

文章编号: 1000-324X(2003)02-0313-07

低热固相反应法在多元金属复合氧化物合成中的应用

— 锂离子电池正极材料 $r\text{-LiMnO}_2$ 的合成、结构及电化学性能研究

唐新村¹, 何莉萍¹, 陈宗璋¹, 贾殿赠²

(1. 湖南大学化学化工学院, 长沙 410082; 2. 新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 820046)

摘 要: 以氢氧化锂、醋酸锰和草酸为原料, 采用低热固相反应法于 $350\sim 700^\circ\text{C}$ 下直接通过热处理制备了锂离子电池正极材料 $r\text{-LiMnO}_2$ 粉体样品. X 射线衍射分析表明, 采用该法得到的样品与 LiCoO_2 具有类似的晶型. 由于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应使 $r\text{-LiMnO}_2$ 与同样方法合成的 LiCoO_2 及 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 相比, 晶胞形状变得更加扁平, 晶胞体积增大. 选区电子衍射研究表明高于 600°C 焙烧温度所得的 $r\text{-LiMnO}_2$ 样品中含立方尖晶石结构杂质相. $2.5\sim 4.3\text{V}$ 之间的充放电测试结果表明, 样品的充放电容量随焙烧温度的升高而增大, 但高于 600°C 的样品具有 3V 和 4V 两个充放电平台, 而 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 的样品只有一个 3V 充放电平台, 并且循环过程中结构非常稳定.

关键词: 锂离子电池; 低热固相反应法; $r\text{-LiMnO}_2$ 正极材料

中图分类号: TM 912 **文献标识码:** A

1 引言

由于锰的资源多, 价格低, 对环境污染小, 锂锰氧化物 (如尖晶石结构 LiMn_2O_4 、层状结构 LiMnO_2) 已成为倍受关注的锂离子电池正极材料. 其中层状结构 LiMnO_2 由于理论充放电容量 ($285\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 比尖晶石结构 LiMn_2O_4 ($148\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 高出近一倍, 锂离子嵌入电压在 3V (vs. Li/Li^+) 左右, 与现有的电解质安全电压窗口非常匹配, 已引起了人们极大的兴趣^[1~3]. LiMnO_2 与其它锂-金属氧化物不同, 由于 $\text{Mn}^{3+}(d^4)$ 有四个平行自旋的未成对 d 电子, 在 MnO_6 八面体中 d 轨道发生能级分裂导致 Jahn-Teller 畸变, 降低了 LiMnO_2 的对称性, 使其晶体结构复杂化^[4]. 文献报道的晶型有 $o\text{-LiMnO}_2$ (斜方晶系, 空间群为 $Pmnm$)^[5,6] 和 $m\text{-LiMnO}_2$ (单斜晶系, 空间群为 $C2/m$)^[4,7] 和 $r\text{-LiMnO}_2$ (六方晶系, 空间群为 $R3m$) 三种. 其中 $r\text{-LiMnO}_2$ 的晶体结构与 LiCoO_2 相同, 晶体对称性最好, 虽然文献 [8] 对该结构进行过讨论, 但关于 $r\text{-LiMnO}_2$ 的合成、实测结构及电化学性能尚未见文献报道.

制约 LiMnO_2 商品化的因素主要有两个: 一是合成困难; 二是结构不稳定, 在循环过程中容易转化为 4V 充放电平台的尖晶石相^[5,9~11]. 由于高温下 LiMnO_2 的稳定性比尖晶石 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及层状岩盐结构的 Li_2MnO_3 均差, 因此直接通过热处理很难合成出

收稿日期: 2002-01-11, 收到修改稿日期: 2002-03-04

基金项目: 留学回国人员基金 (教外司留 (2000)479)

作者简介: 唐新村 (1971-), 男, 博士. E-mail: tangxincun@sina.com.cn

纯的样品^[5,7]。目前,层状 LiMnO_2 主要通过“软化学”法,如离子交换法将 Li^+ 取代结构相对稳定的 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 中的 Na^+ 而制得,得到的一般为非化学计量比的 $\text{o-Li}_x\text{MnO}_2$ ^[1,5,6]。为了抑制 Mn^{3+} 进一步氧化成 Mn^{4+} 而形成尖晶石结构,直接热处理合成层状 LiMnO_2 一般在氮气或氩气等缺氧气氛下进行^[12,13],但得到的产物还是含有锰的氧化物及 Li_2MnO_3 等杂质,并且充放电循环过程中 3V 平台转化为尖晶石相的 4V 平台现象很严重。

低热固相反应是指固相物质在室温或近室温 ($\leq 100^\circ\text{C}$) 下进行的化学反应,该法在配位化合物、非线性光学材料及纳米材料等方面的应用已经有许多文献报道^[14~16]。本文以氢氧化锂、醋酸锰和草酸为原料,采用低热固相反应法合成了锂锰比为 1:1 的前驱体。该前驱体在空气气氛下于 $350\sim 700^\circ\text{C}$ 直接焙烧制得晶体结构与 LiCoO_2 基本相同的 r-LiMnO_2 样品,但焙烧温度高于 600°C 时出现立方尖晶石杂质相。充放电性能测试结果表明,低于 500°C 焙烧温度所得的样品只表现出一个 3V 充放电平台,并且在循环过程中没有发现明显的 3V 平台转化为尖晶石相的 4V 平台的现象。而高于 600°C 焙烧所得样品明显具有 3V 和 4V 两个充放电平台,这与样品中存在的尖晶石杂质相有关。

2 实验

2.1 样品的制备

将氢氧化锂(分析纯)和草酸(分析纯)按一定比例混合,于玛瑙研钵中研磨 30min,然后加入相应摩尔数的醋酸锰(分析纯),混合研磨 60min 得粉红色糊状中间体。上述中间体在 150°C 下真空干燥 24h,得疏松泡沫状前驱体。将该前驱体在空气气氛下恒温焙烧 12h,焙烧温度分别为 350 、 500 、 600 、 700°C ,随炉冷却得产物。

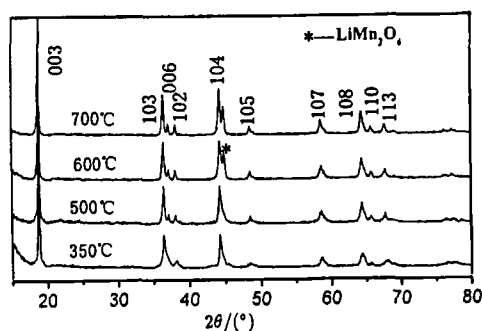


图 1 不同温度下制得的 LiMnO_2 的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns for r-LiMnO_2 powders prepared at different temperatures

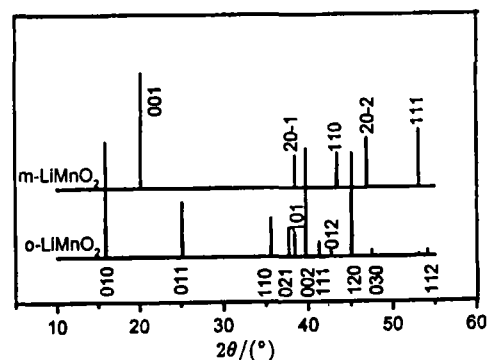


图 2 o-LiMnO_2 和 m-LiMnO_2 的 XRD 图
Fig. 2 Powder XRD patterns for o-LiMnO_2 and m-LiMnO_2

2.2 样品的测试与表征

电极的制备是将上述方法制备的 LiMnO_2 和乙炔黑导电剂、聚四氟乙烯粘结剂以 8:1:1 的质量百分比混合均匀,碾压成膜压制于不锈钢网集流体上制得正极片, 80°C 下真空干燥 24h。将干燥好的正极片作为正极,金属锂片为负极, Celgard2400 为隔膜,电解液为 $\text{PC}+\text{DMC}(1:1 \text{ 体积比})+1\text{M}$ 的 LiPF_6 ,在氩气气氛手套箱内组装成实验电池。充放电测试所用仪器为武汉蓝电电子有限公司生产的 Land BTI-40 电池测试系统,计算机采集数据,测

试电流密度为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$, 充放电电压范围为 $2.5\sim 4.3\text{V}$. 粉末 X 射线衍射分析采用日本理学 (Rigaku) D/Max-3B X 射线衍射仪, $\text{Cu}/\text{K}\alpha$. 电子衍射分析采用 HITACHI, H-800 透射电镜, 200kV .

3 结果和讨论

3.1 样品的结构与形貌分析

不同焙烧温度下所得样品的粉末 X 射线衍射图及各衍射峰的晶面指数见图 1, 各样品的主要衍射峰位置与文献报导的 $\text{o-LiMnO}_2^{[5]}$ 和 $\text{m-LiMnO}_2^{[7]}$ 的 XRD 图 (如图 2 所示) 完全不同, 而与六方晶系 (空间组群为 $R3m$) 的 LiCoO_2 基本相同, 说明通过低热固相反应法得到的样品为对称性很好的六方晶系的 r-LiMnO_2 (空间组群为 $R3m$). 从图 1 还可看出, 随着前驱体焙烧温度的提高, 衍射峰强度增大, 并且 (006) 和 (102) 峰、(108) 和 (110) 峰发生明显的分离, 这一现象与 LiCoO_2 相同, 表明提高温度有利于降低 r-LiMnO_2 样品中阳离子的无序度^[17]. 但是 600 和 700°C 样品的 (104) 峰右侧出现一肩峰 (如 * 所示, $2\theta=44^\circ$), 该峰与尖晶石结构锂锰氧的 (400) 峰位置是一致的. 由于 r-LiMnO_2 的高温稳定性比立方尖晶石相差, 在高温下容易转化为尖晶石相锂锰氧, 因此推测高于 600°C 的样品中含有尖晶石相杂质. 图 3 为 600 和 700°C 下焙烧所得样品中检测到的立方尖晶石锂锰氧晶粒的选区电子衍射花样图, 图中 a/b 、 c/b 和 \vec{a} 与 \vec{b} 的夹角数据与立方点阵晶体沿 $[112]$ 晶带轴方向的标准电子衍射花样 ($a/b=1.633$, $c/b=1.915$, \vec{a} 与 \vec{b} 的夹角为 90°)^[18] 基本一致, 进一步说明高温样品中含有立方尖晶石杂质相. 因此要得到纯的 r-LiMnO_2 , 焙烧温度不能高于 600°C . 对 o-LiMnO_2 的研究表明, 低温合成有利于提高产物的充放电容量^[19]. 但是在本文中当前驱体焙烧温度低于 300°C 时, 即使延长焙烧时间到 48h , 得到的产物颜色偏黄, X 射线衍射峰杂乱 (如图 4 所示). 因此低热固相反应法合成 r-LiMnO_2 的适宜温度范围在 $350\sim 600^\circ\text{C}$ 之间. 对于低热固相反应法合成的前驱体在较低的焙烧温度下可以得到对称性很高的 r-LiMnO_2 的原因还有待于进一步的研究.

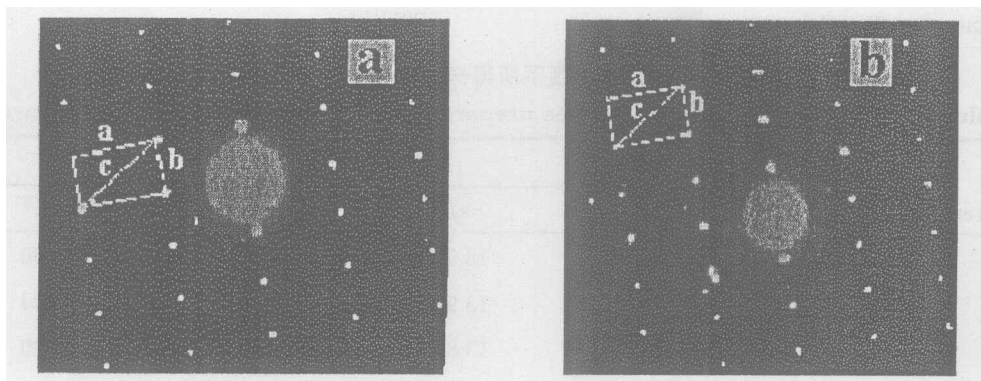


图 3 在 700°C (a) 和 600°C (b) 焙烧所得样品沿 $[112]$ 晶带轴方向的选区电子衍射花样
Fig. 3 Along $[112]$ crystal axis, selected-area electron diffraction patterns of samples prepared at 700°C (a) and 600°C (b)

Note: In (a), $a/b=1.6348$, $c/b=1.9130$; In (b), $a/b=1.6272$, $c/b=1.9090$; The angle included between \vec{a} and \vec{b} is 90°

根据图 1 所给出的 XRD 数据和六方晶系面间距与晶面指数、晶胞参数的关系, 利用最

小二乘法计算得到的晶胞参数见表 1. 由表 1 中的数据可以看出, 随着焙烧温度的提高, 样品的 a 轴伸长, c 轴缩短, 表明晶胞形状变得更加扁平, 同时晶胞体积 V 增大. 与同样方法合成的 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 相比, r-LiMnO_2 的 c/a 比值偏小, 而晶胞体积 V 偏大, 并且 r-LiMnO_2 的 c/a 比值与 V 对焙烧温度的敏感性比 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 大得多, 如图 5 所示. 由于 Mn^{3+} 的离子半径比 Co^{3+} 大, 并且 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}(\approx 1.95\text{\AA})$ 键长比 $\text{Co}^{3+}-\text{O}(\approx 1.90\text{\AA})$ 略长, 因此 r-LiMnO_2 的晶胞体积偏大是正常的现象. 而 c/a 值的变化反映了 MnO_6 八面体的 Jahn-Teller 畸变导致晶胞发生形变程度^[20], 比值偏小表明沿着 c 轴方向的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}$ 键长比层面方向的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}$ 键长短一些. 从图 5 可看出, r-LiMnO_2 的 c/a 值和 V 值受焙烧温度的影响比 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 要大得多, 这表明 r-LiMnO_2 的晶体结构随着焙烧温度的升高很容易发生 Jahn-Teller 畸变. 因此, 焙烧温度是影响样品晶体结构及电化学性能的主要工艺参数.

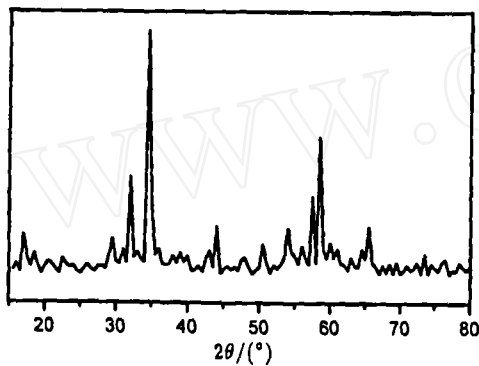


图 4 前驱体在 300°C 下焙烧 48h 所得样品的 XRD 图
Fig. 4 XRD pattern of samples prepared by sintering the precursor at 300°C for 48h

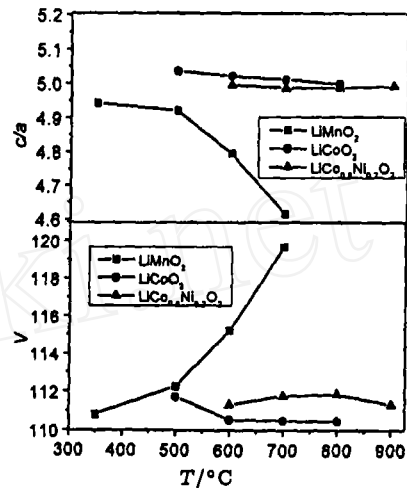


图 5 不同焙烧温度下 r-LiMnO_2 、 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 的 c/a 值和 V 值
Fig. 5 c/a and V values of r-LiMnO_2 , LiCoO_2 and $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ prepared by low-heating solid-state reaction at different sintering temperatures

表 1 不同焙烧温度下所得样品的晶体结构参数

Table 1 Lattice parameters of samples prepared at different sintering temperatures

Sintering temperature/ $^\circ\text{C}$	Lattice parameters			
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$V/\text{\AA}^3$
350	2.8197	13.9354	4.9422	110.80
500	2.8362	13.9536	4.9198	112.24
600	2.8856	13.8349	4.7945	115.20
700	2.9596	13.6596	4.6154	119.65

Note: $V = a^2 \times c$

3.2 充放电曲线

图 6a、6b 分别为 500°C 和 700°C 焙烧温度下所得样品的充放电曲线, 各样品的初始充放电容量数据见表 2, 其中 4V 区容量指 $3.75\sim 4.30\text{V}$ 之间的容量. 从图 6 可以看出, 500°C 样品只有一个 3V 平台, 而 700°C 样品有 3V 和 4V 两个充放电平台. 由表 2 可知, 样品的初始

充电容量随温度的升高而增大,但是当焙烧温度高于 500°C 时,样品在 4V 区的充放电容量急剧增大.结构与电化学性能的对比研究表明^[21,22],4V 充放电平台是由于样品中含尖晶石

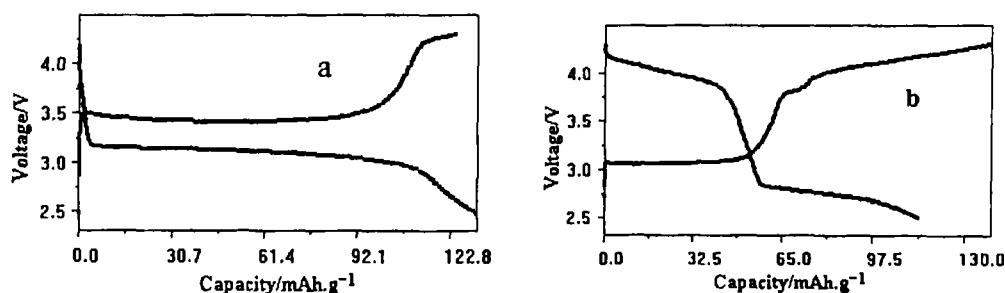


图 6 充放电曲线 (图 a: 500°C 样品, 图 b: 700°C 样品)

Fig. 6 Charge/discharge curves of samples prepared at the sintering temperatures of 500°C (a) and 700°C (b), respectively

表 2 不同焙烧温度所得样品的充放电容量

Table 2 Charge/discharge capacities of samples prepared at different sintering temperatures

Sintering temperature	First charge/discharge capacities/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$		30th cyclic charge/discharge capacities/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	
	Total capacities	Capacity in 4V region	Total capacities	Capacity in 4V region
350°C	106.6	12.7	72.8	14.4
	(104.2)	(1.2)	(71.3)	(0.8)
500°C	124.4	19.3	105.9	23.2
	(131.4)	(1.0)	(95.4)	(0.7)
600°C	137.8	65.3	98.6	49.4
	(107.8)	(40.4)	(90.4)	(47.4)
700°C	139.5	75.4	94.2	51.2
	(97.9)	(47.7)	(87.1)	(50.9)

Note: The values in brackets are discharge capacities. The voltage region of 4V is $3.75\sim 4.3\text{V}$

结构相.从充放电曲线来看, 700°C 样品的 4V 区容量约占了总容量的一半左右,说明样品中含有尖晶石结构相,这与前面的结构分析结果是一致的.研究表明^[5,9~11],通常层状 LiMnO_2 (如 $\alpha\text{-LiMnO}_2$ 和 $m\text{-LiMnO}_2$) 由于结构的不稳定性,部分在充放电循环过程中会转变为尖晶石相,从而使部分 3V 平台的容量转变为 4V 平台,降低了 3V 平台的容量.从 500°C 样品的前 30 次充放电循环曲线 (见图 7) 来看,经过 30 次循环后

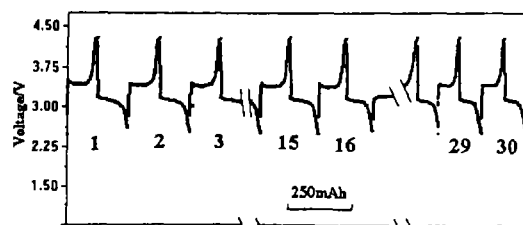


图 7 500°C 样品的前 30 次充放电循环曲线

Fig. 7 Charge/discharge cyclic performance of samples prepared at 500°C

也没有出现明显的 4V 平台, 说明该样品的结构是比较稳定的, 在充放电循环中没有出现明显的向尖晶石相转变的现象. 从图 6 还可以看出, 700°C 样品的充电曲线上在 3.8V 左右有一小平台, 表明该样品在 3.8V 左右的充电态下可能发生了相转变反应, 该平台所反映出的信息还有待于进一步的研究.

4 结论

1. 采用低热固相反应法可以直接通过热分解合成出与 LiCoO_2 结构相似的 r-LiMnO_2 化合物, 适宜的温度范围在 350~600°C 之间. 由于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应使 MnO_6 八面体发生畸变, 焙烧温度对样品晶体结构及电化学性能的影响很大.

2. 温度高于 600°C 时样品中有明显的尖晶石相杂质, 充放电曲线表现出 3V 和 4V 两个平台, 而焙烧温度在 500°C 以下的样品充放电曲线基本上只有一个 3V 平台, 充放电循环过程中没出现明显的 3V 平台向 4V 平台转化的现象, 表明该样品在循环过程中结构是比较稳定的.

参考文献

- [1] Bach S, Pereira-Ramos J P, Baffier N. *J Electrochem Soc.*, 1996, **143**: 3429-3434.
- [2] Nitta Y, Nagayama M, Miyake H, et al. *J Power Sources*, 1999, **81-82**: 49-53.
- [3] Paulsen J M, Thomas C L, Dahn J R. *J Electrochem Soc.*, 1999, **146** (10): 3560-3565.
- [4] Ceder G, Mishra S K. *Electrochem and Solid-state Lett.*, 1999, **2** (11): 550-552.
- [5] Jang Y, Huang B, Wang H, et al. *J Electrochem Soc.*, 1999, **146** (9): 3217-3223.
- [6] Doeff M M, Richardson T J, Kepley L. *J Electrochem Soc.*, 1996, **143** (8): 2507-2516.
- [7] Ammundsen B, Desilvestro J, Groutso T, et al. *J Electrochem Soc.*, 2000, **147** (11): 4078-4082.
- [8] Croguennec L, Deniard P, Brec R. *J Electrochem Soc.*, 1997, **144** (10): 3323-3330.
- [9] Shao-Horn Y, Hackney S A, Armstrong A R, et al. *J Electrochem Soc.*, 1999, **146** (7): 2404-2412.
- [10] Levi E, Zinigrad E, Teller H, et al. *J Electrochem Soc.*, 1997, **144** (12): 4133-4141.
- [11] Vitins G, West K. *J Electrochem Soc.*, 1997, **144**: 2587-2593.
- [12] Davidson I J, Mcmillan R S, Slegel H, et al. *J Power Sources*, 1999, **81-82**: 406-411.
- [13] Gummow R J, Mthackeray M. *J Electrochem Soc.*, 1994, **141**: 1178-1183.
- [14] 贾殿赠, 余建群, 夏 熙. 科学通报, 1998, **43**: 172-174.
- [15] Xin X Q, Zheng L M. *J. Solid State Chem.*, 1993, **106**: 451-460.
- [16] 周益明, 忻新泉. 无机化学学报, 1999, **15** (3): 273-292.
- [17] Cho J, Jung H, Park Y, et al. *J Electrochem Soc.*, 2000, **147**: 15-20.
- [18] 周 玉, 武高辉. 材料分析测试技术. 哈尔滨工业大学出版社, 1998. 265.
- [19] Gummow R J, Liles D C, Mthackeray M. *Mater Res Bull.*, 1994, **28**: 1249-1254.
- [20] Ohzuku T, Kato J, Sawai K, et al. *J Electrochem Soc.*, 1991, **138**: 2556-2560.
- [21] Ohzuku T, Kitagawa M, Hirai T. *J Electrochem Soc.*, 1990, **137**: 769-775.
- [22] Dahn J R. *Phys. Rev. B*, 1991, **44** (17): 9170-9177.

Application of the Low-heating Solid-state Reaction Method in Preparation of Multi-metal Oxides Composite

—Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of Rhombohedral LiMnO_2 Cathode
Material for Lithium-ion Batteries

TANG Xin-Cun¹, HE Li-Ping¹, CHEN Zong-Zhang¹, JIA Dian-Zeng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Wulumuqi 820046, China)

Abstract: LiMnO_2 compounds with rhombohedral structure were prepared by the low-heating solid-state reaction method at the temperature range of 350~700°C. The powder X-ray diffraction technique was applied to investigate the structures of the obtained samples. XRD result shows that the structures of these samples are the same as that of LiCoO_2 . Compared with LiCoO_2 and $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ prepared by the same method, the lattice parameter of r- LiMnO_2 , c/a , is relatively smaller due to the Jahn-Teller deformation. Selected-area electron diffraction and XRD results indicate the existence of the cubic spinel impurities in the r- LiMnO_2 samples sintered at 600°C and 700°C. The tests of charge/discharge show that the samples prepared above 600°C have two voltage plateaus of 3V and 4V, of which the plateau at 4V is related to the cubic spinel impurities. Whereas, the samples obtained below 500°C present only one plateau of 3V. Especially, the sample obtained at 500°C exhibits good structural stability in lithium-ion intercalation/deintercalation processes.

Key words rhombohedral LiMnO_2 ; Low-heating solid-state reaction; lithium-ion batteries