

锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的制备方法及其研究进展

郭佳明 梁精龙* 李 慧 徐正震

(华北理工大学冶金与能源学院现代冶金技术教育部重点实验室,唐山 063009)

摘 要 以锰酸锂(LiMn_2O_4)为代表的锂离子电池作为绿色能源已引起广泛关注。综述了通过高温固相法、熔融盐浸渍法、水热合成法、喷雾干燥法、溶胶-凝胶法、Pechini 法和共沉淀法制备 LiMn_2O_4 的方法。综合各种制备 LiMn_2O_4 方法的原理、优势、缺陷以及发展现状,提出了未来的研究方向。

关键词 锂离子电池,锰酸锂,尖晶石,正极材料

中图分类号 TM912

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0043-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.010

Progress on preparation method and research of LiMn_2O_4 as cathode materials for lithium-ion batteries

Guo Jiaming Liang Jinglong Li Hui Xu Zhengzhen

(Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology of Ministry of Education, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science And Technology, Tangshan 063009)

Abstract Lithium-ion batteries typified by LiMn_2O_4 have attracted widespread attention as green energy sources. The preparation of LiMn_2O_4 by high temperature solid phase method, molten salt impregnation method, hydrothermal synthesis method, spray drying method, sol-gel method, Pechini method and coprecipitation method was reviewed. Based on the principle, advantages, defects and development status of various methods for preparing LiMn_2O_4 , the future research directions were proposed.

Key words lithium-ion battery, lithium manganate, spinel, cathode material

随着社会的发展和科技的不断进步,锂离子可充电电池由于能量密度高被认为是储能领域中最具优势的技术。自锂离子电池投入市场以来,其应用目标已经从便携式摄影机、手机、数码相机和笔记本电脑等小型移动设备发展到混合动力汽车、电动汽车和固定储能井等大型应用^[1]。对锂离子电池整体性能的不断改进以及选择最适合锂离子电池的正极材料成为目前研究的重点^[2]。 LiMn_2O_4 是当前能够取代 LiCoO_2 成为新一代锂离子电池正极材料的最佳选择^[3-4], LiMn_2O_4 以其资源丰富、制备成本低、无污染、化学电位高、安全性高、倍率性能良好等特点倍受人们的青睐。制备 LiMn_2O_4 通常采用 MnO_2 和 Li_2CO_3 为原料,配以相应的添加剂,经过混合、焙烧、后处理等步骤^[5]。制备 LiMn_2O_4 的过

程无毒害、不产生废水和废气,对环境没有影响,制备 LiMn_2O_4 的方法分为固相法和软化学法^[6],其中固相法包括高温固相法和熔融盐浸渍法,高温固相法也是工业上合成 LiMn_2O_4 的常用方法^[7],软化学法包含水热合成法,喷雾干燥法,溶胶-凝胶法, Pechini 法和共沉淀法^[8-10]。

1 固相法合成 LiMn_2O_4

1.1 高温固相法

高温固相法是将锂源和锰源混合经过研磨、高温焙烧制备 LiMn_2O_4 , Wickham 等^[11] 首先在高温下通过固相反应制备 LiMn_2O_4 , 是生产尖晶石型 LiMn_2O_4 的常规方法。王焕焕等^[12] 将 Li_2CO_3 和 MnO_2 按 Li 与 Mn 摩尔比为 1:2 的比例混合,然后

基金项目:国家自然科学基金(51774143);河北省高等学校科学技术研究项目(BJ2017050);河北省自然科学基金(E2016209163 和 E2015209021)

作者简介:郭佳明(1995-),男,硕士研究生,主要从事冶金热能工程研究。

联系人:梁精龙(1979-),男,博士,教授,主要从事冶金过程系统节能、资源能源综合利用等研究工作。

加入适量的乙醇研磨 0.5h,将研磨的混合物球磨 4h 后移入坩埚中,并放入马弗炉中,以 720℃ 恒温焙烧 8h,随炉冷却后得到 LiMn_2O_4 粉体。表征分析得出:纳米颗粒大小为 50 ~ 100nm,尖晶石型 LiMn_2O_4 具有均匀的粒度分布和优异的电化学性能。陈守彬等^[13]采用 Li_2CO_3 为锂源,3 种 Mn_3O_4 为锰源,将 Li_2CO_3 与一定比例的 3 种 Mn_3O_4 混合后放入管式炉中,在 650℃ 下热处理 6h 后,在 830℃ 下进一步加热 10h,冷却至室温,形成尖晶石 LiMn_2O_4 粉末。采用高温固相法制备的 3 种 LiMn_2O_4 均具有良好的结晶性能,最大放电比容量为 127.6mAh/g,但 LiMn_2O_4 的形貌不同。

通过高温固相法成功地制备了尖晶石型 LiMn_2O_4 ,采用高温固相法制备 LiMn_2O_4 的方法简单,可以在工业上生产具有良好结晶性能的 LiMn_2O_4 产品^[14]。因此高温固相法也成为制备尖晶石型 LiMn_2O_4 的常用方法。但高温固相法对原料的研磨细度、均匀混合要求较高。

1.2 熔融盐浸渍法

熔融盐浸渍法^[15]制备 LiMn_2O_4 电池正极材料时,由于锂盐熔点比较低,可先将锂盐与锰盐均匀混合加热到锂盐熔点,熔化的锂盐能够渗透到锰盐的孔隙中,继续加热增大反应物分子间的接触面积,此时,反应速度快于高温固相法的反应速率,缩短反应时间,热处理温度也相对较低,合成产物是具有均匀的粒度分布,大的比表面积并保留多孔形式的金属氧化物^[16]。

黄小文等^[17]以 LiNO_3 和 MnO_2 为原料,将干燥的 LiNO_3 和 MnO_2 按 $n(\text{Li}):n(\text{Mn})=1:2$ 的物质的量比均匀混合,在 260℃ 恒温下预处理 10h,410℃ 恒温 10h,650℃ 恒温 24h,得到规则有序的尖晶石型 LiMn_2O_4 ,首次充电容量为 127mAh/g,放电容量为 122mAh/g,然而,在充电和放电的循环中,出现容量衰减和循环性能劣化的现象,可通过减小材料的比表面积来抑制电池容量衰减。Yu 等^[18]以 MnO_2 和 LiOH 为原料,采用熔融盐浸渍法制备了单晶结构的尖晶石型 LiMn_2O_4 ,溶解度高,容量保持性良好,熔融盐浸渍法能简单且经济有效的合成 LiMn_2O_4 。

2 软化学法合成 LiMn_2O_4

2.1 水热合成法

水热合成法^[3]是指在一定的温度与压力条件下,在水溶液中锂盐和锰盐通过化学反应制备

LiMn_2O_4 的方法,当水热条件处于亚临界和超临界时,可以在分子水平上进行水热反应,反应活性明显提高,此时,水热反应可代替一些高温固相反应。水热合成法由于其独特的相变机理,被认为是一种非常理想的制备 LiMn_2O_4 正极材料的方法^[19]。

郭守武等^[20]以 KMnO_4 和 LiOH 为原料,还原剂为抗坏血酸,先将抗坏血酸加入 KMnO_4 与 LiOH 的混合溶液中均匀搅拌,再将混合溶液在水热反应釜中经 180℃ 反应 4h,最后将溶液过滤、冲洗、干燥,得到具有单晶结构的 LiMn_2O_4 粉末,平均粒径为 50nm,具有较高的充放电容量与良好的倍率性能。陈国栋等^[21]以 MnO_2 为锰源, LiOH 为锂源,将 MnO_2 和 LiOH 在水中均匀搅拌,使 MnO_2 与 LiOH 的物质的量比在 1:2 左右,将表面活性剂加入混合溶液中继续搅拌均匀移至反应釜中,在 170℃ 烘箱中反应 12h,冷却后,用水和乙醇溶液反复洗涤得到黑色粉末,将粉末转移到表面皿中并在 60℃ 的烘箱中干燥 12~20h。通过水热合成法制备的 LiMn_2O_4 产物为尖晶石型纳米 LiMn_2O_4 ,表现出较好的结晶性和良好的电化学性能。

采用水热合成法制备 LiMn_2O_4 的反应过程温度低、时间短,且不需要焙烧处理,提高了 LiMn_2O_4 作为正极材料的倍率性能,为低成本获得高倍率 LiMn_2O_4 展现了新的思路。

2.2 喷雾干燥法

喷雾干燥法^[22]是干燥材料的系统化工工艺,在干燥室中锂盐和锰盐中的水分雾化并与暴露的热空气接触,其水分汽化得到干燥产物,可直接将溶液和乳浊液干燥成颗粒状的 LiMn_2O_4 前驱体,再经过煅烧得到 LiMn_2O_4 ,可省去蒸发、粉碎等过程^[23]。

阚光伟等^[24]采用 Li_2CO_3 与 MnCO_3 作为原料,柠檬酸与淀粉作为粘结剂,首先球磨成均匀的浆料再进行喷雾干燥得到 LiMn_2O_4 前驱体粉末,在马弗炉中将粉末固化、煅烧,随炉冷却后得到晶型完好的尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料,制备的 LiMn_2O_4 呈现出规则的形貌和优良的电化学循环性能。吕静静等^[25]采用乙酸锰和氢氧化锂作为制备原料,柠檬酸为络合剂,通过用喷雾干燥制备 LiMn_2O_4 前驱体,并在不同温度下煅烧,冷却后得到尖晶石型球形形貌的 LiMn_2O_4 正极材料,放电比容量最高达 116.33mAh/g,有良好的电化学性能。Zhang 等^[26]采用 Mn_3O_4 和 LiCO_3 作为原料,聚乙二醇为粘接剂,首先按阳离子摩尔比为 $\text{Mn}:\text{Li}=4:3$ 进行配比,再利用球磨机湿法球磨,然后将获得的均匀浆料用高

压喷雾干燥机进行干燥等过程,得到尖晶石型 LiMn_2O_4 阴极材料,通过喷雾干燥法制备的 LiMn_2O_4 阴极材料,呈现出良好的尖晶石结构和规则的球形形貌。

通过喷雾干燥法可以容易且有效地生产出尖晶石型 LiMn_2O_4 阴极材料,制备的 LiMn_2O_4 产物具有形态规则、粒径分布均匀等特点。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法^[27]是将锰盐和锂盐与螯合剂溶解并且均匀混合,使螯合剂与锂、锰金属离子形成络合物,加热形成溶胶后再加热使其脱水形成凝胶,最后经过热处理获得尖晶石型 LiMn_2O_4 粉末^[28]。

章守权^[29]采用醋酸锰和硝酸锂作为原料,水和丙烯酸作为分散介质,首先,将称重的硝酸锂和乙酸锰均匀搅拌并溶解在去离子水中,然后通过溶胶-凝胶法进行分段烧结,制备出尖晶石 LiMn_2O_4 阴极材料,通过溶胶-凝胶技术制备的 LiMn_2O_4 呈现出较高的结晶度,无污染相和良好的电化学性能,可简化实验过程,降低实验成本。刘辉等^[30]采用乙酸锂和乙酸锰作为制备原料,间苯二酚和甲醛作为分散剂,柠檬酸作为络合剂,将配制的金属盐与分散剂二者的溶液经过离心、洗涤、干燥和煅烧处理得到 LiMn_2O_4 ,通过溶胶-凝胶法制备出结晶性能良好、晶粒尺寸控制在几十纳米的尖晶石型 LiMn_2O_4 ,在电化学反应中有良好的载流子传递和转移性能。采用溶胶-凝胶法制备 LiMn_2O_4 ,反应容易进行且不需要较高的反应温度,但制备时间较长。

2.4 Pechini 法

Pechini 法(聚合物前驱体法)^[31]是采用锂离子和锰离子均匀混合形成一种络合物,再与多羟基醇聚合成固体聚合物树脂,然后再煅烧树脂制备 LiMn_2O_4 粉体的方法^[32]。

沈俊等^[33]以 LiNO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 为制备原料,将摩尔比 $\text{Li}:\text{Mn}=1:2$ 的 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 与摩尔比为 $1:4$ 的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 两种混合溶液混合加热,搅拌,形成黏稠状物质,将黏稠液体在电炉上加热生成黑灰色粉末状的前驱体,再将前驱体放入箱式电炉中分别在不同的温度段进行保温得到 LiMn_2O_4 黑色粉末。Pechini 法可用于获得具有均匀粒径和均匀形态的尖晶石 LiMn_2O_4 ,煅烧温度相对较低,但生成的 LiMn_2O_4 颗粒较小。徐宁等^[34]采用 LiNO_3 和 MnNO_3 作为制备原料,先配制 LiNO_3 与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液,柠檬酸和乙二醇的混合溶液,将两种溶液经过

均匀搅拌、加热得到凝胶,再加热得到焦黑色聚合物前驱体,将前驱体燃烧、焙烧、冷却得到 LiMn_2O_4 。表征分析结果表明制备的 LiMn_2O_4 是尖晶石型 LiMn_2O_4 ,且焙烧温度为 800°C 时具有较高的初始容量和较好的循环性能。

有机酸和金属离子反应后能够在聚合物树脂中均匀的分散,可以实现在原子水平上的均匀混合^[35]。另外,由于树脂的燃烧温度不高,因此通过 Pechini 法可以低温煅烧制备 LiMn_2O_4 正极材料。

2.5 共沉淀法

共沉淀法是采用锰盐与沉淀剂(通常为碱溶液或碳酸盐溶液)作为制备原料,首先,通过调节混合溶液中反应的 pH、反应温度和搅拌强度等条件生成前驱体沉淀物,再与锂盐混合、干燥或煅烧,冷却后制得 LiMn_2O_4 产物^[36-37]。

胡晓龙等^[38]采用 MnSO_4 作为锰源, LiCO_3 作为锂源,无水乙醇作为分散剂,先将 MnSO_4 碱化沉淀制得前驱体颗粒与 LiCO_3 混合,加入适量的无水乙醇,经过球磨、焙烧得到 LiMn_2O_4 。X 射线衍射结果显示制备的 LiMn_2O_4 呈尖晶石结构且结晶度高。黄新武等^[39]采用 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,碳酸铵作为沉淀剂,首先将 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 加入到去离子水中形成一定浓度的混合溶液,再通过共沉淀反应得到 LiMn_2O_4 前驱体,置于马弗炉中煅烧,随炉冷却得到 LiMn_2O_4 。表征分析表明,生成的 LiMn_2O_4 为尖晶石结构,具有高结晶度、完整的晶型和良好的分散性。利用共沉淀法可经济高效地制备 LiMn_2O_4 ,制备过程中不产生废液,但需要严格控制好反应的条件。

3 结语

高温固相法能制备电化学性能较高的 LiMn_2O_4 ,且在工业上易实现批量生产,但采用高温固相法制备 LiMn_2O_4 要求有较高的合成温度,同时也必须改善其产品不规则的形态,较差的组成均匀性,大颗粒和宽尺寸分布的缺陷。熔融盐浸渍法能得到规则有序的 LiMn_2O_4 ,但生产过程较为苛刻。水热合成法可制备超细的 LiMn_2O_4 颗粒且反应时间短,但制备的 LiMn_2O_4 结晶度不高且对温度和压力的控制较为严格。喷雾干燥法可制备形貌规则的 LiMn_2O_4 颗粒,生产过程相对简单,但需要大量的热空气,热损失大。通过溶胶-凝胶法可制备出高结晶度且无杂质相的 LiMn_2O_4 ,但 LiMn_2O_4 的生产成本较高,不适合大量生产。Pechini 法制备过程温

度较低,但操作过程比较复杂。共沉淀法制备 LiMn_2O_4 工艺简单,合成周期短,但对沉淀剂的量要求较高,要避免混合溶液局部浓度过高导致晶粒组成不均匀的现象。未来对 LiMn_2O_4 的研究方向是:改进现有制备 LiMn_2O_4 正极材料的技术,攻克 LiMn_2O_4 作为锂离子电池正极材料时在高温、严寒区域出现容量衰减的缺陷,优化 LiMn_2O_4 的制备工艺,研究出最适合工业化绿色生产 LiMn_2O_4 正极材料的工艺。

参考文献

- [1] Park O K, Cho Y, Lee S, et al. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1621-1633.
- [2] Luo J Y, Li X L, Xia Y Y. Synthesis of highly crystalline spinel LiMnO by a soft chemical route and its electrochemical performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52 (13): 4525-4531.
- [3] Jiang C H, Doub S X, Liu H K et al. Synthesis of spinel LiMn_2O_4 nano-particles through one-step hydrothermal reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172: 410-415.
- [4] 王玉棉. 锂离子电池正极材料尖晶石 LiMn_2O_4 的固相合成与表征 [J]. *兰州理工大学学报*, 2009, 35(1): 10-12.
- [5] Holtsclaw Jeremy, Funkhouser Gary P. A crosslinkable synthetic polymer system for high-temperature hydraulic fracturing applications [J]. *SPE Drilling Engineering*, 2010, 25(4): 555-563.
- [6] 蒋庆来. 浆料喷雾干燥法制备球形锰酸锂正极材料及其改性研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [7] 李有坤, 邱克辉. 尖晶石型锰酸锂的凝胶燃烧法制备 [J]. *功能材料*, 2013, 44(4): 498-501.
- [8] 姜倩倩, 马聪, 王兴尧, 等. 锰酸锂合成方法的研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2013, 30(2): 19-25.
- [9] Okuyama K, Lenggoro I W. Preparation of nanoparticles via spray route [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(3): 537-547.
- [10] 伍媛婷, 王秀峰, 宋峰涛, 等. Pechini 溶胶-凝胶法制备 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合微粒 [J]. *功能材料与器件学报*, 2012, 18(4): 318-321.
- [11] Wickham D G, Croft W J. Crystallographic and magnetic properties of several spinels containing trivalent manganese [J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 1958, 7(4): 351-360.
- [12] 王焕焕, 许倩, 张玉, 等. 纳米锰酸锂的制备及在水系锂离子电池中的电化学性能研究 [J]. *安康学院学报*, 2017, 29(1): 107-111.
- [13] 陈守彬, 吴显明, 陈上, 等. 四氧化三锰制备尖晶石锰酸锂及电化学性能研究 [J]. *应用化工*, 2015(10): 1791-1795.
- [14] 路晓明. $\text{Bi}_2\text{212}$ 薄膜的 Pechini 溶胶-凝胶法制备和优化、微结构及其超导性能的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [15] Hao Q I, Cao G S, Xie J, et al. Enhanced cycle stability of spinel LiMn_2O_4 by a melting impregnation method [J]. *中国高等学校学术文摘·材料科学*, 2008, 2(3): 291-294.
- [16] 郭文杰. 尖晶石型锰酸锂的制备方法 [J]. *电源技术*, 2016, 40(1): 215-217.
- [17] 黄小文, 史鹏飞. 熔融盐浸渍法制备锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的研究 [J]. *分子科学学报*, 2005, 21(3): 36-39.
- [18] Yu Q, Tian J H, Feng M Y, et al. Melt-impregnation synthesis of single crystalline spinel LiMn_2O_4 nanorods as cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(8): 1977-1984.
- [19] Zhang M, Liu Y, Xia Y, et al. Simplified co-precipitation synthesis of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with improved physical and electrochemical performance [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 598(12): 73-78.
- [20] 郭守武, 伏勇胜, 刘毅, 等. 水热法制备锰酸锂纳米粉体及其电化学性质研究 [J]. *陕西科技大学学报*, 2015, 33(3): 37-41.
- [21] 陈国栋, 党斌斌. 纳米锰酸锂的水热合成研究 [J]. *化工时刊*, 2018, 32(8): 13-15.
- [22] Jung D S, Hwang T H, Park S B, et al. Spray drying method for large-scale and high-performance silicon negative electrodes in Li-ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2092-2097.
- [23] 邓玲, 刘艳, 章冬云, 等. 动力电池用纳米 LiCoPO_4 正极材料的合成与电化学性能 [J]. *上海应用技术学院学报(自然科学版)*, 2014, 14(1): 24-28.
- [24] 阙光伟, 李洪亮, 傅爱萍. 不同粘结剂对喷雾干燥法制备尖晶石锰酸锂的影响 [J]. *化工新型材料*, 2013, 41(3): 54-56.
- [25] 吕静静, 李国军, 黎春阳, 等. 锰酸锂正极材料的制备及电化学性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(4): 142-144.
- [26] Zhang Y, Zhang Y, Zhang M, et al. Synthesis of spherical Al-doping LiMn_2O_4 via a high-pressure spray-drying method as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Jom*, 2019, 71: 608-612.
- [27] Bang H J, Donepudi V S, Prakash J. Preparation and characterization of partially substituted LiMyMnyO ($M = \text{Ni, Co, Fe}$) spinel cathodes for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(4): 443-451.
- [28] 陈珊, 郭光辉, 张利玉, 等. 溶胶-凝胶法制备尖晶石型锰酸锂的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2013, 41(4): 27-29.
- [29] 章守权. 溶胶-凝胶法制备锰酸锂作为锂离子电池正极材料的研究 [J]. *广东化工*, 2015, 42(18): 41-42.
- [30] 刘辉, 董晓楠, 刘萍, 等. 溶胶-凝胶法制备网状锰酸锂材料 [J]. *陕西科技大学学报*, 2013, 31(3): 42-45.
- [31] Liu W, Farrington G C, Chaput F, et al. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials prepared by the Pechini process [J]. *Cheminform*, 1996, 143(3): 879-884.