

KCl 熔盐法制备 LiMn_2O_4

杜 柯^{*,1} 其 鲁² 胡国荣¹ 彭忠东¹

(¹ 中南大学冶金科学与工程学院轻金属与工业电化学研究所, 长沙 410083)

(² 北京大学化学与分子工程学院应用化学系新能源与技术实验室, 北京 100871)

摘要: 采用熔盐法合成了 LiMn_2O_4 。熔盐的使用可以使原来固相反应的高温焙烧时间缩短。合成获得的材料结晶良好, 颗粒大小在数百个纳米左右, 有较明显的团聚现象。该材料的初始容量为 $113 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环性能优良, 前 100 次的容量平均衰减率在 0.05% 左右; 倍率性能亦非常优秀, 8 C 放电时的容量为 1 C 放电容量的 93% 以上。熔盐的用量在 4 倍于 Li^+ 以上时, 对材料的结构形貌和性能都没有明显影响。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiMn_2O_4 ; 熔盐法

中图分类号: O614.111; O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0867-05

Synthesis Spinel LiMn_2O_4 in Molten KCl

DU Ke^{*,1} QI Lu² HU Guo-Rong¹ PENG Zhong-Dong¹

(¹ Institute of Light Metal and Industrial Electrochemistry, School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(² New Energy Materials and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: Sub-micrometer spinel LiMn_2O_4 was prepared by molten salt synthesis method, in which molten salt KCl supplies a liquid surrounding for rapid ion reaction at high temperature. By this method, the sintering time could be shortened largely. When assembled as cathode of lithium battery, the LiMn_2O_4 materials gotten from this new method show good cyclic ability with capacity loss rate about 0.05% during first 100 cycles. And its rate performance is wonderful with the special capacity at 8 C is above 93% of that at 1 C.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; LiMn_2O_4 ; molten salt synthesis method

0 引 言

锂离子电池正极材料的性能提高、价格降低是锂离子电池进一步发展的重要环节。现有的正极材料中, LiMn_2O_4 与 LiCoO_2 、 LiNiO_2 相比, 具有原料便宜、无毒、制备工艺简单等优点。

LiMn_2O_4 最常用的合成方法是固相高温合成法。它需要高的反应温度、长的反应时间、重复的热

处理过程, 且所得产物粒子直径较大、电化学容量较低、循环性能较差。利用溶胶-凝胶法、共沉淀法可制得高容量的尖晶石型 LiMn_2O_4 , 但其工艺过程复杂, 原料昂贵, 很难实现工业规模生产。

熔盐合成法 (Molten Salt Synthesis, 简称为 MSS) 是一种用来制备多组分氧化物的简便方法^[1]。其利用熔盐介质提供的液态环境, 使得由扩散控制的固相反应的均匀性和反应速度都得到很大提高。常用

收稿日期: 2005-12-19。收修改稿日期: 2006-02-27。

*通讯联系人。E-mail: duke22@sohu.com

第一作者: 杜 柯, 男, 29 岁, 博士; 研究方向: 锂离子电池正极材料。

的熔盐有碱金属和碱土金属的卤化物、聚硫化物、碱金属的碳酸盐、氢氧化物以及含氧盐类。

近来,人们开始将 MSS 法应用于锂离子电池正极材料的合成,如 Tang 等用 LiCl 作为熔盐合成了 LiCoO_2 ^[2],并考察了几种含锂盐 LiNO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 作为熔盐时合成获得的锂锰氧化物^[3-5];Han 等在 $\text{LiCl-Li}_2\text{CO}_3$ (物质的量比为 0.6:0.4) 混合熔盐中制备了 LiCoO_2 ^[6];Liang 等首先用无锂熔盐 KCl-KNO_3 合成了纳米级的具有优异倍率性能的 LiCoO_2 ^[7,8]。

在本文中,我们采用 KCl 作为熔盐介质,合成 LiMn_2O_4 材料,并对产物进行了结构形貌和电化学性能的考察。

1 实验部分

1.1 LiMn_2O_4 材料的制备

分别以 Li_2CO_3 、 MnO_2 作为锂源和锰源,称取反应物总重量 5 g,然后加入一定量的 KCl,在实验中我们对 4 个不同的熔盐使用量($n_{\text{KCl}}/n_{\text{Li}}$ 为 0、4、8、16)。用玛瑙研钵将反应物研磨均匀后,放入 800 °C 的高温炉中焙烧 4 h,冷却后取出,产物为黑色,表面有无色透明结晶物。用自来水溶解,减压过滤、洗涤 3 次后,120 °C 烘干,并研磨成粉状。

1.2 KCl 的热重-差热分析

用热重-差热联用分析仪(法国 Setaram 公司的 Labsys TM 型)考察熔盐 KCl 的热行为。用 X 射线衍射(日本 Rigaku 公司的 MultiFlex 型)来鉴定相结构和相组成,用扫描电镜(日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型)来观察产物的颗粒形貌和大小。

1.3 LiMn_2O_4 材料的电化学性能测试

充、放电循环实验通过模拟两电极锂电池进行。正极是活性 LiMn_2O_4 材料、导电剂乙炔黑和粘结剂 PVDF(质量比 85:10:5)的混合物,复合在集流体 Al 箔上;负极为金属锂片;电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{EC}+\text{DME}$ (体积比 50:50)。电池在 H_2O 和 O_2 含量均小于 10^{-6} 的手套箱(德国 M.Braun 公司的 Unilab 型)中装配而成。充、放电在充放电仪(日本的 BTS-2004 多通道型)上进行。

2 结果与讨论

2.1 KCl 的熔解特性

图 1 是 KCl 的热重-差热曲线。可以看到,KCl 在 774 °C 附近发生熔解,之后开始挥发失重,同时考虑到通常固相法 LiMn_2O_4 的合成温度宜为 750~800

°C,我们将反应温度定为 800 °C。

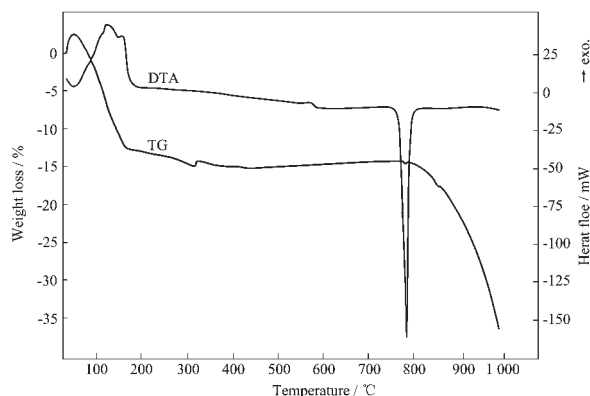


图 1 KCl 的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curve of KCl

2.2 熔盐法制备的 LiMn_2O_4 的结构形貌

图 2 是 4 个使用不同熔盐量在 800 °C 焙烧 4 h 获得的 LiMn_2O_4 样品的 XRD 图。可以看到,熔盐的使用,没有影响合成的 LiMn_2O_4 材料的结构,且实验中的洗涤程序能够较为充分的洗去熔盐,并没有在最终的产物中留有可观察到的 KCl 或者引入其他杂质的峰。同时,也可以看到,使用 KCl 熔盐合成出来的 LiMn_2O_4 的结晶程度要优于未使用熔盐的样品。晶格常数的计算表明,熔盐的用量对材料的晶胞参数没有明显的影响。

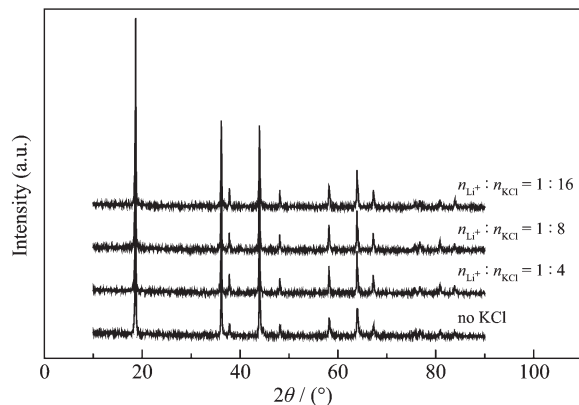


图 2 不同 KCl 用量在 800 °C 焙烧 4 h 获得的 LiMn_2O_4 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of LiMn_2O_4 sintered at 800 °C for 4 h in different amount KCl

图 3 是以上 4 个样品的扫描电镜照片。不同熔盐使用量合成获得的 LiMn_2O_4 ,形貌相似,活性颗粒大小在数百个纳米左右,这可能是由于焙烧时间较短(4 h),晶体颗粒并没有长成大颗粒。同时,这些初级颗粒有较明显的团聚现象。

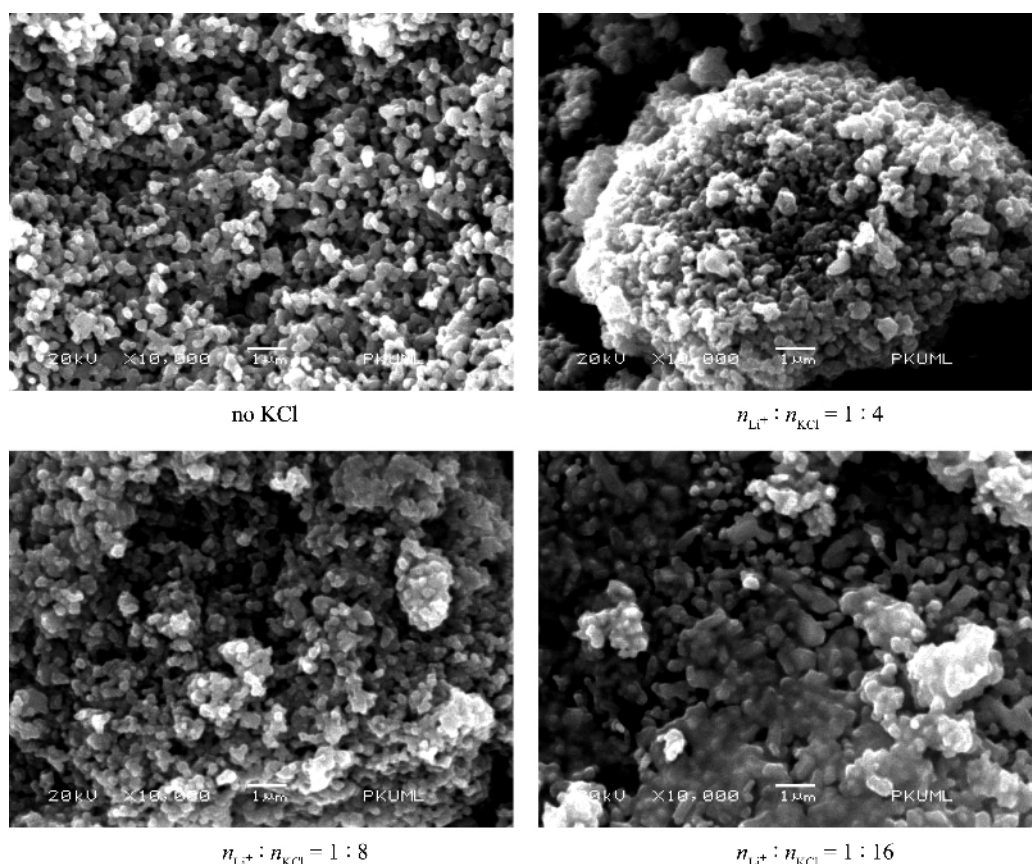


图 3 不同 KCl 用量在 800 °C 焙烧 4 h 获得的 LiMn_2O_4 的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of LiMn_2O_4 sintered at 800 °C for 4 h in different amount KCl

2.3 熔盐法制备的 LiMn_2O_4 的电化学性能

2.3.1 循环性能

图 4 是 4 个不同熔盐使用量的样品 ($n_{\text{KCl}}/n_{\text{Li}}=0$ 、4、8、16) 的放电比容量与循环次数的关系。其中第 1 次至第 50 次是用 0.5 C 的电流充电, 0.5 C 的电流放电, 第 51 次到第 100 次是用 0.5 C 的电流充电, 1 C 的电流放电。截至电压均为 3.0~4.2 V。

可以看到对于未使用熔盐的材料, 由于焙烧时间较短(4 h), 获得的 LiMn_2O_4 材料容量较低, 在 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。事实上, 固相法制备 LiMn_2O_4 往往要求多次研磨-焙烧, 总的焙烧时间通常会在几十个小时。而使用了不同量熔盐制备的 3 个 LiMn_2O_4 材料, 初始容量和循环容量保持性能都差不多, 其中 $n_{\text{KCl}}/n_{\text{Li}}=8$ 的样品, 第 2 次的放电容量为 $113 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 0.5 C 放电循环 50 次后为 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均每次循环容量损失小于 0.06%。而接下来 1 C 放电再循环 50 次, 容量从 $109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均每次循环容量损失小于 0.04%, 显示了较为优良的循环性能。

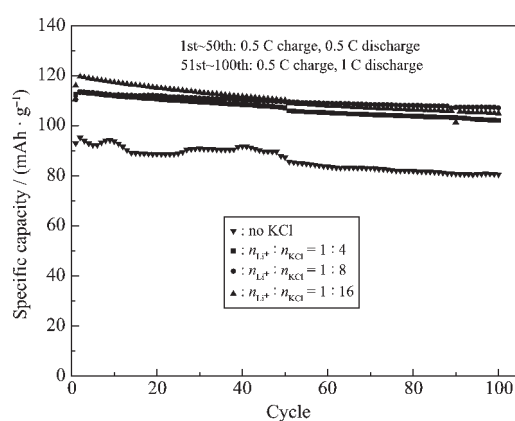


图 4 不同 KCl 用量对 LiMn_2O_4 的循环性能的影响

Fig.4 Cycleability of LiMn_2O_4 synthesized in different amount KCl

2.3.2 倍率性能

由上面的循环图, 我们可以发现, 材料 0.5 C 和 1 C 的容量相差很小, 很可能该材料具有优秀的倍率性能, 为此我们做了进一步考察。将用该材料组装成的电池以 0.1 C 充电至 4.3 V, 再以不同大小的电

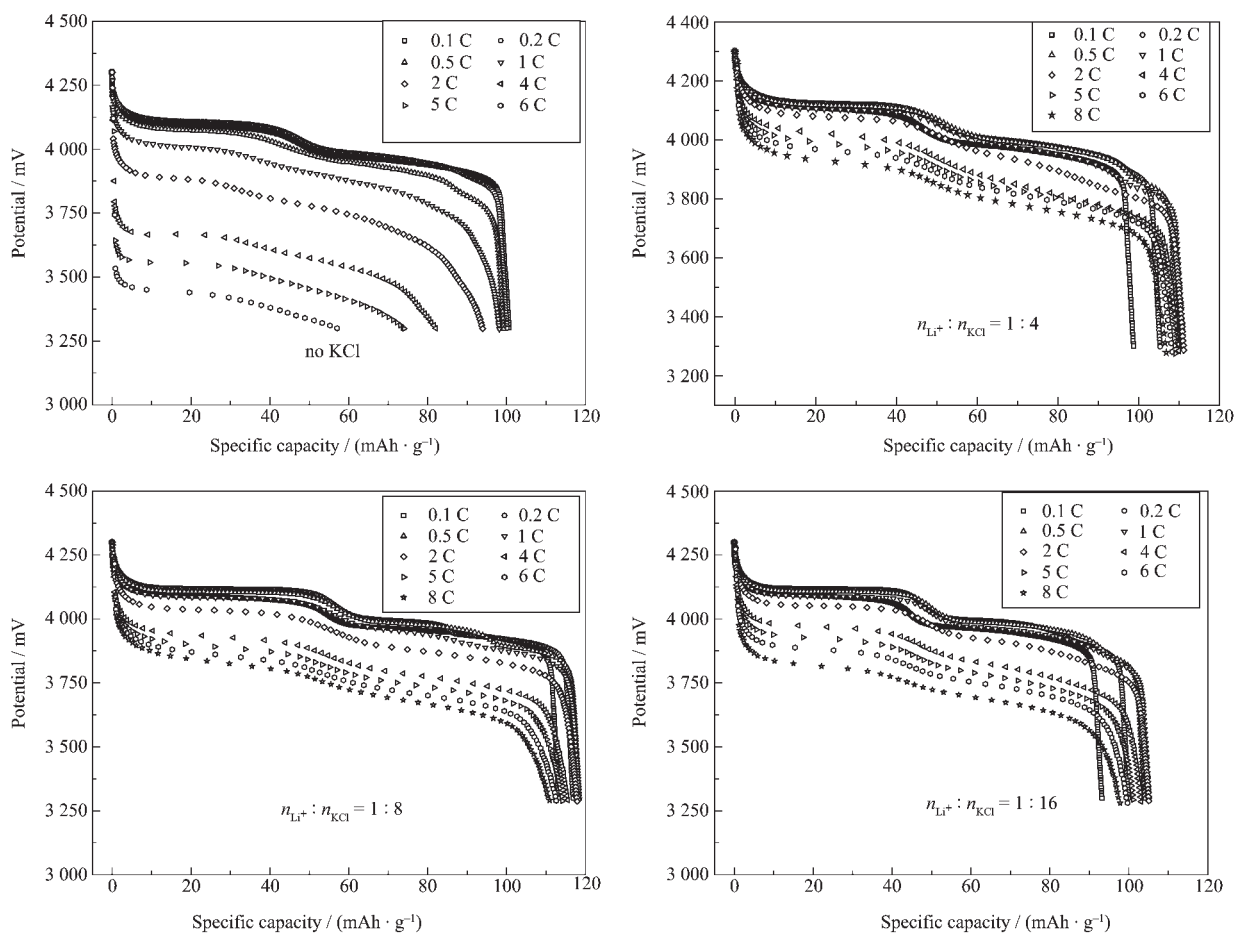


图 5 不同 KCl 用量制备的 LiMn_2O_4 在不同电流下的放电曲线
Fig.5 Rate discharge curves of LiMn_2O_4 synthesized in different amount KCl

流,按从小到大的顺序依次放电至 3.3 V。获得的结果显示于图 5。

由图可明显看到,未使用 KCl 的样品随着放电电流的增加,放电平台和放电容量都很快下降了,在 4 C 左右, LiMn_2O_4 的 2 个特征放电平台已合并成为 1 个,并下降至 3.7 V 左右,容量也降至 $82 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。到 6 C 时,容量已经减至 $60 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而对于 3 个使用了 KCl 合成的 LiMn_2O_4 样品,电池的倍率性能获得了很大的提高,不仅相同电流下的放电容量比未使用 KCl 样品要高得多,而且放电平台也处于较高的电压位置。例如 $n_{\text{KCl}}/n_{\text{Li}}=8$ 的样品,8 C 的放电平台还在 3.82 V 和 3.65 V 左右,而比容量值也在 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。

为了看得更清楚,同时考虑到不同电池容量计算上可能的误差,我们用相对容量值来考察倍率性能。即假定 0.1 C 的放电容量为 100%,其他倍率下的容量值与之相比,获得的百分数为相对容量。相对

容量与倍率的关系曲线示于图 6。从图中可以看到,最高的容量值并不是出现在最小的放电倍率时,我们认为这可能是在这几个电池中,前几次循环被用来活化了。但这不影响我们观察材料倍率性能的变

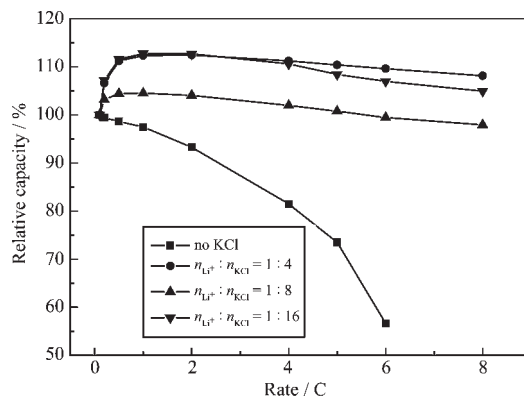


图 6 不同 KCl 用量制备的 LiMn_2O_4 的倍率性能
Fig.6 Rate performance of LiMn_2O_4 synthesized in different amount KCl

化趋势。3个采用熔盐方法制备的 LiMn_2O_4 材料都显示了极好的倍率性能,容量随着放电电流的增加有一定程度的下降,但这种下降趋势相对于一般的 LiMn_2O_4 材料是缓慢的。一般固相法制备的 LiMn_2O_4 材料在 4 C、5 C 的放电容量就已经在 0.5 C 容量的 80%以下了,而在本实验中,8 C 放电时,3个由熔盐法制备的样品的容量都在 1 C 放电容量的 93%以上。可见,采用熔盐法制备的 LiMn_2O_4 材料具有优秀的倍率性能。

3 结 论

(1) 采用熔盐法可以快速合成 LiMn_2O_4 。熔盐的使用可以使原来固相反应的高温焙烧时间缩短,而熔盐可以通过简单的洗涤过滤除去。

(2) 熔盐法合成的 LiMn_2O_4 材料结晶良好,颗粒尺寸在亚微米-纳米量级。该材料循环性能优良,倍率性能优秀。

(3) 熔盐的用量在 4 倍于 Li^+ 量以上时,对材料

的结构形貌和性能都没有太大影响。

参考文献:

- [1] Afanasiev P, Geantet C. *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**,**178~180**:1725~1752
- [2] Tang W, Kanoh H, Ooi K. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1998**,**1**:145~146
- [3] Yang X, Tang W, Kanoh H, et al. *J. Mater. Chem.*, **1999**,**9**: 2683~2690
- [4] Tang W, Yang X, Liu Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**: 2991~2997
- [5] TANG Wei-Ping(汤卫平). *Shanxi Keji Daxue Xuebao(Journal of Shanxi University of Sic. & Tech.)*, **2004**,**22**(5):17~24
- [6] Han C, Hong Y, Park C M, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**92**: 95~101
- [7] Liang H, Qiu X, Zhang S, et al. *Electrochemistry Communications*, **2004**,**6**:505~509
- [8] Liang H, Qiu X, Chen H. *Electrochemistry Communications*, **2004**,**6**:789~794