

纳米级锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ 的制备

伍昌维¹ 张朝平² 龚宁¹

(1. 贵州省化工产品质量监督检验站, 贵州 贵阳 550002, 2. 贵州大学化学系, 贵州 贵阳 550023)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备电池正极材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$, 并采用原子力显微镜和扫描透射电镜进行粒径互补分析, 结果表明采用溶胶-凝胶法能够成功制备纳米级电池正极材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ 。

关键词 纳米级 锂离子电池 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ 正极材料

中图分类号 TM911.11 **文献标识码** B **文章编号** 1008-9411(2009)05-0001-04

1 引言

锂离子电池是继 Cd/Ni、Ni/MH 电池之后的第三代绿色环保可充电电池。在通讯工具飞速发展和信息交流突飞猛进的今天, 锂离子电池正极材料性能的提高、价格的降低是锂离子电池进一步发展的重要环节。在现有的正极材料中, LiMn_2O_4 与 LiCoO_2 、 LiNiO_2 相比, 具有原料丰富、价格低、无环境污染、易回收^[1]等优点, 已经成为一种十分有前景的正极材料。尤其我国是一个缺钴而富锰的国家, 更是希望用 LiMn_2O_4 取代 LiCoO_2 , 但 LiMn_2O_4 在使用过程中容量衰减较快, 尤其是在 55℃ 以上的高温工作环境下, 其循环性能及储存性能急剧恶化。这主要是由于存在 Mn^{3+} 歧化生成 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} , 而 Mn^{2+} 极易溶解以及 Jahn-Teller 效应和电解液的分解等负面因素所致^[2-6]。因此对 LiMn_2O_4 的研究主要集中在对其内部结构进行改性和外部表面修饰等。内部结构改性主要通过掺杂引入其它低价态金属元素(如 Li、Mg、Ni、Co、Cr、Fe、Al)部分替代 Mn 来提高材料的循环稳定性能^[7-11]。本文采用溶胶-凝胶法掺入电导率较高的 Ag^+ 以期从导电性和改善其 Jahn-Teller 效应的角度制得锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ 。

2 电池正极材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ 的制备

2.1 药品与试剂

乙酸锂(A.R 上海恒信化学试剂有限公司)、硝酸银(A.R 广州市金珠江化学有限公司立新化工厂)、乙酸锰(A.R 中国医药集团上海化学试剂公司)、无水乙醇(中国上海振新化工厂一厂)、柠檬酸(GR 上海化学试剂总厂所属上海试剂一厂)。

2.2 测试仪器

SEM 镜象在 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜(中国科学院科学仪器厂)上观察, NORAN SYSTEM SIX X 射线能谱仪; JEM-2000FX II 型高分辨率透射电镜(日本电子公司), 在 200kV 加速电压下对样品颗粒形态和粒度分布进行分析; AFM 是中国科学院本原纳米仪器有限公司的 CSPM-3100 型多功能 SPM。

2.3 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的制备流程

按图 1 将化学计量比 $\text{Li}^+:\text{Ag}^+:\text{Mn}^{2+}$ 为 1:X:2-X 的乙酸锂、硝酸银、乙酸锰, 分别称量溶于乙醇中形成饱和溶液, 在不断搅拌下将饱和溶液缓慢注入柠檬酸溶液中形成粉红色溶胶, 搅拌 4~6h 后, 于 60℃ 下烘干, 再于 220℃ 下恒温约 6h 得样品前驱物, 在 600℃~850℃ 的范围内煅烧一定时间即得产物 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 。

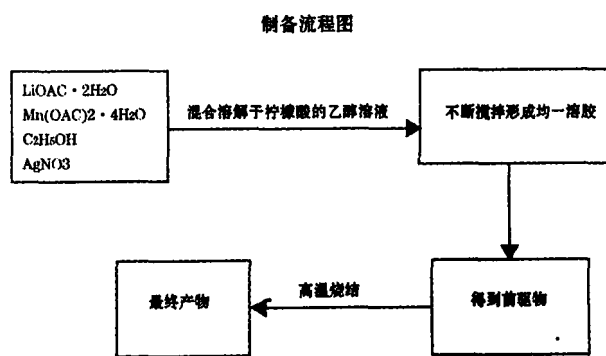


图 1 溶胶-凝胶法合成 Ag 掺杂系列尖晶石型锂锰氧化物流程图

2.2.3 XRD 结果分析

X-射线粉末衍射(X-ray diffraction XRD)是对晶体物质进行指纹鉴定和晶体结构的测定。XRD 粉末衍射是在理光 DLMAX-2200 型 X-射线衍射

* 贵州省教育优秀科技人才基金[2003(05)]资助课题。

仪(日本)上进行测试, Cu 靶, K_{α} 射线, $\lambda = 0.15405\text{nm}$, 测试采用 $4^{\circ}/\text{min}$ 的扫描速度在 $8 \sim 65^{\circ}$ 范围内进行。尖晶石结构 LiMn_2O_4 有典型的 8 个衍射面 $\{ (hkl) = (111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440) \text{ 和 } (531) \}$, 属于立方晶系、 $Fd3m$ 空间点群的面心立方结构。用 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的 XRD 衍射图谱(图 8)与 JCPDS 卡片(35-0785)相比较, 可以得出产物的 XRD 衍射峰(Fig. 8)与母体 LiMn_2O_4 尖晶石的衍射峰完全一致, 其 2θ 值与母体 LiMn_2O_4 尖晶石的衍射峰完全对应, 特征峰峰型尖锐明显, 因此我们知道银已经完全的进入晶胞的八面体位, 形成了完整的尖晶石结构, 由 Rietveld 公式^[12] 计算得到 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.01$) 的晶胞参数 a 为 0.8263nm , 而纯尖晶石 LiMn_2O_4 的晶胞参数 a 为 0.8234nm ^[12], 增加 0.0029nm 。

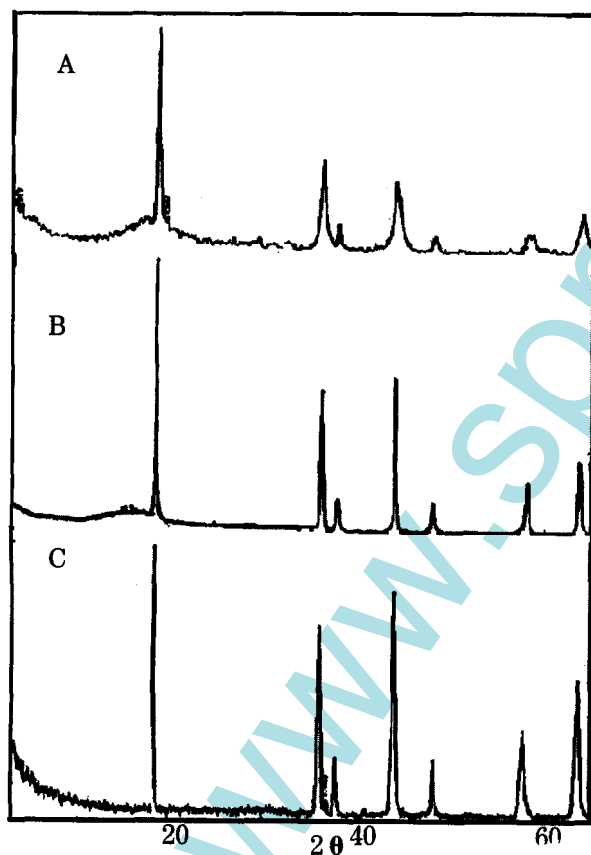


图 2 不同温度下 $\text{LiAg}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ 掺杂物的 XRD (A: 前驱物, B: $t = 750^{\circ}\text{C}$, C: $t = 850^{\circ}\text{C}$)

3 结果讨论

3.1 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ 的 TEM 分析

图 5 为不同煅烧温度下 $\text{LiAg}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ 的透射电镜(TEM)图, 由图可知, 在 650°C 下晶体的结构已经形成, 颗粒细小, 但没有 850°C 下完整, 但此时颗粒的粒径又有所增加, 故得出, 溶胶-凝胶法制备

$\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的煅烧温度应该大于 650°C 而小于 850°C 。由图 3 清楚地看出, $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的颗粒呈规则的六方粒状, 平均粒径约 100nm 左右。小的颗粒尺寸空间, 有利于减小电极材料本身的极化效应而同时又提高正极材料的充放电效率。但当颗粒尺寸小到一定范围后就普遍存在团聚效应。从制得的样品的可以看出产物的颗粒结构为尖晶石相六角立方状, 表面形貌规则, 晶粒发育良好。

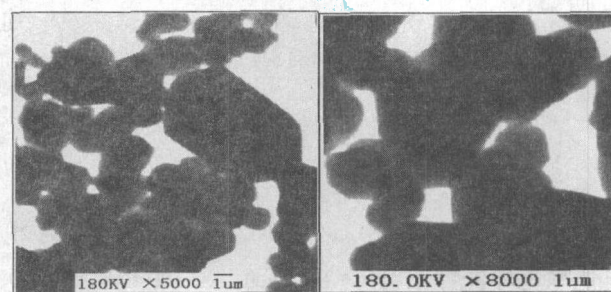


图 3 不同放大倍率下 $\text{LiAg}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ 的 TEM

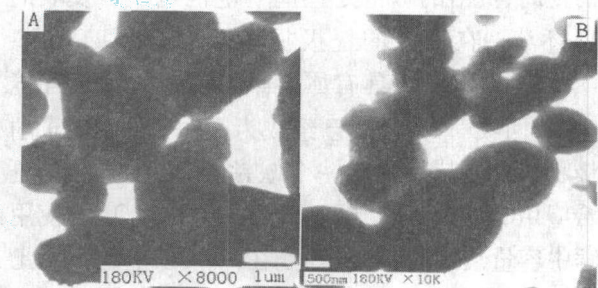


图 4 不同掺银量的 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (A: $x = 0.01$, B: $x = 0.02$) 于 850°C 下煅烧的透射电镜图

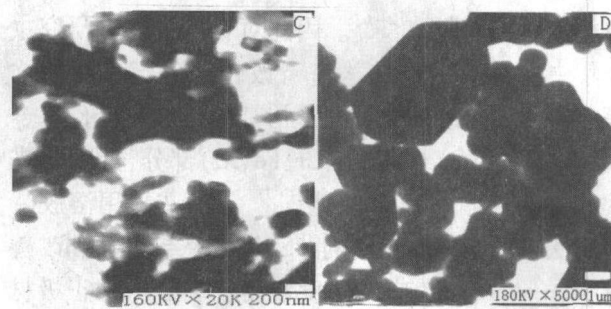


图 5 不同煅烧温度下 $\text{LiAg}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ 的透射电镜图 T($^{\circ}\text{C}$), C: 650°C , D: 850°C

3.2 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ 的 SEM、EDS 和 AFM 分析

扫描电镜(SEM)是在真空度为 $1.33132 \times 10^{-2}\text{Pa} \sim 1.33132 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 范围内的环境中, 一束聚焦的电子直接从灯丝照射到样品表面, 电子束与样品表面相互作用, 产生二次电子和发射电子, 只要使用相应的探测器分别接收不同的信号, 即可得到各种图像。发射电子的强度随着样品表面的形貌和成分的不同而变化。因此, 样品的表面形貌、成分和结构, 只需一次扫描就能完成全面的综合分析。

原子力显微镜 (AFM) 是固定在具有弹性的悬臂末端的尖针, 在保持很小的常数力时从样品的一端到另一端进行扫描, 通过检测样品表面和针尖相互作用力的变化来获得表面信息, 其横向分辨率可达 $0.11 \sim 0.12 \text{ nm}$, 更重要的是它克服了扫描电镜中样品必须处于真空中的限制。具有超高二维分辨、显微镜倍率连续可调等特点, 它是基于原子间相互作用力的测定, 而不受样品导电性的影响^[13]。

EDS (X - 射线能量色散谱: energy dispersive) 则可以得到试样组成、杂质原子位置、原子排列和试样厚度信息 (测 $Z=5$ 以上的元素)。EDS 的分辨率为 150 eV , 对从薄膜微小区域发出的特征 X - 射线探测效率高。特征 X - 射线的产生是入射电子使内壳层电子激发而发生的现象, 即内壳层电子被轰击到比费米能级高的能级上, 电子轨道内出现的空位被外壳层轨道电子填入时, 作为多余能量放出的就是 X 射线。高能级电子落入空位要遵从所谓的选择规则: 只允许满足轨道量子数 l 的变化 $\Delta l = \pm 1$ 的特征跃迁。空位在内壳层 $1s$ 轨道 (K 壳层) 中形成时, L_3 向 K 跃迁放出 $K_{\alpha 1}$ 特征 X 射线。特征 X 射线具有元素固有的能量, 展开能谱可以确定含量。 $L_2 \rightarrow K$ 为 $K_{\alpha 2}$, $M_3 \rightarrow K$ 为 $K_{\beta 1}$, $M_2 \rightarrow K$ 为 $K_{\beta 3}$, $M_5 \rightarrow L_3$ 为 $L_{\alpha 1}$, $M_4 \rightarrow L_3$ 为 $L_{\alpha 2}$, $M_4 \rightarrow L_2$ 为 $L_{\beta 1}$, $M_3 \rightarrow L_1$ 为 $L_{\beta 3}$ 为考察产物晶粒的大小和表面形貌, 本文对 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.01 < x < 0.1$) 进行了电镜扫描、原子力显微镜 (AFM) 及 EDS 测试。

3.2.1 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ 的 SEM、EDS 分析

实验采用 KYKY - 1000B 扫描电子显微镜和 NORAN SVSTEM SIX X 射线能谱仪。测试采用 25.0 kV 的加速电压, 样品工作距离 18 mm , 样品倾角 31.9° , 探头位置 60 mm 。由能谱 (EDS) 结果 (图 2 - 5B) 表明: 颗粒成分主要含有 Ag、Mn、O 元素, 并无其它的杂质元素, 再次说明样品纯净和 Ag 已经成功进入到 LiMn_2O_4 的晶体结构中。氧显示一个峰, Mn 有三个峰, Ag 有一个峰, 氧的 E 值为 0.532 KeV (氧的电子结合能)。Mn 的第一个峰 E 值为 0.53 KeV , 第二个峰值为 5.9 KeV , 为 $K_{\alpha 12}$ 特征 X 射线, 第三个峰的 E 值为 6.539 KeV , 是锰的电子结合能。Ag 的 E 值为 3.0 KeV 。从样品 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的扫描电镜 (SEM) (图 6) 可以看出产物的颗粒结构为尖晶石相六角立方, 表面形貌规整, 晶粒发育良好, 颗粒小、粒径分布窄、均一性良好。

Element Line	Net Counts	Net Error	Weight Conc %	Weight % Error
K	5004	+/- 95	12.63	+/- 0.24

Mn K	44986	+/- 338	86.33	+/- 0.65
Ag L	661	+/- 92	1.04	+/- 0.15
Total			100.00	

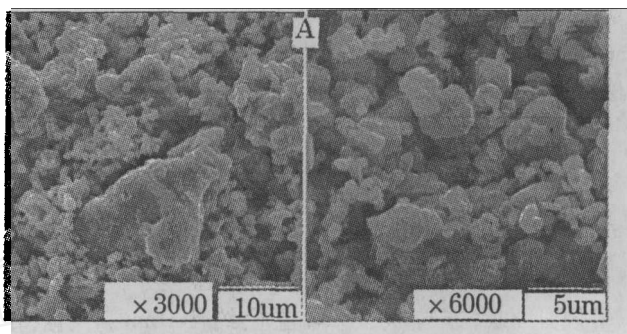


图 6 样品的电镜扫描图像

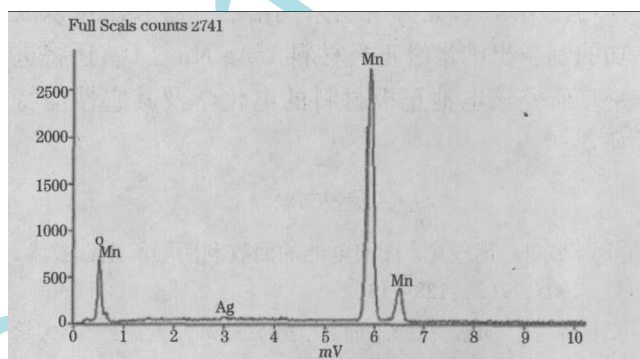


图 7 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的能谱 (EDS - B) 分析

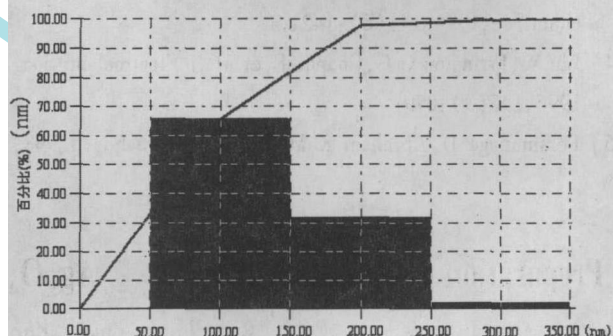


图 8 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.02$) 的粒度分布图

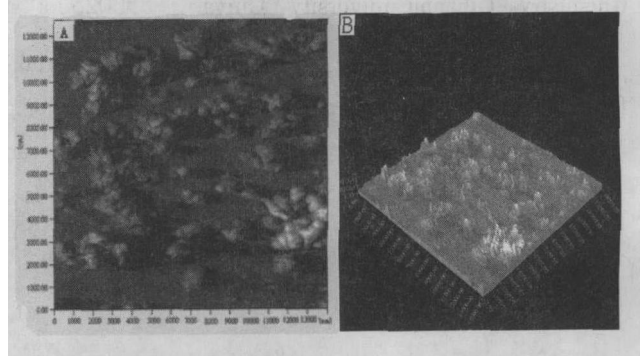


图 9 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.02$) 的原子力显微镜 (AFM) 镜像 (A: 平面分布图; B: 三维图)

3.2.2 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ 的 AFM 分析

原子力显微镜 (AFM) 分析在 CSPM2000 扫描探针显微镜 (中国科学院本原纳米仪器有限公司) 上

进行。从图8和图9上得到产物 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.02$) 平均粒径为 92.87 nm, 粒径在 100 nm 内的颗粒占 90%, 平均粒高为 177.64 nm。而且颗粒的高度分布也相对集中, 从图8也可以得到 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.02$) 的粒径大多在 100 nm 左右。

4 结束语

采用溶胶-凝胶法成功制备出纳米级 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料, 并得出制备煅烧温度在 $650^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$ 之间为材料的最佳成型温度区间, 且在 850°C 煅烧制备的正极材料 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的颗粒呈规则的六方粒状, 平均粒径约 100 nm 左右。由 TEM 和 AFM、EDS 分析均可得出材料的粒度分布范围均在纳米级, 充分说明采用溶胶-凝胶法可以成功的制备出纳米级正极材料 $\text{LiAg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 还将进一步研究该电池正极材料的电化学及其它性能特征。

参考文献

- [1] 韩东梅, 南俊民. 废旧电池的回收利用[J]. 电源技术, 2005, 29(2): 128 - 131.
- [2] 吕鸣祥, 黄长保, 宋玉瑾. 化学电源[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992. 306.
- [3] Tarascon J M, Mekinnon W R, Coowar F, et al. J Elec - trochem Soc, 1994, 141(6): 1421.
- [4] Liu W, Frington G C, Chaput F, et al. J Electrochem Soc, 1996, 143(3): 879.
- [5] Peramunage D, Abraham K M. J Electrochem Soc, 1998, 145(4): 1131.
- [6] Marzec J, Swierczek K, Prezwozink J, et al. Solid State Ion - jes. 2002, 146: 225.
- [7] 郭炳昆, 李新海, 杨松青. 化学电源 - 电极原理及制造技术[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000. 288.
- [8] Megahed S, Scro sati B. J Power Sources[J]. 1994, 51: 79.
- [9] 蔡克群. 工业材料[J]. 1999, 46: 127.
- [10] Murphy D W, Broodhead J, Steel B C. Materials for Ad - vanced Batteries [M]. New ork: Plenum Press, 1980. 145.
- [11] 郑子山, 唐子龙, 等. 无机材料学报[J]. 2003, 18: 257.
- [12] Wang G X, Bradhurst D H, Liu H K, et al. Improvement of electrochemical properties of LiMn_2O_4 using a Cr dopant effect[J]. Solid State Ionics, 1999, 120: 95 - 101.
- [13] 张余平, 刘维民等. 薄膜形貌的 AFM 观察[J]. 电子显微学报, 2000, 19(4): 593 - 594.
- [14] 倪江锋, 苏光耀, 等. 化学进展[J]. 2004, 16: 255.
- [15] Gummow R J, Kock A, Thackery M M. Solid State - Ionics[J]. 1994, 69: 59.
- [16] Tarascon J M, Mckinnon W R, Coowar F, et al. [J]. J Elec - trochem Soc, 1994, 141: 1421.
- [17] 胡晓宏, 杨汉西, 艾新平等. 电化学[J]. 1999, 37: 224.
- [18] 吴川, 吴锋, 陈实, 等. 电池[J]. 2000, 3036.

(收稿日期 2009 - 07 - 02)

作者简介:

伍昌维, 男, 无机化学专业, 硕士研究生。

Preparation of Nano - Scal $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ as Cathode Material for Lithium Ion Batteries

Wu Chang - wei¹, Zhang Chao - pin², Gong Ning

(1. Guizhou Provincial Supervise & Inspection Station For Product Quality of Chemical Industry; 2. Department of Chemistry, Guizhou university, Guiyang, 550025)

Abstract: $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ battery cathode material prepared in this paper by the sol - gel, And use of atomic force microscope and scanning electron microscope for particle size analysis of complementary, The results show that Nano - Scal $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$ battery cathode material can be successfully prepared by the sol - gel method.

Key wordss: Nano - Scal; Lithium - ion batteries; Cathode Material; $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_4$

欢迎订阅 2010 年《贵州化工》