


图 3 W-P 法合成 LiMn_2O_4 充放电曲线

Fig. 3 Charge/discharge curves of spinel LiMn_2O_4 prepared by W-P method

a: 1st cycle; b: 50th cycle

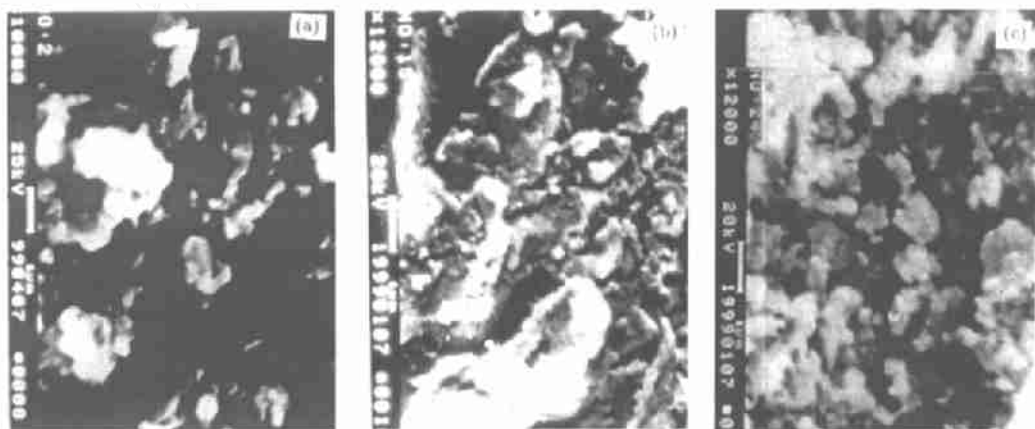


图 4 不同样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs for different spinel LiMn_2O_4

(a) W-P method; (b) S-G method; (c) M-P method

图 5 给出了不同合成方法得到的样品的粉末衍射图。从图中可以看出, 用微波-高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 (图 5 中 a) 相纯度最高, 并且计算其晶胞参数为 $a_0 = 8.2420 \text{ \AA}$, 与标准值相近。用溶胶-凝胶法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 (图 5 中 b) 相纯度最低, 分析表明尖晶石 LiMn_2O_4 的含量仅为 60.5%。用马福炉-高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 (图 5 中 c) 有两个杂峰, 分析表明此为 Mn_2O_3 的峰。研究表明, 以尖晶石 LiMn_2O_4 作为正极的锂离子电池容量衰减由以下三方面原因引起: (1) 充电过程中电极与电解液发生了反应; (2) Mn^{3+} 易发生如下歧化反应: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$; (3) 放电过程中由 Jahn-Teller 效应引起的尖晶石 LiMn_2O_4 结构变化^[5]。由此可见, 用微波-高分子网络法合成的尖晶石 LiMn_2O_4 在充放电过程中结构较为稳定, 不易发生 Jahn-Teller 效应, 因此衰减率较低, 这与上面的分

析一致。

3.4 微波 - 高分子网络法合成尖晶石 LiMn_2O_4 的机理分析

研究表明, 尖晶石 LiMn_2O_4 的合成温度并不高, 用传统合成方法比较难以合成相纯度高且活性高的尖晶石 LiMn_2O_4 , 是因为受到 Li^+ 与 Mn^{2+} 在加热过程中扩散速率的影响。

用微波 - 高分子网络法之所以能快速合成相纯度较高且活性也较高的尖晶石 LiMn_2O_4 , 有两方面原因: 其一, 聚丙烯酰胺有较大极性, 且形成胶体后有较大比表面积, 能将 Li^+ 和 Mn^{2+} 分散均匀。在微波加热过程中, 聚丙烯酰胺能较快挥发, 使 Li^+ 和 Mn^{2+} 能快速形成尖晶石 LiMn_2O_4 的分散晶粒, 而不是象固相合成法或液相合成法那样, 易在先生成的小晶粒上生成较大晶粒, 即发生团聚现象, 因此, 高分子网络法合成的尖晶石颗粒度小, 分散均匀。其二, 微波加热有以下两个优点: (1) 微波升温速率快。这不仅减少了杂相的生成, 而且避免了长时间高温加热过程中形成缺氧尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ 。研究表明当 $\delta=0.07$ 时, 甚至在室温下尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ 也会从立方相变为四方相^[6,7], 这会使尖晶石 LiMn_2O_4 在充放电过程中发生 Jahn-Teller 效应。因此, 微波加热生成的尖晶石 LiMn_2O_4 , 相纯度高, 循环稳定性好, 不易发生 Jahn-Teller 效应, 这与上面的分析也一致。(2) 微波是从前驱体内部升温, 这可以避免前驱体表面炭化后影响内部晶体的生成, 这也减少了晶体的团聚现象。另外, 微波在一定程度上提供了晶格生成过程中需要的晶格能, 也就是说微波加热提供的能量, 更易于晶体的生成。

因此, 用微波 - 高分子网络法合成尖晶石 LiMn_2O_4 不仅速度快, 而且所得材料颗粒度小, 相纯度高, 循环稳定性好。

4 结论

1. 循环伏安及充放电实验表明, 微波 - 高分子网络法合成的纳米晶尖晶石 LiMn_2O_4 初始容量达到 120mAh/g , 循环 50 次衰减率低于 5%。

2. 粉末衍射及电镜分析表明, 微波 - 高分子网络法合成的纳米晶尖晶石 LiMn_2O_4 , 不仅具有纳米晶特征, 而且颗粒度小、无团聚现象, 有利于充放电过程中 Li^+ 的嵌入 / 脱嵌。

3. 微波 - 高分子网络法充分吸收了网络作为载体骨架与微波快速合成的特性, 不仅为合成高性能锂离子电池正极材料提供了一个新方法, 而且为合成其它类型高性能陶瓷氧化物材料提供了一条新思路, 具有广泛的应用前景。

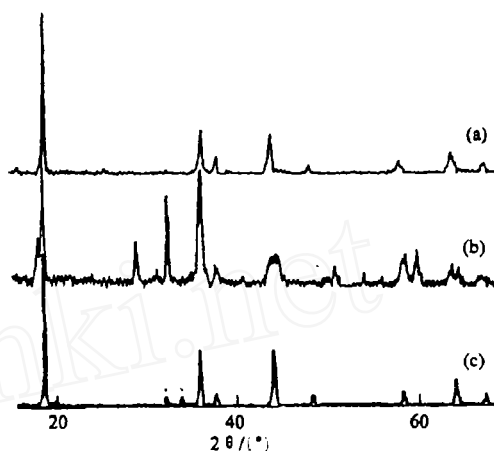


图 5 不同样品的 X 线衍射图谱

Fig. 5 XRD patterns of different spinel

LiMn_2O_4

(a): W-P method; (b): S-G method; (c): M-P method

参考文献:

- [1] Robertson A D, Lu S H, Averill W F, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 3500-3505.
- [2] Jiang Zhiping, Abraham K M. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 1591-1598.
- [3] Liu R S, Jang L Y, Chen J M, *et al.* *J. Solid State Chemistry*, 1997, **128**: 326-329.
- [4] Tabuchi Mitsuharu, Masquelier Christian, Kobayashi Hironori, *et al.* *J. Power Sources*, 1997, **68**: 623-628.
- [5] Jang Dong H, Shin Young J, Oh Seung M. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 2204-2211.
- [6] Koiwai Akihiko, Sugiyama Jun, Hioki Tatsumi, *et al.* *J. Power Sources*, 1997, **68**: 637-640.
- [7] Sugiyama Jun, Atsumi Taroh, Hioki Tatsumi, *et al.* *J. Power Sources*, 1997, **68**: 641-645.

Electrochemical Characterization of Superfine Spinel LiMn_2O_4 Synthesized By Microwave-Polymer Network Method

YANG Shu-Ting, ZHANG Yan-Feng, LU Qing-Zhang, YIN Yan-Hong,
ZHANG Ming-Chun, DING Li, ZHAO Lin-Zhi

(College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453002, China)

Abstract: Superfine spinel LiMn_2O_4 powders were synthesized with a gelation precursor by microwave-polymer network process. The gelation precursor was obtained by mixing Li_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ and polyacrylamide. Electrochemical tests show that the initial specific capacity is 120mAh/g, and the degradation rate of specific capacity is only 4.7% after 50 cycles. SEM and XRD results prove that the microwave-polymer network process can increase the purity of the phase, reduce the particle size of spinel LiMn_2O_4 , and provide more active sites for Li^+ intercalation. The microwave-polymer network process is a new method not only for synthesizing cathode material of Li ion cells, but also for synthesizing other advanced oxide ceramic materials.

Key words LiMn_2O_4 ; spinel; polymer; network; microwave