

文章编号: 1000-324X(2005)06-1368-05

溶胶 - 凝胶法制备尖晶石锂锰氧正极材料

刘素琴, 路雁雁, 黄可龙

(中南大学化学化工学院功能材料化学研究所, 长沙 410083)

摘 要: 以丙氨酸为螯合剂采用软化学法制备了锂锰氧化物. XRD 分析结果表明所合成的产物为尖晶石型锰酸锂; 采用 SEM 对产物的形貌进行了表征, 结果表明所合成产物主要为棒状, 且颗粒大小分布均匀. 通过 FT-IR 及 TG/DTA 等手段初步探讨了产物的合成机理. 采用循环充放电测试考察了产物的电化学性能, 结果表明采用此法制备的产物具有优异的电化学性能.

关 键 词: LiMn_2O_4 ; 溶胶 - 凝胶; 电化学性能

中图分类号: TM 912 **文献标识码:** A

1 引言

目前商业化锂离子电池用正极材料主要为锂钴氧化物, 因钴资源贫乏, 寻找价廉的锂钴氧化物替代品成为锂离子电池发展的必然要求^[1], 尤其是锂离子电池大型动力电源原材料耗用量大, 且锂钴氧存在安全隐患, 使这种要求变得更加迫切. 尖晶石 LiMn_2O_4 具有原料便宜、无毒、电压平台高等优点, 被认为是下一代锂离子电池理想的正极材料^[2], 对其研究正在引人注目的发展. 为更好地控制产物的结构继而改进其电化学性能, 近年来开发了各种各样的干(固态)、湿化学合成技术^[3]. 溶胶 - 凝胶法是其中最具吸引力的方法之一.

采用溶胶 - 凝胶法^[4]可使金属离子按照原子比进行分散, 操作简单, 合成材料的化学计量比易于控制, 并可降低制备温度, 且较易实现掺杂, 产物纯度高、均匀. 有报道分别采用 PAA、苹果酸、PVB 为螯合剂合成的 LiCoO_2 及 LiNiO_2 具有高结晶度及粒径均一度^[5]. 此外还有研究者采用羟基乙酸^[5]、酒石酸^[6]、柠檬酸^[7]、PVA^[8]、PVP^[9]、草酸^[10]、琥珀酸^[11]、天门冬氨酸^[12] 为添加剂来制备锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 等. 研究表明溶胶 - 凝胶法中螯合剂的选取对于产物的物理化学性能有着重要影响.

本文采用丙氨酸络合反应方法合成了尖晶石 LiMn_2O_4 . 对产物进行了 XRD 及 SEM 表征, 且对锂锰丙氨酸前驱体进行了 FTIR 及 TG/DTA 分析以探讨其结构及合成机理. 并将产物 LiMn_2O_4 组装成实验电池进行了电化学性能测试.

2 实验

2.1 LiMn_2O_4 的合成

收稿日期: 2004-10-20, 收到修改稿日期: 2004-12-31

基金项目: 国家自然科学基金(20376086); 高校博士点基金(20030533001)

作者简介: 刘素琴(1966-), 女, 副教授. E-mail: sqliu2003@126.com

将摩尔比为 1:2 的乙酸锂和乙酸锰溶于去离子水再加入一定剂量的丙氨酸, 在 60~80°C 磁力搅拌数小时后于 80°C 干燥 24h 得透明干凝胶前驱体, 将其研磨后置于马弗炉中于 600°C 下焙烧数小时即可得尖晶石结构 LiMn_2O_4 活性材料。

2.2 分析仪器

Rigaku D/Max 2500 型全自动 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶。JSM-5600LV 型扫描电镜; SDTA851 热重分析仪; 红外光谱图是在 Avatar 360 FT-IR 红外光谱仪 (Thermo Nicolet) 上测得的, 扫描范围 4000~400 cm^{-1} 。

2.3 电极制备和电池组装

将样品与乙炔黑和 PTFE 乳液按 80:10:10 的质量比混合均匀, 在 120°C 下真空干燥 12h 后均匀涂布在不锈钢网上, 用压片机在 10MPa 的压力下压片, 制得模拟电池用正极。以锂片为负极, 德国 Merck 公司生产的 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6\text{-EC+DMC(V/V1:1)}$ 为电解液。用自制的电池模具在充氩气的 UNIlab 手套箱 (MBRAUN) 中组装成模拟电池, H_2O 、 O_2 的浓度均 <1ppm。在武汉力兴公司生产的电池程控测试仪测试充放电性能和循环可逆性能, 其条件为: 室温, 0.5C 恒流充放电。充电时先恒流后恒压, 充放电的电压区间为 3.5~4.3V (vs. Li/Li^+)。

3 结果和讨论

3.1 样品的 XRD 表征及形貌

图 1、2 是在不同温度下制得的产品 XRD 图谱。可见 320°C 焙烧 12h 的样品的 XRD 图上只出现单一的尖晶石型锂锰氧化物衍射峰, 结晶性已比较好。但 600°C 恒温 12h 制得的样品 XRD 图。与前者相比峰形更尖锐, 表明产品的结晶性更好。

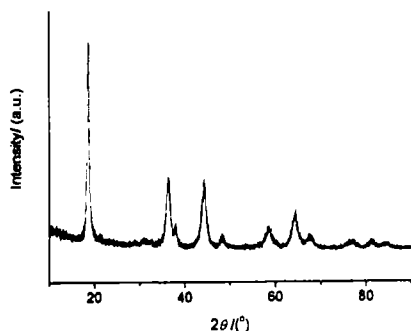


图 1 320°C 焙烧样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the sample calcined at 320°C

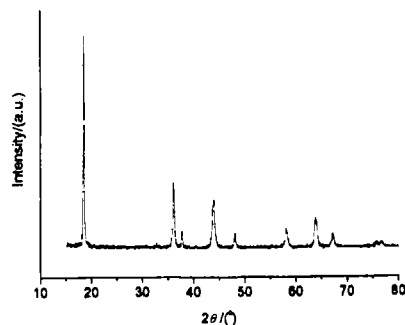


图 2 600°C 焙烧样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the samples calcined at 600°C

图 3 是经 600°C 焙烧后样品的 SEM 形貌。可见大部分为棒状, 且颗粒大小分布均匀。此形貌与用羟基乙酸^[5]及用酒石酸^[6]作为螯合剂制得的锂锰氧有较大差异。

3.2 FT-IR 分析锂锰丙氨酸前驱体的结构

图 4 是丙氨酸原料及醋酸锂丙氨酸溶胶、醋酸锰丙氨酸溶胶, 锂锰丙氨酸溶胶在 80°C 干燥后所得凝胶的 FT-IR 图。从图中可见一些特征峰的变化。

丙氨酸原料中 3112.26 cm^{-1} 的强峰可归属于 N-H 的伸缩振动, 通常伯胺在 3450~3225 cm^{-1} 范围内会出现双峰, 而 O-H 的伸缩振动也会出现在此范围内, 3447.34 cm^{-1} 峰可能是 N-H 及 O-H 伸缩振动的吸收带。1624.34 cm^{-1} 峰可能是 N-H 的变形振动吸收带。2123.47 cm^{-1}

峰对应于 NH_2 的面内变形剪式振动. 2601.25cm^{-1} 峰可能对应于 $\text{NH}\cdots\text{O}$ 在某种程度上相互作用. 此外 1594.52cm^{-1} 峰可能对应于 CO_2 的不对称伸缩振动. 1407.84cm^{-1} 峰可能对应

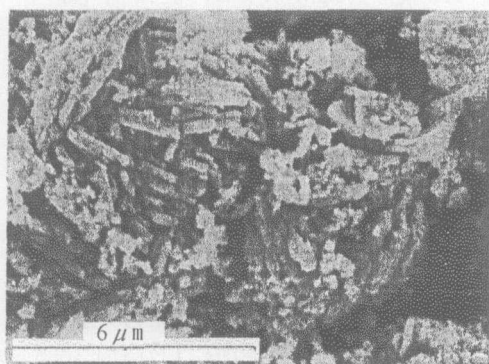


图 3 600°C 焙烧样品的 SEM 照片
Fig. 3 SEM photograph of the sample calcined at 600°C

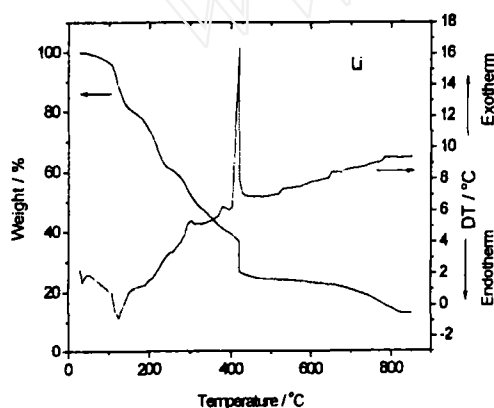


图 5 醋酸锂与丙氨酸所制前驱体的热重 - 差热曲线图
Fig. 5 TG-DTA analysis for lithium Ala precursors

3.3 TG-DTA分析前驱体焙烧过程

图 5 是醋酸锂与丙氨酸制得的干凝胶前驱体的 TG-DTA 曲线图, 从 DTA 上看出, 在 40、120、 210°C 左右有三个吸热峰, 与其对应应在 TG 上出现了三个小平台. 40°C 左右小的吸热可能对应于样品中吸附水的失去, DTA 曲线中吸热不明显; 120°C 左右的吸热峰可能对应于凝胶中结晶水的脱除. 210°C 左右的峰可能是该凝胶中部分物质的分解. 在 410°C 时, 出现强烈的失重现象, 同时对应于 DTA 图中的放热过程, 表明在这个时候发生了反应

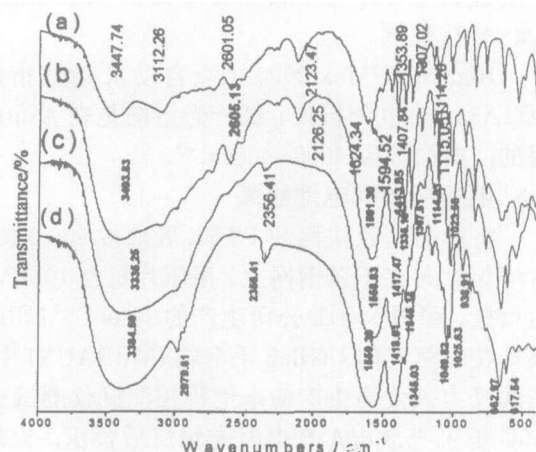


图 4 (a) 丙氨酸、(b) 锂丙氨酸前驱体、(c) 锰丙氨酸前驱体、(d) 锂锰丙氨酸前驱体的 FT-IR 谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of (a) Ala, (b) lithium Ala, (c) manganese Ala and (d) lithium manganese Ala precursors

于 CO_2 的伸缩振动. 1353.38 及 1307.02cm^{-1} 中等吸收的峰可能对应于 CO 的伸缩振动吸收.

从图中对比可见, 锰的丙氨酸前驱体中, 原丙氨酸 3000cm^{-1} 以上的两个峰转变为 3353.25cm^{-1} 处的一宽而强的峰; 原丙氨酸 2601.25cm^{-1} 处的峰也移位. 原 1594.52 、 1407.84 、 1353.38 及 1307.02cm^{-1} 处的峰移至 1558.53 、 1417.47 、 1353.34cm^{-1} . 说明锰与丙氨酸中氮及羰基均有某种程度的键合作用.

而在锂的丙氨酸前驱体 FTIR 图中, 原丙氨酸中 3112.26 及 2601.15 与 2123.47cm^{-1} 处的峰与其对应的基本未变. 仅原 3447.34cm^{-1} 处的峰移至 3403.83cm^{-1} , 说明锂仅与羟基氧有某种程度键合作用.

混合物中有机物的燃烧分解反应, 随后失重趋于缓慢. 而采用酒石酸与锂的配合物其强放热峰则出现在 610°C ^[6], 可见采用丙氨酸作螯合剂可在较低的温度下促使反应的进行.

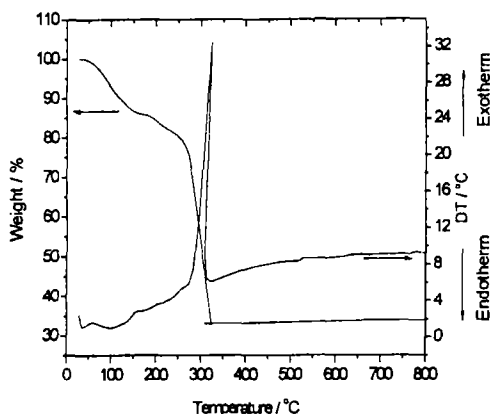


图 6 醋酸锰与丙氨酸所制前驱体热重-差热曲线图

Fig. 6 TG-DTA analysis for manganese Ala precursors

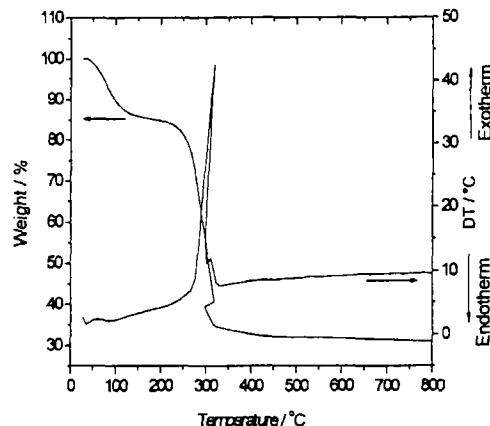


图 7 醋酸锂、醋酸锰与丙氨酸所制前驱体热重-差热曲线图

Fig. 7 TG-DTA analysis for lithium manganese Ala precursors

图 6 是醋酸锰与丙氨酸制得前驱体的 TG-DTA 曲线图, 从热重曲线上看出, 在 40°C 及 90°C 附近有两个小的吸热峰对应于 TG 图的两个失重平台. 此过程对应于前驱体中水分的脱除, 160°C 时失重至 86.12%, 此后失重较缓, 直到 270°C 时出现的强烈失重现象, 表明在此温度反应混合物中有机物发生了分解反应. 310°C 以后样品基本无失重现象.

醋酸锰的热分解温度是在 400°C , 与此相比也表明所形成的锰丙氨酸前驱体的热分解温度大大降低了.

图 7 是醋酸锂、醋酸锰与丙氨酸制的前驱体的 TG-DTA 曲线图, TG 图中 $130\sim 220^{\circ}\text{C}$ 有明显平台, 失重很小. 从 250°C 开始失重明显增大, 300°C 左右 DTA 图中出现强放热峰, 此时发生剧烈反应, $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 失重可能对应于前驱体中水分的失去, 在 $250\sim 320^{\circ}\text{C}$ 之间出现的强烈失重现象表明, 在此温度范围内可能发生了反应混合物中有机物的分解反应, 与此对应, DTA 曲线上有一个强放热峰. 此后无明显吸热及放热反应, 表明产物已初步形成, 可从图 1 得以证实.

而柠檬酸的锂锰前驱体在 450°C 出现强放热过程, 此后基本不发生失重^[7]. 可见丙氨酸较之某些其他常用的螯合剂更有利于产品的低温合成.

3.4 样品的充放电性能及循环性能表征

图 8 是将所制得的丙氨酸锂锰前驱体在 600°C 下恒温 24h 所得样品在 $1.37\text{mA}/\text{cm}^2$ 充放电所得循环放电曲线, 首次充电容量达到 $115.42\text{mAh}/\text{g}$, 平均充放电效率在 98% 以上, 100

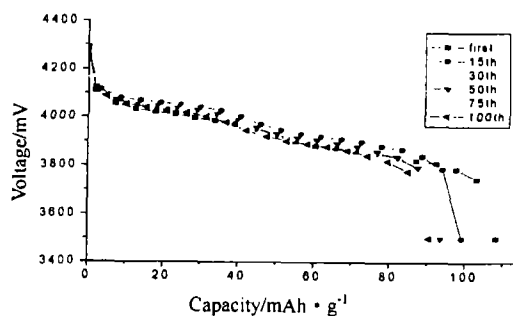


图 8 LiMn_2O_4 粉末在 $1.37\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的放电曲线

Fig. 8 Discharge curves of LiMn_2O_4 powders with a discharge current density of $1.37\text{mA}/\text{cm}^2$

次循环后仍保持 90% 的初始容量. 两个明显的充放电平台出现在 4.10 及 3.95V, 即典型的尖晶石型锂锰氧的放电平台. 可见此样品在较大的充放电密度下依然表现出了优良的电化学性能.

4 结论

采用丙氨酸络合合成法可以在较低温度下制得电化学性能优异的尖晶石型锂锰氧化物. 所形成的前驱体的 FT-IR 结果表明, 在目标产物的合成过程中, 丙氨酸与金属锂、锰形成了配合物, 这有助于低温制备尖晶石型锂锰氧化物.

参考文献

- [1] Zhong Qiming, Arman Bonakdarpour, *et al.* *The Electrochem. Soc.*, 1997, **144** (1): 205-213.
- [2] Motoharu Saitoh, Misuru Sano, *et al.* *The Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(1): A17-A22.
- [3] Zhang Yuelan, Shin Heon-Cheol, Dong Jian, *et al.* *Solid State Ionics*, 2004, **171**: 25-31.
- [4] Wu Hui, LEI Jia-heng, *et al.* *J. of Wuhan Univ. of Tech- Mater. Sci. Ed.*, 2002, **17** (4): 20-24.
- [5] Sun Yang-Kook. *Solid State Ionics*, 1997, **100**: 115-125.
- [6] Hon Y M, Chung H Y, Fung K Z, *et al.* *J. Solid state Chemistry*, 2001, **160**: 368-376.
- [7] Kushida K, kuriyana K. *Applied Physics Letters*, 2000, **76** (16): 2238-2240.
- [8] Koh Takahashi, Motoharu Saitoh, Mitsuru Sano, *et al.* *J. The Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(1): A173-A177.
- [9] Young Ho Rho, Kiyoshi Kanamura, Takao Umegaki. *J. The Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(1): A107-A111.
- [10] G Ting-Kuo Fey, Chen J G, Subramanian V, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **79**: 21-29.
- [11] Castro-García S, Castro-Gouveiro A, M A Senari's-Rodríguez, *et al.* *Solid State Ionics*, 2003, **156**: 15-26.
- [12] Kim Dong-Won, Sun Yang-Kook. *Solid State Ionics*, 1998, **111**: 243-252.

Preparation of LiMn_2O_4 by Sol-Gel Method and Its Properties

LIU Su-Qin, LU Yan-Yan, HUANG Ke-Long

(Institute of Functional Materials & Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Lithium manganese oxide, as a cathode material for Li-ion battery, was prepared by the sol-gel method with Ala as a chelating agent. The powder samples were confirmed to be a single phase LiMn_2O_4 by X-ray diffraction (XRD) studies. The textural properties of the powder samples were examined by scanning electron microscope (SEM), showing that the powders mainly consist of rod-shaped particles with uniform particle sizes. The synthesis mechanism of LiMn_2O_4 was preliminarily investigated by FT-IR and TG-DTA etc. Electrochemical properties of the sample were evaluated with charge and discharge tests. The results show that the samples have excellent electrochemical properties.

Key words LiMn_2O_4 ; sol-gel; electrochemical properties