

固相分段法制备锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的实验

赵铭姝, 翟玉春, 田彦文

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110006)

摘 要: 通过 $L_{25}(5^5)$ 拉丁正交实验, 利用极差分析法对制备 LiMn_2O_4 的反应条件进行优化, 找出了合成 LiMn_2O_4 的合适工艺。固相分段法制备 LiMn_2O_4 的过程中, 氧化物的合成反应温度、氧气流量、 LiOH 的分解反应温度、锂锰摩尔比及恒温时间依次为主要影响因素。 LiMn_2O_4 实验电池的电化学测试表明, 3 V 左右放电平台可达 8 h, 初始放电比容量为 140 mA·h/g 左右。从结构化学角度分析了尖晶石型锰酸锂材料的充放电过程和产生 Jahn-Teller 效应的原因。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiMn_2O_4 ; 固相分段法; Jahn-Teller 效应

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2001)04-0402-06

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电池。为提高其输出电压、比容量及循环寿命, 近几年注重开发具有高电压、高容量和良好可逆性的正极嵌入材料, 该材料必须含有能够促进锂离子自由嵌入和脱嵌的活性物质, 目前研究较多的是 3 种富锂的过渡金属氧化物—锂钴系、锂镍系和锂锰系化合物^[1,2]。钴酸锂显示较稳定的放电电压和较高的放电比容量, 被认为是与碳负极配对组成锂离子电池的最佳正极材料。然而, 钴酸锂电池的耗钴量较大, 日本厂家单 AAA 型(40 g)钴酸锂电池每只使用 10 g Co_2O_3 , 随着锂离子电池的发展, 耗钴量将会很大。目前, 镍价格为钴的 1/20, 锰价格为钴的 1/40^[3], 人们正在研究开发锂锰系和锂镍系正极材料以代替锂钴系化合物。锂镍系正极材料合成相当困难, 制备过程中易产生 $\text{LiNi}_{1-x}\text{O}_2$ 化合物^[3], 其中的 Ni 部分占据 Li 的位置, 易于分解, 导致充放电容量低。现有的锂锰系氧化物^[4-6]主要有 LiMnO_2 系列和尖晶石 LiMn_2O_4 系列, 锂锰氧化物无环境污染, 价格便宜。

尖晶石构型的 LiMn_2O_4 作为锂离子二次电池的正极材料, 具有三维立方大通道结构和良好的电化性能, 被视为一种最有吸引力的正极材料。当前, 锂锰氧化物产品还有存在相比较多、难以制得纯净的单相产物、实际比容量相对较低等问题。本文采用固相分段法, 即合成材料的过程中, 每段反应焙烧前均进行研磨、球磨、压块处理使反应物充分接触, 制得物相较纯、粒度分布均匀、电化性能良好的尖晶石型锰酸锂。

2 实验

2.1 LiMn_2O_4 合成的差热分析

将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和 MnO_2 (分析纯)按一定摩尔比混合, 置于 150 μl 铂金坩埚内, 氧气流量为 80 ml/min, 在 METTKER-TOLEDO STAR[®] 差热分析仪(DTA)中做差热分析。

2.2 实验

将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 MnO_2 按摩尔比称料, 研磨压块, 放入刚玉舟内, 置于 Fe-Cr-Al 丝卧式炉中, 利用 Ni-Cr/Ni-Si 热电偶, 采用 WZK 型可控硅温度仪控温, 在不同的升温制度下处理, 反应结束

收稿日期: 2000-12-27, 修回日期: 2001-04-20

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(编号: 9810300702)

作者简介: 赵铭姝(1973-), 女, 辽宁省海城市人, 博士研究生, 冶金物理化学专业。

后冷却至室温取出试样. 合成过程主要分为 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的脱水(第 1 次)反应, LiOH 的分解(第 2 次)反应, 氧化物的合成(第 3 次)反应.

2.3 电化学性能的测试

将锰酸锂、炭黑、PVDF(溶解于处理后的氮, 氮-二甲基甲酰胺溶液)按 85:10:5(质量比)混匀, 涂敷于 $\phi 12\text{ mm}\times 0.2\text{ mm}$ 的镍网集流体上, 烘干压片后作正极, $\phi 12\text{ mm}\times 0.4\text{ mm}$ 锂片作负极, Celgard 2300 型聚丙烯膜为隔膜. 电解液为处理后的 $1\text{ mol/L LiClO}_4/\text{PC}$ (碳酸丙烯酯)+DME (乙二醇二甲醚) (1:1) 溶液, 或 $1\text{ mol/L LiPF}_6/\text{PC}$:碳酸二乙酯(1:1) 溶液(北京恒星电源有限公司), 在相对湿度为 2% 的氩气手套箱内装配实验电池. 用 DC-5 电池电化学性能测试仪(上海方正电子公司)检测合成锰酸锂的电化学特性, 在电量为 0.1 C 和 0.2 C 条件下分别进行恒电流充放电实验, 充放电电压范围为 $2.4\sim 5.5\text{ V}$. 每个样品制备 10 个平行电极片, 每个极片测 3 次, 测试结果取平均值.

2.4 正交实验的设计

以放电比容量为衡量指标, 确定合成 LiMn_2O_4 的工艺条件, 通过 A, B, C, D, E 因素及其水平数的设定, 进行正交实验^[7].

A 因素—锂、锰摩尔配比: $0.45/1, A_1; 0.50/1, A_2; 0.55/1, A_3; 0.60/1, A_4; 0.65/1, A_5$;

B 因素—第 2 次反应温度($^{\circ}\text{C}$): $400, B_1; 450, B_2; 500, B_3; 550, B_4; 600, B_5$;

C 因素—第 3 次反应温度($^{\circ}\text{C}$): $650, C_1; 700, C_2; 750, C_3; 800, C_4; 850, C_5$;

D 因素—第 2 次、第 3 次反应温度恒温时间(h): $6, D_1; 7, D_2; 8, D_3; 9, D_4; 10, D_5$;

E 因素—氧气流量(ml/min): $0, E_1; 5, E_2; 10, E_3; 15, E_4; 20, E_5$.

3 结果与分析

3.1 合成 LiMn_2O_4 的实验结果

在 Li:Mn 为 0.65、室温至 1000°C 温度、升温速率 15°C/min 下合成的 LiMn_2O_4 DTA 结果见图 1, 有 3 个吸热峰, 第 1 个峰是 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 吸热脱去结晶水, 第 2 个峰是 LiOH 脱水转变为 Li_2O , 第 3 个峰说明 LiMn_2O_4 在该温度下已开始分解, 即合成 LiMn_2O_4 的反应在 900°C 前全部完成. 合成过程存在 MnO_2 的晶型转变、 LiOH 由固态变成液态及 Li_2O 与 MnO_2 生成 LiMn_2O_4 等过程, 主要过程可综合为: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的脱水阶段、 LiOH 的分解阶段和 Li_2O 与 MnO_2 的合成阶段.

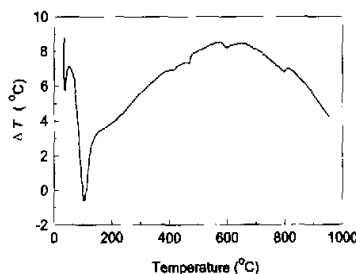


图 1 合成的 LiMn_2O_4 DTA 曲线

Fig.1 DTA curve of synthetic LiMn_2O_4

3.2 正交实验的极差分析

正交实验结果的极差分析见表 1, 影响 LiMn_2O_4 放电比容量的显著因素为: $C>E>B>A>D$.

3.3 合成 LiMn_2O_4 的物相结构和工艺条件的相关性研究

图 2(a)给出了锂锰摩尔比为 0.65、氧气流量为 15 ml/min 、相同恒温时间(第 2 次反应温度下恒温 8 h, 第 3 次反应温度下恒温 9 h)、不同反应温度下所制 LiMn_2O_4 的 X 射线衍射图谱. XRD 测试设备是日本理学 RIGAU/MAX-3B 型 X 射线衍射仪, 利用 Ni 滤波, $\text{Cu K}\alpha$ (50 mA) 反射测得, 半宽值的扫描速率为 $10^{\circ}/\text{min}$, 步长为 0.02° , 据 Sherrer 公式计算 LiMn_2O_4 的晶胞尺寸^[8]. 由图可知, 随第 2 次反应温度的变化($450^{\circ}\text{C}\rightarrow 600^{\circ}\text{C}$)和第 3 次反应温度的变化($650^{\circ}\text{C}\rightarrow 800^{\circ}\text{C}$), 衍射峰强度逐渐增加, LiMn_2O_4 尖晶石相的结晶度愈来愈高, 尤其是(111), (311), (400)晶面; 图中没有发现(220)晶面(它原本存在于尖晶石结构中的锂离子四面体间隙), 故锂离子分散地占据着该间隙^[6].

表 1 正交实验表和结果 $L_{25}(5^5)$

Table 1 Orthogonal experiment design and results						
No.	A	B	C	D	E	Discharge ratio-capacity (mA·h/g)
1	1	1	1	1	1	87.04
2	1	2	2	2	2	52.23
3	1	3	3	3	3	65.11
4	1	4	4	4	4	120.10
5	1	5	5	5	5	97.25
6	2	1	2	3	4	121.00
7	2	2	3	4	5	56.89
8	2	3	4	5	1	60.68
9	2	4	5	1	2	51.55
10	2	5	1	2	3	116.00
11	3	1	3	5	2	66.33
12	3	2	4	1	3	42.30
13	3	3	5	2	4	96.57
14	3	4	1	3	5	140.10
15	3	5	2	4	1	117.30
16	4	1	4	2	5	71.84
17	4	2	5	3	1	51.22
18	4	3	1	4	2	119.20
19	4	4	2	5	3	118.40
20	4	5	3	1	4	130.10
21	5	1	5	4	3	83.87
22	5	2	1	5	4	141.80
23	5	3	2	1	1	129.80
24	5	4	3	2	2	110.60
25	5	5	4	3	3	100.70
$\bar{k}_{1j}$	84.346	86.016	120.828	88.158	85.368	
$\bar{k}_{2j}$	81.224	68.888	107.746	89.448	78.002	
$\bar{k}_{3j}$	92.520	94.272	85.806	95.626	85.136	
$\bar{k}_{4j}$	98.152	108.150	79.124	99.472	121.914	
$\bar{k}_{5j}$	113.354	112.270	76.092	96.892	99.176	
R_j	32.130	43.382	44.736	11.314	43.912	

图 2(b)给出了锂锰摩尔比分别为 0.45、0.55、0.65，相同氧气流量(15 ml/min)和相同温度制度(450℃ 恒温 8 h，800℃ 恒温 9 h)工艺条件下所制 LiMn_2O_4 的 X 射线衍射图，由图知，当锂锰摩尔比为 0.65 时， LiMn_2O_4 的晶型发育较好，所含的杂质相少，相较纯。锂锰摩尔比为 0.45、0.55、0.65 时， LiMn_2O_4 晶胞尺寸分别为 39.67、35.21、28.32 nm，平均晶胞尺寸随锂锰摩尔比增加而逐渐减少。

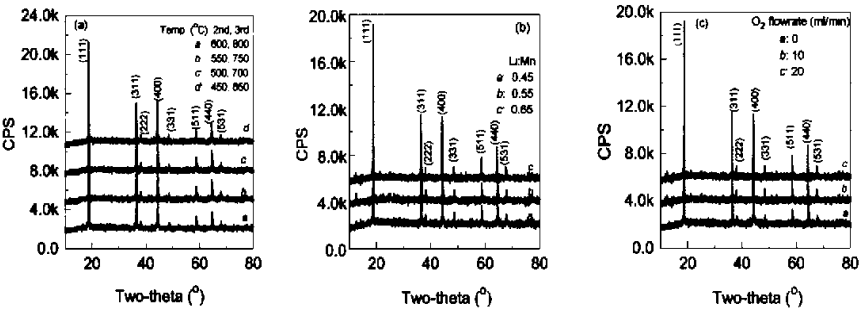


图 2 不同工艺条件下制得的 LiMn_2O_4 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of LiMn_2O_4 synthesized under different conditions

图 2(c)给出了锰锂摩尔比为 0.65、相同温度制度、不同氧气流量下所制 LiMn_2O_4 的 XRD 图谱。随着氧气流量增加, 杂质相减少, 结晶度愈完善。氧气流量为 0, 10, 20 ml/min 时, 物相的晶胞尺寸分别为 30.22, 35.21, 39.67 nm。升高反应温度, 氧从 LiMn_2O_4 中脱出, 形成氧空位的有序态, 立方相逐渐转变为四方相, 转变过程中生成其它非电化学活性产物, 若不增加氧气的流量, 将生成多于两相的复相产物。由此可见, 控制适当的氧气流量是制备较纯 LiMn_2O_4 物相的必要条件。

图 3 给出了两个反应阶段不同反应温度下所制 LiMn_2O_4 的晶胞尺寸随温度的变化趋势, 其它条件同图 2(a)。随温度的升高, 晶胞尺寸由 19.03 nm 增加到 36.27 nm, 表明 LiMn_2O_4 的晶格常数随温度的升高而增加, 锰原子在尖晶石相中的氧化价态也随温度的变化而变化。锰原子在低的煅烧温度时以 Mn^{4+} 存在较稳定, 低的煅烧温度导致较多锰高价阳离子的形成。 Mn^{4+} 的原子半径小于 Mn^{3+} , 所以在较高的煅烧温度下, 晶胞的晶格常数大于低温时的晶格常数。换言之, 在较低的煅烧温度下, LiMn_2O_4 具有较高的锰氧化态, 较小的晶格常数, 宽的衍射峰, 不完善的结晶度。材料的衍射峰宽度和晶胞尺寸与晶粒之间的应力有关, 并且直接受其影响, 而这些应力源于不同的缺陷, 诸如成份混合的不均性、产生的晶界或不规则晶型等^[6,9]。由表 1 知, 第 3 次反应温度是影响 LiMn_2O_4 成品电化学性能的主要因素, 所以控制反应温度也是制备较纯 LiMn_2O_4 的关键。

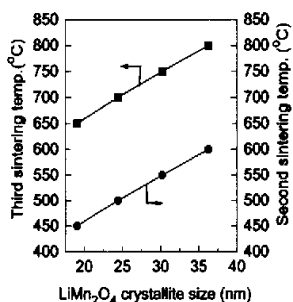


图 3 晶胞尺寸随反应温度的变化
Fig.3 Relationship of LiMn_2O_4 crystallite size with temp.

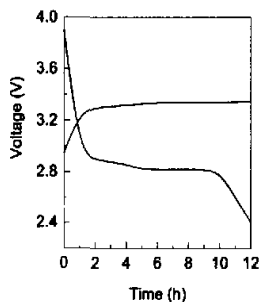


图 4 LiMn_2O_4 充放电曲线
Fig.4 Charge-discharge curve of LiMn_2O_4

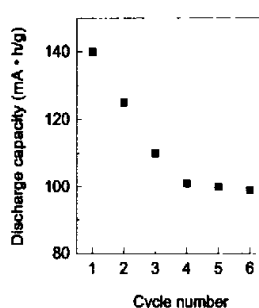


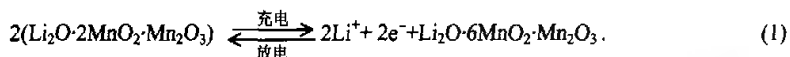
图 5 LiMn_2O_4 放电比容量与循环次数
Fig.5 Discharge ratio-capacity vs. recycling number of LiMn_2O_4

4 LiMn_2O_4 的电化学性能与 Jahn-Teller 效应

在充放电电流为 0.28 mA、充放电电压为 2.4~5.5 V 条件下测试 LiMn_2O_4 的电化学性能, 结果见图 4, 所用样品为表 1 中 No.22。由图知, 放电电压平缓, 表现为工作电压稳定。图 5 为试样(同图 4)的循环曲线, 电池的初始比容量大于 140 mA·h/g, 但衰退较快, 循环 4 次后降为 100 mA·h/g。尖晶石相在充放电循环中, 锰离子价态的变化引起尖晶石结构的相变, 表现为立方尖晶石相向四方相的转变^[10]。 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的容量衰退问题是电池广泛应用的主要障碍之一, Thackeay 等^[11]报道了 LiMn_2O_4 电极的非平衡晶格的扩张与收缩导致 3 V 范围内循环性能较差。 Gummow 等^[12]测定了发生 Jahn-Teller 效应的 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{O}$ 尖晶石正极材料的结构参数, 发现 Mn^{3+} 离子浓度减小会减弱 Jahn-Teller 效应, 能够提高 LiMn_2O_4 的电化学性能。本实验表明, 在低的煅烧温度下, 合成 LiMn_2O_4 的放电比容量较高。

理想的 LiMn_2O_4 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 cF56^[13]。相对于氧原子来说, 锂原子占据四面体间

隙, 锰原子占据八面体间隙. 一个晶胞由 8 个亚立方晶胞构成, 则存在 4 个八面体间隙和 8 个四面体间隙, 其中 1 个锂原子占四面体间隙, 2 个锰原子占八面体间隙, 氧原子处于面心立方结构的结点位置. LiMn_2O_4 是锰酸锂化合物中尖晶石构型的最简式, 也可写成 $1/2(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3)$, 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, Li^+ 的脱嵌导致部分 Mn^{3+} 转变成 Mn^{4+} , 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):



锰酸锂尖晶石是三维锂离子导体^[14, 15], 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 Mn^{4+} 含量增加, 对锂离子产生较强的排斥力, 故提供较多的能量使锂离子嵌入 4a 间隙. 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, 该放电平台代表一个两相平衡区. 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, 表明此时处于 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相和 LiMn_2O_4 相的平衡中.

Jahn-Teller 效应^[16]是 t_{2g} 或 e_g^* 中各轨道上电子数不同时, 出现简并态, 即 $(dx^2-y^2)(dz^2)^1$ 和 $(dx^2-y^2)^1(dz^2)^2$, 配位化合物发生变形, 使一个轨道能级降低, 导致配位离子发生变形, 为了消除简并态, 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^[17]. 若 e_g^* 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. 针对锰原子, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 均是 d 轨道发生能级分裂, 见图 6. Mn^{3+} 离子不论处在哪种畸变环境中, 都比在正八面体的配位位置中稳定, 因为 Mn^{3+} 离子在畸变的配位位置中将获得额外的稳定能. 在 Li-Mn-O 尖晶石相中, Mn 配位体的形变必然影响 Li 的正常四面体形状, 变成不规则四面体, 所以不利于 Li^+ 离子的嵌入和脱出, 使 Li-Mn-O 系正极材料容量衰退.

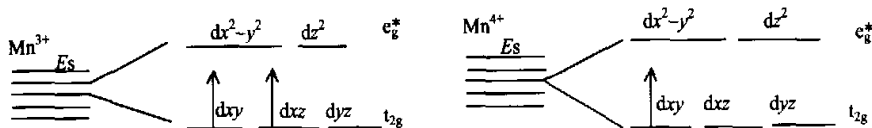


图6 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的 d 轨道能级分裂图

Fig.6 d orbit energy splitting chart of Mn^{3+} and Mn^{4+}

综上所述, 在 LiMn_2O_4 尖晶石相中, 随着 Mn 的价态从 3+ 变到 4+, 即随着 Mn^{3+} 浓度的减小, 其 Jahn-Teller 形变效应逐渐减弱. 在 LiMn_2O_4 尖晶石正极材料的充放电循环过程中, 若保持 Mn 价态的稳定变化, 不形成其它价态的电化学活性物质, 会对正极材料的电化学性能起到重要作用. 所以利用固相分段法合成 LiMn_2O_4 后, 进一步研究物相结构和电化学性能势在必行.

5 结论

(1) 固相分段法制备 LiMn_2O_4 过程中, LiOH 分解和氧化物合成温度、氧气流量、锂锰摩尔比、恒温时间对 LiMn_2O_4 物相结构和放电比容量均有影响, 反应温度与氧气流量为最显著因素.

(2) 正交实验确定了制备 LiMn_2O_4 的工艺条件: 锂、锰摩尔比 0.65, 氧气流量 15 ml/min, 450°C 恒温 10 h, 650°C 恒温 11 h.

(3) 合成的 LiMn_2O_4 初始放电比容量可达 $140 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 放电平台为 8 h 。

(4) 从结构化学角度探讨了尖晶石构型锰酸锂的充放电过程和产生 Jahn-Teller 效应的原因。

参考文献:

- [1] Dahn J R, Von Sacker U, Juskow M W, et al. Rechargeable $\text{LiNiO}_2/\text{Carbon}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138(8): 2207-2211.
- [2] Pistonia G, Antonini A, Zane D. Synthesis of LiMnO_2 and Its Characterization as a Cathode for Rechargeable Li Cells [J]. *Solid State Ionics*, 1995, 78(1): 115-122.
- [3] 李洪祥. 1999 年的日本锂电池 [J]. *电池世界*, 1999, 2: 30-32.
- [4] Tarascon J M, Wang E, Shikoochi F K. The Spinel Phase of LiMn_2O_4 as a Cathode in Secondary Lithium Cells [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138(10): 2859-2864.
- [5] Magahed Sid, Serosati Bruno. Lithium-ion Rechargeable Batteries [J]. *J. Power Sources*, 1994, 51(1): 79-104.
- [6] Bar boux P, Tarascon J M, Shokoochi F K. The Use of Acetates as Precursors for the Low-temperature Synthesis of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 Intercalation Compounds [J]. *J. Solid State Chem.*, 1991, 94(1): 185-196.
- [7] 荣军. 现代试验设计优化方法 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1995. 21.
- [8] 理学电机公司. X 射线衍射手册 [M]. 浙江大学测试中心译. 杭州: 浙江大学出版社, 1987. 70.
- [9] Tsumura T, Shimizu A, Inagaki M. Lithium Extraction/Insertion from LiMn_2O_4 Effect of Crystallinity [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 90(1): 197-200.
- [10] 刘韩星, 卢祥军, 欧阳世鑫, 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(特刊): 153-158.
- [11] Thackeray M M, Kock de A. Spinel Electrodes from Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(2): 363-366.
- [12] Gummow R J, Thackeray M M. An Investigation of Spinel-related and Orthorhombic LiMnO_2 Cathode for Rechargeable Lithium Batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141(5): 1178-1182.
- [13] 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.
- [14] Tarascon J M, McKinnon W R, Coowar F, et al. Synthesis Condition and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into Spinel LiMn_2O_4 [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141(6): 1421-1431.
- [15] LIU W, Kowal K, Farrington G C. Mechanism of the Electrochemical Insertion of Lithium into LiMn_2O_4 Spinel [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145(2): 459-465.
- [16] 周公度. 结构化学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1989. 28.
- [17] 王荣顺, 黄敬安, 王惠忠, 等. 物质结构 [M]. 长春: 东北师范大学出版社, 1987. 228.

Preparation of LiMn_2O_4 Lithium-ion Battery Cathode Material by the Multiple Sinter Method

ZHAO Ming-shu, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen

(School of Material & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110006, China)

Abstract: The preparation of LiMn_2O_4 by the solid reaction multiple sinter method was studied, in which the sintered material was smashed, ground and pelleted between two successive sintering steps. The optimum technological condition was obtained through orthogonal experiments by $L_{25}(5^3)$ and DTA analysis. The result was that the order of factors influencing the electrochemical property of synthesized LiMn_2O_4 were the third sintering temperature, oxygen flowrate, the second sintering temperature, molar ratio of lithium/manganese, homothermal time in decreasing importance. The electrochemical testing results of LiMn_2O_4 experimental battery showed that specific discharge capacity reached $140 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ and the persisting time up to 8 h at 3V -discharge plateau. With the standpoint of structural chemistry, the charge-discharge mechanism of spinel structure of LiMn_2O_4 material was analyzed and the reason of Jahn-Teller domio effect was also suggested.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; LiMn_2O_4 ; multiple sinter method; Jahn-Teller domio effect

固相分段法制备锂离子电池正极材料Li_{1-x}Mn₂O₄的实验

作者: 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: 过程工程学报 ISTIC PKU
英文刊名: THE CHINESE JOURNAL OF PROCESS ENGINEERING
年, 卷(期): 2001, 1 (4)
被引用次数: 22次

参考文献(17条)

1. Tsumura T; Shimizu A; Inagaki M Lithium Extraction/Insertion from LiMn₂O₄ Effect of Crystallinity[外文期刊] 1996(01)
2. 理学电机公司; 浙江大学测试中心 X射线衍射手册 1987
3. 栾军 现代试验设计优化方法 1995
4. Bar boux P; Tarascon J M; Shokoohi F K The Use of Acetates as Precursors for the Low-temperature Synthesis of LiMn₂O₄ and LiCoO₂ Intercalation Compounds[外文期刊] 1991(01)
5. Magahed Sid; Scrosati Bruno Lithium-ion Re chargeable Batteries[外文期刊] 1994(01)
6. TARASCON J M; Wang E; Shikoohi F K The Spinel Phase of LiMn₂O₄ as a Cathode in Secondary Lithium Cells[外文期刊] 1991(10)
7. 李洪祥 1999年的日本锂电池 1999
8. Pistonia G; Antonini A; Zane D Synthesis of LiMnO₂ and Its Characterization as a Cathode for Rechargeable Li Cells[外文期刊] 1995(01)
9. 王荣顺; 黄敬安; 王惠忠 物质结构 1987
10. 周公度 结构化学基础 1989
11. Liu W; Kowal K; Farrington G C Mechanism of the Electrochemical Insertion of Lithium into LiMn₂O₄ Spinel[外文期刊] 1998(02)
12. TARASCON J M; McKinnon W R; Coowar F Synthesis Condition and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into Spinel LiMn₂O₄ 1994(06)
13. 谢希文; 过梅丽 材料科学与工程导论 1991
14. GUMMOW R J; Thackeray M M An Investigation of Spinel-related and Orthorhombic LiMnO₂ Cathode for Rechargeable Lithium Batteries[外文期刊] 1994(05)
15. THACKERAY M M; Kock de A Spinel Electrodes from Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications[外文期刊] 1992(02)
16. 刘韩星; 卢祥军; 欧阳世翥 锂离子电池电极材料结构与性能相关性研究 1999(06)
17. DAHN J R; Von Sacker U; Juskow M W Rechargeable LiNiO₂/Carbon[外文期刊] 1991(08)

引证文献(22条)

1. 刘刚, 廖森, 黄映恒, 吴文伟, 陈智鹏 离子液体在LiNi_{0.5}Mn_{0.25}Co_{0.25}O₂合成中的应用[期刊论文]-有色金属 2010(1)
2. 马小芬, 贾雪枫, 王后见 锂离子电池用尖晶石锰酸锂的研究进展[期刊论文]-河南化工 2010(16)
3. 王昕, 张伟娜 尖晶石型锰酸锂前驱体的制备与表征[期刊论文]-吉林师范大学学报(自然科学版) 2009(3)

4. [赵安婷, 张朝平](#) [LiCr_{0.05}Ni_{0.15}Mn_{1.8}O₄的合成和电化学性能](#)[期刊论文]-[有色金属](#) 2008(4)
5. [顾大明, 张若楠, 高农](#) [尖晶石型锰酸锂制备及其电化学性能](#)[期刊论文]-[哈尔滨工业大学学报](#) 2008(4)
6. [高农, 张若楠, 张旭, 顾大明](#) [钴镍掺杂锰酸锂的电化学性能研究](#)[期刊论文]-[材料科学与工艺](#) 2008(2)
7. [刘进, 吴绍华, 兰尧中](#) [锂离子电池正极材料的研究与开发现状](#)[期刊论文]-[云南冶金](#) 2005(5)
8. [刘立朋, 李亚东](#) [室温固相制备尖晶石相LiMn₂O₄的工艺研究](#)[期刊论文]-[精细化工中间体](#) 2005(6)
9. [刘进, 李碧玉, 吴绍华, 兰尧中](#) [锂锰新型电池材料的研究与开发现状](#)[期刊论文]-[湿法冶金](#) 2005(2)
10. [赵安婷](#) [锂离子二次电池正极材料LiMn₂O₄及其衍生物的合成和性能研究](#)[学位论文]硕士 2005
11. [赵安婷](#) [锂离子二次电池正极材料LiMn₂O₄及其衍生物的合成和性能研究](#)[学位论文]硕士 2005
12. [赵铭姝, 宋晓平](#) [Preparation and characterization of LiMn_{1.5}Me_{0.5}O₄ \(Me=Ti, Fe, Ni, Zn\) for lithium-ion battery cathode materials](#)[期刊论文]-[中国有色金属学会会刊\(英文版\)](#) 2004(4)
13. [王焕磊](#) [锂离子电池正极材料LiMn₂O₄的研究现状](#)[期刊论文]-[佛山陶瓷](#) 2004(9)
14. [王要武, 蔡砚, 何向明, 应皆荣](#) [尖晶石LiMn₂O₄作为锂离子正极材料的研究与开发](#)[期刊论文]-[无机材料学报](#) 2004(1)
15. [邱滢, 胡文成](#) [高温固相分段反应制备LiMn₂O₄的研究](#)[期刊论文]-[中国锰业](#) 2003(4)
16. [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)
17. [王丽琼, 何琼](#) [锂离子电池电极材料的研究进展](#)[期刊论文]-[曲靖师范学院学报](#) 2003(6)
18. [王丽琼, 何琼](#) [锂离子电池电极材料的研究进展](#)[期刊论文]-[曲靖师范学院学报](#) 2003(6)
19. [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)
20. [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)
21. [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)
22. [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_hgyj200104015.aspx