

微波-模板法合成锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 机理的光谱学研究

杨书廷^{1,2}, 董红玉^{1,2}, 赵娜红^{1,2}

1. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007

2. 河南省新能源材料工程研究中心, 河南 新乡 453007

摘要 采用微波-PAM模板法合成了具有尖晶石结构的锰酸锂材料, 利用动态红外光谱(FTIR)对该方法的反应机理进行了研究。在前驱体的制备和在 LiMn_2O_4 晶核形成过程中, 由于聚丙烯酰胺与反应母体之间的弱键合作用, 使其在晶粒生长过程中对 LiMn_2O_4 的团聚规律与缺陷结构起到重要调控作用。

主题词 锰酸锂; 微波-模板法; FTIR 光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)12-1968-04

引言

锂离子二次电池是20世纪90年代新发展起来的绿色能源, 其高可逆容量、高电压、高循环性能和高能量密度等优异性能而备受世人青睐, 被称为20世纪的主导电源^[1]。电池材料特别是正极材料的研究和发展是制约电池行业发展的重要因素。尖晶石型 LiMn_2O_4 作为第2代锂离子电池的正极材料, 由于其廉价及其独特的性能, 近年来的许多研究多致力于锰酸锂合成方法的研究^[1-4]。合成方法不同对于尖晶石型锰酸锂的结构及其电化学性能影响较大。尤其是锰酸锂作为锂离子电池锰酸锂正极材料, 不仅循环性能好, 而且放电容量高, 可加工性能好, 已成为理想的锂离子电池正极材料。本文提出采用链状聚丙烯酰胺(PAM)作为模板剂, 使用微波-模板法合成锂离子电池锰酸锂正极材料, 从光谱学角度出发, 探讨了微波-模板法的反应机理和PAM作为模板在合成过程中起的作用, 并用SEM扫描对晶体形貌作了表征, 发现了PAM模板剂的影响规律, 为晶粒调控技术提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

FTIR 傅里叶红外光谱仪(美国伯乐公司FTS-40); X射线粉末衍射仪(德国布鲁克AXS D8X, Cu靶, $K\alpha=0.154\ 06\ \text{nm}$, $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$, 扫速 $0.02^\circ\cdot\text{s}^{-1}$); 差热分析仪DTA-TG所用仪器为Rigaku热分析仪; 扫描电镜: AMARY-1000B; GXW-211型光纤非接触测温仪(西安光学机械研究所); 循环

伏安测试仪: ZF-4电位扫描信号发生器和ZF-4数据采集存储; 恒电流充放电测试仪: DC-5C点性能综合测试仪, 电流密度为 $0.2\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。主要试剂: MnO_2 (EMD), $\text{Li}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$; 聚丙烯酰胺, 分子量1 500, 纯度99%[EMD是electrolytic manganese dioxide(电解二氧化锰)的缩写]。

1.2 锰酸锂的制备

采用微波-模板法合成锰酸锂: 将适当比例的 MnO_2 (电解二氧化锰EMD)和 $\text{Li}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 加入一定浓度的聚丙烯酰胺的凝胶中, 混合均匀后, 放置真空干燥箱内 $120\ ^\circ\text{C}$ 干燥12 h, 得到黑褐色前驱体标记为样品1; 用微波加热法处理, 在线取 $300, 400, 500, 600, 700, 800\ ^\circ\text{C}$ 的产物分别标记为2, 3, 4, 5, 6, 7。以 $\text{Li}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 MnO_2 (EMD)为原料, 以合适比例采用普通固相合成法在马福炉中 $800\ ^\circ\text{C}$ 加热48 h制备锰酸锂作为对比。

2 结果和讨论

2.1 差热分析

前驱体的差热分析结果如图1所示: TG曲线上有2个明显的失重台阶, 3.464%和2.649%, 分别对应于DTA曲线上 216.6 和 $339.3\ ^\circ\text{C}$ 两个放热峰, 主要是反应物 $\text{Li}(\text{OH})$ 分解为 Li_2O , 另外在 $445.1\ ^\circ\text{C}$ 出现放热峰, 是反应物中残留的模板剂PAM分解所致。从TG曲线上可以看出, $420\ ^\circ\text{C}$ 以后, 体系基本达到恒重, 反应已经基本完成, 在 $600\ ^\circ\text{C}$ 反应进行完全。

2.2 材料的形貌表征

图2是采用普通固相法和微波-模板法在 $800\ ^\circ\text{C}$ 制备的尖晶石型 LiMn_2O_4 扫描电镜照片。采用微波-模板法合成的

收稿日期: 2004-03-08, 修订日期: 2004-06-16

基金项目: 河南科技攻关项目(0124090205)资助

作者简介: 杨书廷, 1962年生, 河南师范大学化学与环境科学学院教授 * 通讯联系人

LiMn_2O_4 的晶粒形貌呈球形, 粒度分布较为均匀, 平均粒径为 $0.5 \mu\text{m}$ 。普通固相法制备的样品其晶粒形貌为方形, 平均粒径为 $1 \mu\text{m}$ 。

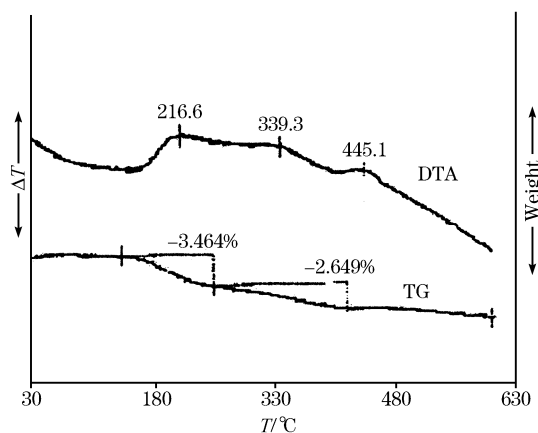


Fig. 1 The TG-DTA curve of precursor

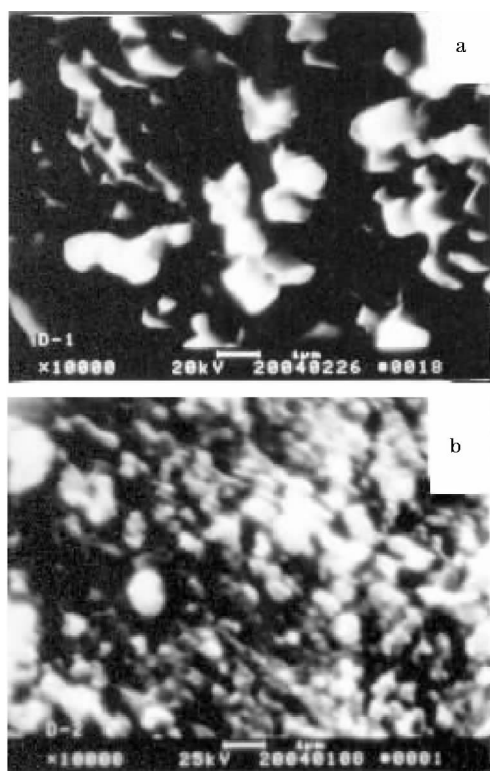


Fig. 2 SEM photographs of LiMn_2O_4

- (a) prepared by general solid state reaction;
(b) prepared by microwave-template method

2.3 X 射线粉末衍射

图 3 是样品 1~7 的 X 射线衍射图。样品 1 和 2 的衍射图中的鼓包是模板剂 PAM 和反应物 MnO_2 , $\text{Li}(\text{OH})$ 形成的非晶胞。样品 3; $2\theta=18.615^\circ$, 30.642° , 36.087° 等主要衍射峰已经出现, 表明在 400°C 时尖晶石相的锰酸锂 LiMn_2O_4 微晶已经生成, 样品由 3 至 7: 主要衍射峰(1, 1, 1), (3, 1,

1), (2, 2, 2), (4, 0, 0), (3, 3, 1), (5, 1, 1), (4, 4, 0), (5, 3, 1) 的强度逐渐增强, 半峰宽由宽变窄, 晶面衍射强度增加, 至 800°C 时样品形成结晶度良好的纯尖晶石相。PAM 是链状分子, 体系中存在的分子氢键和分子内氢键使得分子长链扭转卷曲成网状, 在晶体的生长过程中, PAM 逐渐分解, 采用微波加热技术为反应物提供了一个由内至外均匀受热的环境, 从而使生成的 LiMn_2O_4 微晶在反应体系中均匀分布, 有利于加快 LiMn_2O_4 晶体的生成速度和反应程度, 短时间内形成的 LiMn_2O_4 浓度较高, 缩短了晶核形成以及晶体生长两个阶段的时间, 从而有效解决了传统固相制备方法中晶粒团聚的现象^[5]。

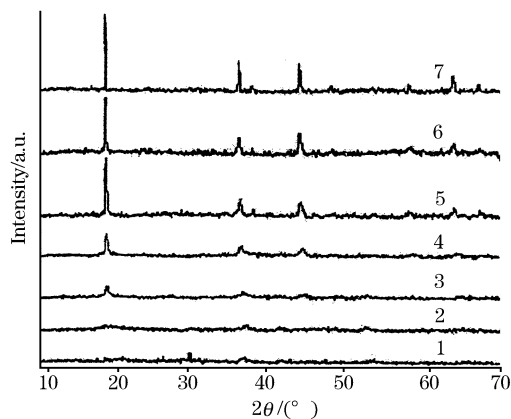


Fig. 3 XRD patterns

- 1, precursor; 2, sample at 300°C ; 3, sample at 400°C ;
4, sample at 500°C ; 5, sample at 600°C ;
6, sample at 700°C ; 7, sample at 800°C

2.4 材料的电性能表征

将样品 7 和普通固相法合成的样品 LiMn_2O_4 与导电石墨按一定比例混合均匀, 加入聚四氟乙烯溶液调成浆状涂于铝箔上, 在 120°C 真空干燥后压片制作为工作电极。以金属锂片为对电极及参比电极, 聚丙烯 Celgard2400 为隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}$ 的 $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC})(\varphi=1:1:1)$ 为电解液在氩气气氛下组装电池, 进行电化学性能测试。

图 4 所示是样品的循环伏安曲线, 扫描范围是 $3.0\sim 4.5 \text{ V}$, 扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品 a 和 b 分别在 4.12 和 4.25 V 有 2 个氧化峰, 在 3.98 和 3.87 V 有 2 个还原峰, 这两氧化还原峰是锂离子从 LiMn_2O_4 正极中脱嵌和嵌入到负极的过程。 Li^+ 的嵌入/脱嵌发生在 4 V 区, 峰的裂分是由于锂离子的嵌入量由少变多, 相邻锂离子之间的排斥作用逐渐增强, 使锂离子的嵌入变得越来越困难所致。样品 a 的氧化电流大于还原电流, 而样品 b 的氧化电流和还原电流基本相同, 说明样品 b 中锂离子的嵌入和脱嵌可逆性较好。图 5 所示是样品 a 和 b 的放电容量曲线。在 50 次充放电后, 样品 a 和 b 的容量保持率分别为 83% 和 90% 。

2.5 FTIR 光谱分析

样品与溴化钾粉末一起研磨压片测定红外光谱。在前驱

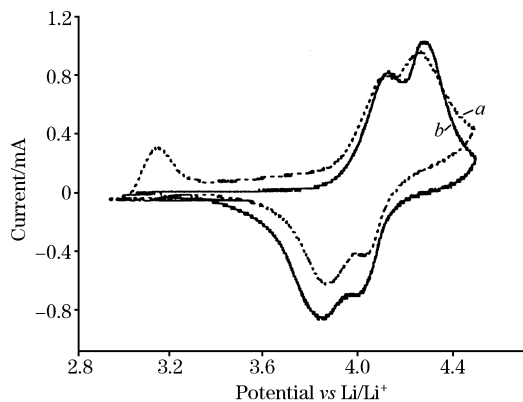


Fig. 4 Cyclic voltammograms of LiMn_2O_4
a, prepared by general solid state reaction;
b, prepared by microwave-template method

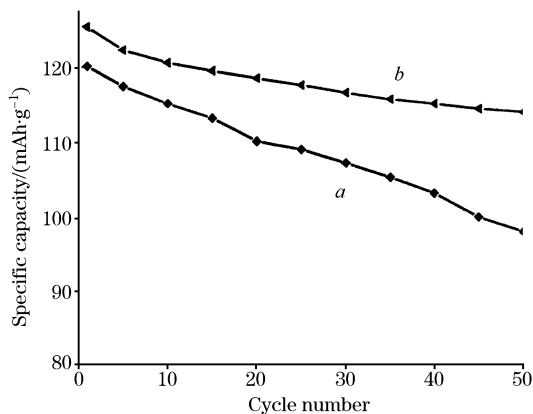


Fig. 5 Discharge capacities during cycling
 between 3.0 and 4.3 V of LiMn_2O_4
a, prepared by general solid state reaction;
b, prepared by microwave-template method

体和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 产物的红外图谱中, 可以发现 1457 和 1496 cm^{-1} 有 2 个明显的吸收峰, 分别归属为 $-\text{CH}_2-$ 弯曲振动和酰胺中 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收。相对于聚丙烯酰胺中 $-\text{C}=\text{O}$ 的吸收, 1602 和 1629 cm^{-1} 红移是因为 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{Li}(\text{OH})$ 中的 $-\text{OH}$ 形成某种化学键, 从而使其吸收红移^[6]; MnO_2 的特征吸收峰在 615 和 400 cm^{-1} 处, 图 6 中 $\text{Mn}-\text{O}$ 的吸收位于 517 cm^{-1} , 红移了近 100 cm^{-1} , MnO_2 (EMD) 属于 $\gamma\text{-MnO}_2$ 属正交晶系, 晶体中的 O 与 $-\text{NH}_2$ 之间的作用力是介于分子间氢键和 $-\text{OH}$ 键的一种作用力, 该种作用力的存在使得 MnO_2 晶体中的 $\text{O}-\text{Mn}$ 键能减弱, 键长增加 (MnO_2 晶体中的氧原子的堆积方式由正交晶系向立方

晶系的密堆积转变)。在图 6 中 1~7 产物的红外图谱中 3433 cm^{-1} 处的宽峰为样品中水的红外吸收; 前驱体至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 样品的红外图谱中 517 cm^{-1} 处的峰由尖锐逐渐变宽, 在 600 cm^{-1} 左右出现一较弱的吸收峰, 该峰的位置随样品的温度升高逐渐蓝移至 617 cm^{-1} ($800\text{ }^\circ\text{C}$ 样品), 512 和 617 cm^{-1} 的吸收峰是尖晶石相中的 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的吸收^[7]。图 7 中 *a* 和 *b* 的 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的吸收位置相同, 吸收峰强度不同, 是 $\text{Mn}-\text{O}$ 的偶极距的变化幅度不同所致, 说明二者的晶胞内原子的排列方式不同。

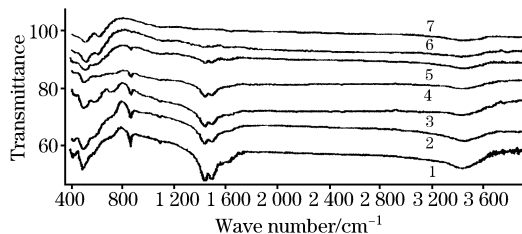


Fig. 6 FTIR spectra

1, precursor; 2, sample at $300\text{ }^\circ\text{C}$; 3, sample at $400\text{ }^\circ\text{C}$;
 4, sample at $500\text{ }^\circ\text{C}$; 5, sample at $600\text{ }^\circ\text{C}$;
 6, sample at $700\text{ }^\circ\text{C}$; 7, sample at $800\text{ }^\circ\text{C}$

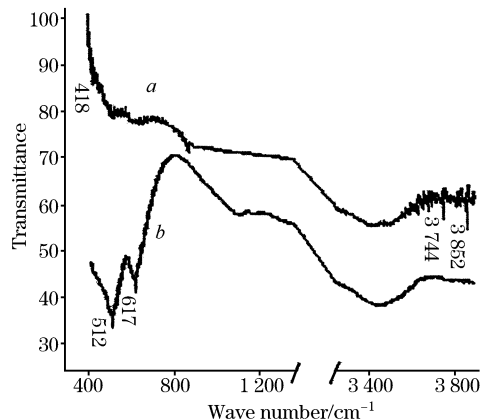


Fig. 7 FTIR spectra of LiMn_2O_4

a, prepared by general solid state reaction;
b, prepared by microwave-template method

3 结 论

利用红外光谱技术对微波-模板法制备锰酸锂的反应机理进行的研究, 揭示了模板剂聚丙烯酰胺分子与反应母体间存在弱键合作用。该作用对锰酸锂晶粒生长方式有重要影响, 使锰酸锂材料具有独特的缺陷结构、良好的粒度分布范围和电化学性能。深化对该方法反应机理的研究, 对晶粒调控技术的发展具有指导意义。

参 考 文 献

- [1] Masataka W. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2001, 33: 109.
- [2] Thackeray M M, Johason P J, De Picciotto L A, et al. *Mter. Res. Bull.*, 1984, 19(2): 179.
- [3] Goodenough J B, Thackeray M M, David W I F, et al. *Rev. Chim. Miner.*, 1984, 21(4): 435.
- [4] Yoshio M, Noguchi H, Miyashita T, et al. *J. Power Sources*, 1995, 54: 483.
- [5] Barboux P, Tarascon J M, Shokoohi F K. *J. Solid State Chem.*, 1991, 94: 185.
- [6] GAO Feng, TANG Jie-yuan, LIN Xiao-hong(高 锋, 唐洁渊, 林晓红). *Journal of Fujian Teachers University, Natural Science*(福建师范大学学报·自然科学版), 2000, 16(2): 58.

Study on Microwave-Templated Synthesis Mechanism of LiMn_2O_4 by Infrared Spectroscopy

YANG Shu-ting^{1, 2}, DONG Hong-yu^{1, 2}, ZHAO Na-hong^{1, 2}

1. College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

2. Research Center of New Energy and Material, Xinxiang 453007, China

Abstract In this paper, LiMn_2O_4 was synthesized by the microwave-template method, and the synthesis mechanism was studied by the *in-situ* FTIR. It was confirmed by the FTIR that polyacrylamide was decomposed gradually during the spinel LiMn_2O_4 preparation, and there was some chemical bond between the reactants and polyacrylamide in the precursors. Polyacrylamide acted as template in the course of the preparation of precursors and forming of spinel lithium manganese oxide compound. As a result of the certain chemical bond, the controlling and adjusting of the LiMn_2O_4 crystalline were realized, so that agglomeration and lacunae framework of the spinel was adjusted.

Keywords LiMn_2O_4 ; Microwave-templated synthesis mechanism; FTIR

(Received Mar. 8, 2004; accepted Jun. 16, 2004)