

2005-11-28

Electrochemical Performance of Li_(3.22)Na_(0.569)Mn_(5.78)O_(12.0)

Qing-song TONG

Recommended Citation

Qing-song TONG. Electrochemical Performance of Li_(3.22)Na_(0.569)Mn_(5.78)O_(12.0)[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 435-439.

DOI: 10.61558/2993-074X.1683

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2005) 04-0435-05

$\text{Li}_{1.22}\text{Na}_{0.569}\text{Mn}_{0.78}\text{O}_{12.0}$ 的电化学性能

童庆松^{*1,2}, 杨 勇², 连锦明¹

(1. 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007; 2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作原料, 应用微波固相两段烧结法合成具有 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 结构特征, 组成为 $\text{Li}_{1.22}\text{Na}_{0.569}\text{Mn}_{0.78}\text{O}_{12.0}$ 的锂离子电池正极材料. XRD 分析表明, 在 380 的后处理温度下, 微波烧结前处理有利于生成纯 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石相. 充放电实验表明, 在 4.5 ~ 2.5V 电压区间, 新制样品的初始放电容量为 $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 循环的容量衰减率为 6.8%; 4 个月存放样的初始放电容量为 $122 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 循环的容量衰减率为 17.4%. 表现出较好的充放电性能和循环寿命. 微波烧结使样品的 Mn-O 键被加强.

关键词: $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$; 微波; 可充性

中图分类号: O 614

文献标识码: A

锂锰氧化物具有价格低廉、无毒、高电压和安全性特别好等优点. 在不同的制备条件下, 能形成不同化学计量比的化合物, 如尖晶石 LMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 及层状的 LMnO_2 等. 研究表明, 放电过程中 LMn_2O_4 结构发生的 Jahn-Teller 畸变和 Mn 离子的溶解是引起容量衰退的主要原因^[1]. 为了避免放电过程导致锰的平均氧化态降到 +3.5 或以下而引起 Jahn-Teller 效应^[1~3], 一般多利用掺入低价阳离子的方法以提高锰离子的平均氧化态. 其中, 掺锂离子是一种有意义的探索. 例如, 当 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的掺锂量达到 $x=0.33$ 时, 就可得到有结构缺陷的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石, 其理论比容量为 $163 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[2]. 然而, 迄今有关 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的合成, 特别是电化学性能的研究报道相对较少. 目前已采用的合成方法有固相烧结法^[2]、水热合成法^[4]等. 但这些合成方法都存在合成时间长、产物不均匀及放电性能不佳等问题. 作者设想, 微波烧结法是新制备技术之一^[5], 而溶胶-凝胶法能使原料混合均匀, 如将固相烧结、溶胶-凝胶法和微波烧结的优势互补, 很有可能获得均匀性好、纯度高、颗粒细的产物. 但这方面的工作前人还没有开展过, 本文尝试应用微波和固相烧结整合前驱物的方法

制备 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, 探讨合成条件对样品结构与电化学性能的影响.

1 实验方法

1.1 样品合成

将 LiOH 粉末与适量乙二醇四乙酸二钠 (EDTA) 配成溶液 A, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸配成溶液 B. 按 Li/Mn 为 0.7:1 的摩尔比混合溶液 A 和溶液 B, 用 16% 的氨水调节该混和溶液的 pH 值至 6.7. 生成的凝胶分为 8 份, 1 份置于马弗炉经 260 直接烧结得到 S260 样 (Solid-state); 1 份用 300 W 强微波烧结 40 min 得到 W 样 (Microwave); 另取 5 份先用 300 W 强微波预烧结 30 min, 再置于马弗炉, 分别在 260、380、480、580、830 烧结 72 h, 制得 WS260、WS380、WS480、WS580 和 WS830 样品; 余下 1 份用 300 W 强微波分 3 次烧结 90 min, 再置于马弗炉于 380 烧结 72 h, 得 WS380-3 样. 各样品经蒸馏水充分洗涤后, 125 烘干, 研磨过 150 目筛. 微波烧结装置为经过特殊改装的 Haier 微波炉 (振荡频率为 2450 MHz). 本文同时选择 750 烧结的纯 LMn_2O_4 尖晶石样作为参照样^[3].

收稿日期: 2005-06-06, 修订日期: 2005-08-06 * 通讯联系人, Tel: (86-591) 83530270, E-mail: qstong_3503@fjnu.edu.cn
教育部重点项目 (03065, JA02159)、福建省自然科学基金 (0510014) 资助

1.2 化学组成分析

样品的锰含量及其平均氧化态测定:按文献 [3]方法,称取 0.25 g 试样,经 10 mL 浓盐酸溶解后,用 EDTA 标准溶液测定总锰含量;再称 0.1 g 试样,经 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液溶解后,由 KMnO_4 标准溶液测定,并计算锰的平均氧化态.

样品的 Li^+ 和 Na^+ 含量测定^[3]:将 0.5 g 试样溶于 1.5 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 20 mL 10% HCl 的混合溶液,稀释至浓度为 $1 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 后,用 HP4500 Series 300 ICPMS 电感耦合等离子体质谱仪 (日本 Hewlett-Packard 公司) 测量.

1.3 物相结构分析

物相结构分析使用 Philips X'pert X 射线粉末衍射仪 (荷兰). 单色器为石墨, Cu 靶 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). 以 $2.5^\circ/\text{min}$ 的扫速在 $10^\circ \sim 90^\circ$ 范围内测试. 根据衍射峰计算样品的晶胞参数.

1.4 样品电池的充放电性能

按样品 乙炔黑 聚偏氟乙烯 1-甲基-2-吡咯烷酮 = 85 : 10 : 5 : 10 (by mass) 的配比制备直径 1 cm 的正极圆片. 电极的集流体为预先处理过的铝片. 将正极、金属锂负极、锂离子隔膜 (日本) 和 LP30 (组成为 EC (ethylene carbonate) : DMC (dimethylcarbonate) = 1 : 1 (by mass), 1 mol/L LiPF_6) 电解液 (德国 Merck 公司) 在充满氩气的手套箱中组装成 R2025 型扣式电池. 电极片的制备及扣式电池的装配如文献 [6] 所示. 电池化成以 0.1 C ($\sim 32 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 活性物质) 的电流充电至 4.5 V, 然后于 4.5 V 下充电 10 h 充放电在 4.5 ~ 2.5 V 电压区间进行. 新制样品电池化成后立即进行充放电循环实验. 倍率 0.1 C. 存放样的研究是将制备的扣式电池在 $35 \pm 3^\circ\text{C}$ 下存放 120 d, 充放电测试条件同上. 仪器为深圳新威 (Neware) 电池测试仪.

1.5 拉曼光谱分析

样品的拉曼光谱分析使用 Dibr Labram I 共焦显微拉曼光谱仪 (法国). 激光功率小于 3 mW, 单次扫描时间 30 s, 分辨率为 1 cm^{-1} , 最后的光谱数据是 3 次扫描平均值.

2 结果与讨论

2.1 样品电池的放电性能与循环寿命

图 1 为各新制备样品电池在 4.5 ~ 2.5 V 电压区间的循环性能变化. 图中表明, 各样品电池在 4.

5 ~ 2.5 V 区间的初始放电容量分别为 S260 样 $129 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; W 样 $41 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; WS260 样 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; WS380 样 $176 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; WS480 样 $164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; WS580 样 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; WS830 样 $77 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; WS380-3 样 $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 40 循环的容量衰减率依次为 54%、-17%、42%、30%、33%、22%、9%、-2%. 与仅用固相烧结或仅用微波烧结制备的样品相比, 由微波固相两段烧结法

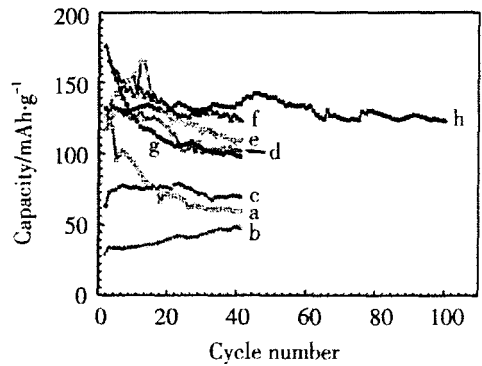


图 1 新制样品电池的循环性能

Fig 1 Cyclic performance of the new sample cells
a) S260, b) W, c) WS830, d) WS580, e) WS480, f) WS380, g) WS260, h) WS380-3

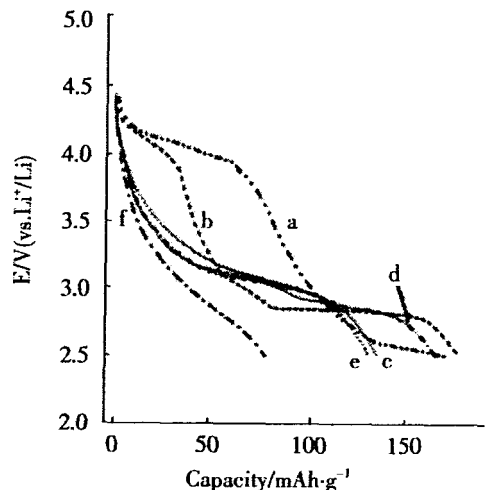


图 2 两段烧结法制备的样品初始放电曲线

Fig 2 The initial discharge curves of the sample prepared by two-phase sintering method
a) WS260, b) WS380, c) WS380-3, d) WS480, e) WS580, f) WS830

制备的样品,其初始放电容量和 40 循环的容量衰减率均明显改善. 对 WS260、WS380、WS480、WS580 和 WS830 样,其后处理固相烧结温度高,则样品的初始容量和 40 循环的容量衰减率小. 自制的纯 LMn_2O_4 尖晶石样在同样条件下初始放电容量为 $210 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但 40 循环的容量衰减率高达 41%,循环性能较差. 相比之下,经过微波长时间处理的 WS380-3 样,其放电容量适中,且在前 40 循环,放电容量几乎不衰减;而至第 20~50 循环,放电容量又有缓慢增加;直到第 50~65 循环放电容量方有所降低;第 65~100 循环后放电容量又基本保持稳定. 与第 1 循环相比,WS380-3 样品第 100 循环的放电容量的衰减率为 6.8%,表现出良好的循环稳定性. Son 等研究表明,包覆 3.2% Ag 的 LMn_2O_4 在 4.3~3.0 V 区间 (倍率 0.2C) 的第 1 循环容量仅 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [7],20 循环的放电容量的衰减率就达到 10%. 迄今有关 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 结构材料的放电性能还没有深入研究过. Shin 等[2]以倍率 C/20 的充放电电流研究了固相合成的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的放电性能. 结果表明,在 4.5~3.5 V 区间, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 第 1 循环的放电容量为 $60 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,第 5 循环为 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 两者之间,第 3 循环的放电容量最大,达到 $72 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Takada 等[8]的研究表明 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 在 3.6~2.5 V 区间的第 1 循环放电容量为 $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,10 循环后的容量衰减率为 23%. 与上述文献数据相比,由本文制备的样品,其放电性能和循环性能均有明显改善.

图 2 是两段烧结制备样品在 4.5~2.5 V 区间的第 1 循环放电曲线. 图中显示,当各样品的微波烧结时间均为 30 min 时,其 4V 放电平台的容量和总的放电容量均随后处理固相烧结温度的升高而逐渐减小. 后处理温度高于 480 时,放电曲线于 3.3 V 附近出现一个放电平台. 与 WS380 样品相比,延长微波烧结时间类似于升高后处理固相烧结温度的作用. 因此,微波处理对于改善样品的循环性能有明显的作用,这种改善作用随固相烧结温度的升高和微波烧结时间的延长而加强. 作者注意到,低温后处理样品的初始容量比高温后处理样品的高.

图 3 是经存放 120 d 的 WS380-3 样品电池之充放电循环性能变化曲线. 由图可知,WS380-3 样品的放电性能不因存放而发生明显的下降. 图中,第 1 循环的放电容量为 $122 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,第 100 循环的放电容量较第 1 循环的衰减 17.4%,表现出

较好的存放性能.

2.2 化学分析结果和物相结构表征

化学分析表明, S260、WS260、WS380、WS480、

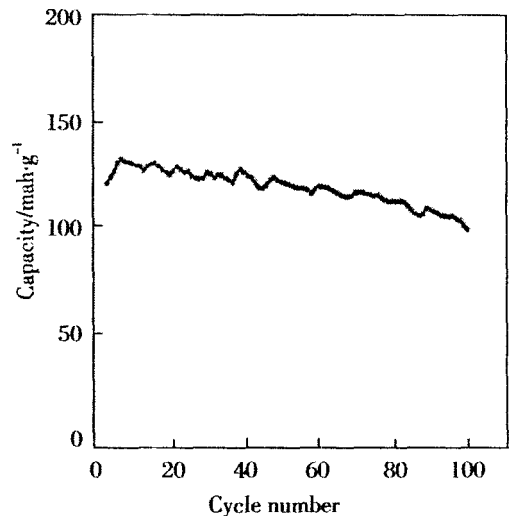


图 3 存放 120 d 后的 WS380-3 样品循环性能

Fig 3 Cyclic performance of the WS380-3 sample stored for 120 days

WS580、WS830 和 WS380-3 样品中锰的平均氧化态分别为 3.76、3.75、3.93、3.96、4.02、4.02、3.97. 其中,WS380-3 样的化学组成为 $\text{Li}_{1.22}\text{Na}_{0.569}\text{Mn}_{1.78}\text{O}_{12.0}$. 随着后处理固相烧结温度的升高或者微波烧结时间的延长,锰的平均氧化态升高.

图 4 的 X 射线衍射分析表明,对只用固相烧结的 S260 样,有 MnO 和 Mn_3O_4 的混晶存在,而只用微波烧结的 W 样和由微波固相两段烧结样均有 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的特征衍射峰存在. 当后处理的固相烧结温度高于 480 时,随着固相烧结温度的升高,样品中六方 $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ 的衍射峰逐渐增强,而位于 $2\theta = 18.82$ 的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (111) 晶面的衍射峰逐渐减弱. 样品中钠离子是由乙二铵四乙酸二钠反应前驱物引入的. 而合成样品的洗涤过程无法将烧结时进入结构的 Na^+ 洗脱出来. 对 WS830 样, $\text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ 相位于 $2\theta = 49.11^\circ$ (104) 晶面) 的衍射最强. 计算的 WS260、WS380、WS380-3 和 WS480 样的 a 轴分别为 0.8162、0.8156、0.8149 和 0.8123 nm. 可见随着后处理固相烧结温度的升高或微波烧结时间的延长,晶轴有减小的趋势. 与 JCPDS 00-046-0810 号卡片中纯 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的 $a = 0.8161$ (6) nm 相比,低温后处理样品的晶轴有膨胀的趋势. 与 LMn_2O_4 尖晶石样品的 XRD 衍射图相比,WS380-3

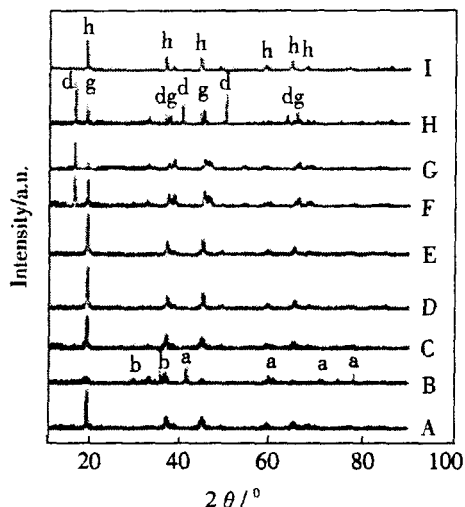


图 4 固相、微波和两段烧法制备的样品的 XRD 衍射图

Fig 4 X - ray diffraction patterns of the samples prepared by solid-phase, microwave and two-phase sintering methods(In the curves, the lower case letters represent the diffraction phase: a) MnO, b) Mn₂O₄, d) Na_{0.7}MnO_{2.06}, g) Li₄Mn₅O₁₂, h) LMn₂O₄, The capital letters represent the different samples, A)W, B) S260, C)W S260, D) WS380, E) WS380-3, F) WS480, G) WS580, H) WS830, D pure LMn₂O₄^[31])

样品的 XRD 衍射图也有所不同.由此可见,低温后处理对微波烧结样 Li₄Mn₅O₁₂晶相的生成有利,而高温后处理对微波烧结样品中钠锰氧化物的物相成长有利,在本论文的制备条件下,直接用微波烧结或直接用固相烧结均不能得到纯 Li₄Mn₅O₁₂物相.从制备过程分析可知,由于 EDTA 是少数能与锂离子螯合的螯合剂,因此被烧结的可能是 EDTA 与锂离子和锰离子的复合螯合物,改善了样品的均匀性,从而得到性能更好的样品.

2.3 样品的拉曼光谱

图 5 是 WS380-3 样品的拉曼光谱图.图中表明,WS380-3 样在 647 cm⁻¹、610 cm⁻¹、572 cm⁻¹、489 cm⁻¹、423 cm⁻¹、353 cm⁻¹ 处均有拉曼峰出现.文献指出^[9,10], LMn₂O₄ 在 625 cm⁻¹、583 cm⁻¹、483 cm⁻¹、382 cm⁻¹ 处的拉曼峰分别对应于 Mn—O (A_{1g})、Mn—O (F_{2g})、Mn—O (F_{2g}) 和 Li—O (F_{2g}) 的拉曼振动.由于未检索到有关 Li₄Mn₅O₁₂ 的拉曼

光谱报道,但考虑到 Li₄Mn₅O₁₂ 与 LMn₂O₄ 有相同的尖晶石结构,因此,经过 3 次微波处理的 WS380-3 样,其表征 Mn—O 键 A_{1g} 和 F_{2g} 振动的拉曼峰朝向较高波数位移,当对应于 Mn—O 键的增强.

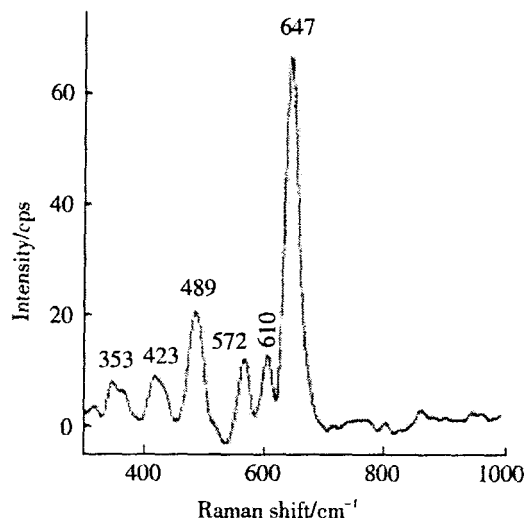


图 5 WS380-3 样的拉曼光谱

Fig 4 Raman shift of WS380-3 sample

3 结 论

应用微波 固相两段烧法在 380 合成具有 Li₄Mn₅O₁₂ 结构特征的尖晶石 Li_{0.22}Na_{0.569}Mn_{0.78}O_{12.0} 样品.在 4.5 ~ 2.5 V 区间,该样品初始放电容量为 132 mAh · g⁻¹, 100 循环的容量衰减率为 6.8%;经过 4 个月的存放,该样品初始放电容量为 122 mAh · g⁻¹, 100 循环的容量衰减率为 17.4%.表现出良好的循环稳定性和较好的存放性能.拉曼光谱实验表明该样品的 Mn—O 键有所增强.

参考文献 (References):

[1] Yamada A, Tanaka M, Tanaka K, et al Jahn - Teller instability in spinel Li - Mn - O [J]. J. Power Sources, 1999, 81 ~ 82: 73 ~ 78

[2] Shin Y, Manthiram A. Origin of the high voltage (> 4.5V) capacity of spinel lithium manganese oxides[J]. Electrochim. Acta, 2003, 48: 3583 ~ 3592

[3] Tong Qing Song (童庆松). The study of synthesis, structure and performance of doped Li - Mn - O positive electrode materials [D]. Xiamen: Xiamen University, 2005.

[4] Zhang Y C, Wang H, Wang B, et al Low temperature

- synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ by a hydrothermal method [J]. *Mater Res Bull*, 2002, 37: 1411 ~ 1417.
- [5] Yan H, Huang X, Chen L. Microwave synthesis of LMn_2O_4 cathode material [J]. *J. Power Sources*, 1999, 81 ~ 82: 647 ~ 650.
- [6] Tong Qing Song (童庆松), Liu Han Shan (刘汉三), Lin Su Ying (林素英), et al. Synthesis, structure and electrochemical performance of titanium-doped spinel lithium manganese oxides [J]. *Chemical J. of Chinese Univ* 2005, 26(1): 138 ~ 141.
- [7] Son J T, Kim H G, Park Y J. New preparation method and electrochemical property of LMn_2O_4 electrode [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 50: 453 ~ 459.
- [8] Takada T, Hayakawa H, Akiba E, et al. Novel synthesis process and structure refinements of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ for rechargeable lithium batteries [J]. *J. Power Sources*, 1997, 68, 613 ~ 617.
- [9] He L, Tang S, Chen Z, et al. An investigation of the $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ cathode material for rechargeable lithium ion batteries Part I. Composition and structure analyses [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, 62: 117 ~ 123.
- [10] Julien CM, Camacho-Lopez M A. Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries II. Lithium extraction-insertion in spinel structures [J]. *Mater Sci & Engin B*, 2004, 108: 179 ~ 186.

Electrochemical Performance of $\text{Li}_{1.22}\text{Na}_{0.569}\text{Mn}_{5.78}\text{O}_{12.0}$

TONG Qing-song^{1,2}, YANG Yong², LIAN Jin-ming²

(1. College of Chemistry and Materials, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China,

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: By selecting $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as starting materials, the positive materials with the structure characterization of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ and composition of $\text{Li}_{1.22}\text{Na}_{0.569}\text{Mn}_{5.78}\text{O}_{12.0}$ were prepared by two-phase sintering method consisted of microwave and solid-state sintering processes. XRD patterns data showed that a pure $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ phase was obtained by the fore-treatment of microwave sintering and the post-treatment of the solid-state sintering at 380 °C. The charge-discharge tests showed that the newly prepared sample exhibited an initial capacity of $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and its capacity faded after 100 cycles was 6.8% lower as compared with 1st cycle capacity in the voltage range of 4.5 to 2.5 V. The sample stored for 4 months exhibited an initial capacity of $122 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and its capacity faded after 100 cycles was 17.4% lower than its 1st cycle capacity in the same voltage range. The Mn-O bond of the sample strengthened by microwave sintering process.

Key words: $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, Microwave, Rechargeability