

热处理对 LiMn_2O_4 晶体结构的影响研究

文衍宣 蒙丽丽[#]

(广西大学化学化工学院 南宁 530004 [#]广西师范学院化学系 南宁 530001)

摘 要 用 X 射线衍射(XRD)研究了热处理对 LiMn_2O_4 晶体结构的影响。TG 和 XRD 结果说明加热到一定温度时 LiMn_2O_4 会失重分解,但它的分解产物又能在降温冷却过程中吸氧生成 LiMn_2O_4 。热处理后, LiMn_2O_4 的晶格常数、晶胞体积及其特征峰(400 峰)的面间距增大,但密度下降。热处理对 LiMn_2O_4 晶体结构影响的大小与热处理温度和气氛有关。

关键词 锂离子电池 正极材料 锰酸锂

The Effects of the Heat Treatment on the Crystal Structure of LiMn_2O_4

Wen Yanxuan, Meng Lili[#]

(School of Chemistry and Chemical Engineer, Guangxi University, Nanning, 530004)

([#] Chemistry Department, Guangxi Teachers College, Nanning, 530001)

Abstract In this paper, an investigation was carried out to study the effects of the heat treatment on the crystal structure of LiMn_2O_4 . LiMn_2O_4 can be decomposed upon heating and the decomposed product can form LiMn_2O_4 again under cooling in air and O_2 , which can be monitored using TG and XRD. After the heat treatment, the lattice parameter, the cell volume and the surface space of LiMn_2O_4 increase; but its density deceases. Temperature and atmosphere are main factors to affect the crystal structure of LiMn_2O_4 in the heat treatment.

Key words Lithium-ion batteries, Cathode material, LiMn_2O_4

在锂离子电池正极材料中,锰酸锂(LiMn_2O_4)是最有前途的正极材料之一,但高温容量衰减制约了它的实际应用^[1]。有关 LiMn_2O_4 的结构、容量衰减机理、合成、体掺杂、表面改性(包括表面掺杂和表面包覆)的研究说明综合利用体掺杂、表面改性制备 LiMn_2O_4 基复合正极材料是解决该问题的方向^[1,2]。在表面改性中,热处理是一个重要的工艺步骤。虽然 Tarascon、Ymada 和 Gao 等系统研究了高温合成中加热方式对 LiMn_2O_4 性能的影响^[3~5],但是由于表面改性的热处理过程和高温合成所涉及的物相、气氛和温度范围有很大的差别。故 Tarascon 等的研究结果不能直接用来指导表面改性中的热处理研究。因此,有必要系统研究热处理对 LiMn_2O_4 的稳定性、形态、晶体结构和电化学性能的影响。本文主要在 TG 和 XRD 的研究基础上,用 XRD 测定了不同热处理条件下所得样品的点阵参数,并探讨了热处理条件对晶体结构的影响。本文的研究结果可为开发新的改性工艺、制备高性能的正极材料提供基础数据和理论指导。

文衍宣 男, 33 岁, 副教授, 从事材料化工研究。 E-mail: wenyanxuan@163.com

广西壮族自治区教育厅资助项目(J2003J22)

2003-11-19 收稿, 2004-03-15 接受

1 实验部分

1.1 LiMn_2O_4 的合成

LiMn_2O_4 用文献[6]的方法合成, 每次制备量约为 5kg, 材料经 XRD 分析证实为纯净的 LiMn_2O_4 (立方晶系)。

1.2 TG 实验

取大约 300mg 的 LiMn_2O_4 置于刚玉坩埚内, 在流量约为 $100\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的动态气氛中进行实验。先以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率从室温升到 1100°C , 然后以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降到室温。实验仪器是 NETZSCH STA 409PC 热分析仪(德国)。

1.3 试样的制备

取一定量的锰酸锂置于刚玉坩埚内, 放于管式炉中, 以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升到不同的热处理温度, 恒温 30min 后以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降到室温, 得所需的试样。热处理温度根据 TG 曲线确定。

1.4 XRD

用日本理学 D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪测定试样 XRD 谱, 并用随机附带的软件分析试样的组成和结构。测试条件: 扫描 $10.00/70.00/0.02/0.12(\text{sec})$, $\text{Cu}(40\text{kV}、200\text{mA})$ 。将所得的样品和 Si 标样混合后测定其 XRD 谱, 并用随机附带的软件计算点阵参数。测试条件: 扫描 $20.00/120.00/0.02/0.3(\text{sec})$, $\text{Cu}(40\text{kV}、200\text{mA})$ 。

2 结果与讨论

2.1 热处理过程的 TG 和 XRD 研究

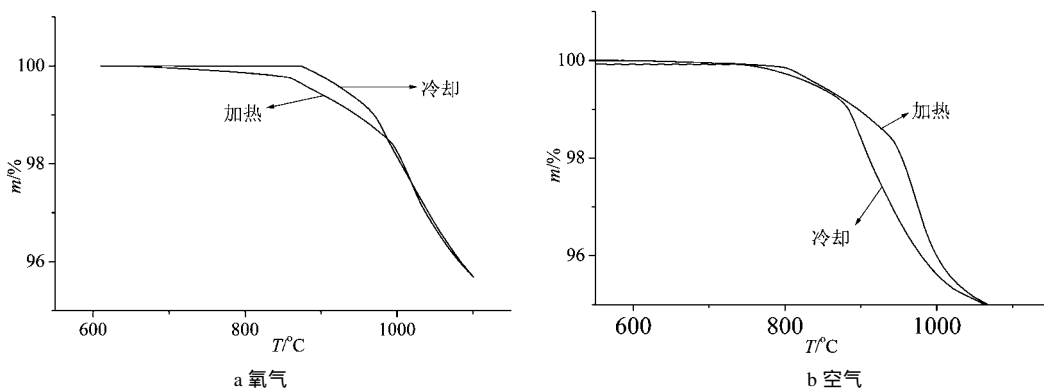


图 1 热处理过程的 TG 曲线
Fig.1 TG curve of the heat treatment process

为了研究热处理对 LiMn_2O_4 的影响, 用 TG 测定了 LiMn_2O_4 体系在氧气和空气中加热和冷却时重量的变化, 并用 XRD 测定冷却后所得产物的组成和结构, 结果见图 1 和图 2。

从图 1 可以看出: 在氧气和空气进行热处理时, LiMn_2O_4 体系在加热中有失重现象, 但失去的重量又能在冷却过程恢复。XRD 分析说明冷却后所得产物为尖晶石型 LiMn_2O_4 (JCPDS 卡号: 88-1026), 属立方晶系、 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}(227)$ 空间群。说明尖晶石型 LiMn_2O_4 在加热过程中会脱氧分解, 而其分解产物又能在冷却过程中吸氧生成尖晶石型 LiMn_2O_4 。

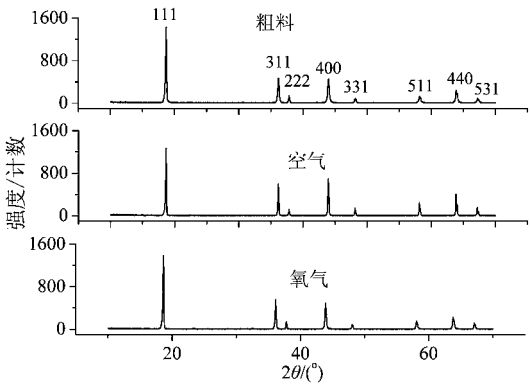


图 2 冷却后样品的 XRD 谱
Fig.2 XRD spectra of samples after cooling

2.2 热处理对晶体结构的影响

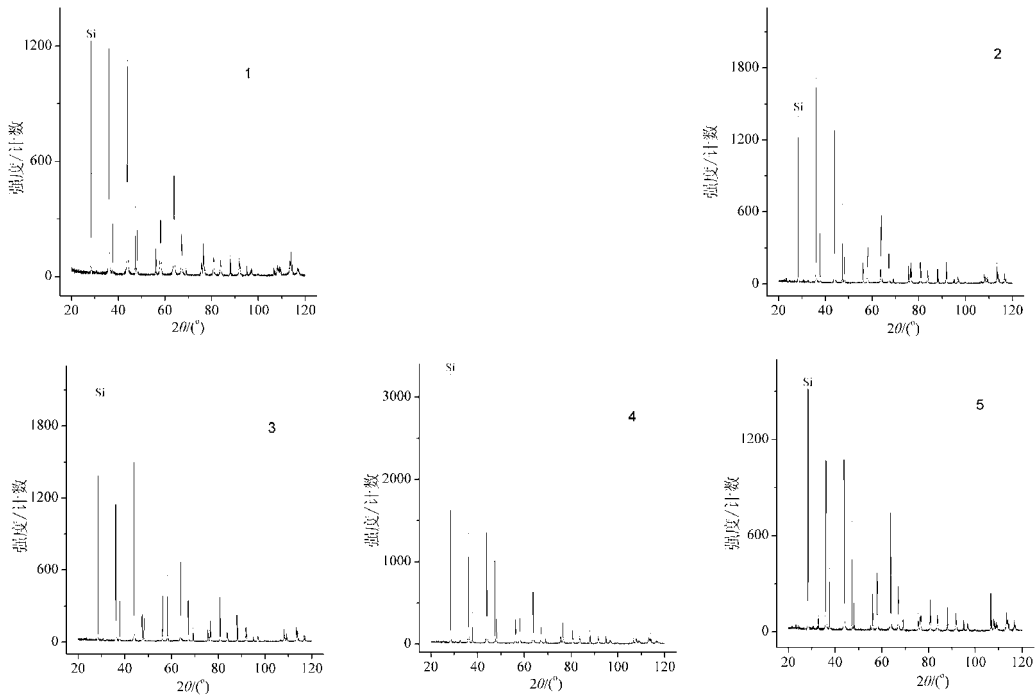


图 3 热处理后样品的 XRD 谱
Fig.3 XRD spectra for samples after heat treatment

表 1 样品的热处理条件和点阵参数

Tab.1 Heat treatment conditions and lattice parameters of samples					
序号	1	2	3	4	5
气氛	—	空气	空气	O ₂	O ₂
温度/	—	950	1100	980	1100
a/nm	8.23759	8.24269	8.24024	8.24893	8.24380
V×1000/nm ³	558.98	560.02	559.52	561.30	560.25
ρ/(g·cm ⁻³)	4.2971	4.2891	4.2929	4.2794	4.2873
2T ₄₀₀ /°	43.929	43.900	43.914	43.865	43.894
d ₄₀₀ /nm	2.0594	2.0607	2.0601	2.0622	2.0610

根据 TG 的实验结果, 分别测定了下列样品的点阵参数(见表 1), 相应的 XRD 谱见图 3, 其中序号 1 为原料 LiMn_2O_4 。

根据图 3 的 XRD 谱, 可用随机附带的软件计算样品的晶格常数(a/nm)、晶胞体积(V/nm^3)和密度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$, 结果见表 1, 其中计算密度用的化学式为 LiMn_2O_4 和 $Z=8.0$ 。

从表 1 可知: 经氧气和空气中热处理后, LiMn_2O_4 的晶格常数和晶胞体积增加, 密度下降; 在同一种气氛下, 样品的晶格常数和晶胞体积随热处理温度的提高而降低, 而密度却与此相反; 在热处理温度相近的情况下, 氧气中样品的晶格常数和晶胞体积大于空气中样品的晶格常数和晶胞体积, 但密度的变化与此相反。

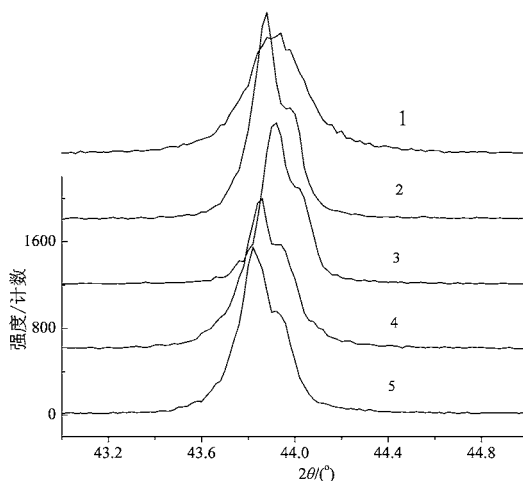


图 4 放大后的 400 布拉格峰

Fig.4 Expanded view of 400 bragg peak

图 4 给出热处理条件对 400 峰的影响, 并在表 1 中给出了 400 峰的位置($2T_{400}$)和面间距(d_{400})。

从图 4 和表 1 可以看出: 与原料相比, 热处理后 400 布拉格峰的面间距增大、衍射峰的位置向低衍射角方向移动, 其中低温热处理样品的变化幅度大于高温热处理样品, 氧气中热处理样品的变化幅度大于空气热处理的样品。

上述结果说明, 与原料相比, 热处理后形成的 LiMn_2O_4 晶体中原子间的相互作用力减弱, 晶格膨胀, 从而导致表 1 中诸项参数的变化。

3 结论

本文主要在热分析的研究基础上, 用 XRD 研究了热处理对 LiMn_2O_4 晶体结构的影响。 LiMn_2O_4 在空气和氧气加热时会分解, 冷却时又能重新生成 LiMn_2O_4 ; 热处理后 LiMn_2O_4 的晶格常数、晶胞体积和 400 峰的面间距增加, 密度下降但影响程度的大小与热处理温度和气氛有关。

参考文献

- [1] 郑子山, 唐子龙, 张中太 等. 无机材料学报, 2003, 18(2): 257~263.
- [2] A M Kana, A Manthiran. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(7): A167~A169.
- [3] J M Tarascon, W R Mckinnon, F Coowar et al. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: 1421~1431.
- [4] A Yamada, K Miura, K Hinokuma et al. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 2149~2156.
- [5] Y Gao, J R Dohn. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 100~114.
- [6] 李新生. 华南理工大学, 硕士学位论文. 广州: 2001.