

LiMn₂O₄ 的溶胶—凝胶—酯化法合成及性能

Ⅱ 立方尖晶石的形成及其形貌

尉继英 孙长敏 高海春

(中国科学院青海盐湖研究所二部, 西安, 710043)

摘要 以溶胶—凝胶—酯化法在 220℃ 即可得到纯相的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.762 < x < 1.139$) 尖晶石粉体材料。它在 880℃ 时发生立方相向四方相的转变, 900℃—1000℃ 间, 四方相渐变为正交相 LiMnO_2 , 过程中有 Li_2MnO_3 生成。应用 SEM、TEM 观测了材料的粒度及形貌, 其粒度 10—40nm, 粒子间极易团聚成为 1—2μm 的团块。以 BET 法测其比表面积为 $3.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

关键词 LiMn_2O_4 相转变 形貌

作为锂离子电池正极活性物质的 LiMn_2O_4 为立方尖晶石相, 它的存在有一定的温度及组成范围^[1,2], 在该范围之外则发生相变或与其他相共存, 影响其电化学活性。材料的结晶品质及表面性能对其电化学行为有较大而复杂的影响, 一般认为, 提高材料的结晶度可使电池的初始容量增大, 而较小的粒度及大的比表面积有利于改善电极反应的动力学特性, 从而提高其循环可逆性^[3,4]。研究及控制合成具有一定结构及形貌的样品是很有意义的。

实验

以溶胶—凝聚—酯化法合成 LiMn_2O_4 粉体材料, 以 AA 法测定样品 Li、Mn 含量, 以 XRD 进行物相分析, 结合热分析手段研究材料的高温区相变, 热分析用 SETARAM TG-DAT-92 热分析仪, 以氮气为载气, 升温速度为 10℃/min。以带有数字型激光粒度测试系统的 MASTERSIZER SEM 测定仪及 TEM-200CX 透射电镜观测材料的微观形貌并进行粒度测定, 以 BET-N₂ 吸附法测定材料的比表面积。

结果与讨论

1. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的形成及高温相变

1.1 立方尖晶石 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的形成

将干凝胶粉做热分析见图 1, 可见在氮气中 200℃ 时凝胶开始分解, 有较大的吸热峰, 峰值温度为 222.2℃。样品 ($\text{Li}/\text{Mn} \approx 0.5 \sim 0.6$) 的 XRD 结果见图 2-a、b、c、d、e, 烧结温度分别为 140℃、220℃、300℃、400℃、750℃。由图可见 140℃ 凝胶尚未分解, 呈无定形状; 220℃ 时为尖晶石相, 即在低温下就可合成 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; 在 $T \leq 850^\circ\text{C}$ 时, 随温度升高, 衍射峰强度增大, 峰形渐尖锐, 晶型趋于完整。晶体生长过程中逐步完成晶格的局部规整过程, 结晶度提高, 晶格应力减

小,粒度增大。利用 $\text{ctg}\theta$ 函数外推法计算晶胞常数 a 值,由 200℃时的 0.814nm 渐增到 700℃时的 0.823nm。升温时,晶格中的水脱出,减少了晶格内的氢键引力;高温也引起氧的析出量增大,使晶胞骨架的锰原子与氧原子间吸引力减少,这些因素都使晶胞趋于增大。700℃~850℃之间, a 值与衍射强度变化均很小,说明该温度区间有稳定的晶格,控制烧结温度为 700℃~850℃,可使材料有好的结晶性能。

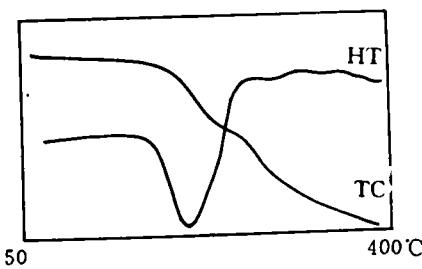
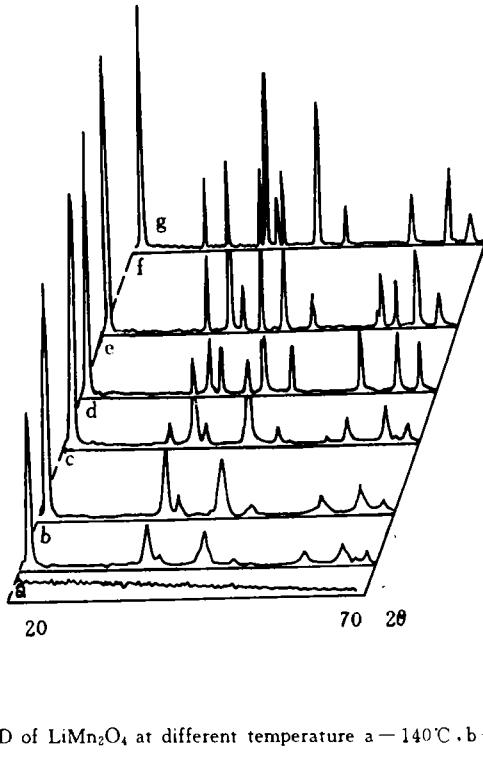


图 1. 热分析 (x=1.039)

1.2 高温区相变

经 850℃烧结的尖晶石样品热分析谱图见图 3,在 882.7℃时有吸热失重的变化过程。对 900℃及 1000℃烧结缓慢退火的样品进行 XRD 分析(见图 2,f,g),两样品中均有四方尖晶石相出现,说明 882.7℃区热变化对应于立方相到四方相的转变。高温下氧的脱出使 Mn^{3+} 增多, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 值大于 1, Mn^{3+} 中电子排布的简并性导致 MnO_6^- 八面体发生 Jahn Teller 扭曲,引起结构的变化^[5]。

淬冷可使样品在温度突然降低时来不及完成结构转变而保持高温时的状态。图 4 a,b 为烧结到 1000℃后分别于 1000℃、900℃进行空气淬冷的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的 XRD 结果。1000℃淬冷样品为 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 及 Li_2MnO_3 的混和物,900℃淬冷样为四方相。可见在 900℃~1000℃之间存在四方相到正交相的可逆转变,过程中有 Li_2MnO_3 形成。样品 a 正处于该转变过程中,为三相混合物,当缓慢退火时,该相变逆向进行,XRD 检测为四方相。高温区相变可表示为:



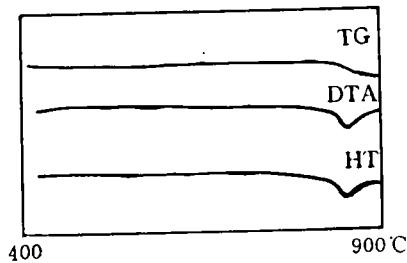


Fig. 3. Thermal analysis of LiMn_2O_4

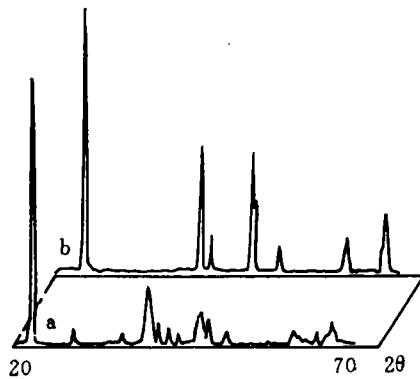


Fig. 4. XRD of LiMn_2O_4 fast cooling at different temperature a-1000°C, b-900°C

1.3 不同 Li/Mn 比值的影响

对不同 Li/Mn 值的样品在 800 下烧结 24h, 以 AA 进行 Li, Mn 含量分析, 计算化学式, 结果见表, 其中 1 号为以硫酸酸洗 LiMn_2O_4 所得样品, 制法不同, 在此仅供参考。

Table 1 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ structure with different x value

| No. | Li/Mn 值 | 化学式 | 相结构 | 计算晶胞常数(nm) |
|-----|---------|--|------------------------------|------------|
| 1 | 0.094/2 | $\lambda-\text{MnO}_2$ | 0.0056 | |
| 2 | 0.639/2 | | 有 Mn_2O_3 杂相 | |
| 3 | 0.762/2 | $\text{Li}_{0.762}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 纯尖晶石相 | 0.8232 |
| 4 | 0.916/2 | $\text{Li}_{0.916}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 纯尖晶石相 | 0.8226 |
| 5 | 1.003/2 | $\text{Li}_{1.003}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 纯尖晶石相 | 0.8224 |
| 6 | 1.039/2 | $\text{Li}_{1.039}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 纯尖晶石相 | 0.8218 |
| 7 | 1.139/2 | $\text{Li}_{1.139}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 纯尖晶石相 | |
| 8 | 1.146/2 | | 有 Li_2MnO_3 | |

可见: $x \leq 0.094$ 为 λMnO_2 相区; $0.094 < x \leq 0.762$ 为 LiMn_2O_4 与 Mn_2O_3 混和区; $0.762 \leq x \leq 1.139$ 为纯尖晶石相区; $x \geq 1.139$ 为 LiMn_2O_4 与 Li_2MnO_3 混合区。

随 x 的增大, 尖晶石相晶胞常数略有减小, 由于 Li^+ 增多时增大了与氧原子的吸引力, 减小了 $32e$ 点位上氧原子之间的面间排斥, 使晶胞收缩。

$x \leq 0.094$ 时为 λMnO_2 , 仍保持尖晶石骨架结构, 但晶胞常数减小, 衍射峰向小角偏移。

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 以纯立方尖晶石相存在的范围较小($0.762 < x < 1.139$), 多数报道认为锰的平均价态近似于 3.5 的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 具有好的循环性能。正极可视为锂的提供源含锂较少的样品无法提供大的容量; 含锂太多时, 结构畸变的因素将影响其循环的可逆性。合成中应严格控制投料的 Li/Mn 值。

微观形貌

以 SEM 全扫描观测材料的微观形貌, 可见粒度均匀, 呈规则的棱柱状, 晶面光滑。图 5-a、b 为不同烧结温度样品的 SEM 照片, 对比可见升高温度可明显改善结晶性能和表观形貌。从照片中可见颗粒有明显的团聚现象, 我们测定了材料的次生粒度, 平均粒径为 $2.68\mu\text{m}$, 粒度呈均匀的正态分布。对其实粒度的测定则依赖于高分辨的 TEM 技术, 由此测得材料粒度为 10.40nm 与利用衍射半高宽以谢乐公式计算粒度值符合很好, 粒子呈椭球形。从 SEM 及 TEM 都表明随着温度的增高粒度增大, BET 测定 800°C 下烧结 6 小时的样品比表面积为 $3.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

粒子的表观形貌及结晶性能对电化学活性产生综合的影响, 单一的因素很难分离评价, 我们的实验中小粒度样品具有大的扩散系数及较好的充放电可逆性。

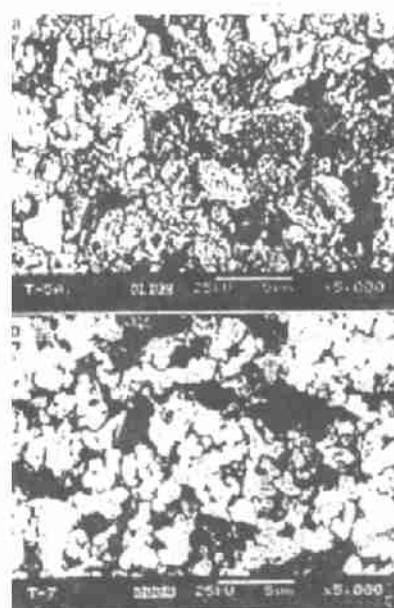


Fig. 5. SEM of LiMn_2O_4 at different temperature a - 600°C b - 800°C

参 考 文 献

- [1] Huang Xue-Jie, Kelder and Erik, Solid State Ionics, 1995, 76(1,2): 91
- [2] Xia Yong Yao, J. Power Sources, 1995, 56(11): 61
- [3] P. Barboux, J. M. Tarascon, J. Solid State Chem. 1991, 94: 185
- [4] Prabacharan, S. R. Sahaya, Solid State Ionics, 1994, 4: 409
- [5] J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc, 1994, 141(6): 1421

Synthesis of LiMn_2O_4 and its Characteristics

Ⅰ Formation of Spinel LiMn_2O_4 and its Micro aspect

Wei Jiying Sun Changmin Gao Haichun

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xi'an 710043)

Abstract

LiMn_2O_4 power is prepared via sol—gel—esterification process. By studying the effects of different reaction conditions on structure and micro—aspect, we can get the best way for the material preparation.

Keyword LiMn_2O_4 sol gel eaterification process Phase transformation