

以微乳液法制备的锰源合成 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,北京 100080)

摘要: 采用 CTAB- C_8H_{18} - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ - H_2O 微乳体系制备出 MnCO_3 , 将其灼烧成 Mn_2O_3 之后, 与 Li_2CO_3 混合, 800 °C 高温焙烧, 获得了颗粒大小为数百纳米, 均匀分布的纯相尖晶石 LiMn_2O_4 。这一材料的电化学性能优秀, 0.5C 的电流在 3~4.2 V 之间充放电时, 首次放电比容量为 $124 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 110 次循环, 保留比容量 $118 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均每次容量损失 < 0.05%。该材料的倍率性能尤为优异, 10C 放电的比容量在 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 功率约为 0.2C 时功率的 45 倍。

关键词: 锂离子电池; LiMn_2O_4 ; 融盐法

中图分类号: O614.111; O614.7⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)01-0021-04

Synthesis Spinel LiMn_2O_4 with Manganese Carbonate Prepared by Microemulsion Method

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

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

(²Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: Micro-spherical type of MnCO_3 was synthesized in CTAB- C_8H_{18} - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ - H_2O microemulsion system. The MnCO_3 was then decomposed to Mn_2O_3 and mixed with Li_2CO_3 and sintered at 800 °C for several hours to obtain the pure spinel LiMn_2O_4 . The LiMn_2O_4 had initial discharge specific capacity of $124 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.5C discharge current between 3 V and 4.2 V, and kept $118 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 110 cycles, the loss ratio was lower than 0.05%. This material showed wonderful rate performance with cycle specific capacity of $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 10C current and the power was 45 times of that at 0.2C.

Key words: lithium-ion battery; LiMn_2O_4 ; microemulsion method

0 引 言

锂离子电池由于诸多的优点, 如工作电压高、比能量大、循环寿命长、工作温度范围宽、自放电率低等等, 近年来发展迅速。2005 年的全球产量为镍氢电池的 1.8 倍, 镍镉电池的 4 倍^[1]。是即将到来的电动车时代车用电源的首选。

尖晶石 LiMn_2O_4 的比容量虽然比 LiCoO_2 约少 10%, 但它具有便宜、“绿色”、安全等优点, 是动力电

池的理想材料。动力电池的一个重要参数是功率, 而正极材料是锂离子电池功率的最主要影响因素, 影响锂离子电池正极材料性能的因素很多, 对于同一种材料, 材料颗粒的大小、形貌和分布都对 Li 离子的嵌入-脱出速度有影响。

微乳液是由油、水、乳化剂及助乳化剂组成的各向同性、热力学稳定的胶体分散体系, 其分散相尺寸为纳米级, 比可见光的波长短, 一般为透明或半透明体系^[2]。

收稿日期: 2006-04-11。收修改稿日期: 2006-09-25。

*通讯联系人。E-mail: duke22@sohu.com

第一作者: 杜 柯, 男, 30 岁, 博士; 研究方向: 锂离子电池正极材料。

当表面活性剂溶解在有机溶剂中,其浓度超过临界胶束浓度(CMC),会形成水极性头朝内,疏水链朝外的液相结构。其内核可增溶水极性分子,在实验上可以被用作一个特殊的反应场所。

一般采用两个同样的微乳液,但水相所含试剂不同。在混合时,微水滴不断地碰撞、聚结和破裂,使得所含物质进行反应。由于水核的形状和大小是固定的,不同水核内的晶核或粒子之间物质交换不能实现,所以晶核增长局限在微乳液的水核内部,形成粒子的大小和形状由水核的大小和形状决定^[3,4]。因此利用这种“小水池”作为微反应器,通过选择微乳液的组成可控制反应产物颗粒的尺寸。

在本文中,我们首先采用微乳液法制备出大小均匀的一类球形 MnCO_3 沉淀颗粒,再以其焙烧产物 Mn_2O_3 作为锰源,最终合成了具有优秀电化学性能的锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 。

1 实验部分

我们选用了水油比较大、较容易制备的 CTAB- C_8H_{18} - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ - H_2O 体系。相图已为前人较为详细的测定^[4]。其中 CTAB 为十六烷基三甲基溴化胺,是一种阳离子表面活性剂; C_8H_{18} 为辛烷,是油相;丁醇 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 为助表面活性剂;在水相中分别溶解硝酸锰 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和沉淀剂碳酸氢铵 NH_4HCO_3 。各成分的用量比为 $m_{\text{CTAB}}:m_{\text{C}_8\text{H}_{18}}:m_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}}:m_{\text{H}_2\text{O}}=12:44:10:34$,水相分别是浓度为 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 和 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCO_3^- 。

通过搅拌,使两个微乳液体系各自形成均匀透明或半透明的液体,然后将含有 Mn^{2+} 的微乳液体系滴加到含有 HCO_3^- 的微乳液体系中,边滴加边搅拌,逐渐生成棕黑色沉淀。待沉淀生成完全后,稍静置,然后通过高速离心($4\ 500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)分离,获得沉淀。用 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3(1:1 \text{ 体积比})$ 混合溶液、甲醇和蒸馏水依次分别洗涤沉淀各 2 次,每次洗涤后进行离心分离。最后获得棕色的沉淀。将该沉淀物在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 预先烘干数小时,以除去大部分水和其他溶剂,再将其转入 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱,烘干过夜,即可获得淡黄色前驱体。

由于前驱体只在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行加热,很可能残留少量水分或有机物,这将给接下来的计算反应物用料带来误差,因此我们先将此淡黄色前驱体在 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热分解 5 h,获得的黑色粉末再与 Li_2CO_3 混和,仔细研磨后,在空气气氛下置于 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 炉子

中焙烧 12 h,冷却后即可获得最终产物。

用 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司,MultiFlex 型)来鉴定物相,用扫描电镜(日本 JEOL 公司,JSM-5600LV 型)来观察材料的形貌和大小。

电池测试采用扣式锂电池进行。正极是新工艺制备的 LiMn_2O_4 、导电剂乙炔黑和粘结剂 PVDF(质量比 80:10:10) 的混合物;金属 Li 片作为负极, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6\text{-EC+DEC}$ (体积比 1:1)作为电解液。在 H_2O 和 O_2 含量均小于 10^{-6} 的手套箱(德国 M. Braun 公司,Unilab 型)中进行电池装配,再在充放电仪(日本 BTS-2004 型)上进行循环性能和倍率性能的测试。

2 结果与讨论

2.1 前驱体和产物的结构形貌

图 1 是微乳液法制备的淡黄色前驱体的 XRD 和 SEM 图。获得的沉淀在主要的峰位置和强度上均与 MnCO_3 标准谱(JCPDS No.07-0268)有很好的吻合,同时也基本看不到杂峰,因此可以判定通过该微乳液体系获得的沉淀物为 MnCO_3 。其形貌特征为:次级颗粒大小在 $5\sim 10 \mu\text{m}$,呈圆球型。是由许多初级的片状颗粒以螺旋状紧密堆积而成的。这种螺旋状的堆积很可能是搅拌留下的痕迹。

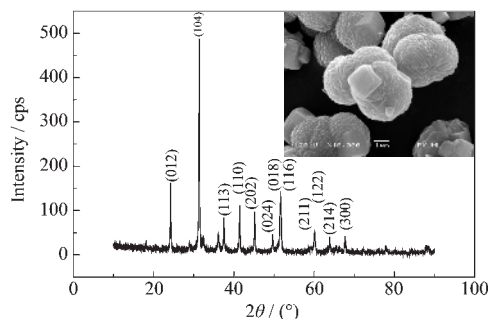


图 1 微乳液法制备的前驱体的结构形貌图

Fig.1 XRD pattern and SEM micrograph of the yellow precursor

图 2 是淡黄色 MnCO_3 经过 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 获得的黑色粉末的 XRD 和 SEM 图。其 XRD 结构与 Mn_2O_3 标准谱(JCPDS No.71-0636)吻合,可以基本判定 MnCO_3 分解成 Mn_2O_3 。其形貌特征保留了 MnCO_3 的圆球颗粒外形,大小为几个微米的小球,且为更细小的颗粒堆积而成,这些初级颗粒估计尺寸为几十个纳米。

图 3 为制备的 LiMn_2O_4 的 XRD 图和 SEM 照片。可见,采用该法制备获得的 LiMn_2O_4 晶型完整,

没有杂相。其颗粒大小均匀,尺寸为数百纳米,且团聚程度较低。

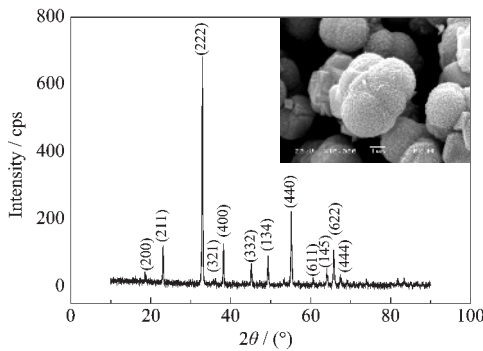


图 2 前驱体经过 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 获得的黑色粉末的结构形貌图

Fig.2 XRD pattern and SEM micrograph of the black powder from the calcined precursor at $650\text{ }^\circ\text{C}$, 5 h

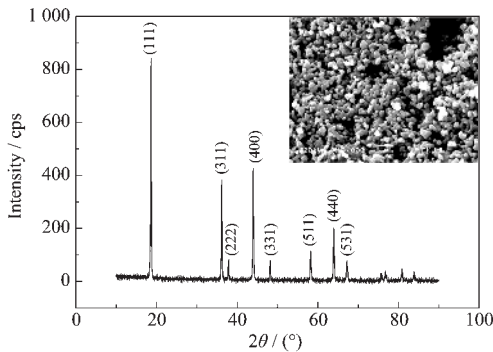


图 3 LiMn_2O_4 的结构和形貌

Fig.3 XRD pattern and SEM micrograph of LiMn_2O_4

2.2 LiMn_2O_4 的电化学性能

图 4 是电池的比容量和循环次数的关系,电池以 0.5C 的电流 (1C 对应的电流密度为 $120\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 充电至 4.2 V , 恒压至电流小于 0.01C , 然后以 1C 电流放电至 3.0 V 。电池的首次放电比容量为 124

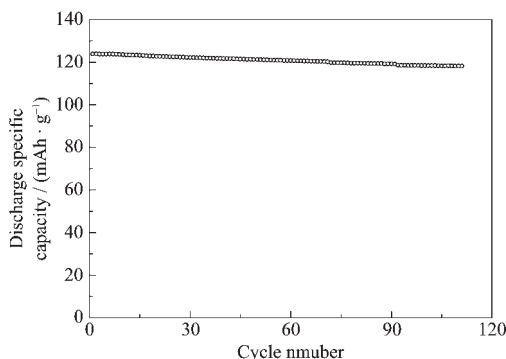


图 4 用微乳液法制备的 LiMn_2O_4 组装成的模拟锂电池的循环性能

Fig.4 Cycle performance of coin battery with LiMn_2O_4 as cathode prepared by microemulsion method

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 110 次循环, 保留比容量 $118\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均每次容量损失 $<0.05\%$ 。可见该材料具有优秀的循环性能。

一般认为较小的活性材料颗粒由于较大的比表面积, 与电解液接触面积也较大, 在循环过程中将会导致材料结构的更大破坏。但我们这里的实验表明, 尽管颗粒细小, 依然可以有非常优异的充放电循环能力。因此我们认为, 导致材料循环性能差的根本原因不是颗粒大小, 而是材料本身晶格的完整性、缺陷的多少。

如果材料颗粒本身的缺陷较多, 电解液与之反应的可能性越大, 使得 Mn 的溶解更明显, 导致更多的 Li 活性位缺失, 最后使得材料的循环性能变差。如果颗粒小, 但是具有完整的晶格, 较少的缺陷, 即使与电解液有充分接触, 但材料仍然能够保持稳定。同时, 充放电过程中, LiMn_2O_4 的晶格会发生体积的变化, 达到 6% , 而小尺寸的材料颗粒可以减弱这种体积膨胀-收缩带来的应力, 从而有利于结构的稳定, 使材料表现出良好的循环性能。

倍率性能是考察电池承受大电流放电性能的参量, 也是电池输出功率能力的反映。它反映电池在瞬间释放能量的本领, 是电池在许多电动工具中应用的一个关键参量。

目前采用固相法或是其他软化学方法合成的 LiMn_2O_4 材料, 倍率性能可优于 LiCoO_2 材料, 但当放电电流高于 4C 时, 放电比容量一般会降至 $90\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。

在我们的实验中, 将采用微乳液法制备的 LiMn_2O_4 组装成模拟锂电池, 进行倍率性能测试。测试的方法是每次用小电流将电池充电至 4.3 V , 然后依次用不同的放电电流: 0.2C 、 0.5C 、 1C 、 2C 、 4C 、 5C 、 6C 、 8C 和 10C 放至 3.0 V , 这样获得的放电曲线示于图 5。

可以看到放电曲线形状随放电电流的变化很小, 从 0.2C 到 10C 不同倍率下的放电比容量值都在 $110\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 上下, 彼此相差只有几个 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 LiMn_2O_4 的两个特征放电平台在不同倍率下都很明显, 在最大的 10C 电流下, 虽然两个平台值已经降到 3.7 V 和 3.55 V 左右, 但它们较为明显的分立, 表明 Li^+ 的嵌入过程动力学并没有随着放电电流的增加而改变。

图 6 是该电池放电比容量和倍率的关系图, 容量在第 4 次放电 (2C) 时到达峰值, 这可能是由于活

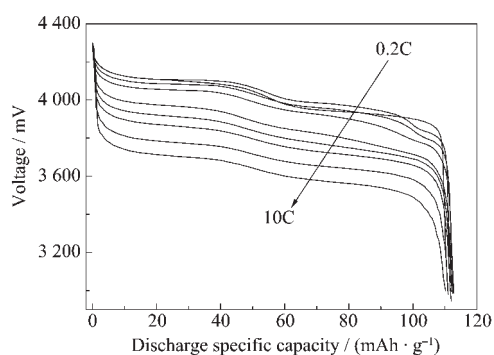


图5 用微乳液法制备的 LiMn_2O_4 组装成的模拟锂电池在不同倍率下的放电曲线

Fig.5 Discharge curves at different rates of coin battery with LiMn_2O_4 as cathode prepared by microemulsion method

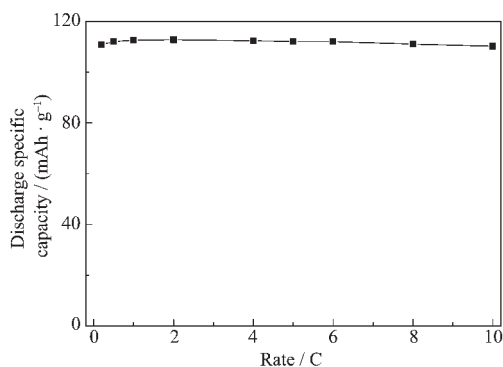


图6 用微乳液法制备的 LiMn_2O_4 组装成的模拟锂电池的放电比容量和倍率之间的关系

Fig.6 Relation between discharge capacity and rate of coin battery with LiMn_2O_4 as cathode prepared by microemulsion method

化的问题。但这不影响我们判定该电池极佳的倍率性能。我们依然可以看到,电池在 10C 电流下的比容量仍有 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 为最大容量值(2C)的 98% 左右, 这意味着该电池可以在 6 min 时间内释放出它存储的几乎所有能量。

10C 电流放电时的曲线相对 0.2C 的放电曲线, 虽然电压平台下降了约 0.4 V, 但放电容量几乎保持不变。若认为 0.2C 放电时 LiMn_2O_4 的平均电压为 4 V^[5], 则 10C 放电时, 释放的能量约为 0.2 C 时所释

放能量的 90%, 但功率却为 0.2C 时功率的近 45 倍。

我们认为该材料这种优异的倍率性能与采用微乳液法制备的材料物理特性相关, 尤其是材料很小的颗粒特性。SEM 照片显示 LiMn_2O_4 的尺寸在数百纳米, 但很可能它们是由更小的颗粒团聚而成的, 事实上, 微乳液方法通常是被用来制备纳米尺寸的材料。

材料的这种纳米尺寸结构使得它们制备成电极时, 活性材料颗粒在电解液中有很大的比表面积, 与电解液充分的接触, 大大减小了 Li^+ 的嵌入和脱出 LiMn_2O_4 晶格所经历的距离, 而这一距离被认为是决定锂离子电池整体倍率性能的关键因素^[6]。

3 结 论

(1) 采用微乳液法可制备出 $5\sim 10 \mu\text{m}$ 圆球型的 MnCO_3 。此 MnCO_3 分解为 Mn_2O_3 后, 颗粒形貌保持。

(2) 以该 Mn_2O_3 来合成 LiMn_2O_4 , 获得的材料晶形完整, 颗粒大小均匀。电化学性能优异。

参考文献:

- [1] DAI Yong-Nian(戴永年), YANG Bing(杨斌), YAO Yao-Chun(姚耀春). *Dianchi (Battery Bimonthly)*, **2005**, **35**(3):193~195
- [2] Schulman J H, Stoeckenius W, Prince L M. *J. Phys. Chem.*, **1959**, **63**:1677~1680
- [3] CUI Zheng-Gang(崔正刚), YIN Fu-Shan(殷福珊). *Technology and Application of Microemulsion(微乳化技术及应用)*. Beijing: Light industry Press, **1999**.377~378,414~420
- [4] YAN Jing-Hui(闫景辉), ZHANG Ming(张鸣), LIAN Hong-Zhou(连洪州), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2005**, **26**(6):1006~1009
- [5] Ohzuku T, Kitagawa M, Hirai T. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**(3):769~775
- [6] Thomas M G S R, Bruce P G, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, **132**(7):1521~1528