

柠檬酸络合法合成锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

刘培松 刘兴泉 陈召勇 于作龙 张伯兰*

(中国科学院成都有机化学研究所功能材料研究开发中心 成都 610041)

关键词 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 合成, 柠檬酸络合法, 锂离子电池

分类号: O646.54 TQ152

90 年代初, Sony 技术能源公司首先使 LiCoO_2/C 锂离子“摇椅”蓄电池^[1]商品化. 但由于 Co 价格较贵, 生产成本低以及污染环境等缺点, 限制了 Co 的使用. 研究和开发用于锂离子电池作正极材料的有 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 . LiNiO_2 的容量较高, 毒副作用较小, 受到人们重视, 但是制备和纯化十分困难. 尖晶石型 LiMn_2O_4 ^[2,3] 由于资源丰富, 价格便宜, 对环境污染小, 已成为锂离子电池正极材料研究热点之一. $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 通常的制备方法是固相合成法, 该法比较简单, 但焙烧时间长、能耗高、粒度不均匀. 虽然用 Pechini^[4,5] 的方法文献上已有报道, 但该反应由多个步骤组成. 本文采用柠檬酸将金属离子直接分散的方法, 减少了乙二醇和柠檬酸发生酯化反应, 既避免使用乙二醇, 又简化了反应步骤, 同样取得较好的结果.

试剂 LiNO_3 、 $\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸、氨水均为分析纯.

在二次去离子水中将 LiNO_3 和 MnAc_2 按 $n(\text{Li}) : n(\text{Mn}) = 1 : 2$ 的比例混合, 搅拌, 然后加入柠檬酸, 按 $n(\text{Li}) : n(\text{Mn}) : n(\text{柠檬酸}) = 1 : 2 : 3$ 混合, 继续搅拌约 2 h, 用氨水调 pH 为 6 左右, 溶液在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 水浴中蒸干得粉末前驱体. 将粉末放在马福炉中, 400°C 预分解 1 h, 分别在 $600, 700, 750, 800^\circ\text{C}$ 不同温度下, 焙烧时间均为 12 h, 自然冷却.

Rigaku D/max-rA X 射线粉末衍射仪测定材料结构, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 石墨单色器. Micromeritics Digisorb 2600 自动吸附仪上测定比表面积, 液氮作吸附质. Perkin-Elmer TGA7 热分析仪, N_2 气氛下, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. JEM-100CX 透射电子显微镜, 加速电压 100 kV.

将制备的样品与乙炔黑、粘结剂(PTFE)按 $85 : 10 : 5$ 质量比混合, 涂在铝箔集流体上, 金属锂作负极. 电池装配在充 Ar 气干燥箱中进行, 电解液为 1 mol/L 的 $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ (1 : 1) 溶液, 美国 cellgard 2400 为隔膜. 电化学性能测试在计算机控制的上海正方电子有限公司 DC-5 电池测试仪上进行. 充放电电流密度为 $2500 \text{ mA}/\text{m}^2$, 充放电限制电压 $3.0 \sim 4.35 \text{ V}$.
结果与讨论

由所制备的粉末前驱体(未焙烧)的 TG-DTA 曲线可知(图略), 100°C 之前, 失重主要来自水分蒸发. $220 \sim 400^\circ\text{C}$ 失重急剧变化, 以后逐渐趋向平稳. 相对应 DTA 曲线上 $260 \sim 400^\circ\text{C}$ 出现不规则放热峰可认为是 2 个峰的叠加, 是柠檬酸和盐类的分解所致. 将粉末前驱体在 400°C 分解 1 h 后再进行热失重分析, 升温至 600°C 质量变化仅为 1.38%, 可见粉末的预分解基本完成, 因此选择 400°C 作为分解温度. 当 $n(\text{Li}) : n(\text{Mn}) : n(\text{柠檬酸}) = 1 : 2 : 3$, 焙烧时间均为 12 h 时, 600°C 焙烧样品为棕红色, 700°C 为棕黑色, 750°C 以上变为黑色. 显然焙烧温度不同, 材料的组成和结构也不同. 图 1 为样品的 X 射线衍射图谱, 由图可见, 600°C 制得的样品

LiMn_2O_4 的衍射峰不明显, 随着焙烧温度升高, LiMn_2O_4 的 311、222、400、331 峰的强度增大, 衍射峰变锐; 且杂质相 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的强度降低, 说明焙烧温度升高样品晶粒变大、结晶更完整. 700 和 750 $^{\circ}\text{C}$ 的 XRD 衍射是 LiMn_2O_4 和 Mn_2O_3 共存相. 800 $^{\circ}\text{C}$ 得到完整的 LiMn_2O_4 衍射图, 与标准谱图 (35-782) 对应, 说明只有当焙烧温度大于 750 $^{\circ}\text{C}$ 时才能合成纯尖晶石形 LiMn_2O_4 化合物. 由图 2 不同焙烧温度制备的样品的 TEM 照片可见, 600 $^{\circ}\text{C}$ 样品粒径较小, 且含有片状物质; 700 $^{\circ}\text{C}$ 颗粒较大, 不均匀; 750 $^{\circ}\text{C}$ 粒径大约为 150 ~ 200 nm, 较均匀; 800 $^{\circ}\text{C}$ 粒径为 500 nm, 颗粒之间发生团聚.

比表面测定结果表明 (图略): 随焙烧温度增加, 比表面积逐渐减少. 这主要是由于高温时晶粒变大及微孔面积减少造成. Manev 等^[6] 报道用固相法 600 ~ 750 $^{\circ}\text{C}$ 制备 LiMn_2O_4 材料的比表面积约 1.5 m^2/g . 由于制备方法的差异, 本文 750 $^{\circ}\text{C}$ 样品的比表面积约 2.5 m^2/g . 比表面积小, 晶体完整, 有利于提高晶体热稳定性; 但由于颗粒增大, 影响了 Li^+ 在晶体中的扩散, 阻抗增大. 比表面积大, 晶体内部缺陷多, 有利于 Li^+ 的脱出、嵌入. 要得到电化学性能优良的 LiMn_2O_4 正极材料, 综合考虑上述因素, 推测 750 $^{\circ}\text{C}$ 是较理想的焙烧温度.

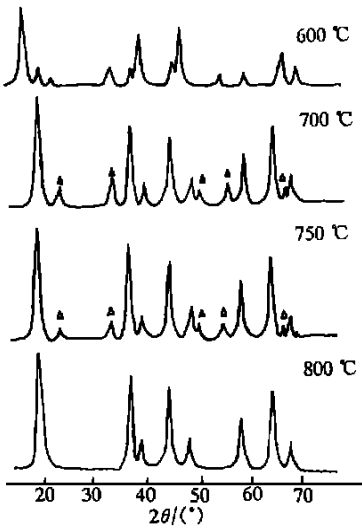


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of products synthesized at different temperatures

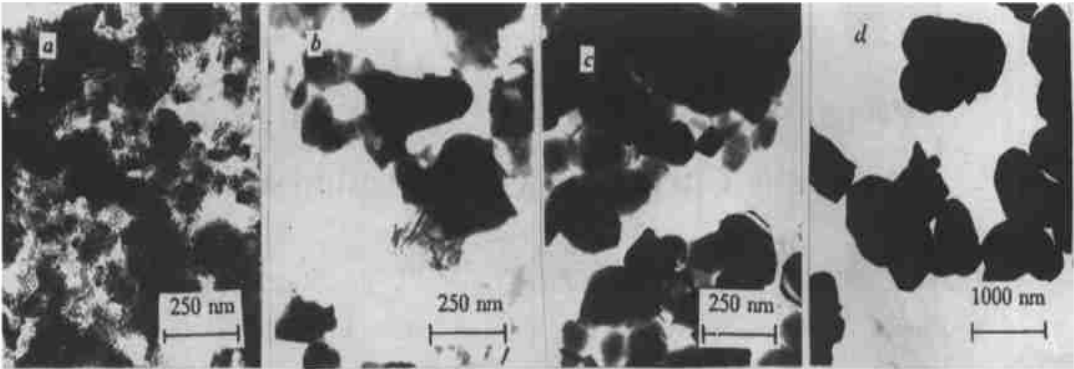


Fig. 2 TEM images of sample calcined at different temperature
a. 600 $^{\circ}\text{C}$; b. 700 $^{\circ}\text{C}$; c. 750 $^{\circ}\text{C}$; d. 800 $^{\circ}\text{C}$

将制备的样品组成电池, 电池充放电容量与循环次数结果见图 3. 从循环性能看, 低于 750 $^{\circ}\text{C}$ 制备的样品首次充放电容量较低, 但电池循环性能比较好; 800 $^{\circ}\text{C}$ 样品首次充放电容量较高, 但容量衰减快. 750 $^{\circ}\text{C}$ 样品比其它温度的样品具有更好的电化学性能, 当充放电电流密度为 2500 mA/m^2 , 限制电压 3.0 ~ 4.35 V 时, 该材料具有较好的循环可逆性. 首次充放电容量达到 120 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 循环 50 次后容量仍在 115 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$. 将 LiNO_3 和 MnAc_2 按不同的 Li 与 Mn 摩尔比混合制成粉末, 400 $^{\circ}\text{C}$ 预分解 1 h, 750 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 12 h, 自然冷却. 由于高温焙烧过程中

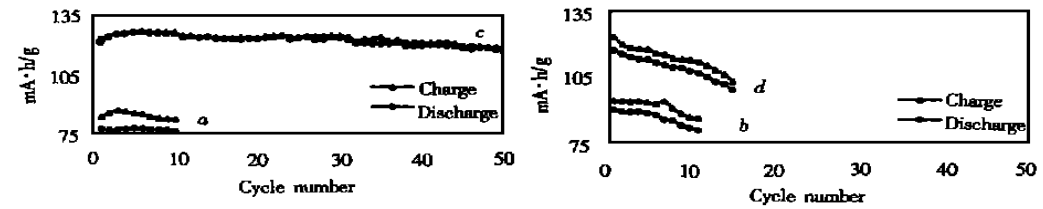


Fig. 3 Charge/ discharge capacity of sample as a function of cycle numbers
a. 600 °C; b. 700 °C; c. 750 °C; d. 800 °C

Li 将有部分挥发, 因此 Li 的用量应稍多一些. LiMn_2O_4 材料的初始容量低, 但循环性能好, 效率高. $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中多余的 Li 能补充第 1 次循环不可逆容量损失, 但衰减较快. 因此倾向于合成纯 LiMn_2O_4 材料作为正极材料(表 1).

Tab. 1 Effect of $n(\text{Li})/n(\text{Mn})$ ratio on charge/ discharge capacity of sample

$n(\text{Li})/n(\text{Mn})$	$C_0/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_{10}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	$n(\text{Li})/n(\text{Mn})$	$C_0/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_{10}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$
LiMn_2O_4	121.0	125.3	$\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_2\text{O}_4$	133.8	98.5
$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_2\text{O}_4$	123.2	101.4			

C_0 : initial capacity; C_{10} : capacity after 10 cycles.

参 考 文 献

1 Nagura T. 4th International Rechargeable Battery Seminar, Deer Field Beach, Florida 1990
2 Thackeray M M, David W L, Bruce P G, *et al.* *Mat Res Bull*, 1983, **18**: 461
3 Ohzuku T, Kitagawa M, Hirai T. *J Electrochem Soc*, 1990, **137**: 769
4 Liu W, Kowal K, Farrington G C. *J Electrochem Soc*, 1996, **143**: 3590
5 Liu W, Farrington G C, Chaput F, *et al.* *J Electrochem Soc*, 1996, **143**: 879
6 Manev V, Banov B, Momchilov A, *et al.* *J Power Sources*, 1995, **57**: 99

Preparation of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ for Lithium-ion Battery by Citric Acid Complexation Method

LIU Pei-Song, LIU Xing-Quan, CHEN Zhao-Yong, YU Zuo-Long, ZHANG Bai-Lan*
(Research and Developing Center of Functional Materials, Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract The cathode material $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ was prepared by a modified citric acid complexation method. The influences of temperature, sintering time and $n(\text{Li})/n(\text{Mn})$ ratio on the structure of the products have been explored, characterized and tested by XRD, TEM, BET measurements. The sample sintered at 750 °C for 12 h had greater charge/discharge capacity, better cyclic stability under electric current charge/discharge cycle. The initial capacity reached 120 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ with the charge/discharge efficiency of 98% and maintained 115 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ after 50 cycles.
Keywords $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, preparation, citric acid complexation, Li-ion battery