

文章编号:1674-9669(2011)02-0024-04

合成条件对锂离子正极材料 LiMn_2O_4 电性能影响

钟盛文^a, 张金波^a, 封志芳^a, 王玉娥^a, 刘芬芳^b

(江西理工大学, a. 材料与化学工程学院; b. 经济与管理学院, 江西 赣州 341000)

摘要:利用实验室自制的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀,采用改性的固相法合成尖晶石 LiMn_2O_4 ,并且系统地研究了温度、锂配比量和升温速率对 LiMn_2O_4 电性能的影响.通过对材料进行扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射光谱(XRD)分析以及电性能测试,结果表明:合成出的物质为标准的尖晶石结构,衍射峰与标准的 LiMn_2O_4 结构完全对应,为尖晶石结构;最佳合成条件:合成温度为 $830\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Li}/2\text{Mn}=1.05$,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.组装成AA电池后电池的首次循环性能都达到 100 mAh/g .

关键词: LiMn_2O_4 ; 正极材料; 温度; 锂配比; 升温速率

中图分类号: TF122.3; TM911.14 **文献标识码:** A

Synthesizing Conditions' Effects on the Electrical Properties of LiMn_2O_4 as the Cathode Materials of Li-ion Batteries

ZHONG Sheng-wen^a, ZHANG Jin-bo^a, FENG Zhi-fang^a, WANG Yu'e^a, LIU Fen-fang^b

(a. Faculty of Material and Chemical Engineering; b. Faculty of Economics and Managerial Science, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Spinel LiMn_2O_4 is synthesized by way of modified solid-phase out of $\text{Mn}(\text{OH})_2$ made in the lab. The electro-chemical properties of spinel LiMn_2O_4 are systematically researched from the aspects of synthesizing temperature, $\text{Li}/2\text{Mn}$ ratio and heating rate. The SEM, XRD and electric property tests show that the product synthesized is of spinel structure and the diffraction peaks are consistent with the standard pattern of LiMn_2O_4 . The following are the optimal synthesizing conditions for spinel LiMn_2O_4 : the synthesized temperature is $760\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{Li}/2\text{Mn}$ ratios is $\text{Li}/2\text{Mn}=1.05$; heating rate is $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The initial cycle performance of the AA lithium-ion battery can reach 100mAh/g .

Key words: LiMn_2O_4 ; positive material; temperature; $\text{Li}/2\text{Mn}$ ratios; heating rate

锂离子正极材料主要有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及 LiMn_2O_4 . 正极材料 LiCoO_2 由于含有 Co, 价格较高, 且 Co 有一定的毒性; LiNiO_2 因其制备条件复杂而使其应用受到限制^[1]. 与上述材料相比, 尖晶石 LiMn_2O_4 具有原料丰富、成本低(约为 Co 系材料的十分之一)、毒性小、易回收、容易制备等特点, 是锂动力电池的首选正极

材料^[2-3]. 制备尖晶石 LiMn_2O_4 的方法很多, 主要包括固相法^[4]、Sol-Gel 法^[5]、Pechini 法^[6]、燃烧合成法^[7]等. 固相法制备简单, 条件容易控制, 所以工业生产上主要应用固相法生产锂离子电池正极材料. 本实验通过固相法制备尖晶石 LiMn_2O_4 , 然后结合 SEM、XRD 及电性能测试仪讨论合成温度、锂配比及升温速率对

收稿日期: 2010-11-14

项目基金: 国家自然科学基金资助项目(50762004)

作者简介: 钟盛文(1963-), 男, 博士, 教授.

LiMn_2O_4 电性能的影响.

1 实验

1.1 尖晶石 LiMn_2O_4 的合成

将 Li_2CO_3 与 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 按一定比例称量,用无水乙醇作为分散剂,于行星球磨机中混合均匀,压实,放入程式控温仪控温烧成,然后随炉自然冷却,过 0.055 mm 筛,得到尖晶石 LiMn_2O_4 .

1.2 AA 电池的制备与组装

将 LiMn_2O_4 粉末、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比 90:4:6 混合,加入适量有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP,天津市大茂化学试剂厂),在行星球磨机中充分研磨混合,研磨成均匀糊状物后,涂于铝箔上,与 100 °C 真空干燥箱中干燥 24 h.干燥后,取出裁片,对辊,称量,滚槽,卷绕,注液,然后电池在常温下静置 12 h,放入电性能测试仪测试.电解液为电解质 LiPF_6 和体积比 (1:1:1)EC(碳酸乙烯酯)/DMC(1,2-二甲基碳酸酯)/EMC(碳酸假意酯)组成,隔膜为 Celgard 2300 微孔聚丙烯酸.

1.3 电性能测试

组装成 AA 电池在 NEWARE 电池测试仪上进行充放电测试,充放电过程采用恒流/恒压方式进行,恒流充电电流为 0.1 C,恒压过程电压为 4.3 V,终止电流为 20 mA,终止电压为 2.75 V.用 1C 电流进行循环测试,循环次数为 50 次.

1.4 X 射线衍射及 SEM 研究

采用日本理学 Miniflex 型 X 射线多晶体衍射仪对 LiMn_2O_4 进行结构测试,用 Cu 靶 K_α 射线入射;用 XL30 W/IMP 扫描电镜(SEM)对前驱体进行表面分析,其最高加速电压 30 kV,最小分辨率 3 nm,最大放大倍数 100000 倍.

2 结果与讨论

2.1 锂比对 LiMn_2O_4 电性能的影响

实验中,对锂锰摩尔比(Li:2Mn)为 0.96、1.00、1.02、1.05、1.07、1.15、1.30 共 7 个样品,除锂配比为 1.02 外,对另外 6 个样品进行 X 衍射分析,结果如图 1 所示.

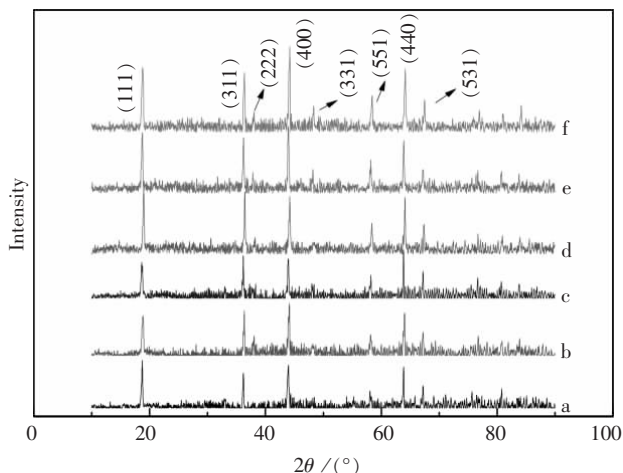


图 1 不同 Li/2Mn 比尖晶石 LiMn_2O_4 XRD 图

从 XRD 图谱中发现:制备样品都具有明显的 LiMn_2O_4 特征峰,说明这些样品具有典型的尖晶石 LiMn_2O_4 结构.当 Li:2Mn=0.96 时,没有出现 (222) 和 (331) 晶面峰,说明合成出的尖晶石 LiMn_2O_4 含有较多的杂质;当 Li:2Mn=1.0, 1.02 时, $I(111)/I(400)$ 数值 < 1, 说明此时锰酸锂结晶度不高;当 Li:2Mn=1.05 时, $I(111)/I(400)$ 数值 > 1, 说明此时结晶度最好,晶胞较大;当 Li:2Mn=1.15, 1.30 时, $I(111)/I(400)$ 数值 < 1, 说明此时结晶度有所下降,晶胞体积较小.因此,要合成结晶度较好的锰酸锂必须严格控制锂锰的摩尔比^[8].

利用锂锰摩尔比 (Li/2Mn) 为 0.96、1.00、1.02、1.05、1.07、1.15、1.30 共 7 个样品组装成 AA 电池,检测其电性能,结果如图 2 所示:

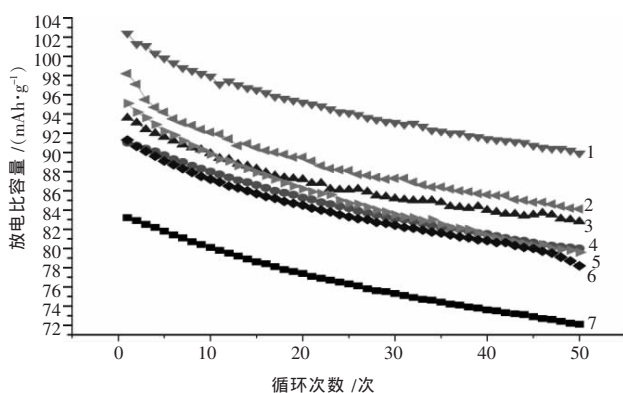


图 2 不同锂锰比 LiMn_2O_4 电性能影响

1. Li /2Mn=1.05; 2. Li /2Mn=1.07; 3. Li /2Mn=1.02;
4. Li /2Mn=1.00; 5. Li /2Mn=1.15; 6. Li /2Mn=1.30;
7. Li /2Mn=1.96

通过图 2 可知,电池的初始放电比容量随着配锂量的提高呈现出的规律为:先增大后减小.其中 Li:2Mn=1.05 时比容量为最大,初始放电比容量达到 103.5 mAh/g.

当锂锰比小于 1 时, Li 的量不足, 固相反应不能充分合成尖晶石锰酸锂, 即其中生成许多杂质, 正极材料有效参与电池反应的 Mn^{3+} 量减少, 电池的性能会急剧恶化; 当配锂量为 1.0~1.02 时, 电性能没有达到最优, 主要是因为烧结的过程中, 锂会有所挥发, 挥发的 Li 量大于富 Li 量, 从而导致电性能不佳; 当锂配比为 1.05~1.07 时, 挥发量和富 Li 量之间较为平衡, 从而可以合成性能较优的正极材料; 当锂配比大于 1.07 以后, Li 的量严重过量, 而过多的 Li 已成为杂质, 过

多的杂质对正极材料的电性能有显著的影响, 导致电池的电性能开始下降. 为了合成出性能优异的尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料, 应该控制 $\text{Li}:\text{Mn}=1.05$.

2.2 烧结温度对 LiMn_2O_4 电性能的影响

烧结温度对尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料的合成具有非常显著的影响. 实验中为了考察温度对尖晶石 LiMn_2O_4 电性能的影响, 分别在温度为 760 °C、800 °C、830 °C 以及 900 °C 进行实验, 并且利用扫描电子显微镜 (SEM) 进行分析, 结果如图 3 所示.

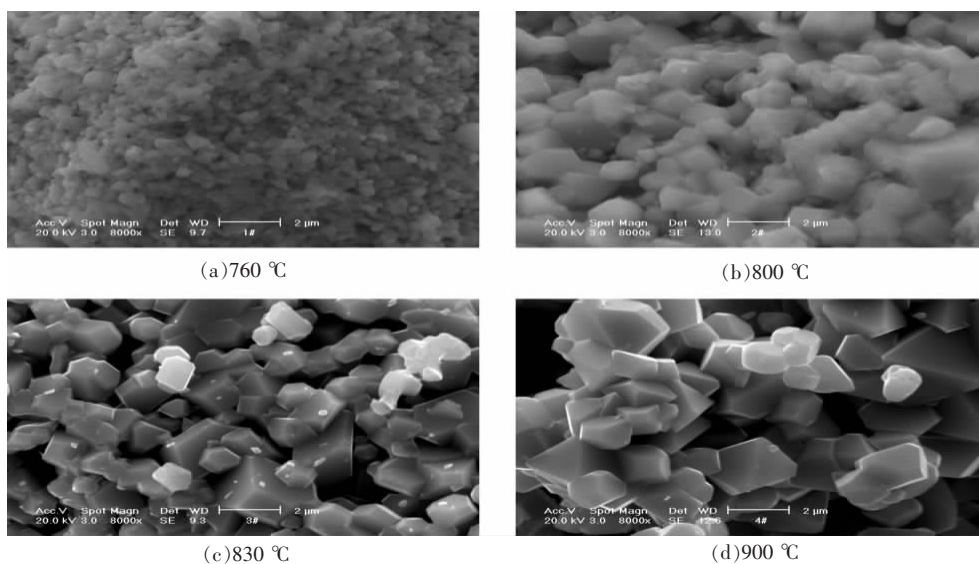


图 3 尖晶石 LiMn_2O_4 在不同烧结温度下 SEM 电镜图

由图 3 可知, 当烧结温度为 830 °C 时, 尖晶石 LiMn_2O_4 晶粒大小均一, 形貌均匀, 表面光滑, 且呈现有规则的八面体结构; 当烧结温度为 760 °C 和 800 °C 时, 尖晶石 LiMn_2O_4 晶粒表面不规则, 颗粒表面不呈八面体构型, 形态模糊, 颗粒不均匀, 表明烧结不完全, 不能得到纯的尖晶石 LiMn_2O_4 , 主要是因为烧结温度较低, 化学反应的活化能较高, 不能有效的提供反应所需要的能量; 当烧结温度为 900 °C 时, 尖晶石 LiMn_2O_4 晶粒形貌均匀, 呈现八面体外形, 但是晶粒体积较大, 表面尖晶石 LiMn_2O_4 晶粒有些过烧结, 并且过烧也会使尖晶石 LiMn_2O_4 发生分解反应.

利用在烧结温度为 760 °C、800 °C、830 °C 及 900 °C 下合成的尖晶石 LiMn_2O_4 组装成 AA 电池, 并且测试其电性能, 结果如图 4 所示.

合成温度对尖晶石 LiMn_2O_4 电性能的影响为: 随着合成温度的升高, 放电比容量先增大后减小, 当合成温度为 830 °C 时, 尖晶石锰酸锂首次放电比容量

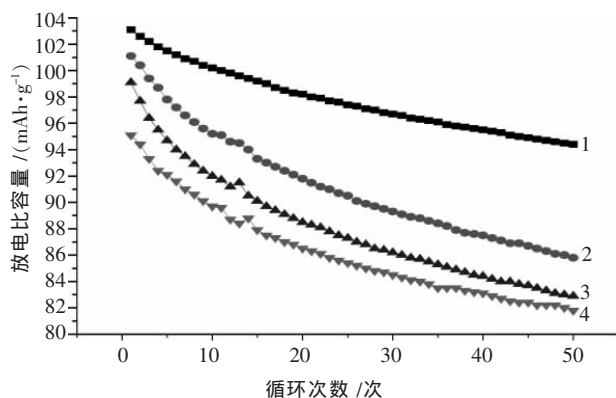


图 4 不同合成温度对 LiMn_2O_4 电性能影响

1. 830 °C; 2. 900 °C; 3. 800 °C; 4. 760 °C

为最大, 达到 102.5 mAh/g; 当合成温度小于 830 °C 时, 尖晶石锰酸锂反应不完全, 合成出的尖晶石锰酸锂表面形貌不光滑, 颗粒不均匀, 含有一定量的杂质; 当合成温度大于 830 °C 时, 尖晶石锰酸锂颗粒形貌均匀, 表面光滑, 但是颗粒体积过大, 可能存在过烧结现象, 所以电性能不是最佳.

2.3 升温速率对 LiMn_2O_4 电性能的影响

实验中为了考察升温速率对尖晶石锰酸锂电性能的影响,分别选取了升温速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 及 $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 4 个速率,实验结构如图 5 所示。

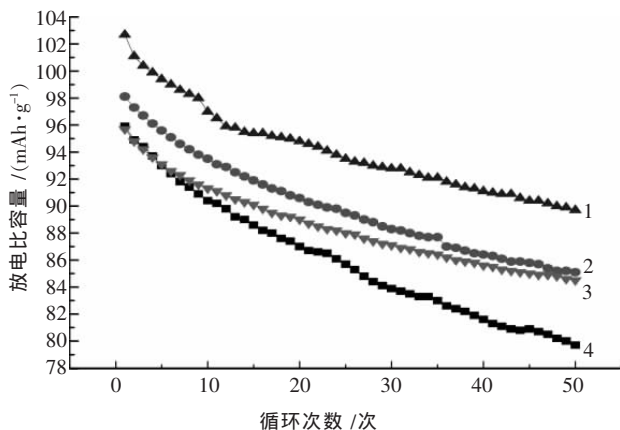


图 5 升温速率对 LiMn_2O_4 电性能影响

1. $v=5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 2. $v=2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 3. $v=7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 4. $v=1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

图 5 是不同升温速率对尖晶石 LiMn_2O_4 放电曲线影响图。由图 5 可知,当升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,放电比容量最大,首次放电容量达到 103.0 mAh/g 。当升温速率过低时,放电容量低,原因是合成的尖晶石 LiMn_2O_4 晶胞体积收缩,导致晶胞参数变小,在电池充放电过程中,锂离子脱嵌变得困难;当升温速率过高,放电容量低,原因是反应速率过快,反应不完全,颗粒大小不一,表面形貌不均一,在电池的充放电过程中,电池充放电阻力较大,所以放电比容量不高。

3 结 论

(1)通过从尖晶石 LiMn_2O_4 表面形貌、颗粒均一性以及放电比容量可知,为了获得电化学性能优良

的尖晶石 LiMn_2O_4 , 锂锰摩尔比 ($\text{Li}:\text{2Mn}$) 应该控制为 1.05。

(2)烧结温度对尖晶石 LiMn_2O_4 合成及电化学性能有着较大的影响。当烧结温度为 $830\text{ }^\circ\text{C}$ 时,可以得到性能优异的尖晶石 LiMn_2O_4 锂离子电池材料。

(3)通过实验研究升温速率对锂离子蓄电池正极材料尖晶石 LiMn_2O_4 电性能的影响,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,得到的尖晶石 LiMn_2O_4 有最佳电化学性能。

参考文献:

- [1] 魏 涛,王红明,杜莉莉,等.尖晶石 LiMn_2O_4 的合成及微量 Fe 的掺杂改性[J]. 电池工业, 2010, 15(2): 108–110.
- [2] 王兆翔,陈立泉. 锂离子正极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2008, 32(5): 287–292.
- [3] 傅 强,陈 彬,黄小文,等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 电化学性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(1): 128–130.
- [4] Slee E W, Kim K S, Moo H H S, et al. Electrochemical and Structural Characteristics of Metal Oxide-coated Lithium Manganese Oxide (Spinel Type) Part. in the Range of 2.5–4.2V[J]. J Power Sources, 2004, 130: 227–232.
- [5] Makhonina E V, Dubasoba V S, Pervov V S, et al. Synthesis and Properties of Lithium Manganese Spinel [J]. Inorganic Materials, 2001, 37(10): 1073–1079.
- [6] Lu C H, Saha S K. Low Temperature Synthesis of Nano-sized Lithium Manganese Oxide Power by the Sol-gel Process Using PVA [J]. J Sol-Gel Science and Technology, 2001, 20: 27–34.
- [7] Lee K M, Choi H J, Lee J G. Combustion Synthesis of Spinel LiMn_2O_4 Cathode Materials for Lithium Secondary Batteries[J]. J Materials Science Letters, 2001, 20: 1309–1311.
- [8] 韩恩山,常 亮,朱令之,等. 锂离子蓄电池 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料的合成及性能[J]. 电源技术, 2006, (30)7: 543–545.