

正交结构 Li_xMnO_2 正极材料的合成及其电化学性能研究

雷太鸣¹ 周新文¹ 宗红星¹ 张克立^{*,1,2}

(¹ 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

(² 武汉大学纳米科学与技术研究中心, 武汉 430072)

关键词: 锂离子电池; LiMnO_2 ; 流变相反应; 正极材料

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0261-04

Studies on the Synthesis and Electrochemical Properties of Orthorhombic Li_xMnO_2 Cathode Material

LEI Tai-Ming¹ ZHOU Xin-Wen¹ ZONG Hong-Xing¹ ZHANG Ke-Li^{*,1,2}

(¹ College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

(² Centre of Nanoscience and Nanotechnology Reseach, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract: Orthorhombic Li_xMnO_2 was synthesized by rheological phase reaction method. The thermal decomposition of the precursor was characterized by thermogravimetry analysis (TG). The product was characterized by X-Ray diffraction (XRD). Scan Electron Microscope (SEM), and electrochemical measurements. The electrodes of $\text{Li}_{1.05}\text{MnO}_2$ and $\text{Li}_{1.10}\text{MnO}_2$ showed a discharge capacity of $114.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, and $118.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively after 40 cycles.

Key words: lithium-ion battery; LiMnO_2 ; rheological phase reaction; cathode material

0 引言

随着社会的进步,人们对化学电源提出了高能量、长寿命、低成本、低环境污染的要求。1990年由日本 Sony 能源公司率先研制成功的锂离子电池可以部分满足上述要求,一经问世,便迅速在便携式电子设备、电动汽车等众多领域展示了广阔的应用前景,掀起了锂离子二次电池的研究热潮。

目前,合成正交结构的 LiMnO_2 正极材料的主要方法有高温固相法^[1-4]、熔盐浸渍法^[5,6]和水热法^[7-10]。流变相反应法是本研究小组近年来发现的一种软化学合成方法,作为制备反应,具有独特的特征。该方法是将固体反应物按一定比例充分混合、研

磨,加入适量的溶剂调制成固体粒子和液体物质分布均匀的流变态,然后在适当条件下反应得到所需产物。反应中固体微粒和液体物质是混合均一的流变体,固体微粒的表面可得到有效利用,能与流体接触紧密、均匀。由于体系的热交换良好,不会出现局部过热,温度调节容易。该方法还具有合成温度较低、烧结时间较短、颗粒细、分布均匀等特点^[11-13]。

本文用流变相法合成了正交结构 LiMnO_2 正极材料,并对其电化学性能进行了初步的研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

德国产 Netzsch STA449 综合热分析仪;氮气气

收稿日期:2004-07-05。收修改稿日期:2004-10-25。

国家自然科学基金资助项目(No.20071026)。

*通讯联系人。E-mail: klzhang@whu.edu.cn

第一作者:雷太鸣,男,25岁,硕士研究生;研究方向:新材料化学与固体化学。

氮(流速 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 升温速率 $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 从室温升至 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪: 石墨弯晶单色器, 固定阴极 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 阴极管电压 40 kV , 阴极管电流 50 mA , $\text{Cu K}\alpha$ 射线的波长 0.154056 nm , 扫描速度 $4^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$; Hitachi X-650 型扫描电子显微镜; BTS-55 型恒流充放电测试系统。

聚四氟乙烯(PTFE)乳液为粘结剂; 乙炔黑为导电剂; 锂片做模拟电池的负极和参比电极; 电解液(北京星恒电源股份有限公司); 其它试剂均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 合成方法

首先, 按照 Li/Mn 物质的量比为 1.00、1.05 和 1.10 分别称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Mn_2O_3 (由 MnO_2 在空气中 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧得到^[1]), 室温下充分研磨, 混合均匀, 然后加入适量去离子水调成固体粒子和液体物质分布均匀的流变态, 再转入反应釜中, 于 $90 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 $10 \sim 12 \text{ h}$, 于 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右干燥, 将其取出研细, 得到先驱物, 然后在氩气气氛保护下分别在 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 10 h , 即可得到目标产物 Li_xMnO_2 ($x=1.0, 1.05, 1.10$)。

1.2.2 材料的表征

用热分析(TG 法)分析了先驱物的热分解过程, LiMnO_2 材料的晶体结构用 XRD 图谱进行表征, LiMnO_2 材料的表面形貌用扫描电子显微镜(SEM)来观察。

充放电循环实验由模拟电池在恒流充放电测试系统上进行。将 LiMnO_2 样品作为正极材料, 以乙炔黑为导电剂, 聚四氟乙烯(PTFE)乳液为粘结剂, 按质量比 80:15:5 的比例混合均匀后压成膜并制成电极片。以锂片为负极, Cellgard2400(美国产)为隔膜, 在充满氩气的手套箱里装配成模拟电池。然后在室温下, 使用恒流充放电测试系统, 在电压为 $2.0 \sim 4.4 \text{ V}$ 之间以 $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电速率进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 先驱物的热分析

图 1 为先驱物在氮气气氛下反应的 TG 曲线。从图中可以看到, 反应分两步进行, 第一步从 $55.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $108.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 主要是反应物 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱结晶水; 第二步从 $438.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $648.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $438.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 是反应的开始, 到 $648.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应基本结束。反应方程式为:

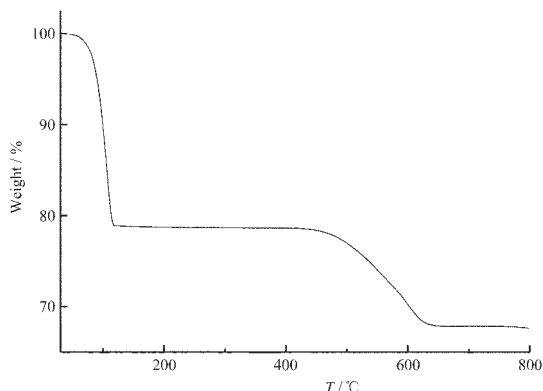


图 1 先驱物的 TG 曲线

Fig.1 TG curve of the precursor

2.2 反应温度对 LiMnO_2 材料结构的影响

图 2 为不同温度下煅烧 10 h 得到的 LiMnO_2 材料的 XRD 衍射图谱。从图中可以看到 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 已经基本形成了 LiMnO_2 , 但是结晶度还较差, 并且存在有杂相 Li_2MnO_3 和 LiMn_2O_4 , 随着煅烧温度的提高, 产物的结晶性能也有所提高, 可以看到 2θ 为 25° 的衍射峰也越来越明显。在 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 已经生成了结晶度较好的 LiMnO_2 单相, 随着煅烧温度的进一步提高到 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 发现在 2θ 为 16° 左右的衍射峰的强度有所减弱, 峰形基本与 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 相一致。我们进一步对 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 得到的产物的晶体结构进行指标化分析。表 1 为材料的主要的晶面间距 d_{hkl} 的文献值(由标准图谱得到)和测量值(由图 1 得到), 由此计算得产物的晶体结构为正交结构, 所属的空间群为 $Pmmm$, 晶胞参数 $a=0.4569 \text{ nm}$, $b=0.5744 \text{ nm}$, $c=0.2795 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ 。

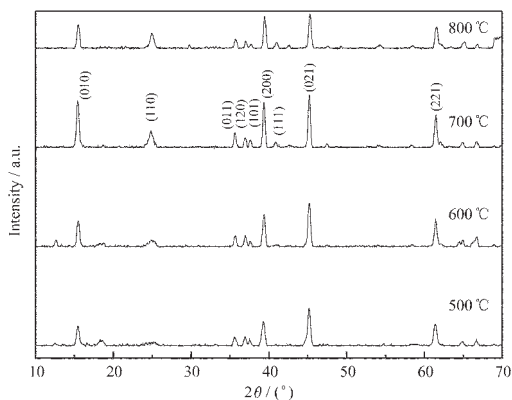


图 2 不同温度下煅烧 10 h 得到的 LiMnO_2 材料的 XRD 图衍射图谱

Fig.2 XRD patterns for LiMnO_2 calcined at different temperatures for 10 h

表 1 700 ℃得到的 LiMnO_2 材料的主要的
晶面间距 d_{hkl} 的文献值和测量值

Table 1 Reference and observed d_{hkl} values of
 LiMnO_2 obtained at 700 ℃

$h\ k\ l$	d_{hkl} / nm	
	Reference value	Observed value
0 1 0	0.570 0	0.583 0
1 1 0	0.353 2	0.354 5
1 2 0	0.240 8	0.239 0
1 0 1	0.237 7	0.239 0
2 0 0	0.225 0	0.228 8
1 1 1	0.219 4	0.218 6
0 2 1	0.199 7	0.200 6
2 2 1	0.150 7	0.150 8

图 3 为 700 ℃得到的产物的扫描电子显微镜照,从图中可以看到,产物的颗粒度较为均匀,结晶性能较好。

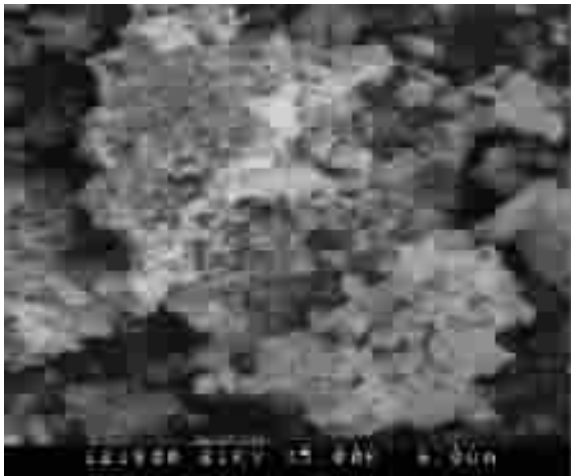


图 3 700 ℃得到的产物 LiMnO_2 的 SEM 图

Fig.3 SEM images for LiMnO_2 obtained at 700 ℃

以上说明通过流变相反应法合成得到的正交结构 LiMnO_2 化合物。相对于传统的固相反应法,流变相反应法合成降低了反应温度,缩短了反应时间,而且得到结晶性能较好的产物。

2.3 不同的锂含量对 LiMnO_2 材料结构的影响

图 4 为 700 ℃得到的不同 Li/Mn 比例产物 $\text{Li}_x\text{MnO}_2(0.9\leq x\leq 1.10)$ 的 XRD 图。结果表明在 $1.0\leq x\leq 1.10$ 之间都得到结晶性较好的正交结构 LiMnO_2 化合物,当 $x=0.9$ 时, 2θ 为 28° 、 33° 处左右都有明显的杂峰;当 $x=0.95$ 时,在 2θ 为 19° 处有明显的一杂峰。故随着锂离子含量的增加,当 $x\leq 1.10$ 仍得到结晶性较好的正交结构。

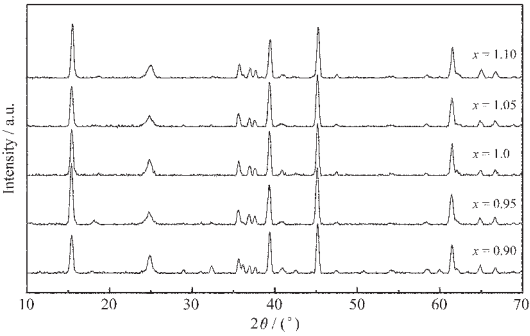


图 4 700 ℃不同 Li/Mn 比例产物 Li_xMnO_2
($0.9\leq x\leq 1.10$)的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns for Li_xMnO_2 at different x values
($0.9\leq x\leq 1.10$) obtained at 700 ℃

表 2 为 700 ℃得到的不同 Li/Mn 比例产物 $\text{Li}_x\text{MnO}_2(0.9\leq x\leq 1.10)$ 的晶胞参数值。从表中可知随着锂的掺入,得到的晶胞参数值 a, b, c 发生微小的改变,晶胞体积随着锂的掺杂量的增加发生微小的增大。

表 2 700 ℃不同 Li/Mn 比例产物 Li_xMnO_2
($0.95\leq x\leq 1.10$)的晶胞参数值

Table 2 Cell Parameters for Li_xMnO_2 at different x
values ($0.95\leq x\leq 1.10$) obtained at 700 ℃

x	a / nm	b / nm	c / nm	Cell vol. / $\text{nm}^3\times 10^{-3}$
0.95	0.456 95	0.573 85	0.279 48	73.286
1.0	0.456 93	0.574 41	0.279 58	73.379
1.05	0.456 75	0.574 27	0.279 99	73.440
1.10	0.457 59	0.574 81	0.280 58	73.800

2.4 LiMnO_2 正极材料的电化学性能测试

图 5 为 700 ℃得到的正极材料 Li_xMnO_2 ($x=1.0, 1.05, 1.15$) 的首次充放电的电压-比容量图。从图中可知随着锂含量的增大,首次的放电比容量并没有发生明显的变化,但是充电平台电压和放电平台电压发生相应的变化,说明随着锂的掺入量增加,充电平台电压和放电平台电压也发生了相应的增大。图 6 为 700 ℃得到不同 Li/Mn 比例产物 Li_xMnO_2 的放电比容量-循环次数图。从图中可知道,正极材料 Li_xMnO_2 中 $x=1.05$ 和 1.10 时,经过较多的循环次数,达到其电化学的活化过程,并且放电比容量也有所提高。经过 40 次电化学循环后 LiMnO_2 、 $\text{Li}_{1.05}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{1.10}\text{MnO}_2$ 的放电比容量分别为 $103.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $114.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $118.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。以上说明了掺杂一定量的锂离子可以提高正交结构的 Li_xMnO_2 的电化学容量。

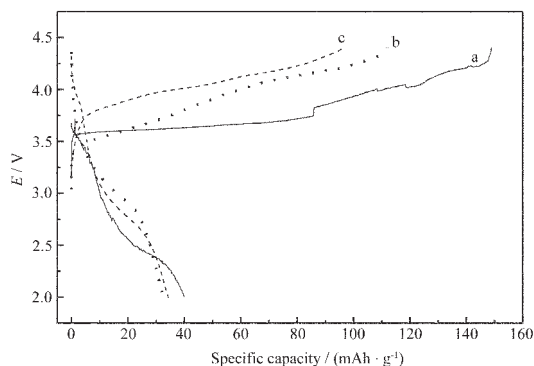


图 5 700 °C 不同 Li/Mn 比例时的产物 Li_xMnO_2 首次充放电曲线

Fig.5 First charge and discharge curves for Li_xMnO_2 at different x values obtained at 700 °C

a: $x=1.0$; b: $x=1.05$; c: $x=1.10$

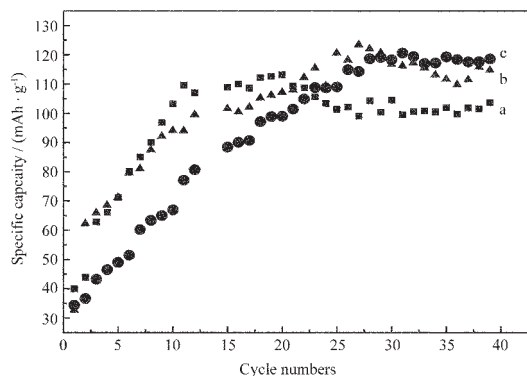


图 6 700 °C 不同 Li/Mn 比例产物 Li_xMnO_2 的放电比容量-循环次数图

Fig.6 Cycle life for Li_xMnO_2 at different x values obtained at 700 °C

a: $x=1.0$; b: $x=1.05$; c: $x=1.10$

3 结 论

(1) 流变相反应法为合成具有正交结构的 LiMnO_2 正极材料提供了一种新的简单、有效的方

法。

(2) 通过流变相反应法合成了正交结构的 Li_xMnO_2 ($0.9 \leq x \leq 1.10$), $\text{Li}_{1.05}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{1.10}\text{MnO}_2$ 正极材料表现出了较好的电化学性能, 经过 40 次电化学循环后, 放电比容量分别为 $114.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $118.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Croguennec L, Deniard P, Brec R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:3323~3330
- [2] Young-Il Jang, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(9):3217~3223
- [3] Lee Yun Sung, Yashio Masaki. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2001**, **4**(10):A166~169
- [4] Gummow R J, Thackeray M M. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**(5):1178~1182
- [5] Hiroyoshi N, Koichi M, Hideyuki N, et al. *J. Power Sources*, **1999**, **81**~**82**:632~636
- [6] Yoshio M, Inoue S, Hyakutake M, et al. *J. Power Sources*, **1991**, **34**:147~152
- [7] Shinichi K, Seung-Taek M, Naoaki K, et al. *Solid State Ionic*, **2002**, **152**~**153**:311~318
- [8] Yoshiaki N, Masatoshi N, Hajime M, et al. *J. Power Sources*, **1999**, **81**~**82**:49~53
- [9] Myung Seung-Taek, et al. *Chemistry Letter*, **2001**:80~83
- [10] Myung Seung-Taek, et al. *Electrochimica Acta*, **2002**, **47**:3287~3295
- [11] Sun J T, Wei X, Yuan L J, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **1999**, **64**:157~
- [12] Tang Hao, Xi Mei-yu, Huang Xi-ming, et al. *J. Mater Sci Lett.*, **2002**, **21**:999~1001
- [13] Tang Hao, Feng Chuan-qi, Fan Quan, et al. *Chem Lett.*, **2002**, **8**:822~823