

鋰離子二次電池鋰錳氧化物陰極材料之結構安定性與乳膠法製備及特性分析

Structural Stability, Emulsion Synthesis, and Characterization of Lithium Manganese Oxide Submicron Powder for the Cathode Materials in Lithium-ion Secondary Batteries

計畫名稱: NSC 88-2811-E002-034

執行期間: 87/8/1-88/7/31

計畫主持人: 呂宗昕 台大化工系教授

一. 中文摘要(關鍵字: 鋰離子二次電池, 粉體, 乳膠, 陰極材料)

本研究以新型乳膠法製程, 製備陰極材料鋰錳氧化物並進行特性分析。在陽離子濃度為 1M 時, 以磁石進行攪拌下, 可以於低溫 300 °C 下得到結晶性的鋰錳氧化物粉體, 若進一步高溫煅燒後可得到單相且結晶性良好的 Fd3m 結構之 LiMn_2O_4 , 其晶體構造符合結構模擬計算的結果。而當陽離子濃度提升時, 使用磁石攪拌會在高溫煅燒下出現 Mn_2O_3 , 若改以均質攪拌機做處理, 則可以得到安定的乳液並在高溫煅燒獲得單相粉體。使用均質攪拌機可得到在結晶性以及粉體型態上均優於磁石攪拌製備的粉體。乳膠粉體具有高反應活性, 故 LiMn_2O_4 合成溫度較固相法大為下降, 且製得次微米的粉體。將乳膠法佐以均質攪拌機處理所製得的粉體經 800 °C 煅燒一小時後, 製成極片進行電池測試, 其初始電容值為 120.4mAh/g, 經過 15 次循環後為 106.3mAh/g, 並擁有良好的循環特性與電容表現。

Abstract (key words: Lithium ion Battery, Powder, Emulsion, Cathode Material)

Lithium manganese oxide as the cathode material used in lithium ion-batteries was prepared by a novel emulsion process. By using a magnetic mixer, the single phase of LiMn_2O_4 with high crystallinity was obtained at 800°C. This powder exhibits a Fd3m structure which is consistent with that simulated by a computer program. With increasing the cation concentration, pure LiMn_2O_4 could not be obtained, and an impure phase Mn_2O_3 existed in specimens. To overcome this cumbersome problem, a

homogenizer was used. A well-mixed solution was prepared and pure LiMn_2O_4 was synthesized. LiMn_2O_4 powder prepared by a homogenizer has a higher crystallinity and a smaller particle size than that prepared by a magnetic stirrer. The prepared LiMn_2O_4 powder has a high discharge capacity (120.4mAh/g) at the first run, and this powder also exhibits good cyclability.

二. 計畫緣由與目的

鋰離子二次電池由於能量密度大, 工作電壓高以及儲存時間長等優點, 成為新一代可攜帶式能源的焦點對象。陰極材料在鋰離子二次電池中扮演決定電池特性之重要角色。其中主要的陰極材料則有 LiNiO_2 , LiCoO_2 , 和 LiMn_2O_4 三種。其中鋰錳氧化物由於合成原料成本低, 工作電壓高以及材料穩定性良好, 成為近幾年來廣受矚目的材料。 LiMn_2O_4 屬於 cubic 型的 spinel 結構、空間群 Fd3m, 晶格常數 $a=8.245\text{\AA}$ 。最早於 1958 年由 Wickham 以 Li_2CO_3 、 MnO_2 為先驅物在 850 °C、空氣氣氛下合成 [1]。電性上的研究最早始於 1984 年由 Thackeray [2] 所發表, Li 去嵌入後的 $[\text{Mn}]_2\text{O}_4$ 仍維持著 spinel 型的結構, 顯示去嵌入過程中穩定結構的維持。

LiMn_2O_4 目前一般主要的製備方法以固相法為主 [3, 4, 5]。起始原料使用錳的化合物, 再與鋰的化合物以莫耳劑量比 Li:Mn=1:2 混合後球磨, 得到均勻先驅物粉體, 再進行 750~900 °C 不同溫度的煅燒得到單相 LiMn_2O_4 粉體。另外溶液法製備鋰錳氧化物也被廣泛研究, 使用可溶性的鋰源和錳源溶於水相進行合成 [6]。固相法具有合成溫度高與煅燒時間長的缺點, 相較之下後者由於在水相中均勻混合, 反應性高,

故可在低溫獲得鋰錳氧化物。為改善固相法合成的缺點。本研究重點則是使用新型乳膠法合成技術，增加反應物陽離子在乳液中的均勻混合度，進而提升反應的活性，以降低合成溫度，並得到結晶性佳，粒徑大小分佈均勻之次微米鋰錳粉體。而藉由次微米粉體的型態優勢，可以達到提高反應表面積，增強鋰離子擴散係數值的效應，以獲得較佳的電性表現。

三.研究方法

將混合均勻的鋰離子與錳離子水溶液與油相混合，加入定量的介面活性劑，分別以磁石和均質攪拌機均勻混合一至數小時得到安定的乳液，並藉由乾燥處理得到褐色膠體。將膠體進行高溫乾燥得到鋰錳的黑色先驅物粉體。為了瞭解 LiMn_2O_4 的生成反應機制，所得到的先驅物粉體取樣 100mg，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率進行 $25^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 的熱重量(TG)及(DTA)熱分析，觀察其吸放熱與重量改變的行為。再將先驅物做熱處理，升溫速率為 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，分別做不同溫度的持溫一小時煅燒和急冷處理。X 光粉末繞射儀 (X-Ray Powder Diffractometer) 鑑定其合成晶相，以銅的 $\text{K}\alpha$ 輻射為光源，以鎳晶體為單光器，激發電壓為 40KV，電流為 30mA 掃描範圍由 $15^\circ\sim 70^\circ$ ，掃描速率為 $8^\circ/\text{min}$ 。最後以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察其粉末顯微結構。在電池組裝方面，以鋰金屬為陽極； LiMn_2O_4 - Super-S(導電物) - PVDF(聯結劑)的組成作為陰極；EC/DEC(1:1)-1M LiPF_6 為電解質。製作電極之 LiMn_2O_4 的合成條件為乳膠法所得粉末 800 煅燒 1 小時。組裝電池完畢後，以充放電儀進行充放電測試，測試條件設為：電流密度 $0.2\text{mA}/(1/2\text{C-rate})$ ，測試電壓範圍 $3.0\sim 4.3\text{V}$ 。

四.結果與討論

圖一是以乳膠法製備所得 1M 膠體，經 300°C 煅燒一小時之先驅物粉體的 TG (熱重量分析) 與 DTA (示差熱分析) 的圖譜。由圖中可以看出在 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 之間是第一段的重量損失，由損失量值的大小可以判斷是先驅粉體內殘留的水分受熱蒸發所造成的。接下來 $330^\circ\text{C}\sim 420^\circ\text{C}$ 區間連續的重量損失推測是因為殘餘

有機物與油相的燃燒而造成的，同時可以對照 DTA 圖譜的一支寬廣放熱峰。至於在 450°C 以後的連續重量損失則與鋰錳氧化物的生成有關。

進一步藉由急冷處理觀察合成時的相變化與結晶性。圖二是所得 1M 先驅物粉末由 $400\sim 900^\circ\text{C}$ ，step= 100°C ，升溫速率= $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 所進行的不持溫急冷圖。圖中可明顯的看出在升溫過程中並沒有其他相生成，表示在 300°C 先驅粉末乾燥過程中，已經因燃燒分解成 Li_2CO_3 和 MnO_2 ，並進一步在 300°C 低溫合成結晶性弱的 LiMn_2O_4 ，當溫度上升，繞射強度增加， 900°C 不持溫下時已經合成出完整 $\text{Fd}3\text{m}$ 結構的 LiMn_2O_4 。

為了使 LiMn_2O_4 具有理想的結晶構造與電性表現，將先驅粉末均處以煅燒一小時的熱處理。圖三是 1M 先驅物粉末的煅燒 XRD 圖譜。由圖中可以看出在 300°C 先驅物時，屬於鋰錳 LiMn_2O_4 的主峰均已出現，表示乳膠法可以有效增加反應物質的活性，在低溫合成出鋰錳的單相粉體，但是由於煅燒的溫度不夠使的 LiMn_2O_4 的晶體構造仍不夠完整。隨著溫度的增加，粉體的結晶性增加，到 600°C 時，大量且結構完整的鋰錳晶體已經可以合成。

利用結晶構造模擬計算所得之鋰錳氧化物繞射圖譜，其結果如圖四，其晶體結構為立方晶系，空間群為 227，鋰錳分別佔據晶格之 8(a)與 16(d)位置，晶格常數為 $a=0.823\text{nm}$ ，計算之結果如圖所示，各繞射峰 (hkl) 與強度亦標示於圖中，與乳膠法比較，可以發現合成粉體的繞射圖譜與模擬計算所得繞射圖譜的位置和強度均十分接近，證明鋰錳已經確實佔據尖晶石晶格中確實位置，且鋰/錳離子比例亦符合化學計量，證實乳膠法製成之優點與可行性。圖五則為利用晶體結構模擬軟體，輸入鋰錳氧化合物 LiMn_2O_4 其相關組成原子的空間位置與相對排列關係，所得到的立體結構示意圖。

將乳膠法合成結果對照固相法煅燒所合成出的鋰錳粉體，固相法必須高達 600°C 時才逐漸有 LiMn_2O_4 的相生成，大約在 800°C 時才能完

全合成出完整的鋰錳氧化物。因此，相較於傳統使用的固相法，乳膠法可以在更低溫度即可合成單相的 LiMn_2O_4 。

進一步考慮濃度及產量的效應，將水溶液裡陽離子的總濃度提升到 2M，並以磁石作為攪拌的方式。則當將先驅膠體進行高溫煅燒時，在超過 500 °C 時會產生不純相 Mn_2O_3 (圖六)。隨著溫度的增加，三氧化二錳的結晶性也隨之提升。可能的原因是在形成鋰錳的油水混合乳液時，由於磁石的攪拌不夠均勻使得所形成的乳液極不安定，且鋰離子與錳離子無法完全均勻的分佈在水相中。而當乳膠乾燥時，在膠狀物之中有部分區域僅有錳離子的存在，因此當進行進一步的高溫煅燒時，僅含錳離子的區域直接和氧反應形成錳的氧化物，而在 500 °C 以 Mn_2O_3 的型態出現。

因此當以均質攪拌機進行乳液的攪拌代替磁石的攪拌，再進行正常程序以得到先驅粉末進行煅燒，則可以得到如圖七的 XRD 圖譜。由圖可知出此時從 300~800 °C 均可得到單相無 Mn_2O_3 存在的 LiMn_2O_4 。當煅燒溫度提升至 600 °C 時，已經具備完整 Fd3m 結構 LiMn_2O_4 的繞射峰，而進一步提升煅燒溫度到 800 °C 時，則可以得到大量且結晶性良好的鋰錳氧化物。

比較攪拌方式對於合成粉體的特性差異如下。圖八(a)為在不同的攪拌方式下， LiMn_2O_4 粉體結晶性的比較圖。取鋰錳繞射峰(111)為比較標準，則可以明顯看出使用磁石攪拌所合成的粉體其結晶性明顯低於使用均質攪拌機所得到的粉體。接著比較 LiMn_2O_4 的粉體其晶粒大小的隨不同攪拌方式的差異。圖八(b)為晶粒大小對於合成溫度做圖。除了晶粒大小隨著溫度上升而增加的趨勢外，使用均質攪拌機所得的粉體在各種合成溫度其晶粒大小均小於使用磁石攪拌所得到的粉體。

使用均質攪拌機與磁石攪拌所得的粉體，在 800 °C 煅燒一小時下所得到的顯微結構圖分

別為圖九(a)與圖九(b)。使用磁石攪拌因為乳液的不安定以及分散的不均勻，故所形成的粉體顆粒大且凝團現象嚴重，而以均質攪拌機所形成的乳液安定性較高，且在乳液中分散均勻，故經過煅燒之後所形成的粉體顆粒較小，分散性佳且凝團現象較小。故可以得知藉由均質攪拌機所形成的粉體不僅可以合成出單相粉末，而且在結晶性，粉體的顯微型態上均有良好的改善。

將以均質攪拌機所製得的粉體經 800 °C 煅燒一小時後，進行組裝電池後所測得的電性結果如圖十所示。第一圈的充電電容為 120.4mAh/g，放電電容為 113mAh/g，充放電效率為 94%。隨著充電次數的增加，充放電效率也逐漸增加，到循環第 15 圈時效率高達 99.4%。顯示隨著循環次數的增加，可以進行可逆遷入遷出的鋰離子數目已經逐漸固定。而當充放電循環到第十五次時，電容量仍高達 106.3mAh/g，為初始電容的 94%，顯示乳膠法所製得的粉體其晶體結構安定，可以提供鋰離子穩定的進出，並在循環後保持良好的電化學活性與理想的電容值，證明了以新型乳膠法合成鋰離子電池鋰錳陰極材料的可行性。

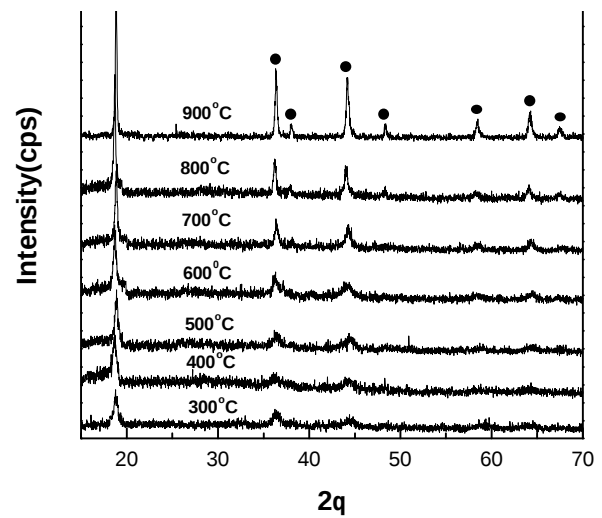
五. 結論

使用新型乳膠製程，在陽離子濃度為 1M 並利用磁石攪拌的製程條件下，可以於低溫 300 °C 下得到結晶性的鋰錳氧化物粉體，若進一步高溫煅燒後可得到單相且結晶性良好的 Fd3m 結構之 LiMn_2O_4 。其晶體構造符合結構模擬計算的結果。當陽離子濃度增加到 2M，使用磁石攪拌會在高溫煅燒下出現不純物，若以均質攪拌機做處理則可以得到安定的乳液並在高溫煅燒獲得單相粉體。使用均質攪拌機所可得到在結晶性以及粉體型態上均優於磁石攪拌製備的粉體。乳膠法因具備高反應活性，故單相合

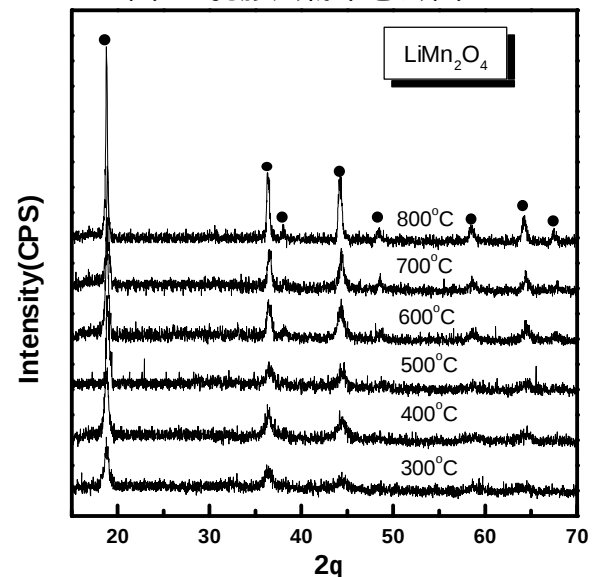
成之溫度較固相法大為下降。並且以 2M 乳膠法所製得的粉體經 800 °C 煅燒一小時後，製成極片進行電池測試，則擁有良好的循環特性與電容表現，故乳膠法可製得鋰離子電池之有效陰極材料。

六. 參考文獻

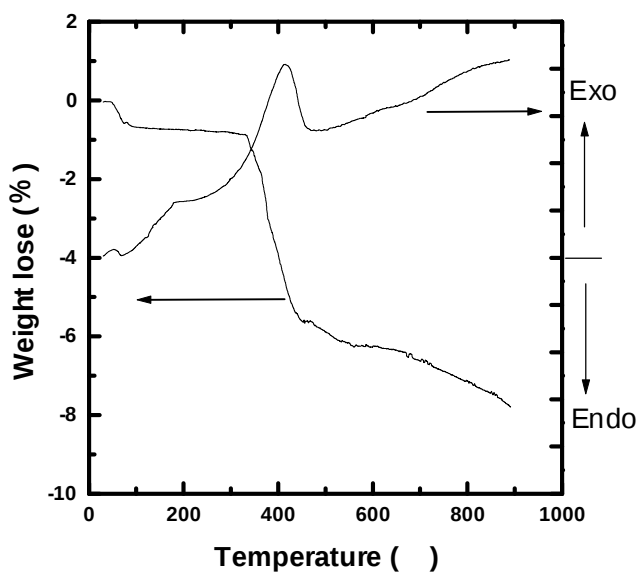
- [1] Z. Zhang, D. Fouchard, and J. R. Rea, *J. Power Sources* **70** (1998) 16.
- [2] C. Delmas, J. P. Peres, A. Rougier, A. Chadwick, *J. Power Sources* **8**(1997).
- [2] T. Ohzuku, M. Kitagawa, and T. Hirai *J. Electrochem. Soc* **137**,769(1990).
- [4] J. M. Tarascon, E Wang, F. K. Shokoohi, S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**,2859(1991).
- [5] A. Momchilov, V. Manev, and A. Nassalevska, *J. Power Sources*, **41**,305(1993).
- [6] P. Barboux, J. M. Tarascon, and F. K. Shokoohi, *J. Solid. State. Chem.*, **94**,185(1991).



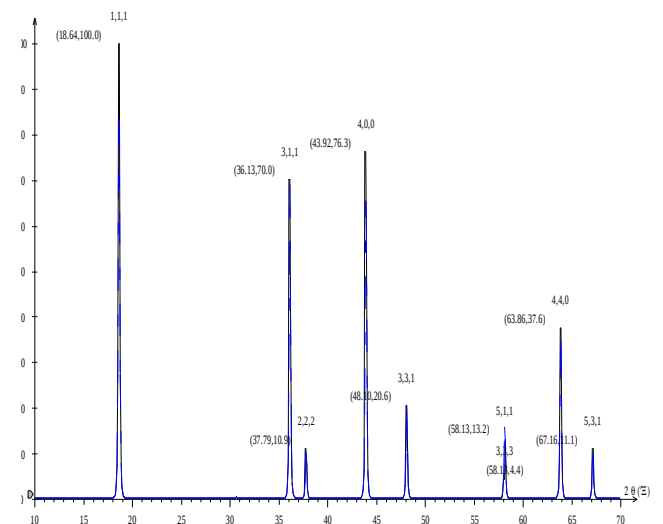
圖二 乳膠法粉末急冷圖



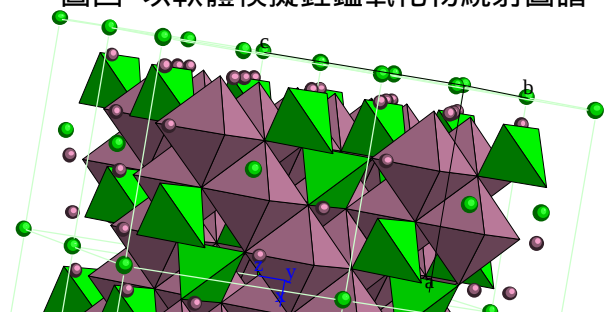
圖三 乳膠法粉末煅燒一小時



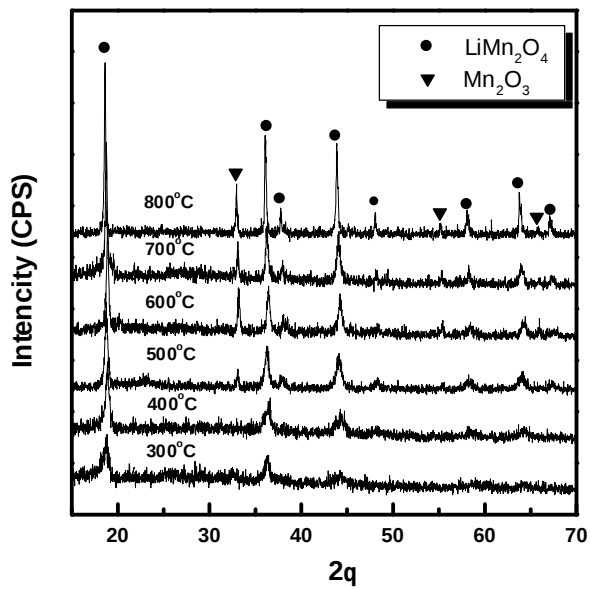
圖一 乳膠法先驅粉末熱分析圖譜



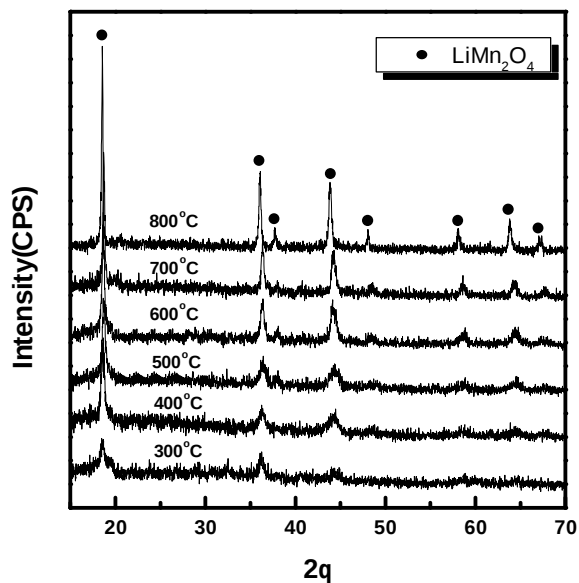
圖四 以軟體模擬鋰錳氧化物繞射圖譜



圖五 以軟體模擬立體結構示意圖

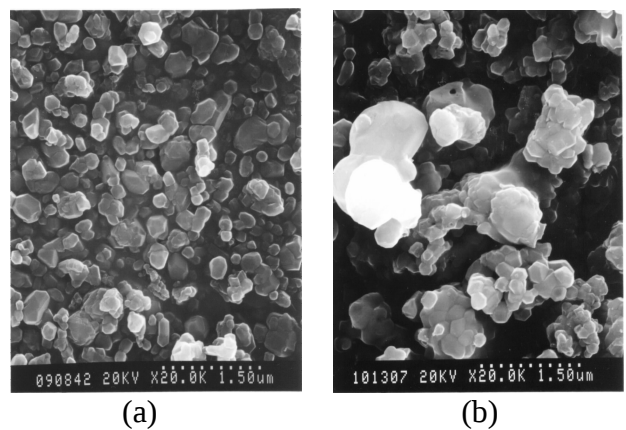


圖六 高濃度乳膠法粉末煅燒一小時繞射圖

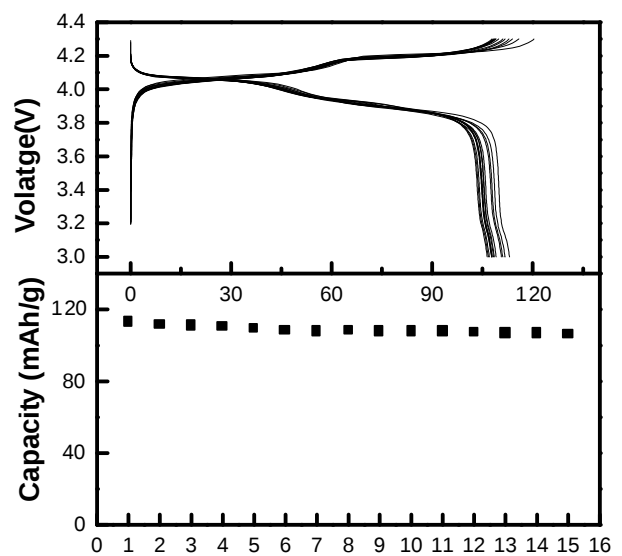


圖七 均質攪拌機進行乳膠法粉末煅燒

圖八 不同攪拌方式比較圖 (a)晶粒大小比較 (b) 繞射強度比較



圖九 乳膠製備粉末經 800 °C 煅燒一小時 (a) 由均質攪拌機攪拌 (b)由磁石攪拌



圖十 乳膠法製備粉末電性分析圖