

文章编号:1673-9981(2008)03-0227-04

层状 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$) 的制备

黄莉丽, 唐仁衡, 王英, 卢其云, 彭能, 肖方明

(广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广州 广东 510651)

摘要:对用快淬法制备的层状 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$) 进行了详细地研究, 通过正交实验确定了材料的最佳合成工艺条件。将在 950°C 制备的层状 $\text{LiMn}_0.5\text{Ni}_0.5\text{O}_2$ 组装成电池, 以 0.5C 充放电, 其放电比容量可达到 $143\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

关键词:层状结构; 锂锰化合物; 制备

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

锂锰氧化物以其能量密度高、无毒和价格低被认为是最有发展潜力的锂离子电池正极材料。目前, 可用于正极材料的化合物有立方尖晶石 LiMn_2O_4 ^[1-2] 和层状 LiMnO_2 ^[3-4] 两种。由于尖晶石 LiMn_2O_4 存在循环性能较差、高温容量损失严重等问题, 在一定程度上限制了其应用。近年来, 具有层状结构的 LiMnO_2 的合成引起了人们的广泛关注, 其研究主要集中在优化层状 O_2 型锂锰氧化物的成分、制备稳定的层状结构的 Li_xMnO_2 及进一步提高材料的电化学性能等方面。采用的方法不同, 制备的层状锂锰氧的晶型结构也不同。软化学合成法的制备工艺比较复杂、条件难控制, 不适合大批量生产; 高温固相法的制备工艺简单, 但很难得到单一相的层状 LiMnO_2 。本文研究了用快淬法制备层状 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$) 的工艺条件, 并对其结构和电化学性能 ($x=1/2$) 进行了研究。

1 实验方法

1.1 材料的制备

将分析纯 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 MnO_2 和镍盐按一定比例混合后放入磨机, 在球料质量比为 3:1 的条件

下, 研磨 4~12 h。然后在 5 MPa 压力下将粉料压成块, 装入坩埚内, 使其在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 下恒温反应 8~24 h, 随后快速淬冷, 在 180°C 下干燥 1 h, 最后粉碎至 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 即可。

1.2 结构表征

用 X 射线衍射表征 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$) 的晶体结构, 测试仪器为日本理学 RINT-1100 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$)。

1.3 电化学性能测试

委托电池厂家将所制备的样品组装成电芯, 以 0.5C 充放电, 在 $2.0\sim 4.35\text{ V}$ 之间循环以测试其电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 正交实验分析

影响 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$) 性能的主要因素是混料时间、镍含量、合成温度和保温时间, 将这 4 个因素分别取 3 个水平进行正交实验, 正交实验因素水平列于表 1, 正交实验表及实验结果列于表 2。晶格参数 a, c 以 2θ 约为 $18.9^\circ, 37.5^\circ, 38.3^\circ, 39.1^\circ, 45.2^\circ, 49.9^\circ$ 分别对应的 (003)、(101)、(006)、(102)、(104)、(106) 六个特征峰为基

收稿日期: 2008-06-01

作者简介: 黄莉丽 (1971-), 女, 广东梅县人, 工程师, 学士。

础,通过算术平均值计算出来。

由表 2 可知,影响 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$

表 1 因素水平表

Table 1 The main factors level of orthogonal test

水平	因素			
	A	B	C	D
	混料时间/h	镍含量 y	合成温度/℃	保温时间/h
1	4	1/6	800	8
2	8	1/3	900	16
3	12	1/2	1000	24

($1/6 \leq x \leq 1/2$) 晶格参数 a 的因素的显著程度为 $R_c > R_B > R_A > R_D$ 。以 a 值尽量小为标准,最佳试验条件是 $A_3B_2C_2D_3$,在此条件进行补充试验,得到材料的晶格参数 $a = 2.912 \times 10^{-10}$ m。影响材料晶格参数 c 的因素的显著程度为 $R_B > R_A > R_C > R_D$ 。以 c 值尽量大为标准,最佳试验条件是 $A_1B_3C_3D_3$,在此条件合成的材料的晶格参数 $a = 2.921 \times 10^{-10}$ m, $c = 14.492 \times 10^{-10}$ m(表 2 中 3 号)。对于层状结构来讲, c/a 值越大,结构越完整。因此,在 $A_1B_3C_3D_3$ 条件下合成的材料的层状结构更完整。

表 2 正交试验表及试验结果

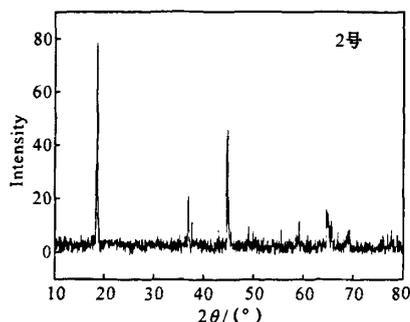
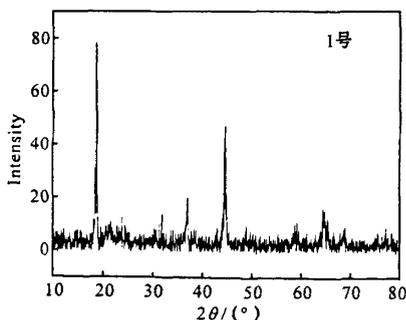
Table 2 The orthogonal test and the results of experiment

试验号	A	B	C	D	$a/10^{-10}$ m	$c/10^{-10}$ m
1	1	1	1	1	2.953	14.018
2	1	2	2	2	2.889	13.937
3	1	3	3	3	2.921	14.492
4	2	1	2	3	2.891	13.891
5	2	2	3	1	2.903	13.863
6	2	3	1	2	2.942	14.281
7	3	1	3	2	2.895	13.938
8	3	2	1	3	2.891	13.918
9	3	3	2	1	2.909	14.061
K_1	2.921	2.913	2.929	2.922		
K_2	2.912	2.894	2.896	2.909		
K_3	2.898	2.924	2.906	2.901		
R	0.023	0.030	0.033	0.021		
K_1	14.149	13.949	14.072	13.981		
K_2	14.012	13.906	13.963	14.052		
K_3	13.972	14.278	14.098	14.100		
R	0.177	0.372	0.135	0.119		

2.2 X 射线衍射分析

图 1 是正交试验样品 1 号、2 号、3 号、4 号、8 号和 9 号的 X 射线衍射图。

由图 1 可以看出,在不同条件下制备的层状锂锰氧均具有 O_2 型结构。但是在 800 °C 制备的 1 号和 8 号样品的 XRD 图都显示出有杂相存在,而在 900 °C



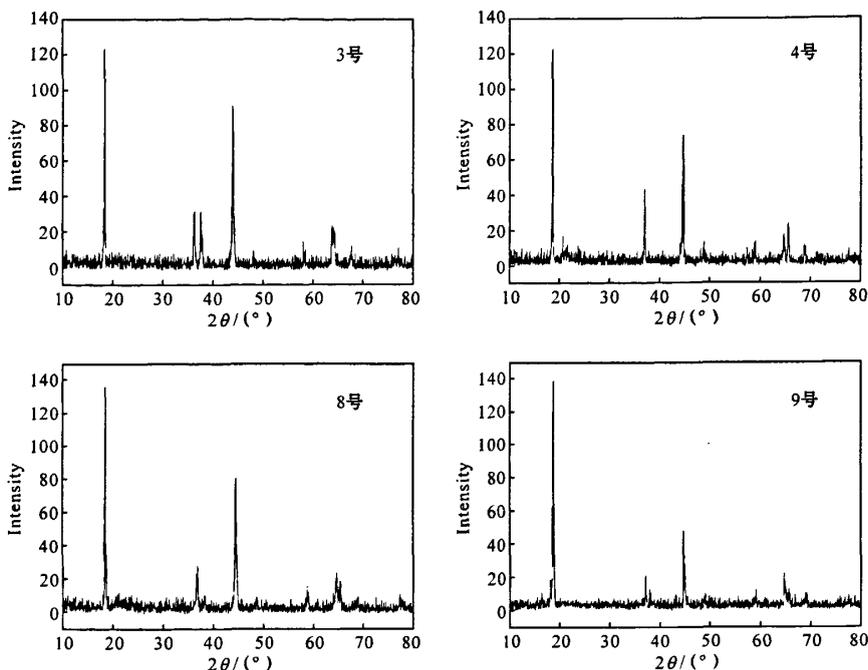


图 1 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$) 的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$)

制备的 2 号、4 号和 9 号样品无明显的杂峰存在, 具有单相的 O_2 型层状结构, 衍射峰较尖, 晶型结构较好. 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的 3 号样品的 (006)、(102) 峰劈

裂的较为彻底, 结构较完整, 但是有杂相存在. 另外, 考虑到 LiOH 在较高的温度下容易挥发, 材料的成分较难控制. 因此, 层状 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$) 的合成温度不能太高, 一般控制在 $800 \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3 电化学性能

将在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的层状 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 组装成电池, 测试其电化学性能, 结果如图 2 所示. 由图 2 可看出, 以 0.5C 充放电, 其放电比容量可达到 $143\text{ mA}\cdot\text{h/g}$

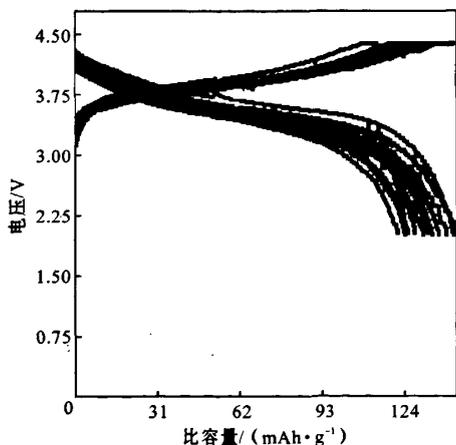


图 2 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 的充放电曲线

Fig. 2 The charging/discharging curves of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$

3 结 论

采用快淬法制备了具有单一相 O_2 型层状结构的 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$) 材料. 当 $x=1/2$ 时, 将所合成的材料组装成电池, 以 0.5C 充放电, 放电比容量可达到 $143\text{ mA}\cdot\text{h/g}$.

参考文献:

- [1] 刘兴泉, 刘培松, 陈召勇, 等. 锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的合成及其电化学性能研究[J]. 功能材料, 2001, 32(2): 178-180.
- [2] 李嵩, 程杰锋, 季世军, 等. 溶胶凝胶合成尖晶石型 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 729-732.
- [3] 许天军, 叶世海, 王永龙, 等. 单斜层状 LiMnO_2 的球磨-离子交换法合成及其电化学性能研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(7): 993-998.
- [4] 张敬华, 舒东, 张永生, 等. 层状锂锰氧化物制备及性能改变[J]. 电池, 2004, 34(3): 196-198.

Preparation of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$)

HUANG Li-li, TANG Ren-heng, WANG Ying, LU Qi-yun, PENG Neng, XIAO Fang-ming

(Research Institute of Rare Metal, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The layered structure $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($1/6 \leq x \leq 1/2$) material synthesized by rapid quenching method was studied. The optimal synthesis conditions were obtained through orthogonal test. The $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ material prepared at 950 °C was then used to fabricate a cell. The specific discharge capacity of the cell reached 143 mA · h/g at the charging/discharging rate of 0.5 C.

Key words: layered structure; lithium manganese compound; preparation

2008 年中国材料研讨会

2008 年中国材料研讨会将于 11 月 20~24 日在广州大学城举行。本次会议按大会特邀报告、分会学术交流方式进行,共设 21 个会场,其中“材料表面与界面”分会场由广州有色金属研究院、大连理工大学和西安交通大学承办。凡符合该主题范围,未在国内外刊物或其他会议上发表的论文均可应征,论文全文经分会主席评审后出版。欢迎与此相关的科研人员和学生前来投稿!详情可登录 www.c-mrs.org.cn 查看。

“材料表面与界面”分会征文

征文内容:材料表面和界面的基础理论科学;物理气相沉积和化学气相沉积薄膜技术;纳米薄膜技术及性能;新型热喷涂技术;表面复合处理技术;表面改性技术;表面与界面分析;其它表面工程相关研究与应用。论文篇幅限制在 5000 字以内(含图、表及参考文献),用 Microsoft Word 系统排版。

截稿日期:2008 年 11 月 20 日前

联系人:肖晓玲

电话:020-61086130

E-mail: xiaoling2100@yahoo.com.cn