

锂离子蓄电池正极材料尖晶石型锰酸锂的制备

赵铭姝, 张国范, 翟玉春, 田彦文

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110006)

摘要 钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂化合物是近年来锂离子蓄电池最具吸引力的三种正极材料。从比能量、环境污染和价格方面看, 锰酸锂化合物最具前景。重点阐述了尖晶石型锰酸锂化合物的制备方法, 诸如 固相反应法、Pechini 法、溶胶-凝胶法、软化学法、乳胶干燥法、熔融提渍法和微波合成法, 以及相应的电化学性能。从结构化学角度分析了尖晶石型锰酸锂材料的充放电机理和产生 Jahn-Teller 效应的原因。

关键词 锂离子蓄电池 正极材料 充放电机理

中图分类号 TM 911 文献标识码 A 文章编号 1002-087 X(2001)03-0246-05

Preparation of spinel-structure lithium manganese oxides, the positive materials for lithium-ion battery

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

(College of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning 110006, China)

Abstract : Cobalt lithium dioxide, nickel lithium dioxide and manganese lithium oxide are the attractive positive materials for lithium-ion battery in recent years. From the point-of-view of specific energy, environmental pollution (toxicity) and cost, lithium manganese oxide will be the most promising compound. The methods for preparing spinel lithium manganese oxides, such as solid reaction method, Pechini process, sol-gel method, soft-chemical method, emulsion-drying method, melt-impregnation method and microwave synthesis method were described emphatically as well as their related electrochemical properties. The charge-discharge mechanism of lithium manganese oxide material and the reason of Jahn-Teller effect were also analyzed from the angle of structural chemistry.

Key words : lithium-ion battery ; positive materials ; charge-discharge mechanism

新型高性能电池的研制与使用是电子业发展的必然要求, 锂离子蓄电池正是由此诞生的一种性能优良的电池品种。

金属锂的标准还原电位最负 ($V^0 = -3.02 \text{ V}$), 密度最小 ($\rho_{\text{solid}} = 0.535 \text{ g/cm}^3$), 以金属锂作为负极的锂电池电压最大, 比能量最高, 不同型号和能量的一次锂电池早已占据着稳定的市场份额。但由于金属锂的化学性质相当活泼, 在电池充放电过程中, 会在锂负极上沉积, 产生枝晶锂^[1], 枝晶锂可能会穿透隔膜造成电池内部短路而导致爆炸。为了克服锂电池的这种不足, 提高锂电池的安全可靠性, 1980 年 Armand 提出了锂浓差电池的概念, 首次引用“摇椅式电池”(Rocking Chair Battery)这一突破性思想^[2], 使锂蓄电池的实用化成为可能。1990 年 2 月 14 日, 日本索尼公司和加拿大莫利公司首先制备出了两种锂离子

蓄电池: 一为碳负极和 LiCoO_2 正极电池(索尼公司)^[3], 二为碳负极和 LiNiO_2 正极电池(莫利公司)^[4], 1993 年又报道了商品化程度较高的 Bellcore AA 型锂离子蓄电池样品^[5]。

为了提高锂离子蓄电池的输出电压、比容量和循环寿命, 近几年的研究热点之一是开发具有高电压、高容量和良好可逆性的正极嵌入材料, 该材料可以提供大量的自由脱嵌和嵌入的锂离子。由于锂-过渡金属元素复合氧化物具有拓扑化学反应的特性, 能够大幅度地提高电池的循环性能, 所以目前研究较多的正极材料是富锂的过渡金属氧化物—— LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiMnO_2 等。它们适合与 Li_xC_6 (当 $x=0$ 时为纯碳) 配对用作锂离子蓄电池的正、负极^[6]。在相同的容量下, 这种电池(平均输出电压为 3.7 V) 的比功率是 Cd-Ni 电池的 3 倍。其中 Li_xCoO_2 显示出较稳定的放电电压和较高的比容量, 被认为是与碳负极配对组成锂离子蓄电池的最佳正极材料, 但在商品的实用化生产中得考虑金属钴的资源问题, 如: 钴的世界可采储量为 830 万 t, 而锂离子蓄电池的耗钴量不小, 仅以日本厂家为例, 单 3 A 型锂离子蓄电池(约 40 g) 每只使用 $10 \text{ g Co}_2\text{O}_3$; 另一方面, 钴的价格高, 镍的价格为钴的 $1/20$, 而锰的价格仅为

收稿日期 2000-06-23

基金项目 辽宁省自然科学基金资助项目(98 103 000 702)

作者简介 赵铭姝(1973—), 女, 辽宁省人, 博士研究生, 主要研究方向为材料物理化学。

Biography : ZHAO Ming-shu(1973—), female, candidate for Ph D.

钴的 1/40^[7]。目前正在开发与 LiCoO₂ 有相同结构的 LiNiO₂、LiCrO₂、LiVO₂ 和 LiMnO₂ 等正极材料,以及与 LiCoO₂ 有不同结构的 LiMn₂O₄ 及其派生物材料^[8,9]。Li-Ni-O 系正极材料的合成相当困难,在制备 LiNiO₂ 的过程中,易得到 Li-Ni_{1-x}O₂ 化合物,其中,该化合物中的 Ni 原子占据了 Li 原子的位置^[7],从而导致了充放电过程中的容量衰减,而且,虽然镍的价格比钴低,但考虑到合成工艺成本,其价格优势究竟比钴低多少仍是个疑问;另外,在高容量化方面,镍系仍有许多亟待解决的问题,而尖晶石型锰酸锂正极材料具有很高的比能量,较易制备,且其环境污染低于具有层状结构的钴酸锂和镍酸锂材料,故跨过镍系而对锰系正极材料进行研究显得十分迫切。

2 LiMn₂O₄ 的尖晶石构型及其用作锂离子电池的工作原理

理想的 LiMn₂O₄ 尖晶石结构属于立方面心结构体系,一个晶胞中含有 56 个原子:8 个锂原子,16 个锰原子,32 个氧原子,其 Pearson 符号为 cF 56^[10]。相比于氧原子来说,锂原子占据四面体间隙,锰原子占据八面体间隙。若一个晶胞由 8 个亚立方晶胞构成,则存在四个八面体间隙和八个四面体间隙,其中一个锂原子占四面体间隙,两个锰原子占八面体间隙,而氧原子处于面心立方结构的结点位置。LiMn₂O₄ 是锰酸锂化合物中尖晶石构型的最简式,也可写成 1/2 (Li₂O · 2 MnO₂ · Mn₂O₃)。在 LiMn₂O₄ 化学式中,三价锰原子和四价锰原子各占 50%。锂离子电池的正极在充电过程中,由于 Li⁺ 的脱嵌导致部分 Mn³⁺ 转变成 Mn⁴⁺,完全脱嵌时使四价锰的比例由 50% 上升到 75%。正极充放电过程见式(1)。

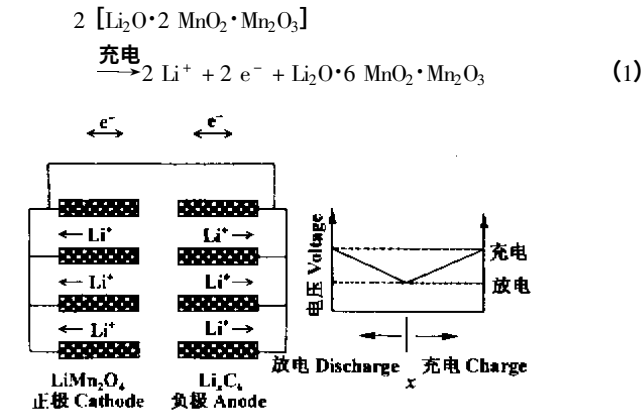


图 1 锰酸锂电池工作原理示意图

Fig.1 Sketch map for the working mechanism of lithium-ion battery with lithium manganese oxide as positive material

锰酸锂电池的工作原理如图 1 所示,在充电状态下,锂离子从正极脱嵌,嵌入负极,正极上的活性物质锰酸锂发生氧化反应而释放电子,正极处于贫锂态,负极上的活性物质发生还原反应而消耗电子,负极处于富锂态;放电过程中,锂离子从负极上脱嵌,经过电解质溶液的离子传导和溶液界面间的电子传导嵌入正极,使正极处于富锂态,负极处于贫锂态。锂离子蓄电池的充放电过程实际上是锂离子从正极脱嵌、再嵌入正极的过程,因此锂离子在尖晶石结构中占据固定的位置,并且无其他杂质原子进入锂离子固有的位置,则有利于锂离子的“来回

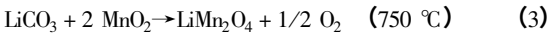
出入”,即脱嵌和嵌入的“传递”。但由于活性物质锰酸锂材料成分相的不均匀性、阳离子的掺杂、界面析出或晶粒的多边形所造成的各种缺陷,会使锂离子脱离原来的四面体间隙,在进入八面体间隙的位置时,产生相应数量的氧空位,致使原本能够进行自由脱嵌和嵌入的锂离子数目减少,将直接导致电容量的下降。所以在锰酸锂材料的制备过程中,其晶型发育愈完整愈好,这样有利于提高锂离子蓄电池的电化学比容量及其循环寿命。

3 尖晶石型 LiMn₂O₄ 的制备方法

尖晶石型的锰酸锂价格便宜,污染低,人们将它视作一种最具吸引力的正极材料,其制备方法主要有以下几种。

3.1 固态反应合成法

将锂的氢氧化物(或碳酸盐、硝酸盐)和锰的氧化物(或氢氧化物、碳酸盐)混合,在 400 ~ 600 °C 或 700 ~ 900 °C 下煅烧数小时,即可得到锰酸锂^[11~15]。以锂的碳酸盐为例,其具体反应示于式(2)和式(3):



此法制备的产物存在以下缺点:物相不均匀,晶粒无规则形状,晶界尺寸较大,粒度分布范围宽,且煅烧时间较长。

固相反应合成法所得产物的电化学性能很差,这是由于锂盐和锰盐未充分接触,导致了产物局部结构的非均一性所造成的。如果在烧结的预备过程中,让原料充分研磨,并且在烧结结束后的降温过程中严格控制淬火速度,则其初始比容量可以达到 110 ~ 120 mAh/g,循环 200 次后的放电比容量仍能保持在 100 mAh/g 以上。尽管此法的生产周期长,但工艺十分简单,制备条件容易控制。

3.2 Penchini 法

Penchini 方法的原理^[16]是:利用多种阳离子,与弱酸混合形成多元酸螯合物,该螯合物在 Penchini 过程中起聚酯作用,即其在多元醇中加热时,能够产生多种阳离子均匀分布的固态聚酯。Penchini 方法克服了氧化物形成过程中远程扩散的缺点,有利于在相对较低的温度下生成均一、单相、可控精确计量的化合物。

美国宾夕法尼亚大学材料科学与工程系的 W. Liu 等人^[17]基于 Penchini 方法的原理,以金属硝酸盐为阳离子源,柠檬酸和乙二醇为单体合成聚合物基体,在制备聚合物的过程中发生三个主要反应:金属酸螯合物的形成反应,酯化反应和多元聚合反应;然后在空气气氛下煅烧前驱体 6 h 即可获得 LiMn₂O₄ 粉末。将制得的锰酸锂 83% (质量百分数)与 15% (质量百分数)的 Super 级碳黑、2% (质量百分数)的 Teflon 粘合剂混合均匀涂敷于铜网集流体上作正极,锂金属片为负极,Celgard 2 400 为隔膜,1 mol/L LiClO₄/EC+DMC(1:1)为电解液,在充氩气的手套箱中组装实验电池进行电化学性能测试。结果表明,初始放电比容量接近于锰酸锂的理论比容量 148 mAh/g,第二次循环后的放电比容量为 139 mAh/g,循环 50 次后的放电比容量为 97 mAh/g,效果较好。

3.3 溶胶-凝胶法

韩国 Chonbuk 国立大学化学系的 Yun-Sun Lee 等人^[18]采用溶胶-凝胶法制备出了具有准确计量比、粒径小且分布均匀的尖晶石 LiMn_2O_4 微粒。具体过程是,将 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以 1:2 摩尔比配成水溶液,与己二酸螯合剂混合,形成己二酸与金属醋酸盐的溶液,在 80~90℃ 下干燥,形成溶胶,继续在 90~100℃ 下干燥得到凝胶前驱体。空气气氛 300~800℃ 下燃烧前驱体,得到多晶的 LiMn_2O_4 粉末。

法国的 S. Bach 等人^[19]也采用溶胶-凝胶法制备了尖晶石型锰酸锂,他们采用的锰源是利用 DOWZ 型质子交换树脂洗浸高锰酸钾得到相应的 HMnO_4 ,与 LiOH 溶液混合形成 $\text{H}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_4$ 前驱体,通过富马酸还原前驱体。室温下,将摩尔比为 1:3 的 $\text{H}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_4$ 和 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ 混合均匀得到凝胶,空气气氛条件下在 90~370℃ 加热凝胶,继续在 650℃ 空气气氛中煅烧 2 h,便得到了尖晶石型的锰酸锂。

Yun-Sung Lee 等人将 72% 锰酸锂,20% Ketjen EC 和 8% (均为质量百分数) Teflon 粘合剂混合,分散于异丙基醇中,涂敷在铜网上作为工作电极,对电极和辅助电极均为锂箔, $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiBF}_4/\text{EC}:\text{DEC}$ 为电解液,在充氩气的手套箱组装电池,依次测试温度为 300、750、800℃ 的锰酸锂产物,其放电比容量分别为 89、118、128 mAh/g,循环 100 次后的放电比容量依次为 82、103、113 mAh/g,测试结果表明,高温煅烧得到的产物显示了较好的初始放电比容量,低温煅烧后得到的锰酸锂具有良好的循环性能。实验中还发现锰酸锂微粒的晶胞尺寸和晶格常数随煅烧温度的升高而增大,比表面积随煅烧温度的升高而减少的现象。

Bach 等人的测试结果是,放电比容量为 100 mAh/g,循环 25 次后的放电比容量为 90 mAh/g。尽管 Bach 等人采用的溶胶-凝胶法制备锰酸锂的时间大幅度缩短,但由于活性物质的初始放电比容量略低,故其制备工艺仍有待进一步改进,以期提高产物的初始放电比容量。

3.4 软化学法

马来西亚大学等单位的 S. R. Sprabakaran 等人合作^[20]用软化学法制备了尖晶石型 LiMn_2O_4 。该法采用高纯锰和锂的醋酸盐,使之溶解于加入 3 倍蒸馏水稀释的甲醇溶液中,再加入等体积的 1 mol/L 丁二酸与上述甲醇溶液混合,混合的过程中需严格监控丁二酸的摩尔浓度。由于丁二酸锰和丁二酸锂的互不相溶性,在丁二酸复合剂的作用下可以得到均质的混合物。丁二酸中的羧酸基能与金属阳离子形成稳定的化学键,甲醇和醋酸相当慢的挥发性使混合物产生类似“浆糊”的粘性物质。均匀的浆状物保证了锰、锂金属离子的原子级混合,克服了锰酸锂合成过程中的远程扩散问题。粘性物质在 120℃ 下干燥以期获得前驱物。空气气氛中 250℃ 下加热前驱物,由于有机物的燃烧放热反应加速了前驱物的分解反应,所以在较低的温度下制备出了尖晶石型的 LiMn_2O_4 粉末。

该法的主要优点是,大幅度降低了煅烧温度,缩短了生产周期,并且制得的产物相非常纯,基本上没有杂质相。将活性物质与粘合剂以 9:1 混合均匀,涂敷于铜网上作为正极,碳石墨为负极, Celgard 2 400 为隔膜, $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{MF}$

(50:40:10) (体积比) 为电解液,在充氩气的手套箱中组装实验电池进行电化学性能测试。结果表明,初始放电比容量为 118 mAh/g,初始电容量较低的原因是,对于以碳石墨为负极的锂离子电池而言,其不可逆电化学比容量的损失是难免的,但随着循环次数的增加,这种损失逐渐减少。利用电位静态循环伏安法测试了锰酸锂材料的循环寿命。循环第 2 次,第 50 次,第 100 次后的两个放电平台(坪阶)走势基本相似,只是平台电压略有降低,第一个平台依次为 4.3 V、4.2 V、4.1 V,第二个平台依次为 3.95 V、3.9 V、3.75 V,两个平台的持续时间基本维持在 10 h 左右。循环 500 次后,第一个平台持续的时间缩短至 7.5 h,第二个平台持续时间延长至 12.5 h,坪阶的趋势基本保持不变,两个平台电压仍为 4.15 V 左右和 3.8 V 左右,这充分说明采用软化学法制得的锰酸锂活性物质的循环效果十分理想。

3.5 乳胶干燥法

韩国工业技术检测实验室的 Kwang-Taek Hwang 等人^[21]采用乳胶干燥法制得了性能良好的尖晶石型锰酸锂粉末。该法的特点是制备工艺流程简单,条件易于控制。具体过程是,使 Li_2CO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以 1:2 的摩尔比溶解于稀释的硝酸中。将配制好的溶液在室温下逐滴加入乳化剂和煤油的混合物中,并且不停地搅拌,直至生成乳胶状物。以煤油和吐温-85 作为油相和乳化剂,煤油、配好的溶液、乳化剂的体积比为 55:30:15,形成溶质均匀分散于油相中的混合型乳胶。静置 6 h 后的乳胶在超声波下震荡 10 min,以减少混合相的粒度。利用甲苯清洗乳胶前驱体,除去剩余的煤油相,然后在空气气氛中 100℃ 下干燥 5 h,最后在 450~950℃ 温度段内加热乳胶 5~48 h 即可获得纯净的锰酸锂粉末。

将制得的产物、碳黑和 PVDF 以 93:5:2 (质量比) 混合均匀,涂敷于 316 型不锈钢网集流体上,并在真空炉中干燥 1 h,以此作为正极片,锂箔作负极片, 1 mol/L 的 LiClO_4/PC 为电解液,组装实验电池,分别测试在 750 和 850℃ 下恒温 48 h 的两个试样,放电比容量分别为 112 和 115 mAh/g,结果表明性能较优良,该法的缺点是恒温时间较长。

3.6 熔融提渍法

日本 Saga 大学应用化学系的 Masaki Yoshio 等人^[22~24]提出的熔融提渍法缩短了制备的时间和工序。其具体做法是,先将 LiOH (或锂盐 LiF) 和 MnO_2 (CMD 或 EMD) 混合均匀后,加热至锂盐的熔点,让锂盐充分渗入到 MnO_2 微孔中,然后在 600~750℃ 加热一段时间。由于锂盐能够渗入到 MnO_2 微孔中,使原料间的接触面积大大提高,从而克服了原料混合的不均匀性,加速了固态反应的进行。通过系列实验,得到了不同锂盐相应的最佳合成温度和恒温时间。电化学测试表明,制得产物的初始比容量可达 120~130 mAh/g,其循环性能也十分理想。

3.7 微波合成法

武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室的刘韩星等人^[25]利用微波合成法制备了尖晶石型的锰酸锂正极材料。该法在功率为 0~1 kW 微波合成反应腔中完成,采用红外光纤测温。合成原料是电解 MnO_2 和 Li_2CO_3 ,将原料混合,干法研磨后压块,在空气气氛中 700~800℃ 下加热 15 min 后,合成产物。

以产物为正极,金属锂为负极,1 mol/L $\text{LiClO}_4 \cdot \text{PC/EC} + \text{DME}$ (1:1)为电解液,装配成扣式电池进行电化学性能测试,初始比容量为 140 mAh/g,循环 10 次后容量降为 90 mAh/g。该法的特点是,合成体系的材料与微波场的相互作用,从材料内部开始对其整体进行加热^[26~27],使微波能被材料吸收并耗散成热能,实现了快速升温,大大缩短了合成反应时间,显著降低了合成活化能,使反应更彻底,但活性物质的循环性能尚有待改善。

综上所述,制备锰酸锂的方法从固态到液态,从低温到高温不一而足。从宏观上看,不同条件下制备出的锰酸锂化合物具有不同的电化学性能,究其本质源于尖晶石型锰酸锂在充放电过程中结构的变化,换言之,结构的如何变化决定了电化学性能的差异。所以进一步探讨锂离子脱嵌、嵌入的过程与尖晶石结构本体的关系就显得十分有意义。

4 尖晶石型锰酸锂的充放电机理和 Jahn-Teller 效应

锰酸锂尖晶石是三维锂离子导体^[28],锂离子的原始位置在 8a 间隙,可以分成两组空间群 4a(0,0,0)和 4c(1/4,1/4,1/4)。充放电过程中,锂离子在尖晶石相中的半四面体间来回移动,分脱嵌和嵌入两步。充电时,锂离子从 4c 位置上脱嵌;放电时,由于 +4 价锰含量的增加,对锂离子产生较强的排斥力,所以提供较多的能量使锂离子嵌入 4a 间隙。锰酸锂的电化学性能测试表明,该化合物存在两个平台,即 4 V 左右平台和 3 V 左右平台^[29~30]。4 V 左右平台是,锂离子嵌入完全的尖晶石结构中时,发生从 $\lambda\text{-MnO}_2$ 相到 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相的转变,该放电平台代表了一个两相平衡区,即 $\lambda\text{-MnO}_2$ 相和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相之间的平衡。3 V 左右平台表明锂离子继续嵌入 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中,发生从 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相到 LiMn_2O_4 相的转变,该平台处于 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相和 LiMn_2O_4 相的两相平衡中。

锂离子占据了尖晶石相中的固有位置,每个晶胞提供一个 8a 间隙。在锂离子嵌入的过程中,假设锂离子在 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 化合物中是有序的,它首先填满尖晶石结构一半中的每个晶胞的 8a 间隙,然后再填满另一半的间隙,从这个意义上讲,完成了从 $\lambda\text{-MnO}_2$ 到 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的相转变,并且产生了 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 单相。进一步地放电将使锂离子嵌入到剩下的 8a 间隙。放电结束时将完成从 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 到 LiMn_2O_4 的相转变。但是,研究表明,对 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 而言,发生在两相区锂离子嵌入的 x 值为 [0.10, 0.35], x 超过 0.35,并没有发现相的分离现象,也就是说,锂离子先嵌入到一种固溶体 B 中,接着再嵌入到另一种固溶体 C 中,当 8a 间隙被占满时,不存在两相区(B+C)。所以,锂离子嵌入尖晶石结构的机理可分成以下几个阶段:从充电状态开始($0 < x < 0.5$),尖晶石作为单相提供锂离子电位的变化,范围为 4.50~4.14 V,接着,锂离子开始嵌入,产生了两相并存期,即贫锂相 A 和富锂相 B。在这两相区中,锂离子的化学势在主结构中较有特征,尽管锂离子浓度在增加,产生 4.135 V 的平台,但是,随着锂离子的进一步嵌入,B 相相对于 A 相的比例逐渐增加,当 $x = 0.35$ 左右时,主结构完全由 B 相构成,当锂离子继续嵌入 B 相时,锂离子的浓度的增加导致了锂在主结构中的电化学势的降低,于是,正极的电化学势有 100 mV 的下降(从 4.13

~4.03 V),在锂离子浓度变化范围为 0.4~0.5 时,这种快速变化伴随着晶格参数的迅速增加而变化;当一半的 8a 间隙被充满时,也就是说 $x = 0.5$,随着锂离子浓度的增加,化学势降低得较为平缓,意味着锂离子嵌入发生在无序排列中,即另一种不同的固溶体 C 中。同时,随着锂离子嵌入浓度的持续增加,晶格参数的变化不再明显,电化学势的变化是 4.03~3.90 V;当所有的 8a 间隙全被占满时,化学势陡然下降。所以在放电的过程中,化学势的每个变化会导致晶格参数的变化,随之而来,也会产生新的特征相。

Jahn-Teller 效应^[31]是 t_{2g} 或 e_g 中各轨道上电子数不同时,会出现简并态,即 $(d_{x^2-y^2})^2(d_z^2)^1$ 和 $(d_{x^2-y^2})^1(d_z^2)^2$,此时配位化合物会发生变形,使一个轨道能级降低,导致了配位离子发生变形,为了消除简并态,所以产生 Jahn-Teller 畸变。量子力学认为,在一级近似的情况下,一个轨道的稳定化作用,等于另一个轨道的去稳定作用^[41],即, e_g^3 中有两个电子在稳定的 t_{2g} 轨道,而另一个电子在不稳定的 e_g 轨道,这时会比未变形的结构多 $1/2 \delta_1$ 轨道。对锰原子而言, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 均是 d 轨道发生能级分裂,见图 2。

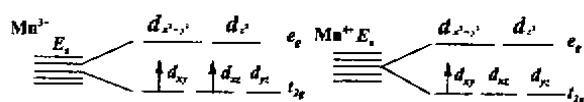


图 2 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的 d 轨道能级分裂图

Fig. 2 Energy level diagram of track d for Mn^{3+} and Mn^{4+}

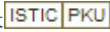
Mn^{3+} 由于 Jahn-Teller 效应产生了八面体拉长的畸变,而 Mn^{4+} 产生的是八面体压扁的畸变。充电过程中,锂离子的脱嵌致使 Mn^{3+} 数量的增多,故 Mn^{3+} 引起 Jahn-Teller 效应的程度大于 Mn^{4+} 引起的 Jahn-Teller 效应的程度。Jahn-Teller 畸变会导致氧离子的移动而产生氧空位,从而,使相邻的四面体间隙也发生移位,这样,对锂离子的嵌入及再次脱嵌和嵌入产生阻力,故要避免氧空位的产生。从文献资料知,锰酸锂化合物具有明显的 3×3 隧道结构特征^[28],结合锂离子在隧道结构中的脱嵌和嵌入,应增加锂离子在“隧道”中的扩散系数和锂离子的嵌入量,尽可能减少晶格的畸变程度,这样可以提高电极的快速充放电性能和循环性能的稳定性。另外,过量的锂也可防止其他离子占据 8a 间隙,若其他杂质离子占据了 8a 位置,则会阻碍锂在 8a 位置和 16c 位置上的“来回”迁移,直接导致电化学容量的衰减。

由此可见,并不是单纯地制备锰酸锂化合物,而是为了提高锂离子蓄电池正极材料锰酸锂的实用性,依据结构化学理论,通过实验研究,结合已有的制备方法,有效地改变制备材料的途径,这样能从根本上改善锰酸锂的电化学性能,使其放电比容量和循环寿命有质的飞跃,鉴于锂锰资源丰富,价格便宜,电化学性能良好,环境污染小,故研究下一代锂离子电池的理想正极材料——锰酸锂势在必行。

参考文献:

- [1] 黄振谦,张昭. 锂离子电池(RCB)的研究现状[J]. 电池,1995,25

- (3) 143.
- [2] ARMAND M. Materials for Advanced Batteries [M]. New York: Plenum Press, 1980. 145.
- [3] DAHN J R, VON S U, JUSKOW M W, *et al.* Rechargeable LiNiO₂/carbon [J]. The Electrochemical Soc Abstract, 1990, 90(2) 36.
- [4] NAGAURA T. Progress batteries col. cells [A]. 4th International Rechargeable Battery Seminar [C]. Florida 1990. 20.
- [5] KUNIO T. Lithium batteries grow in popularity as makers refine technology [J]. JEE, 1994, 31(6) 33.
- [6] 张升水, 方世璧. 锂离子电池碳负极材料的研究进展 [J]. 化学通报, 1994, (10) 1.
- [7] 李洪祥. 1999 年的日本锂电池 [J]. 电池世界, 1999, (2) 31.
- [8] DAHN J R. Lithium Batteries-New Materials Developments and Perspectives [M]. Amsterdam 1994. 1.
- [9] MAGAHED S, SCROSATI B. Lithium-ion rechargeable batteries [J]. J Power Sources, 1994, 51 79.
- [10] 谢希文, 过梅丽. 材料科学与工程导论 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1991. 24.
- [11] BARKER J, PYNEUBERG R, KOSSBAUG R. Determination of thermodynamic, kinetic and interfacial properties for the Li/Li_xMn₂O₄ system by electrochemical techniques [J]. J Power Sources, 1994, 52 185.
- [12] GUYOMARD D, TARASCON J M. Li metal-free rechargeable LiMnO₄/carbon cells: their understanding and optimization [J]. J Electrochem Soc, 1992, 139 937.
- [13] GUYOMARD D, TARASCON J M. Rechargeable Li_{1+x}Mn₂O₄/carbon cell with a new electrolyte composition [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140 3 071.
- [14] TARASCON J M, MCKINNON W R, COOWAR F, *et al.* Synthesis condition and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into spinel LiMn₂O₄ [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141 1 421.
- [15] HWANG K H, LEE S-H, JOO S-K. Characterization of sputter-deposited LiMn₂O₄ thin films for rechargeable microbatteries [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141 3 296.
- [16] PECHINI M P. To Sprague Electric Co. method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor [P]. USA Pat 3 330 697, 1967.
- [17] LIU W, KOWAL K, FARRINGTON G C. Mechanism of the electrochemical insertion of lithium into LiMn₂O₄ spinel [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145 460.
- [18] 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.
- [19] BACH S, FARCY J, PEREIRA-RAMOS J P. An electrochemical investigation of Li intercalation LiMn₂O₄ spinel oxide [J]. Solid State Ionics, 1998, 110 193.
- [20] PRABAHARAN S R S, NASIMAC S B, MICHEL S S. Soft-chemistry synthesis of electrochemically-active spinel LiMn₂O₄ for Li-ion batteries [J]. Solid State Ionics, 1998, 112 25.
- [21] HWANG K T, UM W S, LEE H S, *et al.* Powder synthesis and electrochemical properties of LiMn₂O₄ prepared by an emulsion-dry method [J]. J Power Sources, 1998, 74 169—174.
- [22] YOSHIO M, IONOUS, HYAKUTAKE M, *et al.* New Lithium-manganese composite oxide for the cathode of rechargeable lithium batteries [J]. J Power Sources, 1991, 34 147.
- [23] YOSHIO M, NOGUCHI, MIYASHITU T, *et al.* Three V or 4 V Li-Mn composite as cathode in Li batteries prepared by LiNO₃ method as Li source [J]. J Power Sources, 1995, 54 483.
- [24] XIA Yong-jiao, YASUFUMI H, MASAMITSU N, *et al.* Studies on Li-Mn-O spinel system (obtained from melt-impregnation method) as a cathode for 4 V lithium batteries [J]. J Power Sources, 1998, 24 24—28.
- [25] 刘韩星, 卢祥军, 欧阳世翥, 等. 锂离子电池电极材料结构与性能相关性研究 [J]. 金属功能材料, 1999, 6 153.
- [26] CLARK D E, FOLZ D C, WROE F C R. Microwave processing at the university of florida [J]. Mat Res Soc Symp Proc, 1994, 347 489.
- [27] 刘韩星, 李永伟, 欧阳世翥, 等. BaTiO₃ 微波合成的反应机理研究 [J]. 中国科学, 1997, 27 4.
- [28] OTT A, ENDRES P, KLEIN V, *et al.* Electrochemical performance and chemical properties of oxide cathode materials for 4 V rechargeable Li-ion batteries [J]. J Power Sources, 1998, 72 2.
- [29] TARASCON J M, MCHINNON W R, MCKINNON W R, *et al.* Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn₂O₄ [J]. J Electrochemical Soc, 1994, 141 1 421.
- [30] LIU W, KOWAL K, FARRINGTON G C. Mechanism of the electrochemical insertion of lithium into LiMn₂O₄ spinel [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145 463—464.
- [31] 周公度. 结构化学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1989. 28.
- [32] 王荣顺, 黄敬安, 王惠忠, 等. 物质结构 [M]. 吉林: 东北师范大学出版社, 1987. 228.

作者: 赵铭姝, 张国范, 翟玉春, 田彦文
作者单位: 东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110006
刊名: 电源技术 
英文刊名: CHINESE JOURNAL OF POWER SOURCES
年, 卷(期): 2001, 25(3)
被引用次数: 20次

参考文献(32条)

1. [Yoshio M; IONOUS; HYAKUTAKE M New Lithium-manganese composite oxide for the cathode of rechargeable lithium batteries](#) 1991
2. [HWANG K T; UM W S; LEE H S Powder synthesis and electrochemical properties of LiMn₂O₄ prepared by an emulsion-dry method](#)[外文期刊] 1998
3. [Prabaharan S R S; NASIMAC S B; MICHEL S S Soft-chemistry synthesis of electrochemically-active spinel LiMn₂O₄ for Li-ion batteries](#)[外文期刊] 1998(1/2)
4. [MAGAHED S; SCROSATI B Lithium-ion rechargeable batteries](#)[外文期刊] 1994
5. [DAHN J R Lithium Batteries-New Materials Developments and Perspectives](#) 1994
6. 黄振谦; 张昭 锂离子电池(RCB)的研究现状 1995(03)
7. 李洪祥 1999年的日本锂电池 1999(02)
8. 张升水; 方世璧 锂离子电池碳负极材料的研究进展 1994(10)
9. [KUNIO T Lithium batteries grow in popularity as makers refine technology](#) 1994(06)
10. [Nagaura T Progress batteries col. cells](#) 1990
11. [DAHN J R; VON S U; JUSKOW M W Rechargeable LiNiO₂/carbon](#) 1990(02)
12. [Armand M Materials for Advanced Batteries](#) 1980
13. 王荣顺; 黄敬安; 王惠忠 物质结构 1987
14. 周公度 结构化学基础 1989
15. [Liu W; KOWAL K; FARRINGTON G C Mechanism of the electrochemical insertion of lithium into LiMn₂O₄ spinel](#) 1998
16. [TARASCON J M; MCHINNON W R; MCKINNON W R Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn₂O₄](#)[外文期刊] 1994
17. [Ott A; ENDRES P; KLEIN V Electrochemical performance and chemical properties of oxide cathode materials for 4 V rechargeable Li-ion batteries](#) 1998
18. 刘韩星; 李永伟; 欧阳世翕 BaTiO₃微波合成的反应机理研究 1997
19. [CLARK D E; FOLZ D C; WROE F C R Microwave processing at the university of florida](#) 1994
20. 刘韩星; 卢祥军; 欧阳世翕 锂离子电池电极材料结构与性能相关性研究 1999
21. [XIA Yong-jiao; YASUFUMI H; MASAMITSU N Studies on Li-Mn-O spinel system \(obtained from melt-impregnation method\) as a cathode for 4 V lithium batteries](#) 1998
22. [Yoshio M; NOGUCHI; MIYASHITU T et al. Three V or 4 V Li-Mn composite as cathode in Li batteries prepared by LiNO₃ method as Li source](#)[外文期刊] 1995
23. [Bach S; FARCY J; PEREIRA-RAMOS J P An electrochemical investigation of Li intercalation LiMn₂O₄ spinel oxide](#)[外文期刊] 1998(3/4)
24. [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

25. [Liu W;KOWAL K;FARRINGTON G C Mechanism of the electrochemical insertion of lithium into LiMn₂O₄ spinel](#) 1998

26. [PECHINI M P To Sprague Electric Co.method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor](#) 1967

27. [HWANG K H;LEE S-H;JOO S-K Characterization of sputter-deposited LiMn₂O₄ thin films for rechargeable microbatteries](#)[外文期刊] 1994

28. [TARASCON J M;McKINNON W R;COOWAR F Synthesis condition and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into spinel LiMn₂O₄](#) 1994

29. [GUYOMARD D;TARASCON J M Rechargeable Li_{1+x}Mn₂O₄/carbon cell with a new electrolyte composition](#)[外文期刊] 1993

30. [GUYOMARD D;TARASCON J M Li metal-free rechargeable LiMn₂O₄/carbon cells: their understanding and optimization](#)[外文期刊] 1992

31. [Barker J;PYNEUBERG R;KOSSBAUG R Determination of thermodynamic, kinetic and interfacial properties for the Li/Li_xMn₂O₄ system by electrochemical techniques](#)[外文期刊] 1994

32. [谢希文;过梅丽 材料科学与工程导论](#) 1991

引证文献(20条)

1. [伊廷锋. 金红. 朱彦荣. 岳彩波. 诸荣孙 工科专业物理化学教学提高学生学习兴趣的几点尝试](#)[期刊论文]-[化工高等教育](#) 2010(2)

2. [刘心宇. 吕罡. 蒙冕武 合成条件对尖晶石型Li_xMn₂O₄正极材料结构的影响](#)[期刊论文]-[湖南科技大学学报（自然科学版）](#) 2007(3)

3. [王冠 锂离子电池正极材料LiFePO₄制备及其性能研究](#)[学位论文]博士 2006

4. [张会琴 锂离子电池掺杂正极材料的量化计算及氢氟酸协同反应机理研究](#)[学位论文]硕士 2006

5. [高虹. 杨勤峰 锂离子电池正极材料锰酸锂的钴酸锂包覆研究](#)[期刊论文]-[有色矿冶](#) 2005(3)

6. [李伟宏 锂离子二次电池有机电解液研究](#)[学位论文]硕士 2005

7. [顾大明 LiNi_{1-x}Co_xO₂的合成与电子结构计算及其电化学性能研究](#)[学位论文]博士 2005

8. [程新群 锂离子电池负极材料锡基合金的研究](#)[学位论文]博士 2005

9. [臧健. 张向东. 王君. 葛春华. 刘祁涛 尖晶石型锂锰氧化物的研究进展](#)[期刊论文]-[材料导报](#) 2004(z1)

10. [顾惠敏. 翟玉春. 王伟 锂离子电池正极材料的研究和发展](#)[期刊论文]-[新材料产业](#) 2004(10)

11. [刘环敏. 刘耘畦 尖晶石锂锰氧化物大电流充放电性能研究进展](#)[期刊论文]-[昆明理工大学学报\(理工版\)](#) 2004(3)

12. [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)

13. [陶菲. 沈俊. 张昭 溶胶-凝胶-酯化法制备锂离子电池正极材料尖晶石LiMn₂O₄](#)[期刊论文]-[四川有色金属](#) 2003(3)

14. [赵铭姝. 宋晓平. 翟玉春. 田彦文 尖晶石型锰酸锂前驱体的表征与分解活化能](#)[期刊论文]-[过程工程学报](#) 2003(1)

15. [陈佳 锂离子电池正极材料结构的量子化学研究](#)[学位论文]硕士 2003

16. [赵铭姝. 翟玉春. 田彦文 锂离子电池正极材料锰酸锂派生物LiMn_{1.75}Me_{0.25}O₄ \(Me=Ti, Fe, Ni\)的制备与表征](#)[期刊论文]-[中国有色金属学报](#) 2002(4)

17. [赵铭姝. 翟玉春. 田彦文 锂离子电池正极材料锰酸锂合成的动力学](#)[期刊论文]-[物理化学学报](#) 2002(2)

18. [赵铭姝. 翟玉春. 田彦文 优化锂离子电池锰酸锂正极片的工艺](#)[期刊论文]-[电池](#) 2002(5)

19. [徐茶清. 田彦文. 翟玉春 锂离子电池正极材料LiMn₂O₄的研究现状](#)[期刊论文]-[材料与冶金学报](#) 2002(4)

20. [赵铭姝](#), [翟玉春](#), [田彦文](#) 添加剂对尖晶石型锰酸锂性质表征的影响[期刊论文]-[材料导报](#) 2002(3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dianyjs200103016.aspx