

[会议论文]

www.whxb.pku.edu.cn

LiNi_xMn_{2-x}O₄ 正极材料合成反应机理与性能陈永翀^{1,2,*} 徐兴军¹ 崔宏芝¹ 代克化²
宋兆爽² 江卫军³ 其 鲁^{2,3}⁽¹⁾ 山东科技大学材料科学与工程学院固态反应与扩散实验室, 山东 青岛 266510; ⁽²⁾ 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 新能源材料与技术实验室, 北京 100871; ⁽³⁾ 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200

摘要: 采用固相反应法和湿化学法制备 LiNi_xMn_{2-x}O₄ 正极材料, 分析了合成反应机理. X 射线衍射表明, 采用固相反应法合成前驱物时, 得到的是 Ni₁Mn₂O₄+Mn₂O₃ 混合物而不是成分分布均匀的固溶相 Ni_{3/4}Mn_{1/4}Mn₂O₄, 因此最终容易生成贫镍的尖晶石结构 LiNi_xMn_{2-x}O₄(0<x<0.5)和 NiO+Li_xNi_{1-x}O 杂相物质, 导致材料的电化学性能不够理想. 湿化学法合成 LiNi_xMn_{2-x}O₄ 正极材料, 颗粒大小均匀, 材料电化学循环性能良好, 在 1.5C 的放电电流密度下, 材料的初始放电容量为 116 mAh·g⁻¹, 200 次循环后仍保持为 105 mAh·g⁻¹, 但其 4.7 V 高电压容量仍需要进一步改善.

关键词: 正极材料; LiNi_xMn_{2-x}O₄; 合成机理; 性能
中图分类号: O646; O614

Synthesis Mechanisms and Properties of Cathode Material LiNi_xMn_{2-x}O₄CHEN Yong-Chong^{1,2,*} XU Xing-Jun¹ CUI Hong-Zhi¹ DAI Ke-Hua²
SONG Zhao-Shuang² JIANG Wei-Jun³ QI Lu^{2,3}⁽¹⁾ Solid State Reaction and Diffusion Laboratory, College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, Shandong Province, P. R. China; ⁽²⁾ New Energy Material and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China; ⁽³⁾ CITIC Guoan Mengguli New Energy Technology Company Ltd. (MGL), Beijing 102200, P. R. China

Abstract: The synthesis reaction mechanisms were analyzed for the cathode materials LiNi_xMn_{2-x}O₄, which were synthesized by the solid-state reaction method and the wet-chemical method, respectively. XRD data indicated that a mixture precursor of Ni₁Mn₂O₄ and Mn₂O₃ would be preferred for a solid solution of Ni_{3/4}Mn_{1/4}Mn₂O₄ when the solid-state reaction method was used for the material synthesis. As a result, the last product would be the mixture of NiO, Li_xNi_{1-x}O and spinel LiNi_xMn_{2-x}O₄ (0<x<0.5) and naturally the electro-chemical performance was poor. The cathode material LiNi_xMn_{2-x}O₄ with excellent cycle performance was synthesized by the wet-chemical method. The first discharge capacity was 116 mAh·g⁻¹ and the capacity after 200 cycles retains 105 mAh·g⁻¹ on the discharge rate of 1.5C. Yet the capacity of the 4.7 V potential needs for further improvement.

Key Words: Cathode material; LiNi_xMn_{2-x}O₄; Synthesis mechanism; Property

对于电动车锂离子电池正极材料来说, 除价格和安全性外, 高工作电位也是一个非常重要的指标. 因为正极材料的工作电位越高, 电池的比功率就越

高, 就更适合用作电动汽车的动力电池. 高电位的正极材料与循环性能、安全性能优良的 Li₄Ti₅O₁₂(电压 1.54 V)负极材料组合得到 3 V 以上的锂离子电池,

*Corresponding author. Email: matscichen@126.com; Tel: +86532-80691746.

山东省教育厅科技计划(J06A04)和国家 863 计划(2006AA06Z381)资助项目

而其它正极材料与Li₄Ti₅O₁₂(电压1.54 V)负极材料组合只能得到2 V左右的锂离子电池. 研究开发高电位的正极材料对促进锂离子电池在电动汽车中的应用和电动汽车的产业化具有重要的意义^[1].

有关LiMn₂O₄的掺杂实验发现,当过渡金属的掺杂量达到一定程度时,在4 V区损失的容量会在5 V附近的高电位区出现,因此LiM_xMn_{2-x}O₄(M为过渡金属元素)是很有潜力的5 V级正极材料^[2,3].在5 V级正极材料中,LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的工作电压为4.7 V(相对于Li/Li⁺),且电压平台平稳,可为电池提供稳定的工作电压,4.7 V容量在130 mAh·g⁻¹以上;其它的高电位正极材料在3 V和5 V区域各有一个电压平台,且5 V平台容量较低,通常在100 mAh·g⁻¹以下^[2].因此,LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄是一类优秀的高电位正极材料.

Lee等^[4]用碳酸盐共沉淀法制备了容量在130 mAh·g⁻¹以上的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄. Park等^[5]用超声喷雾热解法制备了容量达138 mAh·g⁻¹的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄.这些方法的优点是反应物在分子水平混合,且能得到纳米和超微米级的材料,但工艺复杂、控制困难,不易实现工业化.因此,研究工艺简单、成本低廉、易工业化的正极材料LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的制备方法则是当前紧迫的重要课题.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

NiO、Mn₂O₃·Li₂CO₃、MnSO₄·H₂O和NiSO₄·6H₂O为分析纯,北京化学试剂厂产品.

日本JEOL公司JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM);日本Rigaku公司MultiFlex型X射线衍射仪(样品台固定,射线源和探测器同时旋转,平面反射方式,光源为铜靶, K_{α1}和K_{α2}射线,管电压50 kV,管电流30 mA,扫描速率4(°)·min⁻¹,扫描范围10°-90°).

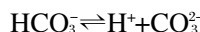
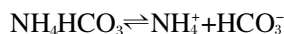
1.2 固相反应法合成LiNi_xMn_{2-x}O₄材料

反应原料为NiO和Mn₂O₃,按Ni:Mn摩尔比为1:3称好反应物质,混合均匀,在600-950℃焙烧一定时间后,与Li₂CO₃按一定比例混合均匀,在600-900℃下加热一定时间,随炉冷却后,得到反应产物.

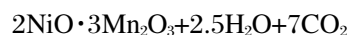
1.3 湿化学法合成LiNi_xMn_{2-x}O₄材料

按一定比例称取MnSO₄·H₂O和NiSO₄·6H₂O,然后将它们用去离子水溶解,向混合溶液中加入一定浓度碳酸氢铵溶液,搅拌后静置一段时间,待沉淀

完全后过滤.沉淀反应为



将得到的沉淀物质在干燥箱中干燥.在500℃下加热一定时间,碱式碳酸盐将发生反应:



上述产物与Li₂CO₃粉末按一定比例混合均匀,在600-900℃下加热一定时间,随炉冷却后,得到反应产物LiNi_xMn_{2-x}O₄.

2 固相反应法制备LiNi_xMn_{2-x}O₄材料的反应机理分析

在正极材料的各种合成方法中,固相反应法无疑是成本最低、工艺处理最简单的方法.但是,用固相反应法制备掺Ni材料LiNi_xMn_{2-x}O₄时容易产生NiO和Li_xNi_{1-x}O杂相物质^[6,7].这里,我们在实验基础上讨论高温固相法制备LiNi_xMn_{2-x}O₄材料的反应机理与容易生成杂相的原因.

图1是Mn_{3-x}Ni_x(C₂O₄)₃·6H₂O的热分解相图^[8,9],虚线椭圆圈所示区域还存在争议.由相图可以看出,反应温度至少大于800℃才有可能最终生成完全固溶的尖晶石Ni_{3/4}Mn_{1/4}Mn₂O₄.另外,固溶反应可能是可逆的,即在800℃温度以上生成的完全固溶体Ni_{3/4}Mn_{1/4}Mn₂O₄在较低温度(低于750℃)保温一定时间有可能会过饱和分解成两相结构:Ni₁Mn₂O₄+Mn_xO₃.

图2是NiO和Mn₂O₃按比例混合后在950℃空气气氛中加热8 h空冷后的扫描电镜照片.图3a则是该样品的X射线衍射图谱.由图可以看出,尽管加热温度远远大于800℃,但由于反应物质NiO

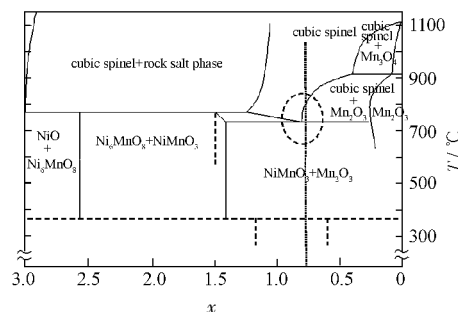


图1 Mn_{3-x}Ni_x(C₂O₄)₃·6H₂O的热分解相图^[7,8]
Fig.1 Phase diagram for thermal decomposition of Mn_{3-x}Ni_x(C₂O₄)₃·6H₂O^[7,8]

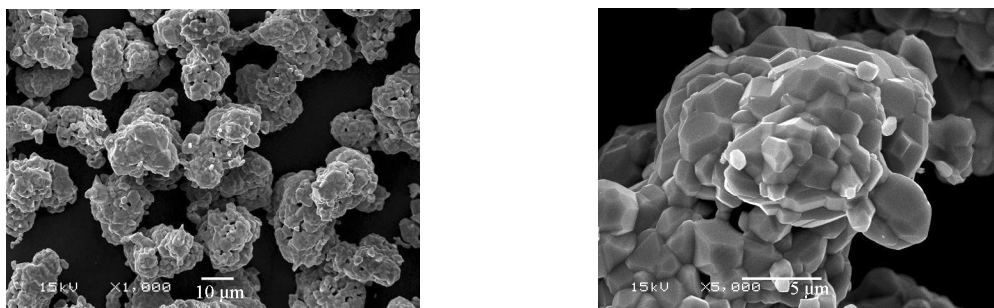


图 2 镍锰氧化物二次电子像

Fig.2 Scanning electronic microscopies of Ni-Mn oxide

和 Mn_2O_3 颗粒较大, 反应并不完全, 产物中仍有 Mn_2O_3 相存在. 将产物重新加热至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 h 空冷后, Mn_2O_3 相衍射峰相对强度明显增加, 表明固溶分解出 Mn_2O_3 相(图 3b). 继续将产物加热至 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 8 h , 空冷后 XRD 测试图谱表明产物基本为尖晶石结构镍锰氧化物, 没有出现 Mn_2O_3 相的衍射峰(图 3c). 最后再将产物加热至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 h 后空冷, XRD 图谱表明产物又重新固溶析出 Mn_2O_3 相(图 3d). 上述循环加热实验证明, 要得到完全固溶的单相镍锰氧化物, 必须避免在较低温度固溶析出 Mn_2O_3 相.

固相反应法合成镍锰氧化物时, 总存在化学计量比的中间反应生成相 $\text{Ni}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$, 而不是成分分布均匀的固溶相 $\text{Ni}_{3/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Mn}_2\text{O}_4$, 因此固相法容易生成

$\text{Ni}_1\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ 混合物(图 4). 如果反应物颗粒过大或颗粒混合不均匀, 即镍离子和锰离子的互扩散空间距离过远, 那么随着反应的进行, 反应区越来越厚, 反应驱动力(化学势差)将越来越小, 离子互扩散速率也将逐渐减小, 反应扩散难以进行, 就形成了近平衡体系^[10]. 所谓近平衡体系, 即体系的任何一个局部都是接近热力学平衡的, 相邻的两相也是热力学平衡相, 但宏观体系至少有热力学不平衡的三相甚至更多相共存. 这样的体系, 靠反应时间的延长难以达到整个反应体系的完全热力学平衡, 必须减小初始反应物粒度和提高反应温度, 这是最终消除反应中间相(杂相)的有效手段.

对于固态反应法制备无杂相的、成分分布均匀的尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 我们期望反应原料之一镍

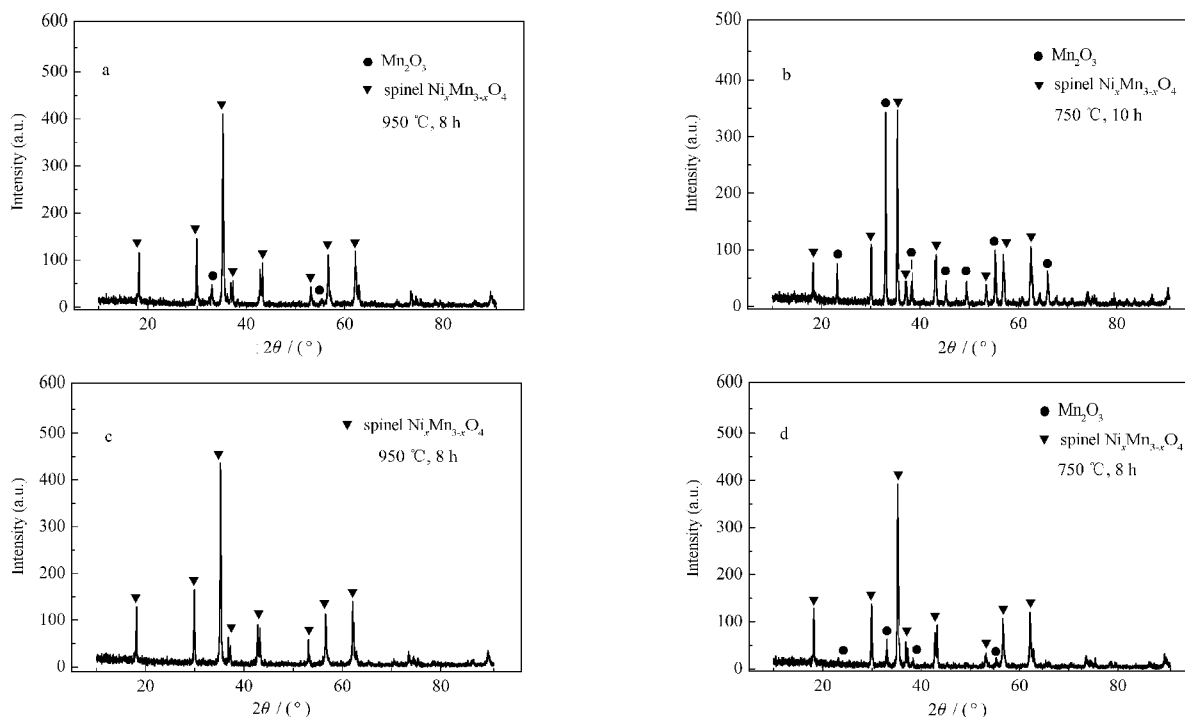


图 3 镍锰氧化物 XRD 图谱

Fig.3 X-ray diffraction (XRD) patterns of Ni-Mn oxide

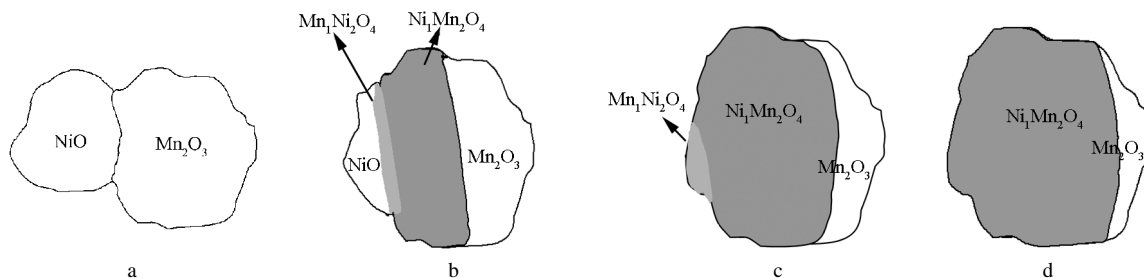


图 4 NiO 颗粒与 Mn_2O_3 颗粒固相反应路径示意图

Fig.4 The solid-state reaction path of NiO and Mn_2O_3 particles

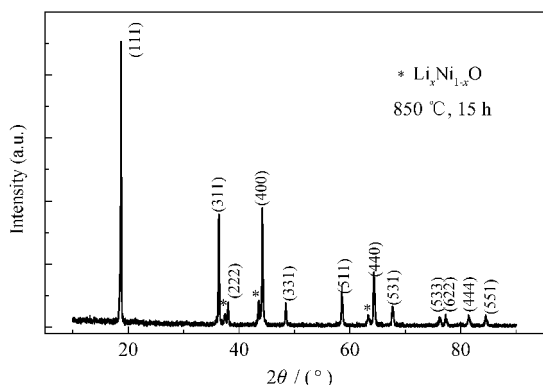


图 5 固相法合成 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ synthesized by solid state reaction

因此在固相反应过程中, 过渡金属离子的扩散距离越短, 越有利于反应扩散的进行. 如果是完全固溶体 $\text{Ni}_{3/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Mn}_2\text{O}_4$, 反应只需要镍离子和锰离子在反应界面处的短程扩散进行微小的晶格短程组合. 如果反应物镍锰氧化物的成分分布不均匀, 在反应过程中需要镍离子或锰离子的长程扩散参与, 产物往往容易生成有 NiO 和 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 杂相物质和贫镍的尖晶石结构 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4 (0 < x < 0.5)$, 如图 5 所示. 从图 XRD 图谱可以看到, 在衍射角 $2\theta = 37.5^\circ$ 、 43.5° 和 63.3° 处有杂相峰存在, 这表示产物中含有 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 不纯物质. 材料的电化学循环性能也不理想.

锰氧化物的成分分布均匀, 没有杂相存在. 由于过渡金属离子的扩散系数远远低于锂离子的扩散系数,

3 湿化学法制备 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料的电化学性能

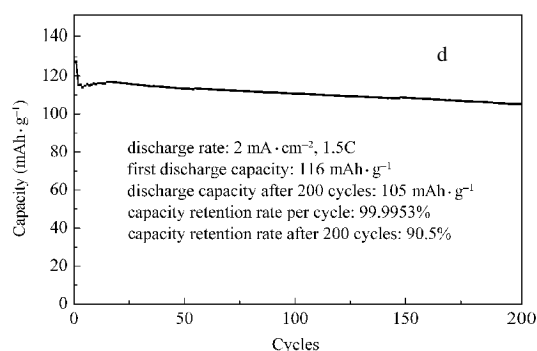
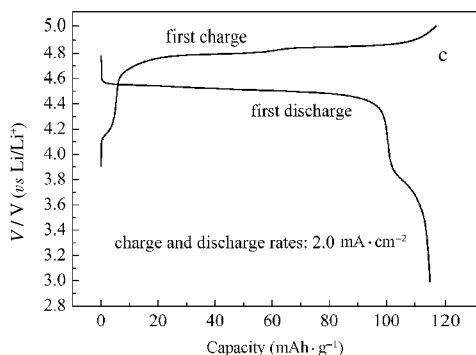
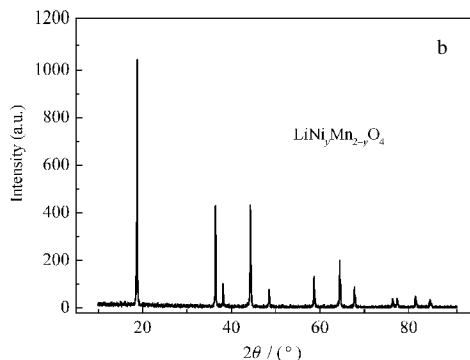
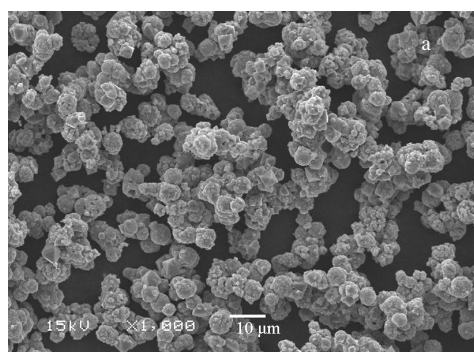


图 6 湿化学法合成 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料

Fig.6 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ synthesized by wet-chemical method

(a) SEI; (b) XRD pattern; (c) first charge and discharge capacities; (d) cycle performance

利用高温固相法合成材料,方法很简单,但得到的往往不是我们想要的目标产物.这主要是因为:

第一,目标产物相在所选择的合成温度和气氛下不是该多元体系反应后的平衡相;

第二,虽然产物相是该多元体系的平衡相,但由于元素反应扩散的空间距离过长,存在其它中间过渡相难以消除(因为加热时间不可能是无限长),体系最后形成了近平衡体系,产物中有杂相存在;

第三,虽然产物的成份和晶体结构符合目标要求,但产物颗粒的形貌结构不理想.

用固相法合成材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 时,产物中容易出现杂相,材料的电化学性能也不理想,原因是即使在高温下,也难以获得镍锰离子完全固溶的 $\text{Ni}_{3/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 反应前驱物.因此有必要考虑先用湿化学方法得到镍锰离子分布相对均匀的沉淀物,如含镍锰的碱式碳酸盐,再将其与锂盐混合高温反应,得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料.该方法合成的饱和碱式碳酸盐中镍锰离子摩尔比值为 1:3,因此容易生成镍含量不足的碱式碳酸盐 $x\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{MnCO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($x < 1$),与锂盐混合加热反应后,就得到镍含量不足的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$).图 6 分别给出了样品的二次电子像、X 射线衍射图谱和电化学性能测试数据.由图可见,湿化学法合成 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料形貌结构理想,电化学循环性能优良,但 4.7 V 高电压容量仍需要进一步改善.

4 结 论

固相反应法合成镍锰氧化物时,总存在化学计量比的中间反应生成相 $\text{Ni}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$,而不是成分

分布均匀的固溶相 $\text{Ni}_{3/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Mn}_2\text{O}_4$,因此固相法容易生成 $\text{Ni}_1\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ 混合物.如果反应物镍锰氧化物的成分分布不均匀,在反应过程中需要镍离子或锰离子的长程扩散参与,产物往往容易生成有 NiO 和 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 杂相物质和贫镍的尖晶石结构 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$).

湿化学法合成 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料,颗粒大小均匀,材料电化学循环性能良好,在 1.5C 的放电电流密度下,材料的初始放电容量为 $116 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,200 次循环后仍保持为 $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但其 4.7 V 高电压容量仍需要进一步改善.

References

- 1 Chen, L. Q. *Engineering Science*, **2002**, *4*(11): 32 [陈立泉. 中国工程科学, **2002**, *4*(11): 32]
- 2 Wen, Y. X.; Tong, Z. F.; Meng, L. L. *Chinese Manganese Industry*, **2004**, *2*: 17 [文衍宣, 董张法, 蒙丽丽. 中国锰业, **2004**, *2*: 17]
- 3 Liu, G. Q.; Wang, Y. J.; Qi, L.; Li, W.; Chen, H. *Electrochimica Acta*, **2005**, *50*: 1965
- 4 Lee, Y. S.; Sun, Y. K.; Ota, S.; Miyashita, T.; Yoshio, M. *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*: 989
- 5 Park, S. H.; Sun, Y. K. *Electrochem. Acta*, **2004**, *49*: 431
- 6 Zhong, Q. M.; Bonakdarpour, A.; Zhang, M. J.; Gao, Y.; Darn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*: 205
- 7 Kanamura, K.; Hoshikawa, W.; Umegaki, T. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*: A339
- 8 Wickham, D. G. *Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, *26*: 1369
- 9 Tang, X. X.; Manthiram, A.; Goodenough, J. B. *Less-Common Metals*, **1989**, *156*: 357
- 10 Chen, Y. C.; Zhang, Y. G.; Chen, C. Q. *Materials Science and Engineering A*, **2004**, *368*: 1