特殊形貌锰酸锂的研究现状

朱孔磊 李世友* 耿 珊 李春雷 李宏亮

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 制备出特殊形貌的锰酸锂,是提高以锰酸锂为正极材料锂离子电池容量的重要途径。综述了核壳状、纳 米棒状、纳米管状、空心微球、纳米线状和多孔球状等6种特殊形貌锰酸锂的制备方法,并简述了特殊形貌结构对锰酸 锂的物理性质及其在改善锂离子电池电化学性能方面的作用。通过对比分析,得出多孔化将是锰酸锂材料发展的重要 方向之一。

关键词 特殊形貌,锰酸锂,制备方法,物理性能,电化学性能

Research status on lithium manganate with special morphology

Zhu Konglei Li Shiyou Geng Shan Li Chunlei Li Hongliang

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Preparing the lithium manganese with special morphology is an important way to improve the capacity of lithium ion battery where the lithium manganese as the anode material. Six kinds of special morphology of lithium manganate and the preparation method including: core-shell, nanorods, nanotubes, hollow-microspheres, nanowires and porous spherical were reviewed simply. In addition, the physical properties of lithium manganate with various special morphology and its role in improving the electrochemical performance of lithium ion battery were summarized. According to the contrast and analysis in the morphology, it was concluded that the porous change will be one of the important development direction of lithium manganese materials.

Key words special morphology, lithium manganate, preparation method, physical property, electrochemical performance

近些年由于社会能源与环境问题的突出,使得我国也越 来越重视新能源的开发及对绿色能源的大力推广和研究。锂 离子电池与现有的可充电电池相比,具有工作电压高、能量密 度高、使用寿命长和自放电率小等优势,被期望应用于电动汽 车、便携式工具等领域。随着科技水平的不断提升,许多公司 已经将锂离子电池应用于电动汽车并大量生产,其中,以 LiMn₂O₄ 作为正极材料的锂电池在其中扮演着重要的角 色^[1]。LiMn₂O₄ 锂离子电池相对现在正在大规模使用的钴酸 锂锂离子电池,具有高安全性、高充放电平台、低污染和低成 本的特点,使其成为下一代具有较大发展潜力的锂电池正极 材料。

 $LiMn_2O_4$ 锂离子电池的理论充放电容量为 148mAh/g。 常温下,普通尖晶石 $LiMn_2O_4$ 锂离子电池,在 0. 1C 下首次充 放电容量为 120mAh/g;在 0. 1C 下放电 100 循环其放电比容 量下降到 89. 16mAh/g;在 1C 下放电 100 循环其放电比容量 下降到 $50mAh/g^{[2]}$ 。随充放电电流的增加,其放电容量迅速 降低,若想提升其电化学性能,需要对 $LiMn_2O_4$ 正极材料进 行改造。

尖晶石 $LiMn_2O_4$ 因为它的低成本、环境优良和高的热稳 定性,被人们所重视。然而, $LiMn_2O_4$ 也有 2 个重要的制约因 素,分别是姜-泰勒效应和锰离子在高电压下的溶解。这 2 个 因素抑制了 LiMn₂O₄ 的倍率性能、循环性能和高温性能^[3+5], 这也是限制 LiMn₂O₄ 作为锂离子电池正极材料大范围推广 使用的主要原因。为了解决这些问题,专家学者找到一系列 可以抑制正极锰溶解和降低姜-泰勒效应影响的方法,比如掺 杂^[6-7]和包覆^[7-8]。最近,通过控制 LiMn₂O₄ 形貌改善锂离子 电池的电化学性能的方法得到广泛关注,例如:核壳结构^[9-10]、 纳米棒状^[11]、纳米管状^[12-13]、空心微球状^[14]、纳米线状^[15-16]和 多孔结构^[17-19]。这些特殊形貌的 LiMn₂O₄,都可以改善锂离 子电池的电化学性能。改善的根本在于,改造材料形貌使材 料结构更加稳定,抑制姜-泰勒效应;减少 LiMn₂O₄ 与电解液 的接触,抑制正极锰的溶解;缩短锂离子脱嵌的路径,使锂离 子的脱嵌更加方便;适当的增加 LiMn₂O₄ 的比表面积,提高在 电极表面的反应速率等。

1 特殊形貌 LiMn₂O₄ 研究现状

1.1 核壳状 LiMn₂O₄

核壳状作为 $LiMn_2O_4$ 正极材料的一种特殊结构,具有较 大的比表面积和较强的机械强度。例如,Deng 等^[20]利用椭圆 $MnCO_3$ 为模板与 $LiOH \cdot H_2O$ 摩尔比为 2:1. 05,高温固相法 于 750℃煅烧 10h,制备得核壳状 $LiMn_2O_4$ 。研究发现以 5C

基金项目:国家自然科学基金(21566021);甘肃省科技支撑计划(144GKCB029) 作者简介:朱孔磊(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为电化学储能技术。 联系人:李世友(1980-),男,教授,主要研究方向为电化学储能技术。 放电 400 循环后其放电容量可保持 90.1%,以 10C 放电其放 电容量为 70.2mAh/g,是 1C 放电的 70%,在 55°C测其高温性 能,初始放电容量为 43.7mAh/g,25 次循环后其容量逐渐升 到 77.3mAh/g,以 5C 放电 200 循环后其放电容量保持率为 77.1%。因此相对于普通尖晶石 LiMn₂O₄,核壳状 LiMn₂O₄ 因较大的比表面积和较强的机械强度使得它具有优异的倍率 性能和循环性能。其纳米级核壳结构具有较大的比表面积, 壳状表面上孔的存在缩短了锂离子的脱嵌路径,改善了其倍 率性能。由于存在微型固体内核,抑制了锂离子快速扩散导 致的结构变形压力,改善了 LiMn₂O₄ 的循环性能。由此可见, 通过构造特殊形貌的 LiMn₂O₄ 正极材料可以改善锂离子电 池的电化学性能,所以这必将是一个改善锂离子电池电化学 性能的重要方向。

1.2 纳米棒状 LiMn₂O₄

在 $LiMn_2O_4$ 改性的过程中,许多学者对 $LiMn_2O_4$ 的形貌 做了充分的研究,其中纳米棒状 LiMn₂O₄ 就是其中比较优异 的一种。如 Rao 等^[2]通过将 1. 960g 醋酸锰[Mn(CH₃COO)₂• $4H_2O$]溶于 70mL 蒸馏水,室温下搅拌将 1.825g 过硫酸铵 $[(NH_4)_2 S_2 O_8]$ 加入到上述溶液中,继续搅拌 10min,后将之转 移到盛有 100mL 聚四氟乙烯的容器中,用套筒覆盖着容器, 其覆盖材料使高级复合材料可对微波透过。后将容器密封放 在微波加速反应器内的旋转托盘上,在 120℃下反应 60min, 反应后室温下冷却,得到沉淀的产品,通过离心分离得到固 体,后用去离子水和丙酮清洗多次,在120℃下干燥12h,得到 纳米棒状 MnO_2 。将 MnO_2 和 LiOH•H₂O 以摩尔比 2:1溶于 乙醇介质中充分混合均匀,干燥得到粉末状样品,再将样品在 700℃下焙烧 5h,得到纳米棒状 $LiMn_2O_4$ 。研究发现,其在 0.1C下放电首次放电容量为118mAh/g,在第30个循环可以 得到稳定的比容量为 94mAh/g,容量保持率为 79.6%。相对 于普通尖晶石 LiMn₂O₄,纳米棒状 LiMn₂O₄ 具有优异的电化 学性能,其优异的化学性能源自纳米棒状结构的一维锂离子 脱嵌通道,缩短了锂离子的脱嵌路径,提升了锂离子的扩散速 率,减小了锂离子电池的极化,提高了纳米棒状 LiMn₂O₄ 锂 离子电池的电化学性能。

1.3 纳米管状 LiMn₂O₄

纳米管状 $LiMn_2O_4$ 作为一种特殊形貌 $LiMn_2O_4$ 也是研 究的一个重要方向。如 Tang 等^[21],通过两步法合成高结晶 度的多层碳纳米管尖晶石 LiMn₂O₄,首先制取 MnO₂ 多层碳 纳米管结构的前驱体,随后在 LiOH 溶液中用丙酮协助,通过 水热法合成多层碳纳米管状 LiMn₂O₄。其性能通过测试可以 达到在 0.1C 下放电,第二循环的放电容量为 145.4mAh/g,极 其接近 $LiMn_2O_4$ 的理论容量 148mAh/g;在 1C 下首次放电容 量可以达到 140. 4mAh/g,1000 循环后可以保持在 98. 7mAh/ g,容量保持率为 70.3%;在 20C 下放电 20 循环后,其放电容 量可以达到 114.8mAh/g,容量保持率为 79%。因此,纳米管 状 LiMn₂O₄ 锂离子电池具有优异的循环性能和倍率性能。 这是由于纳米管状 LiMn₂O₄ 中的碳纳米管具有高比表面积、 高电化学稳定性、高机械强度和一维锂离子脱嵌通道,并且纳 米碳管可以抑制产品颗粒团聚,提供锂离子脱嵌时晶格膨胀 与收缩的空间,抑制其姜-泰勒效应,使得纳米管状 LiMn₂O₄ 锂离子电池的电化学性能更加优异。

1.4 空心微球状 LiMn₂O₄

空心微球状正极材料因其独特的物理性质获得广泛的研 究。如 Zhu 等^[22]利用高结晶度的纳米空心微球结构的 MnO₂ 合成 CaCO₃ 模板,利用共沉淀的方法使混合物分解成 MnCO₃ 和 CaCO₃。随后用 HCl 冲洗,选择性除去碳酸盐,得到纳米结 构的 Mn₂O₃ 前驱体,通过将空心微球结构的 Mn₂O₃ 前驱体 浸渍在 LiOH 中,通过高温固相反应得到空心微球结构的 LiMn₂O₄ 材料。这种空心微球结构的 LiMn₂O₄,在 1C 下首次 放电容量为 120mAh/g,在 10C 下放电 50 次循环,其放电比容 量为 115mAh/g,在 10C 下放电 800 次循环容量保持率可达到 94%。相对于普通尖晶石 LiMn₂O₄ 正极材料的锂离子电池, 空心微球状 LiMn₂O₄ 正极材料的锂离子电池具有较好的循 环性能和倍率性能。空心结构不仅可以抑制锂离子脱嵌时带 来的结构应力,有效的抑制 LiMn₂O₄ 正极材料的姜-泰勒效 应,改善锂离子电池的循环性能,而且可以减小锂离子脱嵌时 的阻力,增大比表面积,改善锂离子电池的倍率性能。

1.5 纳米线状 LiMn₂O₄

纳米线状尖晶石 LiMn₂O₄ 也是一种高性能的锂离子电 池正极材料。如 Lee 等^[23]利用溶剂热法制取纳米线状 MnO₂ 前驱体,然后混入锂盐通过固相法制取纳米线状 LiMn₂O₄。 其性能通过恒电流电池测试系统测试,在高倍率 10C、60C 和 150C 下充放电 100 次循环后其放电容量分别达到 105、100 和 78mAh/g。相对于普通尖晶石 LiMn₂O₄ 正极材料的锂离子 电池,纳米线状 LiMn₂O4 锂离子电池最突出的电化学性能是 倍率性能。纳米线状结构具有高结晶度的一维物理形貌,改 善了锂离子电池的循环性能和倍率性能。纳米线状结构具有 较大的比表面积和比体积。其独特的一维锂离子传输通道, 降低了 LiMn₂O₄ 中锂离子脱嵌的难度,减少了锂离子电池的 电化学阻抗,改善锂离子电池的倍率性能。较大的比体积带 来了较高的机械强度,使得锂离子脱嵌时可以更好的保持 $LiMn_2O_4$ 晶格的完整性,抑制 $LiMn_2O_4$ 的姜-泰勒效应,改善 了锂离子电池的循环稳定性。纳米线状 LiMn₂O₄ 具有优异的 倍率性能和循环性能,但是纳米线状 LiMn₂O₄ 的制备工艺比 较繁琐,大批量生产时 LiMn₂O₄ 的形貌难以准确控制,这使得 纳米线状 LiMn₂O₄ 正极材料难以得到大规模生产及利用。

1.6 多孔球状 LiMn₂O₄

多孔状 LiMn₂O₄ 是一种具有优异电化学性能的特殊形 貌 LiMn₂O₄,许多学者都在通过构建多孔结构的 LiMn₂O₄ 来 提高 LiMn₂O₄ 的电化学性能。如 Xi 等^[17] 通过一种典型的合 成过程,利用分析纯级的 MnSO₄•H₂O,AgNO₃,Na₂S₂O₈,首 先将 0. 4mmol MnSO₄•H₂O 和 0. 4mmol Na₂S₂O₈ 在室温下 溶解于 100mL 去离子水中,加入 4mL 0. 059mmol/L AgNO₃。 然后在室温下搅拌 2d 使溶解均一化,用乙醇和去离子水冲洗 几次后在真空干燥箱中干燥,得海胆状 MnO₂ 前驱体。将前 驱体按摩尔比 2:1. 2,与 LiOH•H₂O 分别混合,分别加入 2mL 乙醇研磨至充分均匀,后在空气环境中 800°C 下焙烧 10h 得到 多孔 LiMn₂O₄。此种多孔 LiMn₂O₄ 的比表面积为 17. 73m²/g, 平均孔隙尺寸为 3. 11nm,扩散系数为 4. 92×10⁻⁸。在 10C 下 首次放电容量可以达到 93. 7mAh/g,在 20C 时首次放电容量 为 76. 0mAh/g, 1000 次循 环后 放电容量分别为 66. 7 和 47. 4mAh/g。这样 的电化学性能远远高于普通尖晶石 LiMn₂O₄,这是由于多孔状的球形 LiMn₂O₄ 可以缩短锂离子的脱嵌路径,降低锂离子电池的电化学阻抗,减少锂离子电池的极化,有效改善了锂离子电池的倍率性能和循环性能。

2 结论与展望

综上所述,LiMn₂O₄ 正极材料的形貌是影响 LiMn₂O₄ 电 化学性能的重要因素之一。上述 6 种特殊形貌的 LiMn₂O₄ 正 极材料所组成的锂离子电池,相对普通尖晶石 LiMn₂O₄ 锂离 子电池都具有优异的电化学性能。其中纳米管状、空心微球 状 LiMn₂O₄ 锂离子电池的循环性能较好,纳米线状、纳米棒 状 LiMn₂O₄ 锂离子电池的倍率性能较好,核壳状 LiMn₂O₄ 锂 离子电池的高温性能较优异。多孔球状 LiMn₂O₄ 锂离子电 池各电化学性能较均衡,但其生产方法较简便适合大规模推 广使用。综合实际考虑,多孔球状 LiMn₂O₄ 将是锂离子电池 工业化生产的一种重要结构选择。

参考文献

- [1] Park O K, Cho Y H, Lee S H, et al. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel ? [J]. Energy Environ Sci, 2011, 4 (5): 1621-1633.
- Rao B N, Padmaraj O, Narsimulu D, et al. A. C conductivity and dielectric properties of spinel LiMn₂O₄, nanorods[J]. Ceramics International, 2015, 41(10):14070-14077.
- [3] Cai Y, Huang Y, Wang X, et al. Facile synthesis of LiMn₂O₄, octahedral nanoparticles as cathode materials for high capacity lithium ion batteries with long cycle life[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278, 574-581.
- [4] Kim J S, Kim K, Cho W, et al. A truncated manganese spinel cathode for excellent power and lifetime in lithium-ion batteries [J]. Nano Letters, 2012, 12(12):6358-6365.
- [5] Jiang H,Fu Y,Hu Y,et al. Hollow LiMn₂O₄ nanocones as superior cathode materials for lithium-ion batteries with enhanced power and cycle performances[J]. Small, 2014, 10(6): 1096-1100.
- [6] Molenda M, Bakierska M, Majda D, et al. Structural and electrochemical characterization of sulphur-doped lithium manganese spinel cathode materials for lithium ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2015, 272:127-132.
- [7] Sahan H. Ates M N. Dokan F K. et al. Synergetic action of doping and coating on electrochemical performance of lithium manganese spinel as an electrode material for lithium-ion batteries[J]. Bulletin of Materials Science. 2015. 38(1):141-149.
- [8] Zhang J F, Wang X W, Zhang B, et al. Multicore-shell carboncoated lithium manganese phosphate and lithium vanadium phosphate composite material with high capacity and cycling performance for lithium-ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2015,169,462-469.
- [9] Wen W, Chen S, Fu Y, et al. A core-shell structure spinel cathode material with a concentration-gradient shell for high performance lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015,274:219-228.
- [10] Zhang C, Wang J G, Jin D, et al. Facile fabrication of MnO/C core-shell nanowires as an advanced anode material for lithium-

ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 180, 990-997.

- [11] Xie X.Su D.Sun B.et al. Synthesis of single-crystalline spinel LiMn₂O₄ nanorods for lithium-ion batteries with high rate capability and long cycle life[J]. Chemistry-A European Journal, 2014,20(51):17125-17131.
- [12] Kemnade N, Shearer C J, Dieterle D J, et al. Non-destructive functionalisation for atomic layer deposition of metal oxides on carbon nanotubes: effect of linking agents and defects [J]. Nanoscale,2015,7(7):3028-3034.
- [13] Ilango P R, Prasanna K, Subburaj T, et al. Facile longitudinal unzipping of carbon nanotubes to graphene nanoribbons and their effects on LiMn₂O₄, cathodes in rechargeable lithium-ion batteries[J]. Acta Materialia, 2015, 100:11-18.
- [14] Zhou L, Zhou X, Huang X, et al. Designed synthesis of LiMn₂O₄ microspheres with adjustable hollow structures for lithiun-ion battery applications[J]. Journal of Materials Chemistry,2013,1(3):837-842.
- [15] Ranjusha R. Sonia T S. Roshny S. et al. Synthesis, characterization and rate capability performance of the micro-porous MnO₂, nanowires as cathode material in lithium batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 70: 1-6.
- [16] Lee J, Hwang T, Lee Y, et al. Coating of sulfur particles with manganese oxide nanowires as a cathode material in lithium-sulfur batteries[J]. Materials Letters, 2015, 158, 132-135.
- [17] Xi L J, Wang H E, Lu Z G, et al. Facile synthesis of porous LiMn₂O₄, spheres as positive electrode for high-power lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 198(1): 251-257.
- [18] Chen X F, Long Q, Zhang L L, et al. Self-templated synthesis of hollow porous submicron ZnMn₂O₄, sphere as anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 559 (559), 5-10.
- [19] Jo K Y, Han S Y, Lee J M, et al. Remarkable enhancement of the electrode performance of nanocrystalline LiMn₂O₄ via solvothermally-assisted immobilization on reduced graphene oxide nanosheets[J]. Electrochimica Acta, 2013, 92(3):188-196.
- [20] Deng J, Pan J, Yao Q, et al. Porous core-shell LiMn₂O₄, microellipsoids as high-performance cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278, 370-374.
- [21] Tang M, Yuan A, Xu J. Synthesis of highly crystalline LiMn₂O₄/multiwalled carbon nanotube composite material with high performance as lithium-ion battery cathode via an improved two-step approach[J]. Electrochimica Acta, 2015, 166(6): 244– 252.
- [22] Zhu C, Saito G, Akiyama T. A new CaCO₃-template method to synthesize nanoporous manganese oxide hollow structures and their transformation to high-performance LiMn₂O₄ cathodes for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013,1(24):7077-7082.
- [23] Lee H W, Muralidharan P, Ruffo R, et al. Ultrathin spinel $LiMn_2O_4$ nanowires as high power cathode materials for Li-ion batteries[J]. Nano Letters, 2010, 10(10): 3852-3856.

收稿日期:2016-01-26