

锂离子电池正极材料锰酸锂合成的动力学*

赵铭姝 翟玉春 田彦文

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要 用 DTA 和 XRD 方法研究空气气氛中合成锰酸锂的反应过程, 利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算出各反应阶段的表现活化能, 依次为 66.3、72.6、128.1 和 113.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 用 Kissinger 法确定每个反应阶段的反应级数、频率因子和动力学方程. 由 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 MnO_2 合成尖晶石型锰酸锂的动力学, 可为制备锰酸锂提供理论依据. XRD、SEM 和粒度分析表明, 理论优化工艺后合成的 LiMn_2O_4 物相纯净, 形貌规整, 颗粒分布均匀.

关键词: 锂离子电池, 锰酸锂, 合成动力学, 微观表征

中图分类号: O646.21

锂离子电池是继镍镉电池、镍氢电池之后的第三代可充电“绿色电池”. 其工作电压高, 比能量大, 循环寿命长, 重量轻, 自放电少, 无记忆效应. 目前研究较多的正极材料是三种富锂的过渡金属氧化物, 锂钴系、锂镍系和锂锰系化合物^[1-2]. 钴酸锂电池的耗钴量较大. 锂镍系正极材料的合成相当困难. 尖晶石型锰酸锂具有合成成本低, 无环境污染, 放电工作平台稳定, 电化学比容量利用率高优点^[3-4]. 鉴于我国富锰贫钴的资源现状, 且锰的价格十分便宜, 研究开发以锰为主的嵌锂正极材料替代钴酸锂有着重大的使用价值和广阔的应用前景. 关于锰酸锂合成的动力学研究, 国内外尚未见详尽的报导, 研究锰酸锂合成的动力学参数, 可为制备锰酸锂提供重要的理论依据.

本工作克服了差热分析过程中试样温度在产生热效应期间与程序温度间的偏离及试样内部存在温度梯度等缺点, 在程序控温下, 测量被测样和参比物的温差与温度的关系. 采用四种不同的升温速率分别测试试样的 DTA 曲线, 研究锰酸锂在空气气氛下动态合成过程中的动力学参数.

1 实验

1.1 DTA 和 XRD

$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 MnO_2 均为分析纯, 取其摩尔配比为 0.65 : 0.35 的样品球磨混合后置于 150 μL 的铂坩埚内, 实验在流量为 $\sim 25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 动态的空气气氛中进行, 仪器型号为瑞典 METTLER TOLEDO STAR^o System.

根据 DTA 曲线, 空气气氛中将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 MnO_2 分别在四个峰的峰尾温度 440、620、880 和 1120 K 恒温加热 30 min, 取出急冷后做 XRD 分析. 设备为日本理学 RIGAKU/MAX-3B 型 X 射线衍射仪, 利用 Ni-filter, $\text{Cu } K_{\alpha}$ (50 mA) 反射测得, 半宽值的扫描速率与步长分别为 $10^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 0.02° .

1.2 试样制备

将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 MnO_2 按摩尔比称料, 研磨压块后放入刚玉舟内, 置于 Fe-Cr-Al 丝卧式炉中, 利用 Ni-Cr/Ni-Si 热电偶, 采用 WZK 型可控硅温度仪控温, 根据 DTA 分析, 在一定的升温速度下处理, 反应结束后冷却至室温取出试样.

1.3 物性表征

将合成的锰酸锂在 RIGAKU/MAX-3B 型 X 射线衍射仪下进行测试. 通过高压使试样在 JFC-1100E 型离子溅射仪中的真空度达到 10^{-6} Pa, 在样品表面上喷一层金膜, 置于日本 JSM-5800 型扫描电镜下观察. 用丙酮 (分析纯) 均匀分散合成

2001-07-23 收到初稿, 2001-10-23 收到修改稿. 联系人: 赵铭姝 (E-mail: zhaomshu@163.net). *辽宁省自然科学基金 (9810300702) 和东北大学博士学位论文资助项目

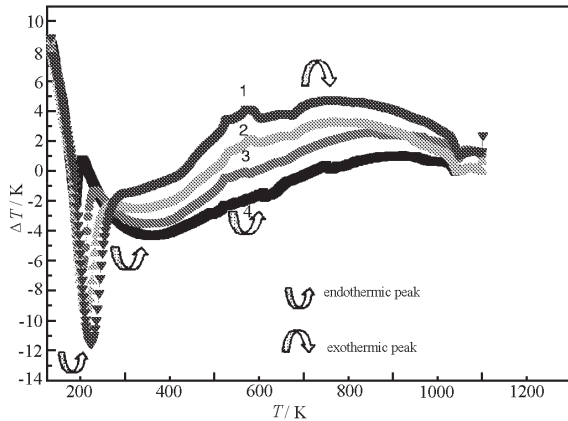


图 1 不同升温速率下合成锰酸锂的 DTA 曲线
Fig. 1 DTA curves of LiMn₂O₄ at different heating rates

- 1) 15 K·min⁻¹, 2) 10 K·min⁻¹,
- 3) 5 K·min⁻¹, 4) 2 K·min⁻¹

的试样, 在英国 Malvern 激光粒度分布测试仪下检测其粒度分布.

2 结论与讨论

2.1 锰酸锂合成的动力学

升温速率为 2、5、10 和 15 K·min⁻¹ 的 DTA 曲线见图 1. 在四次 DTA 测量中, 曲线上都出现了三个吸热峰和一个放热峰. 用 Doyle-Ozawa 法^[5] 和 Kissinger 法^[6] 测定合成锰酸锂的动力学参数.

根据 Doyle-Ozawa^[5] 法, 在一定的反应度 α 下, 据 $\lg\beta = -0.4567 E/RT + \dots$, 作每个峰的 $\lg\beta \sim$

$1/T$ 图, 由直线的斜率 $-0.4567 E/R$ 计算合成锰酸锂的各个反应阶段的活化能 E , 见表 1, 同时还列出了相关系数 r .

实验测得了不同升温速率下的各个吸热峰和放热峰的峰值温度, 根据 Kissinger 法^[6], 以 $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 对 $1/T_{\max}$ 作图 (T_{\max} 为峰值温度), 通过直线斜率 $-E/R$ 计算每个峰的活化能, 依据峰形指数的定义推算反应级数. Kissinger^[6] 假定差热曲线上峰值温度 T_{\max} 处的反应速率最大, 并且遵守动力学方程式, 故

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (1)$$

在 T_{\max} 处有

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = 0 \quad (2)$$

将式(1)代入式(2), 得

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{An}{\beta} (1-\alpha_{\max})^{n-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) \quad (3)$$

$n=1$, 有

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) \quad (4)$$

$n \neq 0, n \neq 1$, 得

$$n(1-\alpha_{\max})^{n-1} \approx 1 + (n-1)\left(\frac{2RT_{\max}}{E}\right) \quad (5)$$

因 $(n-1)(2RT_{\max}/E) \ll 1$, 上式近似为

$$n(1-\alpha_{\max})^{n-1} \approx 1 \quad (6)$$

将式(6)代入式(3), 得到与式(4)相同的近似式. 前面公式中 α 是反应度, β 为升温速率. 本文

表 1 每个峰不同反应度 (α) 对应的活化能 E 及线性相关系数 r

Table 1 Activation energies E and linear relation coefficients r at different reaction degree (α) of each peak

α (%)	E_1		E_2		E_3		E_4	
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r
10	61.0	0.991	44.9	0.995	89.7	0.956	141.5	0.936
20	63.9	0.991	52.6	0.991	87.5	0.948	139.1	0.929
30	68.4	0.993	61.2	0.987	88.1	0.944	135.5	0.943
40	70.9	0.993	70.5	0.985	91.2	0.942	131.3	0.964
50	72.5	0.993	79.6	0.984	96.6	0.942	127.2	0.982
60	72.9	0.993	86.9	0.983	104.3	0.943	123.3	0.992
70	72.2	0.994	90.3	0.979	114.8	0.944	120.1	0.994
80	70.4	0.994	88.4	0.973	128.4	0.944	117.8	0.994
90	67.7	0.994	81.4	0.962	145.8	0.942	116.5	0.996
100	64.3	0.995	71.5	0.950	167.9	0.934	116.4	0.999

表 2 不同升温速率下的峰值温度 T_{\max} 、峰形指数 I 、活化能 E 、反应级数 n 及频率因子 A Table 2 Peak maximum temperature T_{\max} , peak shape index I , activation energy E , reaction order n and frequency factor A at different heating rates

Peak number	$\beta/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	2	5	10	15	
No. 1	T_{\max}/K	360.73	374.46	383.11	394.19	
	I	0.477	0.633	0.857	1.091	
	n	0.870	1.003	1.166	1.316	$n_{\text{av}} = 1.090$
	$10^{-6} \cdot A$	3.87	4.10	4.92	3.96	$A_{\text{av}} = 4.21$
			$E = 64.2$	$K = -7.719$	$r = -0.993$	
No. 2	T_{\max}/K	499.42	520.12	601.54	584.05	
	I	1.34	0.481	0.795	0.933	
	n	1.459	0.874	1.123	1.217	$n_{\text{av}} = 1.168$
	$10^{-4} \cdot A$	4.54	5.22	1.21	1.32	$A_{\text{av}} = 3.07$
			$E = 72.6$	$K = -8.728$	$r = -0.945$	
No. 3	T_{\max}/K	786.24	834.82	842.58	851.98	
	I	0.448	0.572	0.771	0.873	
	n	0.844	0.953	1.107	1.177	$n_{\text{av}} = 1.020$
	$10^{-6} \cdot A$	3.91	2.39	3.87	4.52	$A_{\text{av}} = 3.67$
			$E = 144.8$	$K = -17.415$	$r = -0.940$	
No. 4	T_{\max}/K	936.19	1028.25	1043.56	1076.02	
	I	2.526	0.805	1.244	1.619	
	n	2.002	1.131	1.405	1.603	$n_{\text{av}} = 1.535$
	$10^{-2} \cdot A$	1.97	1.28	2.09	2.07	$A_{\text{av}} = 1.85$
			$E = 100.9$	$K = -1.214$	$r = -0.995$	

The unit of E is $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. K is the line slope and r is linear related coefficient

表 3 由 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算的各个峰的表现活化能

Table 3 Activation energy calculated with Doyle-Ozawa method and Kissinger method

Method	$E(\text{End. 1})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E(\text{End. 2})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E(\text{End. 3})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E(\text{Exo. } \cdot)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Doyle-Ozawa	68.4	72.7	111.4	126.9
Kissinger	64.2	72.6	144.8	100.9
Average	66.3	72.6	128.1	113.9

采用式(4)计算频率因子 A 。动力学参数见表 2。

利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算每个峰的表现活化能,取平均值,每个峰的平均表现活化能见表 3。

按非等温过程求取动力学参数后,进一步判断反应机制。Satanva^[7]认为:假设在无限小的时间间隔内,非等温过程看成是等温过程,则等温过程的通式表示反应速率。根据质量作用定律、Arrhenius 公式和表 3,四个峰的速率方程分别为

$$\frac{d\alpha}{dT} = 4.21 \times 10^6 e^{-\frac{6.63 \times 10^4}{RT}} (1 - \alpha)^{1.090}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = 3.07 \times 10^4 e^{-\frac{7.26 \times 10^4}{RT}} (1 - \alpha)^{1.168}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = 3.67 \times 10^6 e^{-\frac{1.28 \times 10^6}{RT}} (1 - \alpha)^{1.020}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = 1.85 \times 10^2 e^{-\frac{1.14 \times 10^5}{RT}} (1 - \alpha)^{1.535}$$

四个峰所处的温度范围大致在 334 ~ 440 K、450 ~ 620 K、760 ~ 880 K 和 920 ~ 1120 K。

2.2 合成过程中的 XRD 分析

LiMn_2O_4 合成中的 XRD 见图 2。由图 1 和图 2 分析,整个升温过程中存在以下三个反应过程:

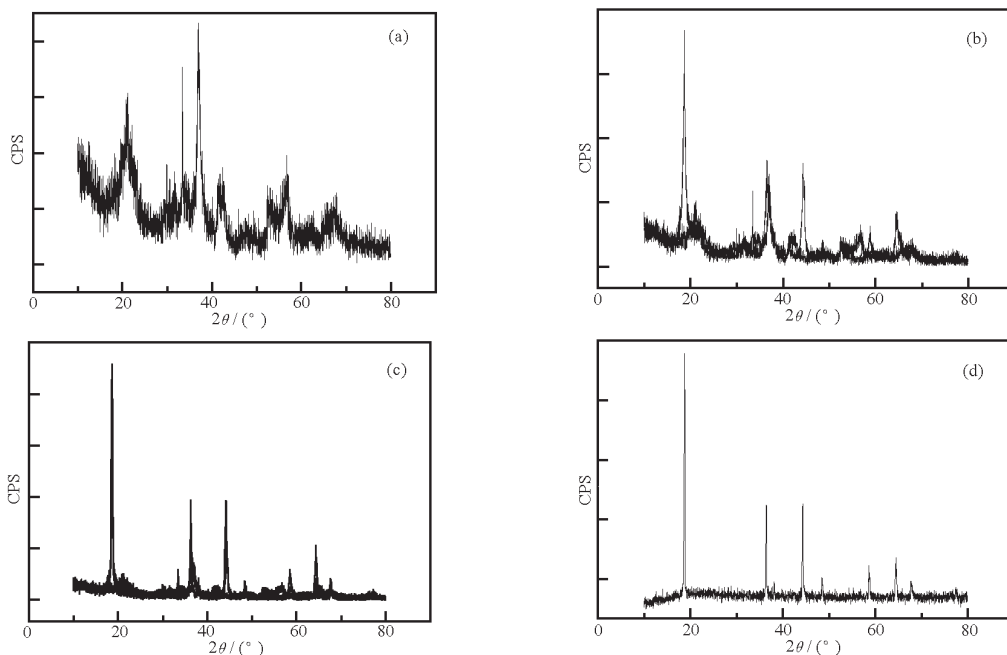


图 2 合成 LiMn_2O_4 过程中的 XRD 分析

Fig. 2 XRD patterns during the process of synthesizing LiMn_2O_4
a) 440 K, b) 620 K, c) 880 K, d) 1120 K

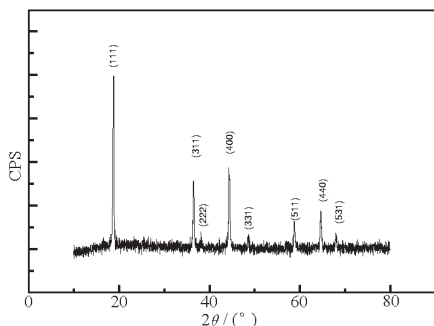


图 3 LiMn_2O_4 试样的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of LiMn_2O_4 sample

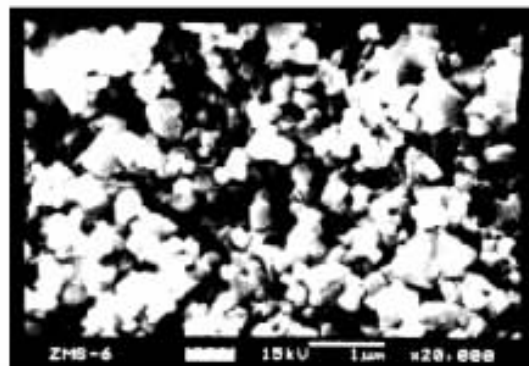


图 4 LiMn_2O_4 试样的扫描电镜图

Fig. 4 SEM photo of LiMn_2O_4 sample

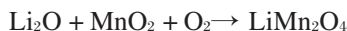
(1)脱水阶段



(2)分解阶段



(3)合成阶段



2.3 物相微观结构

为使锰酸锂合成过程中的各个反应充分进行,在差热分析实验和理论计算的基础上优化工艺,采用固相分段法^[8]制备尖晶石型锰酸锂.图3和图4

分别给出了试样的 XRD 和 SEM 分析结果.由图 3 知, LiMn_2O_4 晶型发育较好,所含的杂质相少,相较纯.从图 4 中可以观察到,其形貌较规整,无明显团聚现象.粒度分析表明锰酸锂颗粒的粒度呈正态分布.

3 结论

(1) 动态空气气氛中,采用不同的升温速率对锰酸锂的合成进行 DTA 测试,表明存在三个吸热

峰和一个放热峰。结合 XRD 分析, LiOH·H₂O 和 MnO₂ 合成 LiMn₂O₄ 的反应过程分为三个阶段: 一水合氢氧化锂脱水阶段、氢氧化锂分解阶段和合成锰酸锂阶段。

(2) 利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法分别计算每个峰的表观活化能, 取平均值, 结果分别为: 66.3 kJ·mol⁻¹、72.6 kJ·mol⁻¹、128.1 kJ·mol⁻¹ 和 113.9 kJ·mol⁻¹。

(3) 利用 Kissinger 法计算每个峰的峰形指数、反应级数和频率因子, 结合表观活化能, 给出每个峰的速率方程。

(4) XRD、SEM 和粒度分析结果表明, 在 DTA 的基础上, 利用固相分段法制备的尖晶石型锰酸锂物相纯净, 晶体形貌规整, 颗粒分布均匀。

References

- 1 Dahn J R, Von S U, Juskow M W, Al-Janaby H. *J Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**: 2207
- 2 Pistonia G, Antonini A, Zane D. *Solid State Ionics*, **1995**, **78**: 115
- 3 Lee Y S, Sun Y K, Nahm K S. *Solid State Ionics*, **1998**, **109**: 285
- 4 Zhao MS, Zhang GF, Zhai YC, Tian YW. *Chinese Journal of Power Sources*, **2001**, **25**(3): 246 [赵铭姝, 张国范, 翟玉春, 田彦文. 电源技术 (*Dianyuan Jishu*), **2001**, **25**(3): 246]
- 5 Cai ZQ. *Thermoanalyser*. Beijing: Higher Education Press, **1993**, **68**: 113 [蔡正千. 热分析. 北京: 高等教育出版社, **1993**, **68**: 113]
- 6 Yu BL, Jiang JD. *Practical Thermoanalyser*. Beijing: Textile Industry Press, 1990: 151, 168, 208, 54 [于伯龄, 姜胶东. 实用热分析. 北京: 纺织工业出版社, 1990: 151, 168, 208, 54]
- 7 Zhou H, Zeng WM. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. **1993**, **3**(1): 40 [周红, 曾文明. 中国有色金属学报 (*Zhongguo Yousejinshu Xuebao*), **1993**, **3**(1): 40]
- 8 Zhao MS, Zhai YC, Tian YW. *Chinese Journal of Process Engineering*, **2001**, **1**(4): 402 [赵铭姝, 翟玉春, 田彦文. 过程工程学报 (*Guocheng Gongcheng Xuebao*), **2001**, **1**(4): 402]

Study on Kinetics of Synthesizing Spinel LiMn₂O₄ for Lithium-ion Battery Cathode*

Zhao Ming-Shu Zhai Yu-Chun Tian Yan-Wen

(School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract The reaction processes including synthesis of LiMn₂O₄ with LiOH·H₂O and MnO₂ were studied by means of DTA under atmosphere pressure, and the result obtained could be applied as an important theoretical basis for preparing LiMn₂O₄. Table 1 ~ 3 show the activation energies of each reaction process obtained by using Doyle-Ozawa method and Kissinger method as follows: 66.3, 72.6, 128.1 and 113.9 kJ·mol⁻¹. Reaction orders and frequency factors were determined by making use of Kissinger method. And the kinetic equations of each reaction were deduced. X-ray diffraction patterns(XRD), scanning electron microscope(SEM) result and size distribution measurements Fig. 3 ~ 4 show that the synthesized LiMn₂O₄ possesses pure phase, regular appearance and normal distribution.

Keywords: Lithium-ion battery, LiMn₂O₄, Synthesizing kinetics, Micro-characters