

自模板法制备球形 LiMn_2O_4 及其电化学性能研究

牟彦霖 王 丽 周钰蓉 陈冠华 乔 璐 赵 燕* 刘梦娇 高道江

(四川师范大学化学与材料学院, 成都 610068)

摘 要 利用液相沉淀法制备 MnCO_3 前驱体, 该前驱体为球形, 且分散均匀。利用 MnCO_3 前驱体作为自模板进一步制备球形 LiMn_2O_4 , 通过优化制备条件, 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜和恒电流充放电测试对球形 LiMn_2O_4 进行测试。结果表明: 煅烧温度对材料的结构、形貌以及电化学性能有影响。当煅烧温度为 700°C , 煅烧时间为 8 h 时可制得结构良好的 LiMn_2O_4 , 其分散性较好, 形貌为中空球形。在 0.2 C 倍率下进行充放电测试, 首次放电容量可以达到 123.6 mAh/g, 30 次循环后容量保持率为 93.12%, 展现了良好的电化学性能。

关键词 锂离子电池, 正极材料, 自模板法, LiMn_2O_4 , 电化学性能

Spherical LiMn_2O_4 : self-template synthetic route and electrochemical performance

Mu Yanlin Wang Li Zhou Yurong Chen Guanhua Qiao Lu Zhao Yan
Liu Mengjiao Gao Daojiang

(College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068)

Abstract MnCO_3 precursor was prepared by liquid phase precipitation method. The precursor was spherical and homogeneous distribution, then used as self-template to prepare spherical LiMn_2O_4 . The synthetic conditions, morphologies and electrochemical performances were investigated. The results which from the series tests, such as X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM) and constant current charge and discharge, indicated that calcination temperatures had influence on the structures, morphologies and electrochemical performance. When the calcination temperature was 700°C and the calcination time was 8 h, the hollow spherical products with good structure and good dispersion were obtained. LiMn_2O_4 microspheres obtained by optimal synthetic route can deliver a discharge capacity of 123.6 mAh/g at 0.2 C and 93.12% of the initial storage capacity was maintained after 30 cycles, which showed good electrochemical performance.

Key words lithium-ion battery, anode, self-template, LiMn_2O_4 , electrochemical performance

锂离子二次电池因其高能量密度、低自放电率、高电压和储存寿命长等特点而被应用于电子产品、光伏产业和汽车等领域^[1-3]。目前常用的锂离子正极材料有钴酸锂^[4]、磷酸铁锂^[5]、锰酸锂^[6]等。层状结构的钴酸锂在商业上得到大规模应用, 但由于钴资源缺乏并且有毒, 因此人们在不断寻找替代材料^[7]。磷酸铁锂由于在室温下具有较低的电导率而限制了它的商业化应用。尖晶石型 LiMn_2O_4 具有价格低廉、环境友好和安全性好等特点成为近年的研究热点^[8-10]。但尖晶石 LiMn_2O_4 在循环过程中具有以下缺点: (1) 电解液 LiPF_6 发生热分解;

(2) Jahn-Teller 效应导致立方晶相转变为四方晶相; (3) 通过 $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ 产生 Mn^{2+} , Mn^{2+} 易溶于电解液而造成正极材料损失。因此, 尖晶石 LiMn_2O_4 具有较低的热稳定性和容量保持率^[11-12]。针对以上问题, 解决方法主要有优化电解液^[13]、离子掺杂^[14-15]和表面包覆^[16]。但离子掺杂会引入新的杂质离子, 而包覆材料如磷酸盐等通常对锂离子的传导和界面电荷转移不利^[17]。

目前, 一些比较新的方法是通过改变形貌改善电化学性能。调控形貌最常用的方法是模板法, 一般是先制备出 MnCO_3 , 再变成 MnO_2 , 最后制得

基金项目: 四川省教育厅重点项目(17ZA0325); 四川师范大学大精仪器项目(DJ2016-51); 四川师范大学实验室开放专项(KFSY2016-30)

作者简介: 牟彦霖(1990-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为锂离子电池正负极材料。

联系人: 赵燕(1982-), 女, 副教授, 主要从事无机功能材料研究。

LiMn_2O_4 , 虽然得到的 LiMn_2O_4 性能提高, 但制备工艺较繁琐^[18-20]。而本研究采用球形 MnCO_3 作为自模板, 通过一步反应制备球形 LiMn_2O_4 , 并研究制备条件对结构、形貌和电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 LiMn_2O_4 的制备

球形 MnCO_3 前驱体的制备: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaHCO_3 按照摩尔比 3:1 分别溶于 70mL 蒸馏水中, 并加入一定量乙醇, 然后将 NaHCO_3 溶液滴加到 MnSO_4 溶液中, 随后分别静置 0、0.5、1.2、3 和 6h, 抽滤, 所得产物用蒸馏水洗 3 次, 乙醇洗 3 次, 烘箱中干燥 12h 后研磨待用。

球形 LiMn_2O_4 的制备: 将最佳实验条件下制备的球形 MnCO_3 与 CH_3COOLi 按摩尔比 1:2 混合, 加入 10mL 乙醇。在 70℃ 水浴中加热至乙醇全部挥发, 在马弗炉中 200℃ 预烧 2h, 其后分别在 650、700、750 和 800℃ 下煅烧 8h, 所得样品分别记做 LMO-650℃、LMO-700℃、LMO-750℃ 和 LMO-800℃。

为了进一步探究煅烧时间对样品纯度和结晶性的影响, 本实验将 LMO-700℃ 进行 10 和 12h 下的煅烧, 以进行对比, 记做 LMO-10h 和 LMO-12h。而煅烧 8h 所得样品 LMO-700℃ 即为 LMO-8h。

1.2 表征与测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD, XD-2 型, 北京普析通用仪器公司, Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 波长 $\lambda = 0.15406\text{nm}$, 管电压 30kV, 管电流 20mA, 扫描范围 $10 \sim 70^\circ$, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$) 对样品进行物相分析; 采用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 250 型, 美国 FEI 公司) 分析样品的形貌。

1.3 电池组装及电化学性能测试

将制得的正极材料与乙炔黑和 PVDF 按质量比 8:1:1 混合均匀后, 滴加 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 搅匀调成浆料, 均匀涂布于铝箔上, 在 100℃ 下真空干燥 12h 后得到正极片, 将正极片裁成直径为 14mm 的圆片。以锂片为负极, Celgard 2400 (美国) 为隔膜, 1.0mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯 (EC) + 碳酸二甲酯 (DMC) (体积比 1:1) 为电解液, 在充满氩气的干燥手套箱中组装成纽扣电池 (CR2032 型)。采用电池测试系统 (CT2001A 型, 武汉蓝电电子股份有限公司) 进行充放电性能测试, 电压测试范围为 3.2~4.4V。采用电化学工作站 (CHI660E 型) 进行电化学阻抗测试, 频率范围 0.01~100Hz。

2 结果与讨论

2.1 静置时间对球形 MnCO_3 结构和形貌的影响

采用 XRD 和 SEM 考察静置时间对球形 MnCO_3 结构和形貌的影响, 结果见图 1 和图 2。

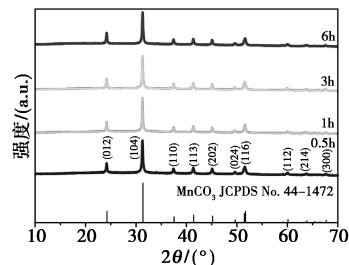


图 1 静置时间对球形 MnCO_3 结构的影响

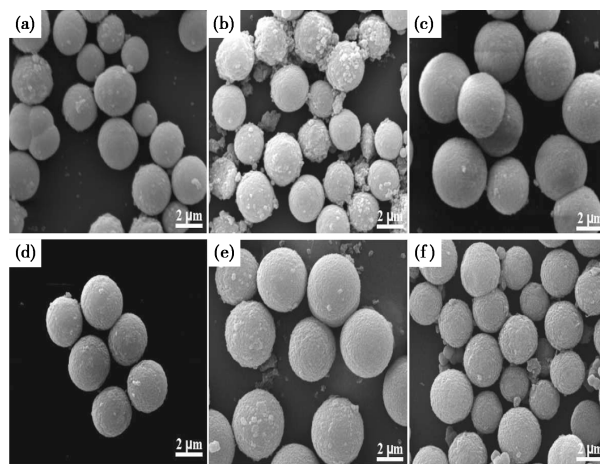


图 2 静置时间对球形 MnCO_3 形貌的影响

[(a)0h; (b)0.5h; (c)1h; (d)2h; (e)3h; (f)6h]

由图 1 可知, 所有球形 MnCO_3 的衍射峰都与六方相 MnCO_3 标准卡片 (JCPDS No.44-1472) 相匹配, 无杂相峰, 峰形较尖锐, 表明静置时间对球形 MnCO_3 无影响, 都能得到结晶度高的纯相 MnCO_3 前驱体。

由图 2 可知, 随着静置时间的不同, MnCO_3 形貌出现变化。 MnCO_3 为球形, 但球形大小不均一, 并且有的球与球之间出现粘连的现象, 球的表面还粘附有小颗粒。当静置时间为 0.5h 时, 大部分球的表面吸附有小颗粒, 这可能是静置过程中还有些没有聚集成球的小颗粒会不断吸附在球的表面形成更大的 MnCO_3 微球, 以减小表面能。当静置时间为 1h 时, 球的表面开始变得比较光滑, 球的大小也逐渐均匀。当静置时间为 3h 时, 得到分散性最好, 粒径大小约为 $3\mu\text{m}$ 的 MnCO_3 微球, 球的表面出现比较明显的棱角。其后, 静置时间继续增加, MnCO_3 微球表面的棱角越来越明显。这说明静置时间对前

驱体 MnCO_3 微球的均匀性、分散性和表面光滑度有一定影响。当静置时间为 3h 时,可以得到大小均匀的 MnCO_3 微球。所以选择静置时间为 3h 时所制 MnCO_3 微球制备球形 LiMn_2O_4 。

2.2 球形 LiMn_2O_4 的 XRD 和 SEM 分析

图 3 为不同条件下所得球形 LiMn_2O_4 的 XRD 谱图。

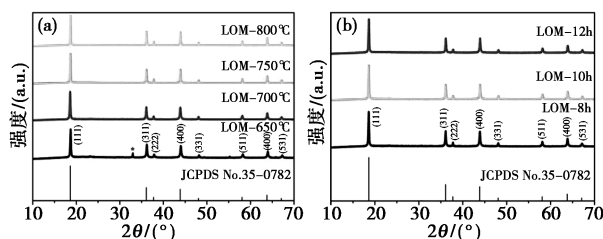


图 3 球形 LiMn_2O_4 的 XRD 谱图

[(a)煅烧温度;(b)煅烧时间]

由图 3(a)可知,LMO-650°C 中有杂相峰存在,LMO-700°C、LMO-750°C 和 LMO-800°C 均为纯相尖晶石型 LiMn_2O_4 ,晶化程度良好。考虑到经济因素,选用煅烧温度为 700°C,继续考察煅烧时间对球形 LiMn_2O_4 的影响。

由图 3(b)可知,在 700°C 下,不同煅烧时间得到的产物均具有尖晶石结构,所有衍射峰均与标准图谱 JCPDS NO.35-0782(空间群为 $\text{Fd-}3\text{m}(227)$)相匹配,表明没有杂相,说明较短的煅烧时间 8h 就能得到纯度高、结晶性好的尖晶石型 LiMn_2O_4 。

LMO-650°C、LMO-700°C、LMO-750°C 和 LMO-800°C 的 SEM 图见图 4。由图可知,LMO-650°C 和 LMO-700°C 的形貌基本能维持前驱体的球形形貌,但由于高温煅烧,部分球形出现团聚现象。而 LMO-750°C 中部分球破裂为小颗粒。LMO-

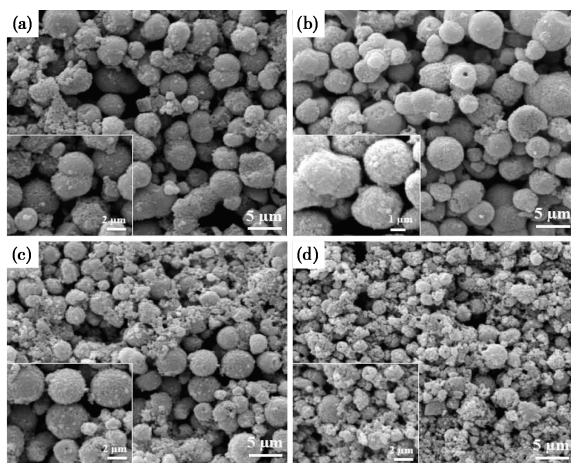


图 4 LMO-650°C (a)、LMO-700°C (b)、LMO-750°C (c) 和 LMO-800°C (d) 的 SEM 图
(插图为局部放大图)

800°C 中大部分的球都出现破裂现象,不能维持前驱体的形貌。另外 LMO-700°C 和 LMO-750°C 中部分球形为中空结构,出现这种结构与 Kirkendall 效应有关^[19,21],以及高温条件下 MnCO_3 会分解产生 CO_2 , CO_2 气体的释放也与这种中空结构的形成相关。因此,当煅烧温度为 700°C,煅烧时间为 8h 时,可制备出具有中空结构的球形 LiMn_2O_4 。

2.3 球形 LiMn_2O_4 的电化学性能分析

LMO-700°C、LMO-750°C 和 LMO-800°C 在 0.2C 倍率下的首次放电曲线见图 5。由图可知,放电过程中,在 3.9 和 4.1V 附近都出现了两个明显的电压平台,表明 Li^+ 在 LiMn_2O_4 中的脱嵌过程分两步进行。LMO-700°C、LMO-750°C 和 LMO-800°C 的首次放电比容量分别为 123.6、116.4 和 111mAh/g,其中 LMO-700°C 的首次放电容量最高,这可能和它的中空球形形貌有关。

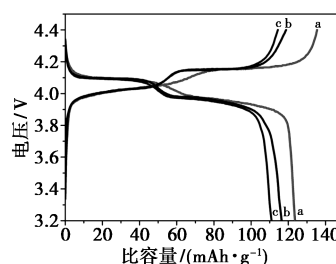


图 5 LMO-700°C (a)、LMO-750°C (b) 和 LMO-800°C (c) 在 0.2C 倍率下的首次放电曲线图

LMO-700°C、LMO-750°C 和 LMO-800°C 在 0.2C 倍率下充放电循环 30 次的循环性能图见图 6。由图可知,LMO-700°C 在 30 次循环后的比容量为 115.1mAh/g,容量保持率为 93.12%,而 LMO-750°C 和 LMO-800°C 经过 30 次循环后的容量保持率分别为 84.79% 和 87.93%。由此看出,LMO-700°C 的循环性能最佳,这可能由于较低温度煅烧得到的 LiMn_2O_4 形貌保持较好,在循环过程中从一定程度上缓解了结构坍塌等原因造成的容量衰减。

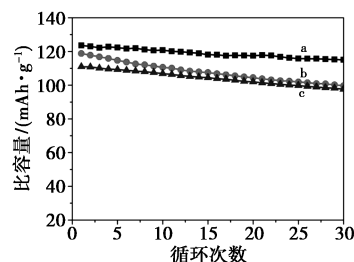


图 6 LMO-700°C (a)、LMO-750°C (b) 和 LMO-800°C (c) 在 0.2C 倍率下充放电循环 30 次的循环性能图

LMO-700°C、LMO-750°C 和 LMO-800°C 的交

流阻抗图见图 7。阻抗图由高频区的半圆和低频区的斜线组成。高频区的半圆包括溶液阻抗、固体电解质界面膜(SEI膜)阻抗、电荷迁移阻抗等。低频区的斜线对应于阻挡层的扩散阻抗和锂离子在电极上的半无限扩散阻抗。由图可知,LMO-700℃展现出最小的半圆,表明具有最高的电子导电性,与电化学性能测试结果相一致。

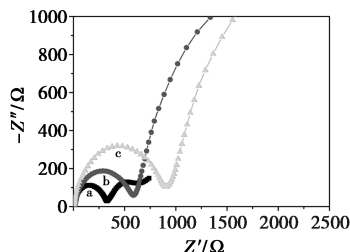


图 7 LMO-700℃(a)、LMO-750℃(b)和 LMO-800℃(c)的交流阻抗图

3 结论

以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaHCO_3 为原料,采用液相沉淀法制备球形 MnCO_3 前驱体,当静置时间为 3h 时,得到分散均匀的球形 MnCO_3 前驱体;使用形貌最佳的球形 MnCO_3 前驱体为自模板制备尖晶石 LiMn_2O_4 ,研究煅烧温度、时间对 LiMn_2O_4 结构和形貌的影响。结果表明,当煅烧温度为 700℃,煅烧时间为 8h 时可制备出结晶性好的立方尖晶石结构 LiMn_2O_4 ,形貌能较好地保持前驱体的形貌,并具有一定的中空结构。具有较好的电化学性能,在 0.2C 下首次放电容量为 123.6mAh/g,30 次循环后容量保持率为 93.12%。

参考文献

- [1] Dunn J B, Gaines L, Sullivan J, et al. The impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(22): 12704-12710.
- [2] Mahmood N, Tang T, Hou Y. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries: progress, challenge and perspective[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(17): 1-22.
- [3] Xu J, Dou S, Liu H, et al. Cathode materials for next generation lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(4): 439-442.
- [4] Su L W, Jing Y, Zhou Z. Li ion battery materials with core-shell nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 3967-3983.
- [5] Huang Q, Yang J. Redox flow lithium battery based on the redox targeting reactions between LiFePO_4 and iodide[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(3): 917-921.
- [6] Wu X, Li X, Wang Z, et al. Improvement on the storage performance of LiMn_2O_4 with the mixed additives of ethanolamine and heptamethyldisilazane[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 268(3): 349-354.
- [7] Lesel B K, Ko J S, Dunn B, et al. Mesoporous $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ thin film cathodes for lithium-ion pseudocapacitors[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7572-7581.
- [8] Ragavendran K, Chou H L, Lu L, et al. Crystal habits of LiMn_2O_4 and their influence on the electrochemical performance[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2011, 176(16): 1257-1263.
- [9] Zhang H, Xu Y L, Liu D. Novel nanostructured LiMn_2O_4 microspheres for high power Li-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2014, 5(15): 11091-11095.
- [10] 陈守彬, 吴显明, 陈上, 等. 不同锰源制备尖晶石 LiMn_2O_4 及电化学性能研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(1): 18-21.
- [11] Xu G J, Liu Z H, Zhang C J, et al. Strategies for improving the cyclability and thermo-stability of LiMn_2O_4 -based batteries at elevated temperatures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8): 4092-4123.
- [12] Han C G, Zhu C Y, Saito G, et al. Improved electrochemical properties of LiMn_2O_4 with the Bi and La co-doping for lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(89): 73315-73322.
- [13] Fu M H, Huang K L, Liu S Q, et al. Lithium difluoro(oxalato) borate/ethylene carbonate + propylene carbonate + ethyl (methyl) carbonate electrolyte for LiMn_2O_4 cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3): 862-866.
- [14] Demirel S, Oz E, Altin S, et al. Enhancement of battery performance of LiMn_2O_4 : correlations between electrochemical and magnetic properties[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(49): 43823-43831.
- [15] Zhang H, Xu Y, Liu D, et al. Structure and performance of dual-doped LiMn_2O_4 cathode materials prepared via microwave synthesis method[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 125(12): 225-231.
- [16] Feng X, Zhang J, Yin L. Effect of AlP coating on electrochemical properties of LiMn_2O_4 cathode material for lithium ion battery[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 74: 421-424.
- [17] Huang S, Wu H, Chen P, et al. Facile pH-mediated synthesis of morphology-tunable MnCO_3 and their transformation to truncated octahedral spinel LiMn_2O_4 cathode materials for superior lithium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3633-3640.
- [18] Zhu P, Chu X, Zhou F, et al. Synergistic effect for the preparation of LiMn_2O_4 microspheres with high electrochemical performance[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(7): 3293-3298.
- [19] Zhou L, Zhou X, Huang X, et al. Designed synthesis of LiMn_2O_4 microspheres with adjustable hollow structures for lithium-ion battery applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(3): 837-842.
- [20] Ding Y L, Zhao X B, Xie J, et al. Double-shelled hollow microspheres of LiMn_2O_4 for high-performance lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(26): 9475-9479.
- [21] Zhang G, Yu L, Wu H B, et al. Formation of ZnMn_2O_4 ball-in-ball hollow microspheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(34): 4609-4613.

收稿日期: 2017-06-27

修稿日期: 2017-09-07