

文章编号: 1005-3026(2001)04-0439-04

锰酸锂合成的动力学研究(I)——氧气气氛

张国范, 赵铭姝, 翟玉春, 田彦文

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘 要: 用热分析仪测试不同升温速率下, 氢氧化锂和二氧化锰在氧气气氛中的差热分析曲线, 结合 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法研究锰酸锂合成的动力学, 计算各反应阶段的表现活化能, 依次为 $59.462 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $92.672 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $163.271 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $107.524 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并确定反应级数, 频率因子, 速率常数, 推导出每个反应阶段的动力学方程, 为制备尖晶石型锰酸锂提供理论依据, 进一步优化工艺条件。

关 键 词: 锰酸锂 氧气气氛 合成动力学

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

尖晶石型锰酸锂是锂离子电池近几年来兴起的正极材料, 它具有合成成本低, 环境污染小, 放电比容量高等优点^[1~3]。关于锰酸锂合成的动力学研究, 至今未见详尽的报道。研究锰酸锂合成的动力学参数, 可以为制备锰酸锂提供理论依据。在程序控温下, 测量输入到被测样和参比物的温差与温度的关系。为克服试样温度在产生热效应期间与程序温度间的偏离, 试样内部存在温度梯度等缺点, 采用 5 种不同的升温速率分别测试试样的 DTA 曲线。

1 实验原料、仪器设备及实验原理

原料为 $x(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : x(\text{MnO}_2) = 0.65 : 1$, 取样置于 $150 \mu\text{L}$ 铂金坩埚。实验在氧气流量为 $25 \sim 30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的动态气氛中进行, 仪器为 METTLER TOLEDO STAR[®] System(瑞典产)。

化学反应动力学研究化学反应速率随时间、浓度、温度的变化关系, 最终建立动力学方程。质量作用定律

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

式中, k 为反应速率常数, α 为反应的变化率, t 为时间, n 为反应级数。

Arrhenius 公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, E 为活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; A 为频率因子; R 为气体常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为温度, K 。

将式(2)代入式(1), 则

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

升温速率 $\beta = dT/dt (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$, 将 $dt = dT/\beta$ 代入式(3)得式(4)。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

依据上述 4 个公式, 用 Doyle-Ozawa 法^[4] 和 Kissinger 法^[4,5] 计算动力学参数。

2 锰酸锂在氧气气氛中的合成动力学研究

图 1 中的 DTA 测量升温速率分别为 2, 5, 10,

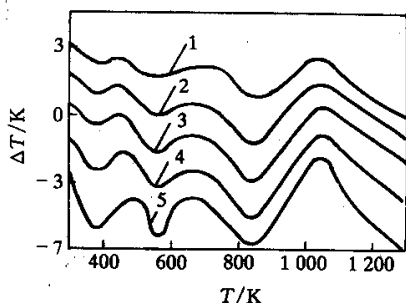


图 1 不同升温速率下合成锰酸锂的 DTA 曲线

Fig.1 DTA curve of synthesizing LiMn_2O_4 at different heating rates

1—2 K/min 2—5 K/min 3—10 K/min;
4—15 K/min 5—20 K/min.

收稿日期: 2000-12-25

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(9810300702)。

作者简介: 张国范(1949—), 男, 辽宁海城人, 东北大学工程师; 翟玉春(1946—), 男, 辽宁鞍山人, 东北大学教授, 博士生导师; 田彦文(1946—), 女, 河北昌黎人, 东北大学教授。

15 和 20 K·min⁻¹, 曲线上都出现了 3 个吸热峰和 1 个放热峰. 由 Doyle-Ozawa 法知, 在一定的转化率 α 下, 作 $\lg\beta \sim 1/T$ 图, 图 2(a) ~ 图 2(d) 依次

为每个峰的计算曲线, 通过各直线的斜率 $-0.4567E/R$ 研究各个反应阶段的活化能.

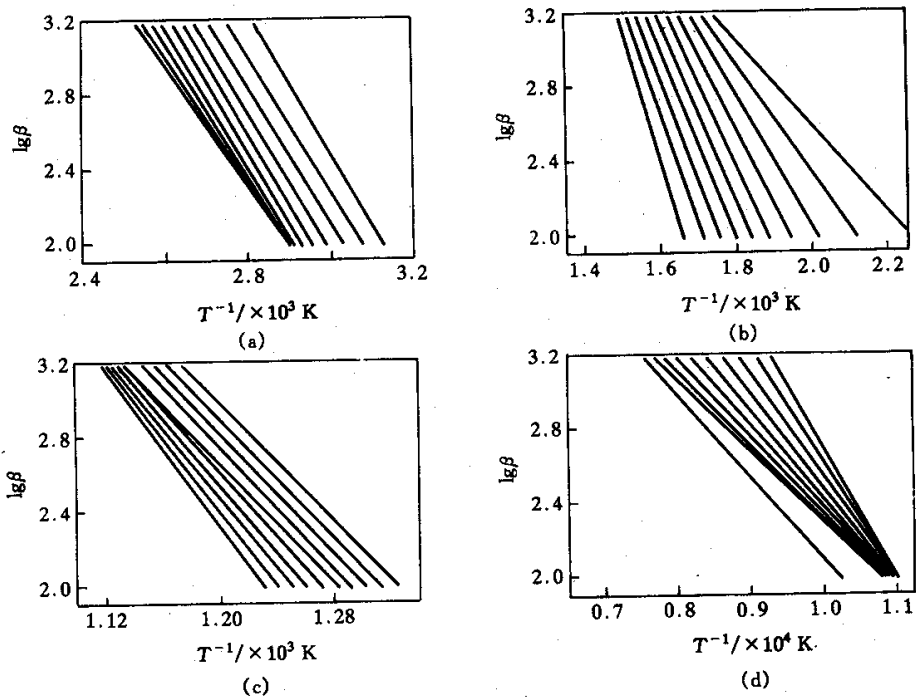


图 2 Doyle-Ozawa 法求活化能的图(每个图中的直线从右至左表明转化率由 10% ~ 100% 依次变化)
Fig.2 The plot for calculating activation energies of endothermic peak using Doyle-Ozawa method

表 1 不同峰各反应度的活化能($E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)及线性相关系数(r)
Table 1 Active energies and linear related coefficient at different reaction degree of different peaks

变化度 $\alpha/\%$	第一个峰		第二个峰		第三个峰		第四个峰	
	E	r	E	r	E	r	E	r
10	70.323	-0.975	42.495	-0.967	145.834	-0.953	137.062	-0.817
20	67.002	-0.974	54.199	-0.963	146.929	-0.947	131.052	-0.800
30	67.477	-0.960	65.633	-0.949	148.900	-0.942	120.896	-0.802
40	69.234	-0.950	75.591	-0.919	151.805	-0.940	110.097	-0.813
50	70.714	-0.942	83.446	-0.870	155.687	-0.939	100.650	-0.825
60	70.937	-0.936	89.479	-0.807	160.647	-0.939	93.347	-0.833
70	69.385	-0.931	94.810	-0.838	166.845	-0.939	88.565	-0.827
80	73.328	-0.939	101.147	-0.867	174.490	-0.937	86.495	-0.803
90	62.720	-0.928	110.929	-0.892	183.865	-0.932	87.576	-0.847
100	59.333	-0.932	128.373	-0.805	195.453	-0.919	92.781	-0.853

由表 1 看出, 第一个吸热峰随反应度的不同, 该反应过程的活化能不同, 可以分成 3 个阶段, 取平均值, 表观活化能为 68.045 kJ·mol⁻¹. 同理, 第四个峰的平均表观活化能为 104.852 kJ·mol⁻¹. 第二个峰随反应度的增大, 反应的活化能增加, 取平均值, 表观活化能为 84.610 kJ·mol⁻¹. 同理, 第三个吸热峰的平均表观活化能为 163.046 kJ·mol⁻¹.

根据 Kissinger 法, 以 $\ln(\beta/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作

图, 通过斜率 $-E/R$ 求反应的活化能, 回归直线方程, 给出相关系数. 利用每个峰的起止温度和峰顶温度求峰形因子 I , 反应级数 n .

假定差热曲线上峰顶温度 $T_{\max}$ 处的反应速率最大, 且反应服从动力学方程式, 故有

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n$$

(5)

在 $T_{\max}$ 处有

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 0$$

(6)

将式(5)代入式(6),整理后得

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{An}{\beta} (1 - \alpha_{\max})^{n-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) \quad (7)$$

$n = 1$,有

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) \quad (8)$$

$n \neq 0, n \neq 1$,得

$$n(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \approx 1 + (n - 1) \frac{2RT_{\max}}{E} \quad (9)$$

因为 $(n - 1)(2RT_{\max}/E) \leq 1$,式(10)变为

$$n(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \approx 1 \quad (10)$$

将式(10)代入式(7),得到与式(8)相同的近似式,故式(8)与反应级数无关,用式(8)计算频率因子 A .上述动力学参数详见表 2.

表 2 Kissinger 法计算不同升温速率下的动力学参数
Table 2 Kinetics coefficients at different heating rates with Kissinger method

No.	β	2	5	10	15	20
第一个峰	T_m/K	354.00	366.72	368.43	387.61	398.71
	I	0.546	0.582	0.677	0.813	0.875
	n	0.931	0.961	1.037	1.136	1.179
	A	5.240×10^4	6.700×10^4	1.230×10^5	7.320×10^4	5.940×10^4
		$K = -6.120$	$E = 64.169$			
		$n_{av} = 1.049$		$\gamma = -0.921$	$A_{av} = 7.500 \times 10^4$	
第二个峰	T_m/K	493.83	505.06	579.82	595.16	596.04
	I	1.575	1.736	1.490	1.374	1.026
	n	1.581	1.660	1.522	1.477	1.276
	A	7.491×10^7	1.038×10^8	7.142×10^6	5.934×10^6	5.934×10^6
		$K = -12.116$	$E = 100.734$			
		$n_{av} = 1.503$		$r = -0.970$	$A_{av} = 3.989 \times 10^7$	
第三个峰	T_m/K	800.940	848.07	860.10	866.65	872.76
	I	0.812	0.760	1.702	1.020	0.850
	n	1.136	1.098	1.644	1.273	1.162
	A	4.700×10^7	2.680×10^7	3.770×10^7	4.680×10^7	5.250×10^7
		$K = -19.665$	$E = 163.495$			
		$n_{av} = 1.263$		$r = -0.953$	$A_{av} = 4.216 \times 10^7$	
第四个峰	T_m/K	963.71	979.76	1064.50	1107.34	1192.82
	I	0.558	1.182	0.663	0.325	0.773
	n	0.942	1.370	1.026	0.718	1.108
	A	4.471×10^2	8.632×10^2	4.982×10^2	4.266×10^2	2.079×10^2
		$K = -1.325$	$E = 110.197$			
		$n_{av} = 1.033$		$r = -0.995$	$A_{av} = 4.886 \times 10^2$	

每个峰的平均表观活化能分别由 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算,取平均值,依次为 $59.462 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $92.672 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $163.271 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $107.524 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

用非等温过程求取动力学参数后,进一步判断反应机制. Satantva 认为^[6]:假设在无限小的时间间隔内,非等温过程可以看成是等温过程.根据式(3)和表 2,4 个峰的速率方程分别为

$$\frac{d\alpha}{dt} = 7.500 \times 10^4 e^{-\frac{59.462}{RT}} (1 - \alpha)^{1.047}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.989 \times 10^7 e^{-\frac{92.672}{RT}} (1 - \alpha)^{1.503}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.487 \times 10^7 e^{-\frac{163.271}{RT}} (1 - \alpha)^{1.263}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4.886 \times 10^2 e^{-\frac{107.524}{RT}} (1 - \alpha)^{1.033}$$

4 个峰所处的温度范围大致在 $333 \sim 444 \text{ K}$, $457 \sim$

675 K , $770 \sim 899 \text{ K}$ 和 $934 \sim 1\,198 \text{ K}$. 根据 Arrhenius 公式(2)可以求得不同温度下的速率常数.

3 结 论

(1) 在动态氧气气氛下以不同的升温速率 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 对合成锰酸锂的过程进行测试,表明存在 3 个吸热峰和 1 个放热峰.

(2) 由氢氧化锂和二氧化锰合成锰酸锂的过程分为 3 个阶段:一水合氢氧化锂脱水阶段、氢氧化锂分解阶段和合成锰酸锂阶段.

(3) 利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法分别计算每个峰的表观活化能,取平均值,结果分别为 $59.462 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $92.672 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $163.271 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $107.524 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 并计算每个峰的

峰形指数、反应级数和频率因子,给出来每个峰的速率方程和温度范围.

参考文献：

[1] Dahn J R, Sacker V U, Juskow M W, *et al.* Rechargeable LiNiO₂/carbon [J]. J Electrochemical Soc, 1991, 138 (8) : 2207 – 2211.

[2] 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 State Ionics, 1998, 109 : 285 – 294.

[3] Sun Y K, Lee K H, Moon S I, *et al.* Effect of crystallity on the electrochemical behavior of spinel Li_{1.03} Mn₂O₄ cathode

materials[J]. Solid State Ionics, 1998, 112(1) : 237 – 243.

[4] 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析 [M]. 北京 : 纺织工业出版社, 1990. 151 – 156, 168 – 174, 208 – 211, 54 – 55. (Yu B L, Jiang J D. Practical thermal analyses[M]. Beijing : Textile Industry Press, 1990. 151 – 156, 168 – 174, 208 – 211, 54 – 55.)

[5] 蔡正千. 热分析 [M]. 北京 : 高等教育出版社, 1993. 68 – 73, 113 – 117. (Cai Z Q. Thermal analyses [M]. Beijing : Higher Education Press, 1993. 68 – 73, 113 – 117.)

[6] 周红, 曾文明. 有关非等温过程的动力学研究 [J]. 中国有色金属学报, 1993, 3(2) : 40. (Zhou H, Zeng W M. Dynamic study about non-isotemperature process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1993, 3(2) : 40.)

Dynamic Study of Spinel LiMn₂O₄ Synthesis at Oxygen Atmosphere

ZHANG Guo-fan, ZHAO Ming-shu, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract : The differential thermal analyses curves were measured at different heating rates in oxygen atmosphere for synthesis of LiMn₂O₄ with LiOH·H₂O and MnO₂. The kinetics of each reaction processes were studied with both methods of Doyle-Ozawa and Kissinger. The reaction active energies for each reaction stage were obtained. They are : 59.462 kJ·mol⁻¹, 92.672 kJ·mol⁻¹, 163.271 kJ·mol⁻¹ and 107.524 kJ·mol⁻¹ respectively. The coefficients of reaction order and frequency factor were also determined, and kinetic equations of each reaction were established as well. The research can be considered as a theoretical base for preparing spinel LiMn₂O₄, and optimizing processing conditions further.

Key words : LiMn₂O₄ ; oxygen atmosphere ; kinetics ; synthesis

(Received December 25, 2000)

作者: 张国范, 赵铭姝, 翟玉春, 田彦文
作者单位: 东北大学材料与冶金学院,
刊名: 东北大学学报(自然科学版) ISTIC EI PKU
英文刊名: JOURNAL OF NORTHEASTERN UNIVERSITY (NATURAL SCIENCE)
年, 卷(期): 2001, 22(4)
被引用次数: 3次

参考文献(6条)

1. [DAHN J R;Sacker V U;Juskow M W](#) [Rechargeable LiNiO2/carbon](#)[外文期刊] 1991(08)
2. [周红;曾文明](#) [有关非等温过程的动力学研究](#) 1993(02)
3. [蔡正千](#) [热分析](#) 1993
4. [于伯龄;姜胶东](#) [实用热分析](#) 1990
5. [Sun Y K;Lee K H;Moon S I](#) [Effect of crystallity on the electrochemical behavior of spinel Li1.03Mn2O4 cathode materials](#)[外文期刊] 1998(01)
6. [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](#)[外文期刊] 1998

引证文献(3条)

1. [文衍宣, 周开文, 栗海锋, 董张法](#) [空气中LiMn2O4的热分解动力学](#)[期刊论文]-[无机材料学报](#) 2005(2)
2. [文衍宣, 周开文, 薛敏华, 刘自力](#) [氧气中嵌氧生成LiMn2O4的动力学](#)[期刊论文]-[中国锰业](#) 2004(3)
3. [李国防, 李琪, 李飞, 乔庆东](#) [近三年来锰酸锂二次锂电池的研究进展](#)[期刊论文]-[石油化工高等学校学报](#) 2003(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dbdxxb200104023.aspx