

LiMn_2O_4 的溶液—凝胶—酯化法合成反应机制

尉继英 孙长敏 高海春

(中国科学院青海盐湖研究所 西安 710043)

摘要 本文以溶胶—凝胶—酯化法合成 LiMn_2O_4 尖晶石粉体材料,用 FT-IR、TG-DTA 以及 XRD 研究了 LiMn_2O_4 的形成机制。整个反应过程可分为凝胶的形成和干凝胶的分解两阶段,前体物在液相中经络合→酯化→聚合而形成凝胶,不同的投料 Li/Mn(摩尔比)值使凝胶分解形成 LiMn_2O_4 经历不同的反应历程,也使产物具有不同的物相组成。

关键词 锂离子电池 正极材料 LiMn_2O_4 溶胶—凝胶—酯化合成法

以锂离子插入化合物作正、负极的锂离子电池(摇椅电池)因具有高的能量密度、良好的安全性、较长的循环寿命以及无记忆效应等优越性能而成为个人电脑、大哥大等可移动电子仪器以及电动汽车的理想电源,在未来的发展中,它将与 Ni/Cd、Ni/MeH 电池形成有力的竞争。该离子技术所涉及的电极材料、电解质、添加剂及成型工艺等各个环节都已成为科研热点问题,正极材料尤其是制约电池性能的关键。尖晶石 LiMn_2O_4 以其丰富的矿源、低廉的成本、良好的环境效益而成为取代现商品电池正极活性物质 LiCoO_2 的首选材料,它的制备研究和电化学性能研究格外引人注意。以往 LiMn_2O_4 的合成多采用固相法,在高温下反复烧结,由于固相反应存在混合不均匀、固相传质缓慢的问题,也由于长时间的高温引起材料的 John-Teller 效应增大,影响材料的电化学性能。近年来发展了多种液相合成法,如熔融浸渍法、共沉淀法以及溶胶—凝胶法等,改善了材料的结晶及表面性能,使电化学活性有所提高^[1-3]。由于锰的价态复杂,其氧化物及嵌锂氧化物具有多种形态,不同的合成方法和反应条件对材料的形态、性能影响复杂,使可控合成难度大,对合成反应机理更是鲜有研究。本文即基于此,采用溶胶—凝胶—酯化合成法,利用在水溶液体系中有有机弱酸与 Mn^{2+} 螯合,之后与多元醇聚合酯化,形成均一的溶胶—凝胶过程,使 Li^+ 、 Mn^{2+} 得以在原子水平均匀分散,使组成易于控制^[4]。该法反应温度低,晶体生长缓慢,易于得到单相性、结晶性能好的超细粉材。我们仔细研究了合成反应机制,结果报道如下。

实 验

按 Li/Mn/柠檬酸/乙二醇为 1/2/2/8 比例(摩尔比)称量 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ (均为 AR 级),依 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 、 LiOH 顺序溶于水中,以氨水调节 $\text{pH}=9-10$,加入 $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$,缓慢加热,随着溶剂的蒸发,体系表现为均质的溶胶—凝胶过程。将凝胶在动态真空下干燥后,研磨,装入高铝刚玉坩锅,在马弗炉内加热形成 LiMn_2O_4 。控制不同的 Li/Mn 比例,以合成不同含锂量的样品。

以 PE-4000 原子吸收分光光度计测定样品实际的 Li/Mn 值。以 D/max-y A 型 X-射

线衍射仪进行物相分析,测试中用 CuK α 线,45kV,100mA,扫描速度为 1°/min。SETARAM TG-DTG 92 热分析仪在空气中测定干凝胶粉的分解历程,升温速度为 10℃/min。以 FT-TR 研究酯化及凝胶形成过程,KBr 压片。

结果与讨论

LiMn₂O₄ 的合成可分为凝胶的形成和干凝胶的分解两个阶段。

1. 凝胶形成阶段

凝胶的形成经历了络合、酯化及聚合三步主要反应。本文以柠檬酸为络合剂,在 pH>5 时,羧酸根中氧负离子上的成对电子与羰基氧的 π 电子发生共轭形成富电子的三中心四电子大 π 键,因此可与水化的 MnOH⁻ 螯合。实验发现 pH=6-11 适于形成 Sol-gel 过程,且 pH 增大更利于溶胶的迅速形成。本实验中以氨水调节 pH=9,凝胶在 140℃ 的动态真空下干燥过程中,发生脂化和聚合。以 FT-IR 分析凝胶结构及形成机制,结果见图 1-a、b、c,其中图 1-a 为不加乙二醇,70℃ 干燥样品;图 1-b 及图 1-c 为加乙二醇酯化,干燥温度分别为 120℃ 及 140℃。图谱解析见表 1。

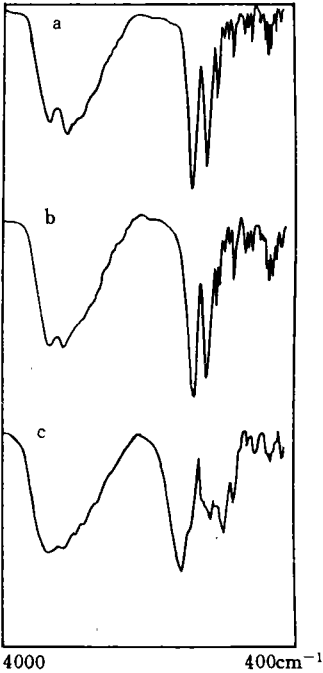


图 1 干凝胶 FT-IR 分析
a-70℃,b-120℃,c-140℃

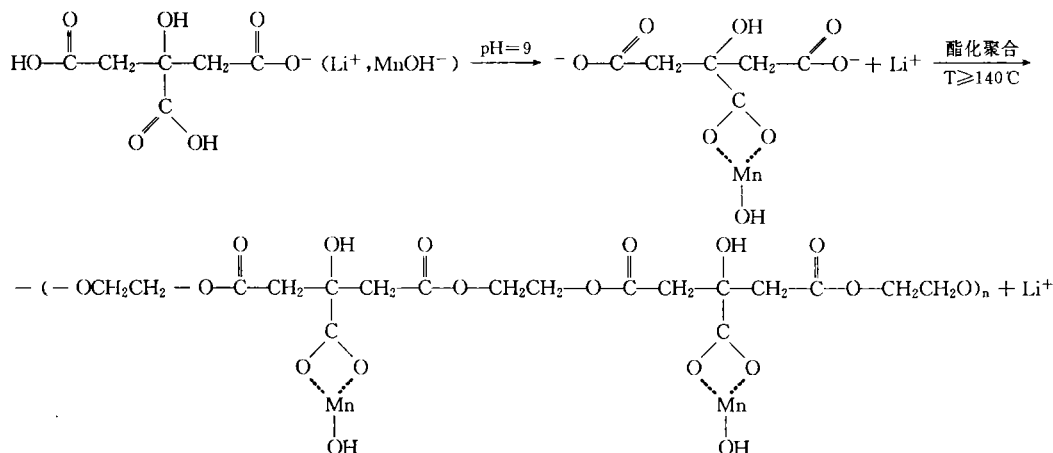
表 1 IR 图谱解析

化 学 键	峰 值 (cm ⁻¹)					
	1-a		1-b		1-c	
分子间氢键	3429.808	3204.234	3409.363	3223.141	3429.038	3242.934
					3385.875	
分子内氢键	2957.157	2983.195	2958.433	2696.116	3080.531	2273.407
	2594.706	2252.723	2622.980		2957.330	
四元环内酯	1190.209		1199.932			
羧酸盐羰基	1607.407 ^S	1576.121 ^S	1607.221 ^S	1575.589 ^S	1617.613 ^W	
伯醇 O-H 变形振动	1282.802		1291.932	1261.982	1290.025	1263.813
伯醇 O-H 伸缩振动	1077.394		1076.290		1076.073	
二酯聚合物羰基					1718.965 ^S	
酯 C-H 变形振动					1407.273	
脂肪酯骨架振动					1352.869	

注:(^S) 为强峰,(^W) 为弱峰

样品 a 采用溶胶—凝胶—络合法合成,图 1-a 中有很强的羧酸盐羰基振动吸收峰,说明干凝胶是以羧酸盐为基体;有较强的分子间氢键吸收峰,则说明氢键作用是形成交联聚合的主要作用力。b、c 样品以酯化法合成,图 1-b 中有强的羧酸盐羰基振动吸收峰,升高干燥温度到 140℃时,图 1-c 中,羧酸盐羰基振动吸收峰减弱甚至消失,同时出现强的二酯聚合物羰基吸收峰及与酯的结构相关的脂肪酯骨架振动和酯 C—H 变形振动吸收峰,说明在该温度下发生了酯化聚合作用,温度较低时则没有酯化反应发生,b 样品中仍以羧酸盐为基体。虽然作用过程不同,b、c 样品中均存在与 a 样品相似的氢键作用。低温时柠檬酸可以其内部羟基和羧基部分地形成环状内酯,也存在分子内氢键作用,由图可见升高温度,这两种作用都减弱。

由 IR 分析可知,在酯化法中,凝胶聚合体的形成是由酯化交联和分子间氢键作用共同完成的,酯化发生在 $T \geq 140^\circ\text{C}$ 。而不加乙二醇时,聚合体仅以分子间氢键形成交联。在凝胶聚合体中,锰被羧基络合,锂离子则被均匀地吸附于凝胶上,使 Li^+ 、 Mn^{2+} 得以均匀分散。凝胶形成的过程可用分子式表示为:



2. 凝胶分解阶段

干凝胶经加热分解形成最后产物,但 Li/Mn 值不同,凝胶分解形成 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 将经历不同的反应历程,产物的物相组成也有所不同。根据以 AA 分析测得产物的实际 Li/Mn 值及 XRD、TG-DTA 分析结果,可划分为三个区段。

2.1 $x=0$

不含锂盐的干凝胶在 $T \geq 200^\circ\text{C}$ 时开始分解,形成立方结构的 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$,其晶胞常数为 0.941nm。

2.2 $0 < x < 1.139$ 区间

$x=1.039$,干燥温度为 140°C 的干凝胶分解 TG-DTA 结果见图 2,在 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 间有一较大的吸热峰,峰值温度为 233.3°C ; $T > 250^\circ\text{C}$ 时,为一个在较大温度范围内的放热过程,两步中都伴有较大的失重。对不同温度下烧结样品的 XRD 分析见图 3,在 220°C 时已有立方尖晶石相生成,随着温度的升高,晶型趋于完整。我们认为在形成 LiMn_2O_4 的过程中,首先是凝胶聚合体分解,锰与氧原子形成立方尖晶石骨架,骨架中由氧原子形成的隧道空腔内由于氢键作用吸附了反应生成的水分子;接着,随温度的增高进行的是 Li^+ 插入和扩散的局部规整过程,由于具有较小的插入能以及 Li^+ 缓慢扩散到平衡点位的生成能,尽管水脱出需吸热,整体上仍

表现为在较大温区内缓慢的放热现象。伴随着水脱出引起的失重,尖晶石结构趋于完整,表现在衍射图上各峰的半高宽减小,峰强增大。在 $T>510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,不再有明显失重量,标志着局部规整过程结束,可以认为此时已经形成了完整的尖晶石晶格。以 TG 测定全过程的失重量为 67.63%,理论计算聚合物前体分解形成 LiMn_2O_4 的失重量为 69.08%,二者的偏差为 -2.09%,符合较好。

在该区间内, $x\leq 0.7593$ 时,由于锂量不足,产物为 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 LiMn_2O_4 两相的混合物,无法合成纯尖晶石 LiMn_2O_4 ,见图 3-d, ($x=0.632$)。在 $0.7593<x\leq 1.139$ 区间,在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结,我们得到 LiMn_2O_4 单相。该区间凝胶分解可表示为:

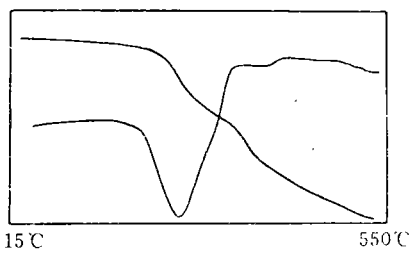
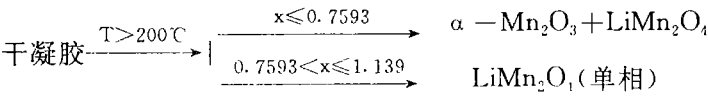


图 2 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=1.039$) 干凝胶热分析

2.3 $x>1.139$ 区间

在该区间不能得到单相 LiMn_2O_4 。图 4 为 $x=1.170$ 样品在不同烧结温度下的 XRD 分析结果, a 为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结样品, 分析可知为一尖晶石相与 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的混合物, 尖晶石相晶胞常数为 0.8172 nm , 鉴定为 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$; b 为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结样品, 经分析为立方相 LiMn_2O_4 与单斜晶系 Li_2MnO_3 两相的混合物, LiMn_2O_4 晶胞常数为 0.8211 nm 。图 5 为此样品凝胶分解的 TG 及热效应图, 由图可见, $T\geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 干凝胶开始分解, 表现为吸热峰, 峰值对应温度为 $215\text{ }^{\circ}\text{C}$; 在 $360.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有较小的放热峰, 相继在 $447.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有较大的放热峰, 过程中均伴随着失重, 在 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后无明显重量变化。据此可认为, 锂量大的样品, 干凝胶分解并在 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时形成缺陷尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, 当反应不处于氧化性气氛下时, 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右 Mn^{4+} 易被还原为 Mn^{3+} , 形成少量的 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 杂相^[5]; 在 $T\geq 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 分解形成 LiMn_2O_4 与 Li_2MnO_3 , 存在于体系的少量 Mn_2O_3 与 Li_2MnO_3 反应形成 LiMn_2O_4 而被消耗, 总的结果是形成 LiMn_2O_4 与 Li_2MnO_3 两相混合物。杂相的存在使失重量无法准确计算, 以 $\text{Li}/\text{Mn}=0.8$, 凝胶全部形成 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 为例来计算, 其总失重量为 70.61%; 有 Mn_2O_3 形成时, 其失重量稍稍小于该值。图 5 中总失重量为 69.78%, 与上值偏差为 -1.18%, 符合较好。分解过程可以方程式表示为:

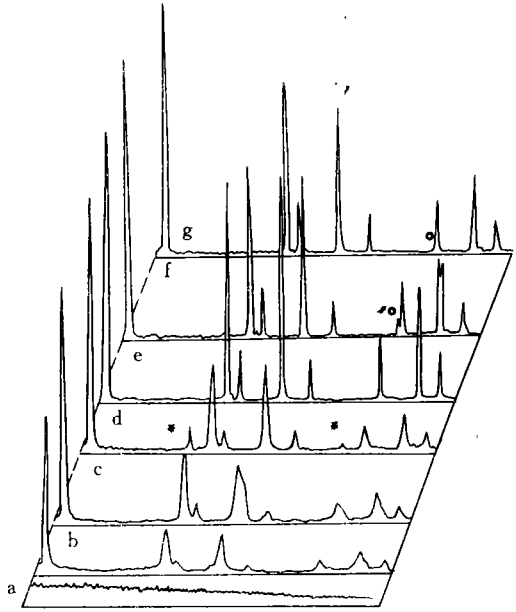


图 3 不同烧结温度的 LiMn_2O_4 XRD 分析
a— $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, b— $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, c— $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, d— $400\text{ }^{\circ}\text{C}$
e— $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, f— $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, g— $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$
* $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ · 四方相

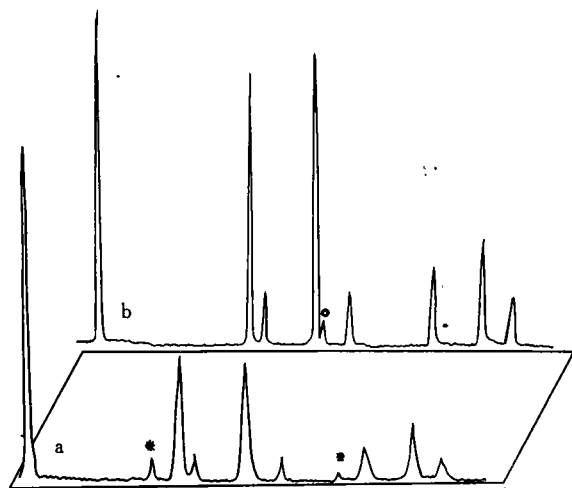
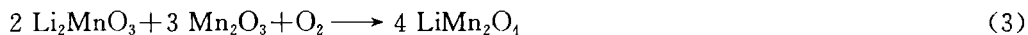
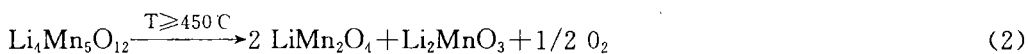
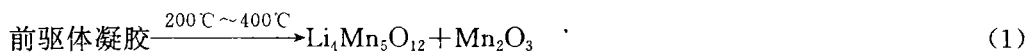


图 4 不同烧结温度 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=1.170$) XRD 分析

a—400°C, b—800°C

* $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{MnO}_3$

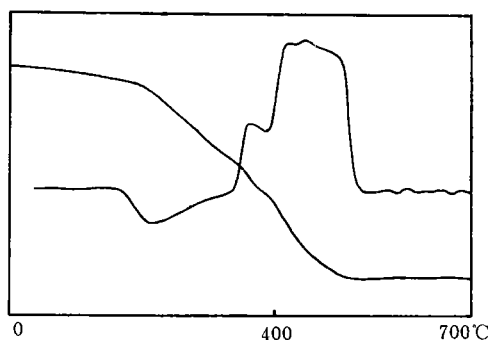


图 5 干凝胶 ($x=1.170$) 热分析

参考文献

- [1] P. Barboux, J. M. Tarascon, F. K. Shokoohi, J. Solid State Chem. 1991, 94:185
- [2] Prabacharan, S. R. Sahaya, Solid State Ionics, 1994, 4:409
- [3] S. Bach, Electrochimica. Acta, 1992, 37(7):1301
- [4] W. Liu, K. Kowal and G. C. Farrington, J. Electrochem. Soc., 1996, 143(11):3590
- [5] Toshimi Takada, Hiroshi Hayakawa and Estuo Akiba, J. Solid State Chem. 1995, 115:420

Sol — gel Esterification Process for LiMn_2O_4 Preparation

Wei Jiying Sun Changming Gao Haichun

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xi' an 710043*)

Abstract

LiMn_2O_4 powder is prepared via sol — gel — esterification process. The mechanism of the process is investigated by FT — IR, TG — DTA and XRD techniques. The whole process can be divided into two parts, the formation of xerogel and the decomposition of it. The salts are mixed in solution and changed into xerogel via chelation, esterification and polycondensation. The xerogel with different Li/Mn value can decompose in different ways and lead to different products.

Keywords Lithium — ion battery, Positive electrode, LiMn_2O_4 Sol — gel esterification process.