尖晶石型锰酸锂前驱体的表征与分解活化能

赵铭姝¹, 宋晓平¹, 翟玉春², 田彦文²

(1. 西安交通大学理学院材料物理系,陕西西安710049; 2. 东北大学材料与冶金学院,辽宁沈阳110004)

摘 要:采用不同升温速率的差热分析研究空气气氛中锰酸锂前驱体分解的反应.利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算各反应阶段的表观活化能.X 射线衍射、粒度分析、扫描电镜和透射 电镜分析表明,共沉淀法和煅烧法相结合制备的 LiMn₂O₄ 物相纯净,粒度分布均匀,形貌规整. 关键词,锰酸锂前驱体,表征;分解动力学 中图分类号;TM911 文献标识码;A 文章编号;1009-606X(2003)01-0029-05

1前言

锂离子电池是继镍镉电池、镍氢电池之后的第三代可充电绿色电池. 锂离子电池因其比能量 大、电压高、放电性能稳定等优点被广泛应用于手提电话、笔记本电脑、摄录一体机等电子设备, 预计 2003 年锂离子电池的产量将达到 5~6 亿只,销售额超过 50 亿美元,显示出良好的市场前景, 喻之为"梦幻电池"^[1,2]. 研究表明,原料选择、化学配比及实验过程控制等条件对锂离子电池正 极材料的性质有较大的影响^[3,4]. 共沉淀法制备尖晶石型锰酸锂前驱体的优点是:沉淀物能够达到 原子尺寸范围内组成的均匀性, 保证生成物成份的均匀性,克服固相法反应周期长和能耗大等缺 点,降低成本^[5],并且制备出的材料颗粒粒度分布均匀,形貌规整,晶型发育完善.

2 实验

2.1 样品制备

LiNO₃(分析纯)和 Mn(NO₃)₂·6H₂O(分析纯)的摩尔比为 1.1:1, 各自配成 1 mol/L 的溶液均匀混 合,反应过程的恒温水浴温度为 25°C,滴加 NaCO₃·10H₂O 溶液使混合液的 pH 值为 10.9,陈化 过程的恒温水浴温度为 60°C,陈化时间为 5.0 h,经过滤、水洗、干燥后得到锰酸锂前驱体粉末.将 自制的锰酸锂前驱体粉压块,放入高铝瓷舟内,置于电炉中,在(650±50)°C 温度下恒温数小时, 反应结束后冷却至室温取出试样.

2.2 样品表征

取前驱体试样 13.54 mg(±0.05 mg)置于 150 μl 铂金坩埚内,在空气流量为 25 ml/min 的动态 气氛中,分别在 8,10,15 和 20 K/min 的升温速率下进行差热分析,仪器为 PERKIN-ELMER 7 Series 型差热分析系统.

根据实测的 DTA 曲线,分别选择每个峰的峰尾温度,将锰酸锂的前驱体粉碳酸氧锂锰分别 在 653,803 和 1053 K 温度下恒温 30 min 后,快速冷却,然后将得到的物质进行 XRD 分析(R: 90 kV/max). 用英国 Malvern 激光粒度仪对样品进行粒度分析.用 JSM–5800 型扫描电镜和 HITACHI H–600 型透射电镜分别观察样品的微观形貌.

收稿日期: 2002-09-18, 修回日期: 2002-11-04

基金项目: 西安交通大学自然科学基金资助项目(编号: 09005730331); 辽宁省自然科学基金资助项目(编号: 9810300702) 作者简介: 赵铭妹(1973–),女,辽宁省海城市人,博士后,研究方向:材料物理化学及材料学.



Fig.1 DTA curves of lithium manganese oxide

3 结果与讨论

3.1 锰酸锂前驱体粉的分解过程

碳酸氧锰锂的 DTA 分析见图 1. DTA 曲 线上出现了 2 个吸热峰和 2 个放热峰. 在 593~653 K出现第 1 个吸热峰,在 753~803 K 出现第 1 个放热峰,峰形窄;873~973 K存在 第 2 个放热峰,峰形距离长,该阶段所需时 间较长. 1073~1173 K出现第 2 个吸热峰,说 明锰酸锂已经开始分解.

在适当的实验条件下,生成前驱体的各 组份发生如下反应:

$$LiNO_3 + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \rightarrow Li_4O(CO_3) \cdot H_2O \downarrow + NaNO_3 + H_2CO_3,$$
(1)

$$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \rightarrow Mn_2OCO_3 \cdot H_2O \downarrow + NaNO_3 + H_2CO_3.$$
(2)

在共沉淀反应过程中,反应(1)和(2)同时发生,并生成共沉淀物(Li₂Mn₄)O(CO₃)₄·H₂O,故体 系的总反应可写成:

$$LiNO_3 + Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \rightarrow (Li_2Mn_4)O(CO_3)_4 \cdot H_2O \downarrow + NaNO_3 + H_2CO_3.$$
(3)

前驱体粉于空气气氛中分别在 653, 803 和 1054 K 温度下的 XRD 图谱见图 2. 由图 2(a)可知, 样品仍为前驱体粉碳酸氧锂锰. 先将前驱体粉原料称重,在 653 K 恒温 20 min 后再称重,通过计 算失重量知脱水数为 1,所以 DTA 曲线的第 1 个吸热峰为脱水反应. 同理,由图 2(b)和 2(c)可知 前驱体粉分解的第 2 个峰为除碳产生气体阶段与生成产物锰酸锂阶段.



图 2 前驱体粉分解过程中的 XRD 图谱 Fig.2 XRD for precursor during decomposition process

锰酸锂前驱体在煅烧过程中所涉及的反应方程式如下:

 $(\mathrm{Li}_{2}\mathrm{Mn}_{4})\mathrm{O}(\mathrm{CO}_{3})_{4}\cdot\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow (\mathrm{Li}_{2}\mathrm{Mn}_{4})\mathrm{O}(\mathrm{CO}_{3})_{4} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}^{\uparrow}, \tag{4}$

3卷

precursor at different heating rates

$$(\mathrm{Li}_{2}\mathrm{Mn}_{4})\mathrm{O}(\mathrm{CO}_{3})_{4} + \mathrm{O}_{2} \to \mathrm{Li}\mathrm{Mn}_{2}\mathrm{O}_{4} + \mathrm{CO}_{2}\uparrow + \mathrm{CO}\uparrow,$$
(5)

$$(\text{Li}_{2}\text{Mn}_{4})O(\text{CO}_{3})_{4} + O_{2} \rightarrow \text{Li}\text{Mn}_{2}O_{4} + \text{CO}_{2}\uparrow.$$
(6)

3.2 锰酸锂的前驱体的分解动力学

化学反应动力学方程为
$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{a}}{\mathrm{d}t} = A e^{\frac{k}{RT}} (1-\boldsymbol{a})^{\mathrm{r}}, \qquad (7)$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{a}}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\boldsymbol{b}} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\boldsymbol{a})^n \,. \tag{8}$$

31

利用 Doyle–Ozawa 法和 Kissinger 法对实测的 DTA 曲线进行锰酸锂前驱体分解反应动力学的 研究. 根据 Doyle–Ozawa 法¹⁶,在一定的转化率a下,作每个峰的 $\lg b - T^{-1}$ 图,见图 3. 通过直线 的斜率–0.4567*E*/*R*,计算锰酸锂试样每个峰的各个反应阶段的活化能.



图 3 Doyle-Ozawa 法计算前驱体的分解反应活化能

第1个吸热峰随反应度的不同,表观活化能为67.5~74.9 kJ/mol,平均值为73.0 kJ/mol.第2 个峰随反应度的增加,表观活化能降低(171.9→92.3 kJ/mol),平均值为131.0 kJ/mol.同理,第3 个峰的表观活化能也降低(550.8→137.0 kJ/mol),平均值为338.0 kJ/mol.第4个峰随反应度的增加,表观活化能增加(477.6→1022.3 kJ/mol),平均值为747.0 kJ/mol.

表	1 不同升温证	速率下的峰值 》	温度 T灬、活	化能E、反	立级数 n, 频	率因子 A 及	及相关系数	r
Table 1 Peak ten	np. $T_{\rm m}$, active en	ergy E, reaction	order n, frequ	ency factor A	A and relative of	coefficient r	at different h	eating rate
Peak	b (K/min)	8	10	15	20	Average	E (kJ/mol)	r
	$T_{\rm m}({\rm K})$	616.957	616.528	636.369	652.031			
The first The second The third The forth	n	1.040	1.092	1.106	0.984	1.055	67	-0.960
	$A \times 10^{-3}$	1.302	1.644	1.541	1.445	1.483		
	$T_{\rm m}({ m K})$	810.844	820.533	826.639	826.556			
	n	0.900	1.706	1.487	1.509	1.401	199	-0.949
	$A \! imes \! 10^{-10}$	3.289	2.832	3.374	4.513	3.502		
	$T_{\rm m}({\rm K})$	1007.409	1003.410	992.464	1024.649			
	n	0.972	1.063	1.653	1.179	1.217	314	-0.906
	$A \! imes \! 10^{-14}$	0.9942	1.455	3.380	1.278	1.777		
	$T_{\rm m}({\rm K})$	1158.527	1153.668	1166.803	1168.195			
	n	0.724	0.872	0.724	0.863	0.795	544	-0.839
	$A \times 10^{-22}$	2.307	3.690	2.856	3.553	3.101		

1期

Fig.3 The activation energy of decomposition reactions for precursors with the Doyle-Ozawa method

(10)

实验测得了不同升温速率下的各个吸热峰和放热峰的峰值温度,根据Kissinger法^[7],以 $\ln(b/T_m^2)$ 对 T_m^{-1} 作图,通过直线斜率–E/R 计算各个吸热峰和放热峰的活化能、反应级数和相关系数,结果 列于表 1.

Kissinger 假定差热曲线上峰顶温度 T_{max}处的反应速率最大^[7,8]且反应服从动力学方程,故有:

 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{a}}{\mathrm{d}t}\right) = 0$,

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{a}}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\boldsymbol{b}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\boldsymbol{a})^n \,. \tag{9}$$

$$\frac{E}{RT_{\rm m}^2} = \frac{An}{b} \left(1 - \boldsymbol{a}_{\rm max}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\rm max}}\right),\tag{11}$$

对于 n=1, 有

则式(9)为

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{A}{b} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right),$$
(12)

対于
$$n \neq 0$$
, $n \neq 1$ 得 $n(1-a_{\max})^{n-1} \approx 1 + (n-1)\left(\frac{2RT_{\max}}{E}\right)$. (13)

因为(n-1)(2RT_{max}/E)≪1,式(13)进一步近似为

$$n(1-a_{\max})^{n-1} \approx 1.$$
 (14)

将式(14)代入式(11),便可得到与式(12)相同的近似式.所以,式(12)与反应级数无关,按式(12) 计算频率因子 *A*.

3.3 物相微观结构

在差热分析实验和理论计算的基础上,利用碳酸盐共沉淀法和烧结法相结合的工艺制备尖晶 石型锰酸锂. 图 4~7 分别给出了试样的 X 射线衍射、粒度分布、扫描电镜和透射电镜图. 由图 4 可知,合成的 LiMn₂O₄ 物相所含杂质相少,尤其是(111),(311)和(400)晶面的结晶度较高. 从图 5 可见,颗粒呈正态分布,其平均粒度为 2.57 μm. 由图 6 观察到,锰酸锂及其前驱体的颗粒分布 均匀,形貌较规整,无明显团聚现象. 图 7 说明锰酸锂晶体表面发育完善,比表面积大,具有较 高的活性.











图 6 LiMn₂O₄的扫描电镜照片 Fig.6 The SEM photos of LiMn₂O₄



图 7 LiMn₂O₄的透射电镜照片 Fig.7 The TEM photo of LiMn₂O₄

4 结论

(1) 在动态空气气氛中,分别以不同的升温速率(8,10,15和20 K/min)测试了锰酸锂前驱体的 分解过程,结果表明存在2个吸热峰和2个放热峰.

(2) 采用 DTA 和 XRD 相结合的手段分析得出了锰酸锂前驱体分解过程包括脱水阶段、吸氧 脱碳阶段以及生成锰酸锂阶段.

(3) 利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法分别计算每个峰的表观活化能,结果分别为: 73.0, 131.0, 338.0, 747.0 kJ/mol 和 67, 199, 314, 544 kJ/mol.

(4) 在差热分析的基础上,利用碳酸盐共沉淀法和烧结法相结合的工艺合成的尖晶石型锰酸 锂物相纯净,晶粒分布均匀,形貌规整,晶型发育完善.

参考文献:

[1] 李洪祥. 锂离子电池发展之我见 [J]. 电池世界, 1999, (2): 26-29.

[2] 李洪祥. 全球锂电池需求将大幅增长 [J]. 电池世界, 2000, (2): 34-41.

- [3] Tarascon J M, Mckinnon W R, Bowmer T N, et al. Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn₂O₄ [J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(6): 1421–1431.
- [4] Lee Y S, Sun Y K, Nahm K S. Synthesis of Spinel LiMn₂O₄ Cathode Material Prepared by an Adipic Acid-assisted Sol–Gel Method for Lithium Secondary Batteries [J]. Solid Ionic State, 1998, 109(2): 285–294.
- [5] 赵铭姝,张国范,翟玉春,等. 锂离子蓄电池正极材料尖晶石型锰酸锂的制备 [J]. 电源技术,2001,25(3):246-250.
- [6] 蔡正千. 热分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993. 68, 113.
- [7] 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990.54, 151, 168, 208.
- [8] 胡祖荣, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 109-110.

Characteristics and Active Energy for the Precursor of Lithium Manganese Oxides

ZHAO Ming-shu¹, SONG Xiao-ping¹, ZHAI Yu-chun², TIAN Yan-wen²

Department of Material-physics, School of Science, Xi&un Jiaotong University, Xi&un, Shanxi 710049, China;
 School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract: The decomposition kinetics of lithium manganese oxides precursor in air atmosphere was investigated at different heating rates with differential temperature analyses. The apparent activation energy of each stage was calculated using the Doyle–Ozawa and Kissinger methods. X-ray diffraction, granularity analysis, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy showed that the $LiMn_2O_4$ phase was pure, with regular appearance and a uniform granularity distribution.

Key words: lithium manganese oxides precursor; characteristics; decomposition kinetics