

熔融盐法制备 LiMn_2O_4 材料的合成条件研究

杜 柯^{*,1} 杨亚男¹ 胡国荣¹ 彭忠东¹ 其 鲁²

(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: 采用熔融盐法制备锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 , 对制备过程中熔融盐种类、焙烧时间和焙烧温度等影响因素进行了系统研究。通过 XRD、SEM 和充放电测试, 研究了产物的组成结构、形貌及电化学性能。研究结果表明, 合成的 LiMn_2O_4 样品具有完整的尖晶石结构; 样品的粒径分布范围小, 平均粒径为几百纳米; 优化实验条件之后制备得到的材料, 在电压范围 3.3~4.3 V, 充放电电流值为 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.5C) 时, 初始放电比容量约 $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 最初 50 次 0.5C 充放电循环的比容量保持率约为 95%, 在后续 50 次 1C 循环中, 比容量保持率为 96% 左右, 循环性能优良。

关键词: 锂离子电池; LiMn_2O_4 ; 熔融盐法; 正极材料

中图分类号: O614.111; O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0615-06

Synthesis Conditions of LiMn_2O_4 Prepared by Molten Salt Method

DU Ke^{*,1} YANG Ya-Nan¹ HU Guo-Rong¹ PENG Zhong-Dong¹ QI Lu²

(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: Cathode material LiMn_2O_4 for lithium-ion batteries was prepared by molten salt method. The effects from the species of molten salt, sintering time and sintering temperature during preparation were studied. XRD, SEM and charge-discharge tests were used to analyze the composition, structure, surface morphology and electrochemical properties of the cathode material. XRD results showed the structure of sample was pure spinel. SEM results showed the size of particle was uniform with the average diameter of several hundreds nanometers. The LiMn_2O_4 cathode material prepared under optimized conditions had an initial capacity of $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.5C ($60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) with a voltage window of 3.3~4.3 V. It showed good cyclic ability with capacity retention about 95% during the first 50 cycles at 0.5C, and about 96% between the 51th and 100th cycles at 1C.

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

近年来, 锂离子电池发展迅速。由于其高比能量和优良的充放电性能, 在便携式计算机、摄像机和移动电话等小型电器中应用的比例不断增加。尖晶石 LiMn_2O_4 以其价廉、无毒、安全性好等优点成为目前国内外研究的热点。

尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的制备方法对材料的电

化学性能有很大的影响, 因为合成材料的粒度、形貌、比表面积、结晶性和晶格缺陷等随合成方法的不同有显著差异, 而这些性质对材料在充放电过程中 Li^+ 离子的嵌入和脱出起决定性的作用。因此尖晶石型 LiMn_2O_4 材料的合成方法得到广泛的研究。

尖晶石型 LiMn_2O_4 的合成方法很多, 传统的合

收稿日期: 2007-10-22。收修改稿日期: 2008-01-07。

国家自然科学基金资助项目(No.50604018)。

*通讯联系人。E-mail: duke22@sohu.com

第一作者: 杜 柯, 男, 31 岁, 副教授; 研究方向: 锂离子电池正极材料。

成方法是高温固相合成法^[1],但是此方法需要高的反应温度、长的反应时间、重复的热处理过程,且所得产物粒径较大、电化学容量较低、循环可逆性能较差。其他方法主要有熔融浸渍法^[2,3]、溶胶-凝胶法(Pechini 法)^[4,5]、共沉淀法^[6,7]和微波烧结法^[8]等,但这些方法工艺过程复杂,原料昂贵,很难实现工业规模生产。

熔融盐合成法(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^[9]。利用熔融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。常用的熔融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 作为熔融盐合成了 LiCoO₂^[10]。

目前关于采用熔融盐法合成 LiMn₂O₄ 只有少量的研究,Tang 等用 LiCl-Mn(NO₃)₂ 熔融盐体系在 850 °C 合成了纯相的 LiMn₂O₄,但是尚缺乏电化学性能数据^[11,12]。我们最近采用 KCl 作为熔融盐,成功的合成了 LiMn₂O₄,材料显示了良好的电化学性能。并发现当熔融盐的用量在 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^[13]。这里对熔融盐法制备锂离子电池正极材料 LiMn₂O₄ 过程中的影响因素做了进一步的讨论,分别从熔融盐种类、焙烧时间和焙烧温度方面进行了较为系统的研究,得出了制备工艺的优化参数,得到了性能优良的材料。

1 实验部分

1.1 LiMn₂O₄ 材料的制备

分别以 Li₂CO₃、MnO₂ 作为锂源和锰源,按 LiMn₂O₄ 的计量比称取一定量的反应物质,再加入一定量的熔融盐助剂,熔融盐(MS)的用量为 $n_{\text{MS}}/n_{\text{Li}^+}=4$ 。用玛瑙研钵将反应物研磨均匀后,放入高温炉中以 4 °C·min⁻¹ 的速度升温至 800~850 °C,保温数小时,自然冷却以后取出,产物为黑色。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。在实验中对 4 种不同的熔融盐(KCl、NaCl、LiCl、CaCl₂)对材料的影响,同时还考察了不同的焙烧温度和焙烧时间对材料性能的影响。

1.2 LiMn₂O₄ 材料的表征

采用 X 射线衍射分析仪(日本 Rigaku 公司的 MultiFlex 型)以鉴定合成样品的相结构和相组成,Cu

K α 辐射,石墨单色器,电压 40 kV,电流 50 mA,步长为 0.02°,扫描范围(2 θ)10~90°,扫描速度为 2°·min⁻¹。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 LiMn₂O₄ 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 LiMn₂O₄ 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 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的 EC/DMC(体积比 50/50)溶液;使用 Celgard 2300 PP/PE/PP 三层微孔复合隔膜。电池在 H₂O 和 O₂ 含量均小于 1 μ L·L⁻¹ 的手套箱(德国 M.Braun 公司的 Unilab 型)中装配而成。充放电实验在充放电仪(日本的 BTS-2004 多通道型)上进行。

2 结果与讨论

2.1 不同的熔融盐对材料性能的影响

熔融盐作为整个反应的液态环境,其结构性能特点对 LiMn₂O₄ 晶体颗粒的生成和长大起决定作用。选择了 4 种不同的盐 KCl、NaCl、LiCl 和 CaCl₂ 作为熔融盐进行试验,选择这 4 种盐的原因主要有:熔点较低且接近传统高温固相合成 LiMn₂O₄ 的温度(750~800 °C),CaCl₂ 的熔点为 782 °C,NaCl 的熔点 801 °C,KCl 的熔点 774 °C,LiCl 的熔点 614 °C;融化状态较稳定;价格较低廉;对环境友好,可以通过洗涤除去。

图 1 是使用不同的熔融盐在 800 °C 焙烧 2 h 获得的样品的 XRD 图。可以看出熔融盐的种类对材料的结构有很大的影响:用 CaCl₂ 作熔融盐时,无法得

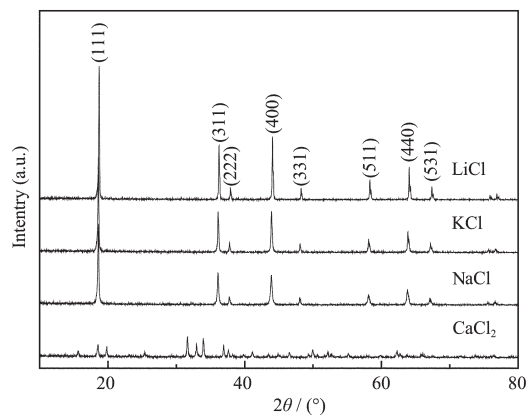


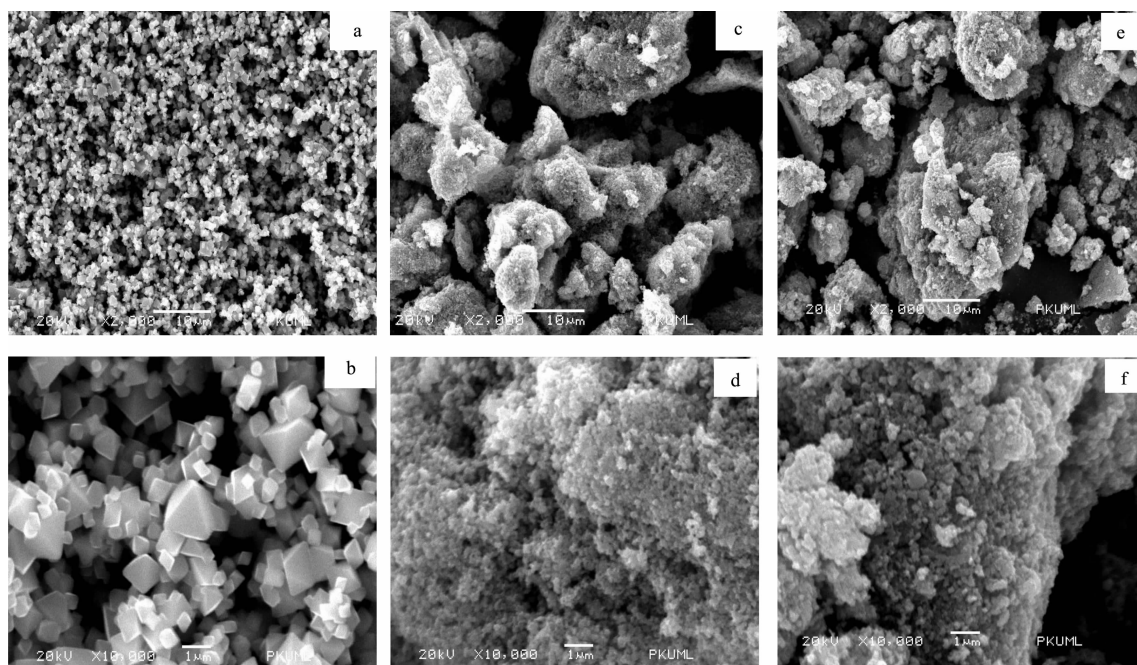
图 1 用不同熔融盐 800 °C 焙烧 2 h 合成的 LiMn₂O₄ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of LiMn₂O₄ sintered at 800 °C for 2 h with different molten salts

到纯相的 LiMn_2O_4 , 生成产物的 XRD 图有较多的杂相峰, 初步分析表明为 Ca 和 Mn 的氧化物及其复合物。可见在该工艺条件下, CaCl_2 与原料发生了反应, 因此不适合作为该反应体系的熔融盐助剂。使用 LiCl 、 KCl 和 NaCl 作为熔融盐助剂制备获得的产物在 XRD 图上都显示了与 $Fd3m$ 尖晶石结构标准谱线相吻合的峰位置与峰强度。通过计算样品的晶格常数得知以 KCl 为熔融盐的样品和以 NaCl 为熔融盐的样品的晶格常数 a 值分别为 8.235 nm 和 8.243 nm, 与卡片值(PDF 序号 35-0782)8.248 nm 接近, 说明选 KCl 或 NaCl 做熔融盐都能获得结晶良好的尖晶石锰酸锂。而以 LiCl 为熔融盐制备的样品的 a 值为 8.210 nm, 明显偏小。考虑到使用了含锂物质(LiCl)作为熔融盐助剂, 很可能生成了锂过量的化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。过量的锂元素, 导致晶体中的原子出现了混排现象, 锂离子取代了三价锰离子, 大量填入

了八面体间隙, 此时四价锰离子与三价锰离子的比例上升, 因此尖晶石相晶胞严重收缩, 晶格常数减小, 这与 Xia^[3]和 Kanasaku^[14]等的研究结果是一致的。

图 2 是使用 LiCl 、 KCl 和 NaCl 作为熔融盐助剂, 在 800 °C 焙烧 2 h 所获产物的扫描电镜照片。其中, a、c 和 e 为低放大倍率($\times 2000$)图, b、d 和 f 为高放大倍率($\times 10000$)图。采用 LiCl 作熔融盐, 由于生成物为过锂化合物, 所以在形貌上和其他 2 个样品有区别(颗粒较大, 棱角清晰)。NaCl 样和 KCl 样形貌相似, 由于焙烧时间较短(2 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; Li_2CO_3 在焙烧过程中放出的 CO_2 气体, 使颗粒内部产生很多孔隙; 活性颗粒大小在数百个纳米左右, 颗粒较小, 这种形貌能够增大粉末的比表面积, 缩短锂离子嵌入和脱出的扩散路径, 提高整个反应的速度和活性物质的有效利用率, 改善材料的电化学性能。



a,b: LiCl ; c,d: NaCl ; e,f: KCl

图 2 用不同熔融盐 800 °C 焙烧 2 h 合成的 LiMn_2O_4 样品 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of LiMn_2O_4 sintered at 800 °C for 2 h with different molten salts

图 3 是选用不同的熔融盐制备的 LiMn_2O_4 在 0.5C 倍率($60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)下的首次充放电曲线, 截至电压均为 3.3~4.3 V。从图中我们可以看出用 KCl 做熔融盐时材料的首次充放电比容量最高, 分别为 $125.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $122.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 熔融盐为反应的发生提供了一个优良的液态环境, 得到性能较好的材料。NaCl 样次之, 首次充放电比容量分别为

$115.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $114.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 考虑到 Li^+ 和 Na^+ 半径比较接近, 可能有部分 Na^+ 取代 Li^+ 的位置, 导致材料容量下降。也可能因为生成物是过锂化合物, LiCl 样首次充放电比容量最低, 分别为 $108.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $107.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

综合考虑材料结构、形貌、电化学性能和价格等各方面, 认为 KCl 是所选盐中的最佳熔融盐。

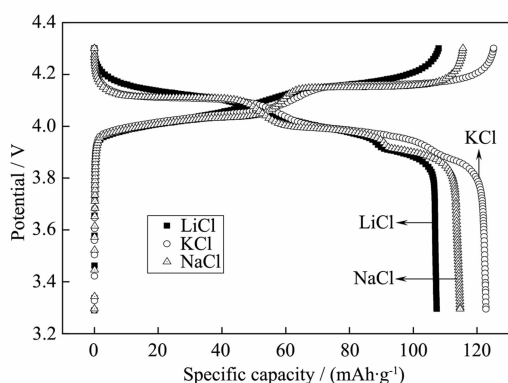


图 3 不同熔融盐 800 °C 焙烧 2 h 制备的 LiMn_2O_4 样品 0.5C 倍率首次充放电曲线

Fig.3 First charge-discharge curves at 0.5C of LiMn_2O_4 sintered at 800 °C for 2 h with different molten salts

2.2 不同的焙烧温度对材料性能的影响

由于 KCl 的熔点为 774 °C, 同时考虑到常规固相制备 LiMn_2O_4 的合成温度, 实验中考察了 800, 820, 850 °C 3 个焙烧温度。所用的熔融盐为 KCl, 熔融盐(MS)的用量为 $n_{\text{MS}}/n_{\text{Li}}=4$, 焙烧时间为 4 h。

图 4 是采用不同的焙烧温度合成的样品在 0.5C 倍率下的首次充放电曲线, 截至电压均为 3.3~4.3 V。从图中我们可以知道, 800 °C 焙烧样品首次充放电比容量最高, 分别为 125.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 122.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电过程中出现 LiMn_2O_4 正极材料特征性的 2 个充放电平台, 而且每一个平台的容量约为总容量的一半, 这表明锂离子的脱出和嵌入是分两步进行的, 与文献^[15,16]一致; 当焙烧温度为 820 °C 时, 首次充放电比容量均稍有下降, 分别为

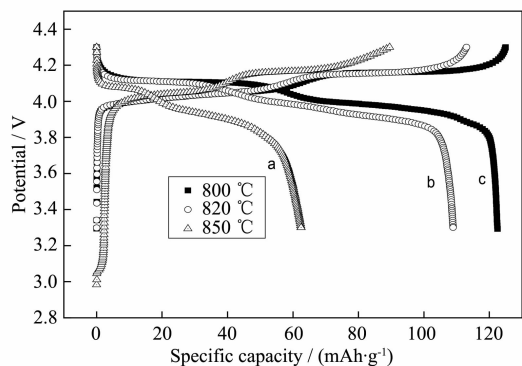
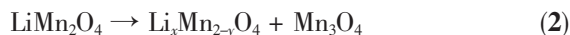
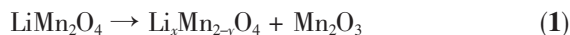


图 4 KCl 为熔融盐不同温度焙烧 4 h 合成的 LiMn_2O_4 样品 0.5C 倍率首次充放电曲线

Fig.4 First charge-discharge curves at 0.5C of LiMn_2O_4 used KCl as molten salt sintered for 4 h with different temperature

113.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 108.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 850 °C 焙烧获得的材料电化学性能变得恶劣, 首次充放电比容量分别只有 89.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 62.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是由于随着温度升高, 可能使部分 Mn-O 键断裂, Mn_3O_4 和方铁锰矿型的 Mn_2O_3 从尖晶石 LiMn_2O_4 结构中脱离出来, 形成杂质相, 导致材料的破坏。其反应如下^[17]:



所以在使用 KCl 为熔融盐合成 LiMn_2O_4 的这一体系中, 800 °C 是较为合适的焙烧温度。

2.3 不同的焙烧时间对材料性能的影响

焙烧时间对材料的性能有很大的影响, 时间过短反应不充分, 过长则可能会有杂相生成, 同时也浪费能源, 在选用 KCl 做熔融盐的前提下, 实验中考察了 1 h、2 h、4 h、8 h 做为焙烧时间对材料性能的影响。

图 5 是选择不同焙烧时间, 800 °C 焙烧获得的样品的 XRD 图。可以看出焙烧时间对材料的结构有很大的影响, 1 h 时出现了尖晶石型 LiMn_2O_4 特征衍射峰, 但衍射峰较为宽化, 强度也较低, 这说明产物的晶形不完整, 晶化程度不高。随着焙烧时间的增加, 材料的衍射峰变得尖锐, 强度增大, 半高宽减小。当焙烧时间为 4 h 时, 峰形最尖锐, 材料的尖晶石结构发育完善, 得到纯的尖晶石相 LiMn_2O_4 。当焙烧时间进一步增加到 8 h, 衍射峰的强度反而有所降低, 这可能是由于焙烧时间过长导致了部分锂的挥发甚至复合氧化物 LiMn_2O_4 的分解。

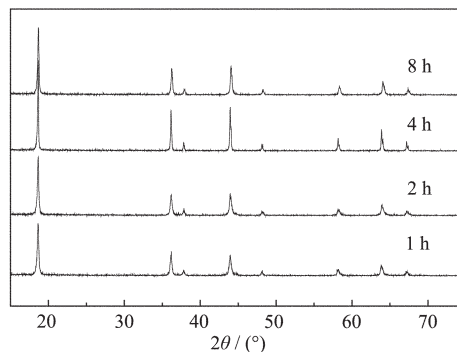


图 5 KCl 为熔融盐 800 °C 焙烧不同时间合成的 LiMn_2O_4 样品 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of LiMn_2O_4 synthesized at 800 °C used KCl as molten salt with different sintering time

图 6 是焙烧时间分别为 1、2、4 和 8 h 制备的样品在 0.5C 倍率下的首次充放电曲线, 截止电压均为 3.3~4.3 V。1 h 样首次充放电比容量分别为 128.5

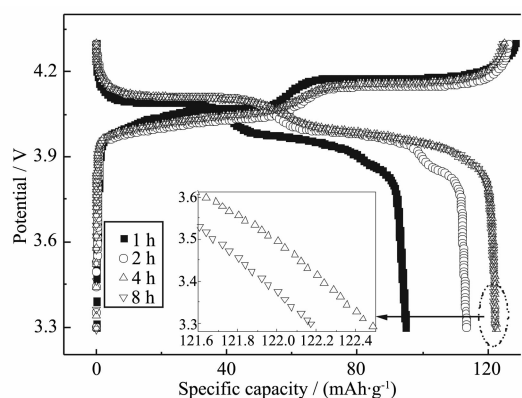


图6 KCl为熔融盐 800 °C焙烧不同时间合成的 LiMn_2O_4 样品 0.5C 倍率首次充放电曲线

Fig.6 First charge-discharge curves at 0.5C of LiMn_2O_4 synthesized at 800 °C used KCl as molten salt with different sintering time

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $94.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 材料性能不好, 可能因为焙烧时间不够, 导致存在结构缺陷, 2 h 样容量有所改善, 首次充放电比容量分别为 $126.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $111.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 从图 5 我们可以看出当焙烧时间为 4 h 时, 此时的样品的晶粒结构最完善, 因为产物的结晶性能越好, 材料的电化学稳定性能也越好, 所以材料的首次充放电比容量最高, 分别为 $125.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $122.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 随着焙烧时间的延长, 对材料比容量基本上没有影响, 8 h 样首次充放电比容量分别为 $124.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $122.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当焙烧时间为 4 h 时, 材料的结构和性能很好, 随着焙烧时间的继续增加, 材料结构和性能上都没有太大的改变, 还导致能源的浪费, 而且焙烧时间过长可能导致部分锂的挥发甚至复合氧化物的分解, 所以确定 4 h 是最佳的焙烧时间。

2.4 优化条件下制备的 LiMn_2O_4 循环性能

根据以上实验结果, 我们采用以下优化条件制备了 LiMn_2O_4 : 以 KCl 为熔融盐, 其用量为 Li 盐的 4 倍, 焙烧温度为 800 °C, 焙烧时间为 4 h。图 7 是最终获得的材料的放电比容量与循环次数的关系。截至电压 3.3~4.3 V, 其中前 50 个循环是以 0.5C 的倍率充放电, 首次放电比容量为 $122.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 个循环后, 比容量下降为 $116.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 为初始值的 95%, 平均每次循环衰减率在 0.09% 左右; 第 50~100 个循环, 加大充放电电流, 改为 1C 倍率充放电, 第 51 次和第 100 次循环的放电比容量分别为 $114.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $110.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 96%, 平均每次循环衰减率在 0.06% 左右。

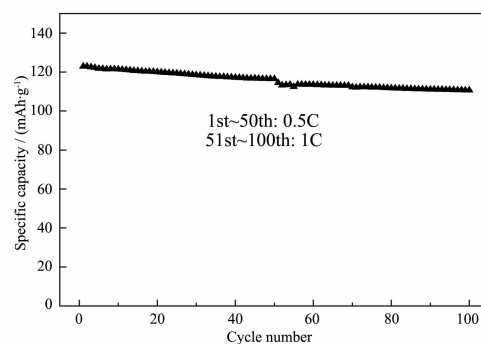


图7 KCl为熔融盐 800 °C焙烧 4 h 合成的 LiMn_2O_4 样品的循环性能图

Fig.7 Cycleability of LiMn_2O_4 sintered at 800 °C for 4 h and used KCl as molten salt

由此可见, 在优化条件下合成的材料具有优良的比容量值和循环性能。

3 结 论

通过上述实验结果与讨论, 可以得知:

(1) 考察了 4 种盐 KCl、NaCl、LiCl 和 CaCl_2 作为熔融盐助剂对熔融盐法制备材料 LiMn_2O_4 性能的影响, 结果表明, 选用 KCl 作为熔融盐是最佳的选择。

(2) 用 KCl 做熔融盐, 考察了不同的焙烧温度对材料性能的影响, 选择了 800、820、850 °C 3 个温度作为考查温度, 实验结果表明, 800 °C 是最佳的焙烧温度。

(3) 用 KCl 做熔融盐, 考察了焙烧时间为 1 h、2 h、4 h、8 h 对材料性能的影响, 结果表明, 最佳焙烧时间为 4 h, 较高温固相法大大缩短了焙烧时间。

在实验得出的最佳条件下: 用 KCl 做熔融盐, 焙烧时间 4 h, 焙烧温度 800 °C, 合成的材料, 性能很好, 材料的初始容量在 $125 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 循环性能优良, 0.5C 倍率下 50 次循环的容量平均衰减率在 0.09% 左右, 1C 的倍率下 50 次循环的容量平均衰减率在 0.06% 左右。

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, *138*(10):2859~2864
- [2] Yoshio M, Inoue S, Hyakutake M, et al. *J. Power Sources*, **1991**, *34*(2):147~152
- [3] Xia Y Y, Masaki Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*(3):825~833
- [4] Hernan L, Morales J, Sanchez L, et al. *Solid State Ionics*,

- 1999,118**(3-4):179~185
- [5] ZHEN Zi-Shan(郑子山), TANG Zi-Long(唐子龙), ZHANG Zhong-Tai(张中太), et al. *Journal of Inorganic Materials (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2001,16**(6):1181~1188
- [6] Morcrette M, Barboux P, Perriere J, et al. *Solid State Ionics*, **1998,112**(3-4):249~254
- [7] Qiu X, Sun X, Shen W, et al. *Solid State Ionics*, **1997,93**(3-4):335~339
- [8] Yan H, Huang X, Chen L. *J. Power Sources*, **1999,81**:647~650
- [9] Afanasiev P, Geantet C. *Coordination Chemistry Reviews*, **1998,178~180**:1725~1752
- [10] Tang W, Kanoh H, Ooi K. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1998,1**:145~146
- [11] Yang X, Tang W, Kanoh H, et al. *J. Mater. Chem.*, **1999,9**:2683~2690
- [12] Tang W, Yang X, Liu Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002,12**:2991~2997
- [13] DU Ke(杜柯), QI Lu(齐鲁), HU Guo-Rong(胡国荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006,22**(5):867~871
- [14] Kanasaku T, Amezawa K, Yamamoto N. *Solid State Ionics*, **2000,133**:51~56
- [15] Liu W, Farrington G C. *J. Electrochem. Soc.*, **1996,143**(3):879
- [16] Eriksson T, Hjelm A K. *J. Electrochem. Soc.*, **2002,149**(9):A1164-A1170
- [17] HUANG Ke-Long(黄可龙). *Thesis for the Doctorate of Central South University (中南大学博士学位论文)*. **2002**.