

· 研究简报 ·

文章编号: 1006-3471 (2006) 01-0104-003

溶胶凝胶法合成锂离子电池正极材料 LMn_2O_4

何向明*, 王 莉, 张国昀, 姜长印, 万春荣

(清华大学核能与新能源技术研究院材料化学实验室, 北京 102201)

摘要: 应用溶胶法由 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和己二酸制备含锂、锰的干凝胶, 经高温焙烧制得尖晶石锰酸锂 LMn_2O_4 。XRD 分析显示, 该尖晶石样品的结晶度随焙烧温度而升高, 容量同时增加, 但如超过 800 , 则循环性能变差。延长焙烧时间, 容量呈先增后降趋势。优化后的焙烧条件为 750 、20 h 以此制备的 LMn_2O_4 初始放电容量为 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 15 次循环后仍达 $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 溶胶凝胶; 尖晶石锰酸锂; 合成工艺; 己二酸

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

目前, 对高性能锂离子电池的需要与日俱增。已经实用化的锂离子电池正极材料有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LMn_2O_4 。 LiCoO_2 以其良好的电化学性能占有 90% 的市场, 但它的合成成本高, 有污染。而 LiNiO_2 则因合成条件苛刻而限制了它的广泛应用。锰资源丰富, 价格便宜, 对环境污染小, 有可回收经验, 故被认为是最有希望取代 LiCoO_2 的一种正极材料。尖晶石型 LMn_2O_4 具有三维隧道结构, 有利于锂离子的嵌入和脱出, 并具有与碳负极互补的体积效应^[1], 成为近年来的一个研究热点。其合成方法较多, 主要有机械混合固相反应法^[2]、熔融含浸法^[3]、喷雾干燥法^[4]、共沉淀法^[5]、溶胶-凝胶固相反应法^[6]等等。虽然, 以电解二氧化锰为原料的机械混合固相反应法是现今常用的方法, 但存在难以混合均匀、焙烧时间长等问题。本文以己二酸作络合剂, 由溶胶-凝胶法制得均匀的前躯体, 再经高温固相反应合成性能优良的尖晶石锰酸锂, 同时优化了合成工艺条件。

1 实验部分

按比例精确称取 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和己二酸, 分别溶解于水中。然后将两溶液混合, 在 80 下搅拌 10 h, 使之形成金属盐的己二酸溶胶。再于 90 ~ 100 蒸干形成凝胶。

将烘干后的凝胶置入马弗炉 400 下预烧 8 h, 研磨后再经 600 ~ 800 灼烧 20 h, 得到粉末状的尖晶石锰酸锂正极活性电极材料。

将以上制备的正极活性材料粉末、导电剂乙炔黑、粘结剂聚四氟乙烯按质量比 8 : 1 : 1 混合均匀, 滚压成薄片, 取直径 9 mm, 质量约 10 mg 的该圆薄片放入真空干燥箱中, 于 120 干燥 24 h 以上。烘干后, 准确称量圆片质量。在充满氢气的手套箱中, 以上述薄圆电极片为正极, 金属锂片为负极, 聚丙烯微孔膜 Celgard 2400 为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 + EC + DMC (1 : 1) 作电解液 (EC 即 Ethylene Carbonate, DMC 即 Dimethyl Carbonate), 组装密封实验电池。用 land 锂离子二次电池自动充放电仪 (武汉蓝电) 对实验电池作恒电流充放电测试, 室温充放电, 电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电压范围为 3.35 ~ 4.35 V。

用 D/max-RB 型 X 光衍射仪, CuK 线源, 在 40 kV、120 mA 条件下作物相分析, 扫描角度为 10 ~ 80 °; 步长 0.02 °; 扫描电子显微镜为场发射 JSM-6301 型扫描电镜。粒径测试使用 Shimadzu SA-CP3 型离心式颗粒尺寸分析仪, 分散剂为乙醇。

2 结果与讨论

图 1 为由己二酸溶胶凝胶法合成的 LMn_2O_4

的 XRD 图谱. 如图可见, 在 3 个不同温度下合成的 LMn_2O_4 均为立方尖晶石相, 而且从 700 升到 800, 衍射峰逐渐增强. 根据 (111)、(311)、(400)、(511)、(440) 5 强峰的谱线强度, 依次算出 LMn_2O_4 的晶格常数为 0.824 22 nm (700), 0.824 56 nm (750), 0.825 04 nm (800). 由此可见, 随合成温度升高, 该尖晶石 LMn_2O_4 的结晶度逐渐增加, 晶格常数也同时增大.

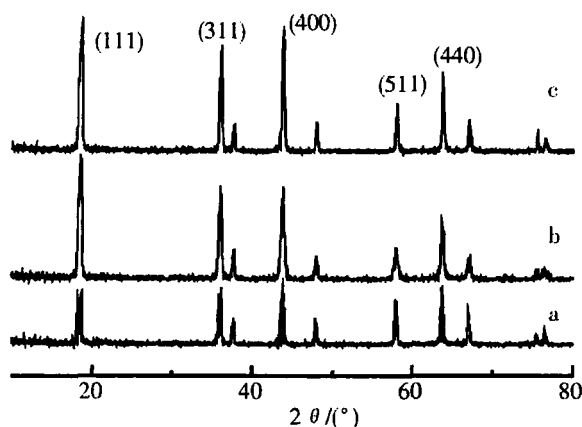


图 1 在 700 (a), 750 (b) 和 800 (c) 下由溶胶凝胶法制备的尖晶石 LMn_2O_4 的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of the LMn_2O_4 prepared by sol-gel process at 700 (a), 750 (b) and 800 (c)

图 2 为不同温度下由溶胶凝胶工艺合成的 LMn_2O_4 之 30 000 倍扫描电镜照片. 该图表明 LMn_2O_4 颗粒呈无规则堆积, 而且随着合成温度的升高颗粒逐渐长大.

图 3 示出在 3 个不同温度下合成的 LMn_2O_4 样品于室温下放电比容量随循环次数变化的曲线. 显然, LMn_2O_4 的首次放电比容量随着合成温度的

升高逐渐增大. 其中 700 样品 (a) 的首次放电比容量最低, 仅 $122 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但循环性能却比较好; 750 的 (b) 首次放电比容量达到了 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环性能也比较好; 而 800 的 (c) 虽初始放电比容量最高 ($133 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 但其循环性能最差. 此外, 随着合成温度的升高, 其振实密度也逐渐提高, 但相对仍较低, 700, 750 和 800 时分别为 0.66 , 0.73 和 $0.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. 综合比容量和循环性能两个因素, 可知以 750 合成的 LMn_2O_4 电化学性能最好, 经过 15 次循环充放电后, 容量仍达 $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率 96.2%.

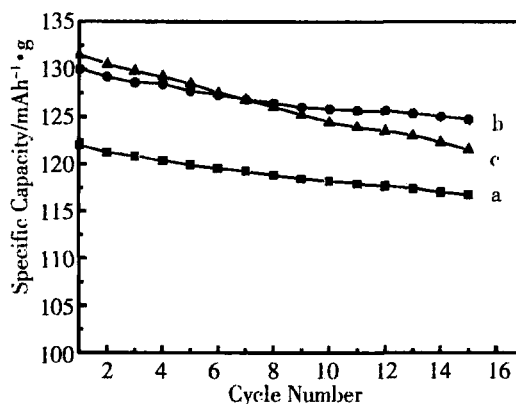


图 3 700 (a), 750 (b) 和 800 (c) 下由溶胶凝胶法制备的 LMn_2O_4 循环性能

Fig 3 Cycleabilities of the LMn_2O_4 prepared by sol-gel at 700 (a), 750 (b), 800 (c)

以上表明, 合成温度对尖晶石 LMn_2O_4 的结构及其电化学性能均有很大影响. 随着合成温度的升高, LMn_2O_4 的晶格常数、也就是晶胞体积逐渐增大, 这意味着 Li^+ 的三维通道变宽了, 有利于 Li^+ 更加充分地嵌入和脱出, 从而使 LMn_2O_4 的首次放电

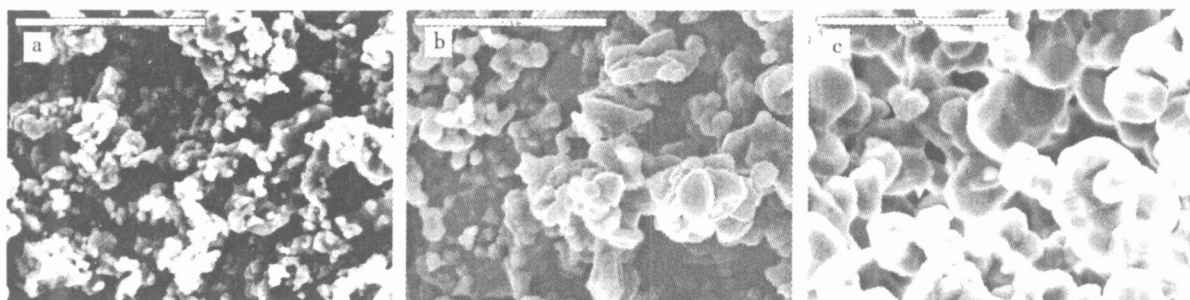


图 2 在 700 (a)、750 (b) 和 800 (c) 下由溶胶凝胶法制备的尖晶石 LMn_2O_4 的 SEM 照片

Fig 2 SEM images of the LMn_2O_4 prepared by sol-gel process at 700 (a), 750 (b), 800 (c)

比容量较高,但晶胞越大,相应的晶体结构在充放电循环过程中就越不稳定,因此在过高温度下合成产品的循环性能反而较差.

干凝胶经预烧后的灼烧(反应)时间对合成材料的电化学性能也有明显影响.图4为经不同灼烧反应时间合成的材料之放电比容量.由图可知, LMn_2O_4 的首次放电比容量于反应时间20 h左右达到最高,不足20 h或继续延长反应时间,其电化学容量均明显下降,因此20 h是最优的反应时间.

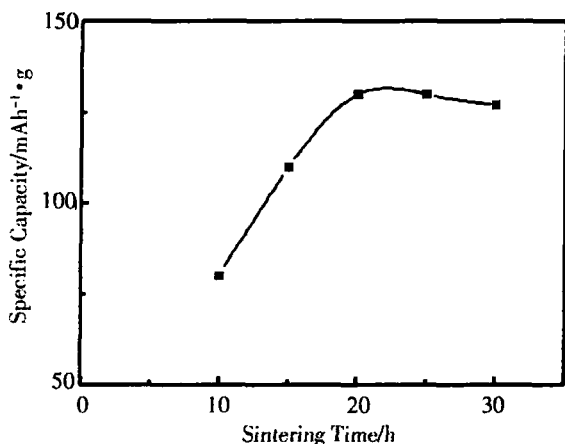


图4 由溶胶凝法经不同焙烧时间制备的 LMn_2O_4 放电容量

Fig 4 Specific capacities of the LMn_2O_4 prepared by sol-gel process at different sintering time

3 结 论

以 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和己二酸为原料采用溶胶凝胶工艺制备含锂和锰的干凝胶,然后在高温下焙烧,可以制备出电化学性能良好的尖晶石锰酸锂.优化的焙烧条件为:经预烧后的干凝胶在 750°C 下反应 20 h 合成的尖晶石锰酸锂之首次放电比容量为 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经过 15 次循环后仍达 $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率 96.2%.

参考文献 (References):

- [1] Tarascon J M, Guyomard D. The $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$ rocking-chair system [J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38: 1221 ~ 1226
- [2] Manev V, Momchilov A, Nssalevska A, et al. Rechargeable lithium battery with spinel-related MnO_2 [J]. *J. Power Sources*, 1995, 54: 323 ~ 328
- [3] Yoshio M, Noguchi H, Nakamura H, et al. Preparation of cathode materials for lithium batteries by melt impregnation method [J]. *Denki Kagaku*, 1996, 64: 123 ~ 131
- [4] Hlavacek V, Puszynski J A. Chemical engineering aspects of advanced ceramics materials [J]. *Ind Eng Chem. Res.*, 1996, 35: 349 ~ 377
- [5] Qiu X P, Sun X G, Shen W C, et al. Spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ synthesized by coprecipitation as cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 93: 335-339
- [6] Lee Y S, Sun Y K, Nahm K S. Synthesis of spinel LMn_2O_4 cathode materials prepared by an adipic acid assisted sol-gel method for lithium secondary batteries [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 109: 285 ~ 294

Preparation of Spinel LMn_2O_4 Cathode Materials for Lithium Batteries Based on Sol-gel Process

HE Xiang-ming*, WANG Li, ZHANG Guo-yun,

JIAN Chang-yin, WAN Chun-Rong

(Materials Chemistry Laboratory, Institute of Nuclear Energy & New Energy Technology,
Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: Spinel LMn_2O_4 was prepared from $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and adipic acid based on sol-gel process. XRD analysis showed that when the sintering temperature increased, the crystallinity increased, and the capacity also increased. However, its cycleability reached a maximum value at 750°C . The sintering duration also influenced on the capacity. The optimized performance was obtained when the sintering was carried out at 750°C for 20 h. Under these conditions, as-prepared spinel LMn_2O_4 presented the initial discharge capacity of $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 15th cycle.

Key words: Sol-gel, Spinel LMn_2O_4 , Preparation, Adipic acid