

锰源对合成尖晶石锰酸锂的影响及 电化学性能分析

崔勇¹, 唐啸虎¹, 邵忠财¹, 邵鸿媚¹, 张伟¹, 李学田¹, 董华²

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159; 2. 西北工业集团有限公司, 西安 710043)

摘要: 使用不同金属锰源(醋酸锰, 硫酸锰, 氯化锰)为原料, 合成具有尖晶石结构的锂离子电池正极材料锰酸锂。首先采用共沉淀法合成锰酸锂前驱体, 然后采用空气中热处理手段制备锰酸锂正极材料。通过X射线衍射、扫描电镜对合成材料的结构、形貌及组成进行分析, 结果表明三种锰源制备的锰酸锂正极材料均具有尖晶石结构。采用电化学方法测试合成材料组装的锂离子电池充放电性能, 结果显示氯化锰、醋酸锰及硫酸锰制备的锰酸锂正极材料分别具有108.9、104.4和95.5 mAh/g的放电比容量, 表明使用氯化锰作为锰源制备的锰酸锂正极材料具有最佳的电化学放电性能, 在经历50次充放电循环之后, 锰酸锂正极材料仍然具有97.4%的容量。

关键词: 锰源; 锰酸锂; 锂离子电池; 电化学性能

中图分类号: TM912 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1251.2024.03.010

Effect of Manganese Source on Synthesis of Spinel Lithium Manganate and Analysis of Electrochemical Performance

CUI Yong¹, TANG Xiaohu¹, SHAO Zhongcai¹, SHAO Hongmei¹,
ZHANG Wei¹, LI Xuetian¹, DONG Hua²

(1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Northwest Industries Group Co., Ltd., Xi'an 710043, China)

Abstract: Using different metal manganese sources, manganese acetate, manganese sulfate, manganese chloride as raw materials, lithium ion battery cathode material lithium manganate with spinel structure was synthesized. The lithium manganate precursor was synthesized by co-precipitation way, and then the lithium manganate cathode material was prepared by heat treatment in air. The structure, the morphology and composition of as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction and SEM. The charge and discharge performance of the lithium-ion battery was tested by electrochemical method. The lithium manganate cathode materials prepared by three manganese sources had uniform spinel structure. The cathode materials prepared by manganese chloride, manganese acetate and manganese sulfate had the electrochemical properties of 108.9, 104.4 and 95.5 mAh/g. The lithium manganate cathode material prepared using manganese chloride as a manganese source had the best electrochemical discharge performance, and still had a capacity of 97.4% after 50 charge and discharge cycles.

Key words: manganese source; LiMn_2O_4 ; Li-ion batteries; electrochemical performance

收稿日期: 2023-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(52004165); 2023年度沈阳市科技技术计划项目(23-407-3-27); 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(面上项目)(JYMS20230180)

作者简介: 崔勇(1983—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为锂离子电池正负极材料的制备及应用、薄膜太阳能电池材料的制备及应用。

锂离子电池具有高容量、长期循环稳定性好等优点,广泛应用于通信、汽车、储能等领域^[1]。锂离子电池的发展离不开材料的开发和性能优化,正、负极材料在很大程度上决定了锂离子电池的电化学性能。锂离子电池的正极材料主要有钴酸锂(LCO)^[2]、磷酸铁锂(LFP)^[3]、锰酸锂(LMO)^[4-5]和镍钴锰三元(NCM)材料^[6-7]。由于环境保护和成本因素,钴和镍的使用受到限制^[8-10]。尽管LFP作为锂离子电池的正极材料具有良好的稳定性和成本优势,但其放电比容量难以提高,并且在高温下放电比容量下降明显,该现象影响了其作为锂离子电池正极材料的大规模应用^[11-13]。锰元素具有含量高、分布广和开发生产成本低等优点,且制备的锰酸锂正极材料具有高放电平台和高放电电压的优势,具有良好的应用前景。但锰酸锂本身也存在一定的缺陷,由于Jahn-Teller效应的存在^[14-17],锰酸锂电池的循环稳定性受到了很大影响,因此对锰酸锂进行性能优化和改进成为当前研究的重点方向。

锂离子电池正极材料的合成方法包括沉淀法、水热法和高温固相法。沉淀法是制备超细粉体的有效方法,具有制备条件简单、反应快速、粉体形貌可控、尺寸均匀等优点,也是制备锂离子电池正极材料的一种优良方法。

为了获得分散均匀的粉末,本文使用不同锰源,采用沉淀法制备锰酸锂正极材料,对其结构、形貌进行表征。研究不同锰源对锰酸锂正极材料的放电性能、循环性能和交流阻抗的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、醋酸锰($(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、碳酸氢铵(NH_4HCO_3)、氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP),以上试剂均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

采用化学沉淀法制备锰酸锂(LiMn_2O_4)正极材料,工艺流程如图1所示。

分别配制一定浓度的碳酸氢铵溶液和锰源溶液。碳酸氢铵作为沉淀剂,以每分钟10滴的速度滴入锰源溶液中,制备锰酸锂前驱体。将锰酸锂前驱体和锂源在研钵中研磨,使两者混合均匀,放

置在马弗炉中加热到 $500\text{ }^\circ\text{C}$,保温2 h,然后加热到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 保温10 h,制得锰酸锂正极材料。为便于比较,将由硫酸锰、醋酸锰和氯化锰合成的锰酸锂材料分别表示为LMO-S、LMO-A和LMO-C。

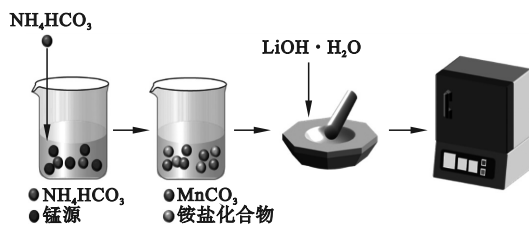


图1 锰酸锂正极材料的制备流程

Fig. 1 Fabrication process of LMO cathode materials

电极由活性物质锰酸锂、炭黑和PVDF的混合物制备而成,质量比为8:1:1。将混合物分散在N-甲基吡咯烷酮中,所得浆液均匀分散在铝箔上, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥12 h后,组装CR2032型号硬币电池。

1.3 样品表征

采用Cu-K α 辐射的X射线衍射仪(XRD,岛津6100,日本岛津公司)测定样品的晶体结构,XRD数据采集范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫速 $7^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电镜(SEM,VEGA3-XMU,捷克Tescan公司)在20 kV强度的电子束条件下测量样品的形貌。采用能量色散X射线光谱(ZEISS GeminiSEM 500,卡尔蔡司公司)对样品表面的元素进行鉴定。

1.4 电化学性能表征

在3.3~4.5 V范围内测试锰酸锂的电化学性能,扫描速率为 0.1 mV/s 。电化学性能交流阻抗谱(EIS)测量在 $0.01 \sim 100\text{ kHz}$ 频率范围内进行。

2 结果与讨论

2.1 锰酸锂的结构分析

不同锰源制备锰酸锂正极材料的XRD谱图,如图2所示。

由图2可知,LMO-A、LMO-C和LMO-S三个样品在衍射角分别为 18.67° 、 36.21° 、 37.88° 、 44.02° 、 48.21° 、 58.64° 、 64.01° 、 67.32° 、 75.81° 和 76.85° 处出现衍射峰,与JCPDS 70-3120卡片中锰酸锂的(111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440)、(531)、(533)和(622)晶面峰值相对应,无明显偏移,属Fd-3m空间群的立方尖晶石结构。

使用Jade软件对数据进行整理,得到不同锰

源制备锰酸锂的晶面间距 a 和晶胞体积 V 。利用布拉格方程、谢乐公式等计算出晶面间距及晶粒尺寸 D , 如表 1 所示。

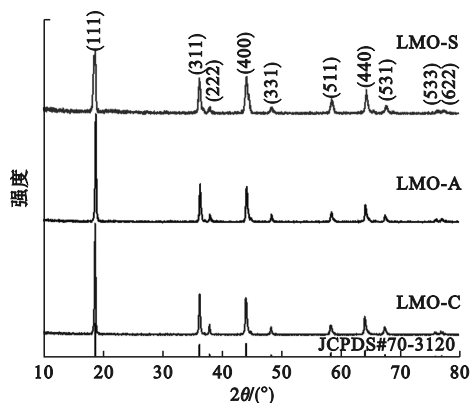


图 2 锰酸锂正极材料的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of spinel lithium manganate cathode materials

表 1 不同锰源合成锰酸锂样品的参数

Table 1 Parameters of lithium manganate synthesized from different manganese sources

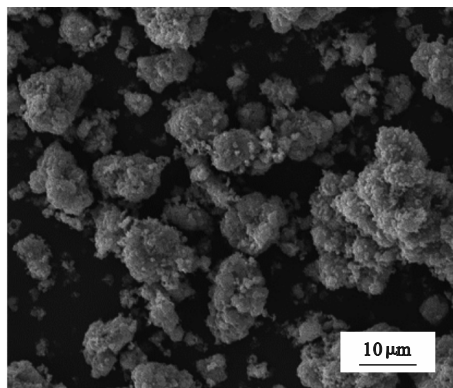
锰酸锂	$a/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	D/nm
LMO-A	8.222 5	555.92	50.3
LMO-S	8.230 6	557.55	55.9
LMO-C	8.216 3	554.66	45.8

衍射峰面越宽, 晶粒尺寸越小, 越有利于 Li^+ 的扩散。综合图 2 和表 1, 比较三种不同锰源合成的锰酸锂样品可知, LMO-C 相较于 LMO-A 和 LMO-S, 拥有更小的晶粒尺寸和更短的晶面间距, 更有利于 Li^+ 的传输扩散。

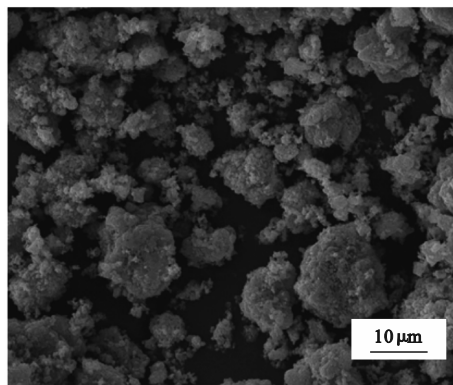
2.2 锰酸锂的形貌分析

图 3 为不同锰源合成的尖晶石锰酸锂正极材料的 SEM 图像。由图 3 可见: 样品 LMO-S 颗粒分布大小不一, 在图示倍率下的 SEM 图像中, 颗粒聚集严重, 成块较明显; LMO-C 和 LMO-A 的颗粒分布较为均匀, 颗粒成块少且小; 与 LMO-A 相比, LMO-C 的颗粒样貌更为完整分散, 无明显颗粒团聚。锂离子电池性能与正极材料的形貌、尺寸、分散性有关, 为了提高电池的性能, 必须提高电极内的 Li^+ 扩散速度, 缩短 Li^+ 在正极材料中的扩散距离。电极材料的粒径影响了 Li^+ 的扩散, 进而影响锂离子电池的额定容量。从这方面来看, 电极的结构越细小, 对电池性能越有利, 在此类电极中, Li^+ 扩散距离显著缩短, 有利于电池的电化学性能提高。图 3 中材料的分散程度和粒径

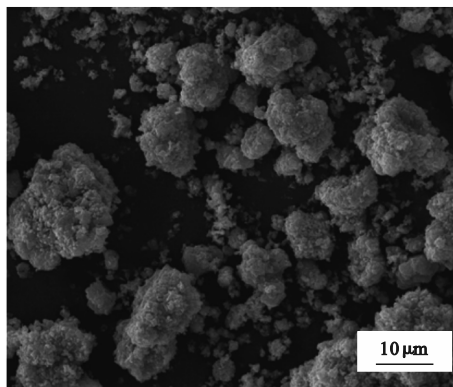
大小与 XRD 测试计算结果基本吻合。该部分结果也与下文中锰酸锂的电化学测试结果一致, 表明氯化锰作为锰源制备的锰酸锂正极材料有较好的容量和电化学循环性能。



(a) LMO-A



(b) LMO-C



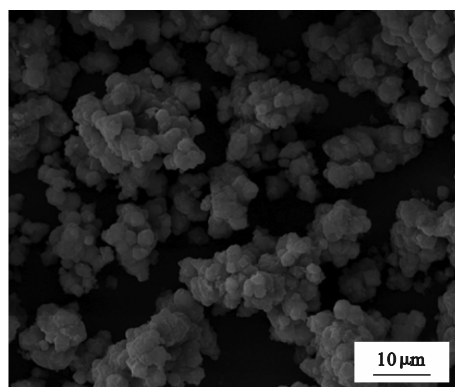
(c) LMO-S

图 3 不同锰源合成尖晶石锰酸锂正极材料的 SEM 图像

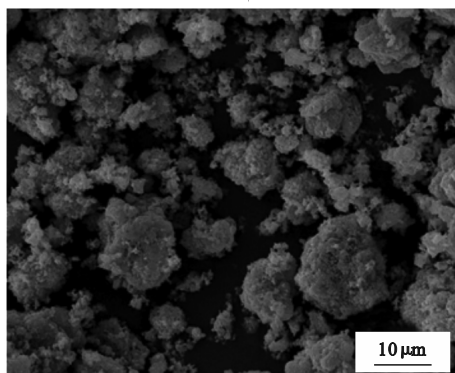
Fig. 3 SEM images of spinel lithium manganate cathode materials synthesized from different manganese sources

氯化锰作为锰源制备锰酸锂的 SEM 图如图 4 所示。由图 4(a) 可见, 锰酸锂前驱体尺寸均匀, 分散性好, 但无完整的粒状结构和清晰的晶界。由图 4(b) 可见, 锰酸锂前驱体煅烧完成后, 形成了完整的粒状结构和清晰的晶界, 得到的材料具有良好的分散性。由图 4(c)、图 4(d) 可知, 元素

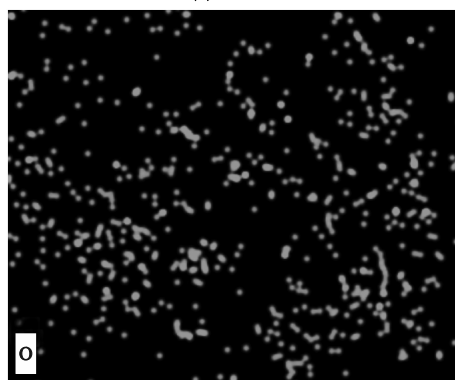
均匀分布,无明显的团聚现象。



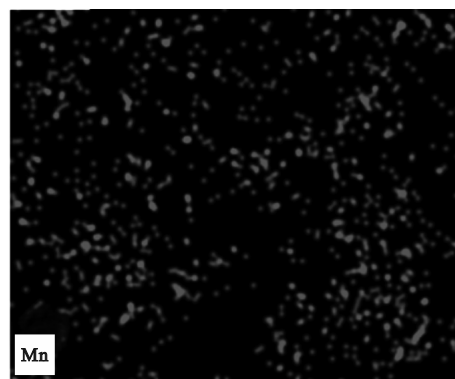
(a) 锰酸锂前驱体



(b) 锰酸锂



(c) 氧元素



(d) 锰元素

图4 氯化锰为锰源制得锰酸锂的SEM图像

Fig.4 SEM images of lithium manganate produced by using manganese chloride as manganese source

2.3 锰酸锂的电化学性能分析

三种不同锰源制备的锰酸锂正极材料在0.2C倍率下的首次充放电曲线如图5所示,充放电50次的循环性能曲线如图6所示,其放电性能数据如表2所示。

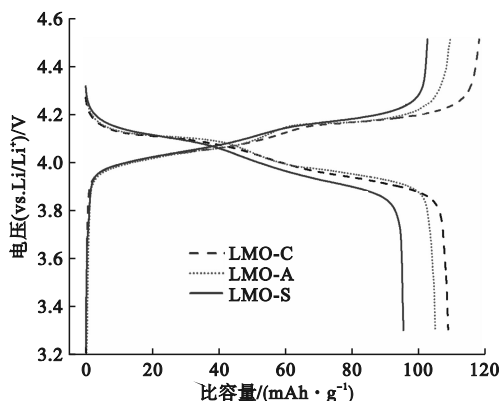


图5 锰酸锂正极材料的首次充放电图

Fig.5 Initial charge/discharge diagram of lithium manganate cathode materials

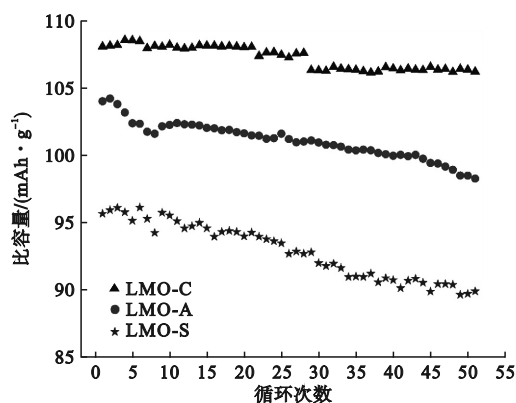


图6 锰酸锂正极材料充放电50次的循环性能曲线

Fig.6 Cycle performance curves of lithium manganate cathode materials for 50 times of charging and discharging

由图5可见,三种不同锰源的锰酸锂正极材料充放电曲线均出现两个明显的电压平台,表明锰酸锂的充放电过程是分步进行的,两个电压平台对应不同的电化学反应过程。由图6可知,LMO-C的放电容量为108.9 mAh/g,明显高于LMO-A和LMO-S(放电容量分别为104.4 mAh/g和95.5 mAh/g),具有更好的优势。

由表2可知,LMO-C相比LMO-A和LMO-S,拥有更高的放电容量、更好的容量保持率。在使用三种不同锰源制备锰酸锂的过程中,不同锰源与铵根离子结合的产物分别为氯化铵、醋酸铵和硫酸铵,以上三种产物对应的标准摩尔生成焓分别为-314.43、-518.52和-1180.85 kJ/mol,

由于氯化铵的标准摩尔生成焓最大,氯离子在溶液中存在时,更易结合铵根离子,使沉淀更为完全,制备的锰酸锂粉末晶格参数最小,在充放电时有利于 Li^+ 的扩散,因此使用氯化锰作为锰源时制备的锰酸锂正极材料性能最佳。

表2 锰酸锂正极材料在 0.2C 下充放电循环 50 次的放电性能数据

Table 2 Performance data of lithium manganate cathode materials at 0.2C for 50 charge/discharge cycles

锰酸锂	放电容量/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)		容量保持率/%
	第1次	第50次	
LMO-C	108.9	106.2	97.4
LMO-A	105.0	98.2	93.5
LMO-S	95.5	89.9	94.1

2.4 锰酸锂的交流阻抗分析

为研究不同锰源对锰酸锂电化学性能的影响,进行了循环伏安分析。不同锰源制备的锰酸锂正极材料 50 次充放电循环后循环伏安(CV)曲线如图 7 所示。

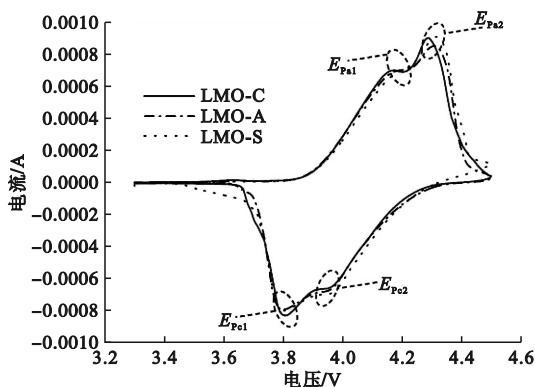


图7 锰酸锂正极材料 50 次充放电循环后的循环伏安曲线

Fig.7 CV of lithium manganate cathode materials after 50 charge/discharge cycles

由图 7 可见,不同锰源制备正极材料的 CV 曲线都有两对氧化还原峰,表明发生了两个氧化还原反应,对应 Li^+ 的脱出与嵌入,与图中的两个充放电平台相呼应。两对氧化还原峰之间的峰值电位差(ΔE_p)反映了电池的极化程度,峰值电流强度反映了电化学反应的强度,由图 7 可知,LMO-C 的峰值电位差弱于 LMO-A 与 LMO-S,而其相应的峰值电流强度却远大于 LMO-A 与 LMO-S。在三者的循环伏安分析中,LMO-C 的 ΔE_{p1} 和 ΔE_{p2} 分别为 362 mV 与 337 mV,明显小于 LMO-A 与 LMO-S 的 ΔE_{p1} 与 ΔE_{p2} 。表明在充放

电过程中 LMO-C 具有较好的电化学反应活性及较小的极化反应,拥有更好的电化学性能。

图 8 为氯化锰作锰源合成正极材料首次(LMO-CF)和 50 次(LMO-C50)充放电后的循环伏安曲线。

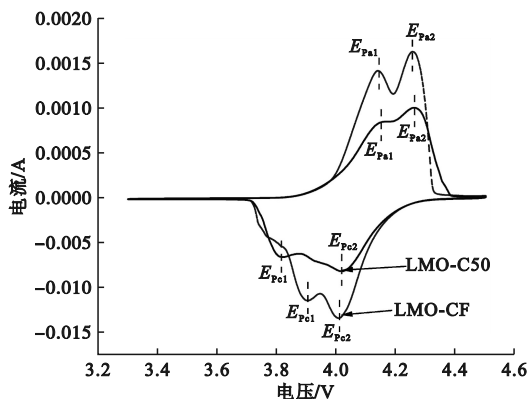


图8 氯化锰合成锰酸锂正极材料首次和 50 次充放电后的循环伏安曲线

Fig.8 CV of first and 50th cycles of lithium manganate cathode materials synthesized from manganese chloride

由图 8 可知,合成的材料都存在两个氧化还原峰,对应着正极材料的充放电过程。LMO-CF 的峰值电位差 ΔE_{p1} 为 241 mV,明显小于 LMO-C50 的 ΔE_{p1} ,说明在充放电过程中,LMO-C 正极材料发生较为严重的极化反应,与此同时,LMO-CF 的峰值电流强度也远大于 LMO-C50,表明充放电过程中,材料不仅发生了极化反应,同时材料结构也发生了一定的变形,从而导致材料的电化学反应活性降低。

不同锰源制备的锰酸锂正极材料在相同条件下测试的交流阻抗(EIS)图谱如图 9 所示,拟合关系如图 10 所示,图中 ω 为测试时的角频率。

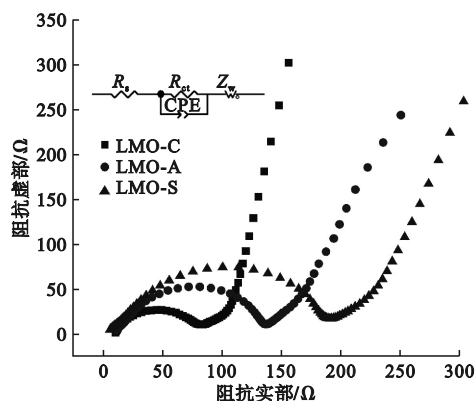


图9 锰酸锂正极材料的 EIS 图谱和等效电路图
Fig.9 EIS profiles of lithium manganate cathode materials

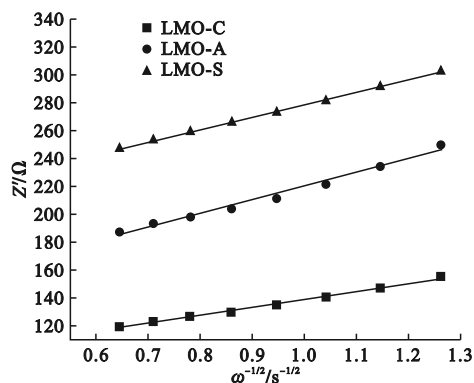


图10 锰酸锂正极材料 EIS 图的拟合关系图

Fig. 10 Fitted relationships of EIS profiles for lithium manganate cathode materials

图9中每个样品的阻抗谱均由一个高频区的半圆和一条低频区的斜线组成, EIS图谱中, 高频区的半圆表示电极表面和电解液界面的双电层电容(CPE)和电荷转移电阻(R_{ct}), 低频的斜线代表 Li^+ 在电解液中的传输阻力, 也称为 Warburg 阻抗(Z_w)。图10的拟合直线显示了三种样品 Warburg 阻抗的变化趋势。拟合方程为

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \cdot \omega^{-1/2} \quad (1)$$

式中: R_s 为电池初始内阻; σ 为 Warburg 阻抗比例系数。

锰酸锂正极材料的奈奎斯特图参数见表3所示。表中 D_{Li^+} 为 Li^+ 扩散系数, 其计算式为

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (2)$$

式中: R 为气体常数; T 为测试时的温度; A 为电解液与电极接触面积; n 为反应转移电子数; F 为法拉第常数; C 为 LiMn_2O_4 正极材料中 Li^+ 的浓度。

表3 锰酸锂正极材料的奈奎斯特图参数

Table 3 Nyquist diagram parameters of lithium manganate cathode materials

锰酸锂	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	σ	$D_{\text{Li}^+}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
LMO-C	9.202	67.42	57.72	1.998×10^{-14}
LMO-A	10.43	113.9	99.35	6.710×10^{-16}
LMO-S	6.421	162.6	88.29	8.496×10^{-16}

由表3可知, LMO-A和LMO-S的 Warburg 阻抗比例系数相差不大, Li^+ 扩散系数也相差不大, 且远高于LMO-C。而LMO-C有着较小的 Warburg 阻抗比例系数和较大的 Li^+ 扩散速率, 意味着 Li^+ 在充电过程中能更快速, 在放电过程中 Li^+ 的扩散阻力更小, 自产热更少。

3 结论

以不同锰源为原料, 采用共沉淀法制备锰酸锂正极材料, 对其进行了 XRD、SEM 分析。探讨不同锰源对锰酸锂电化学性能的影响, 结论如下。

1) 氯化锰作锰源合成的锰酸锂具有优良的形貌结构和电化学性能, 首次放电容量为 108.9 mAh/g, 50 次充放电循环后的放电容量为 106.2 mAh/g, 容量保持率为 97.4%。

2) 在循环阻抗测试中, 氯化锰作锰源合成的正极材料具有最小的极化程度和最快的 Li^+ 扩散速率。

3) 在三种不同锰源中, 氯化锰是用沉淀法合成锰酸锂的最佳锰源。

参考文献 (References):

- [1] BERG H, ZACKRISSON M. Perspectives on environmental and cost assessment of lithium metal negative electrodes in electric vehicle traction batteries [J]. Journal of Power Sources, 2019, 415: 83–90.
- [2] GOODENOUGH J B. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 14–18.
- [3] CHANG C C, LEE K Y, LEE H Y, et al. Trimethyl borate and triphenyl borate as electrolyte additives for LiFePO_4 cathode with enhanced high temperature performance [J]. Journal of Power Sources, 2012, 217: 524–529.
- [4] THIRUPATHY J, ARCHANA T. Dielectric and thermal transport properties of lithium manganate (LiMn_2O_4) for use in electrical storage devices [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021, 10(11): 113002.
- [5] REZVANI S J, PARMAR R, MARONI F, et al. Does alumina coating alter the solid permeable interphase dynamics in LiMn_2O_4 cathodes? [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(49): 26670–26677.
- [6] LIU S N, LU S, FU Y Y, et al. In-situ measurement of the heat generation of LiFePO_4 and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ batteries [J]. Journal of Power Sources, 2023, 574(1): 233187.
- [7] GONG C X, LV W X, QU L M, et al. Syntheses and electrochemical properties of layered $\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 151–155.
- [8] 高虹, 李学田. $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 超薄电极的制备 [J]. 沈阳理工大学学报, 2022, 41(4): 42–48.
- [9] GAO H, LI X T. Preparation of ultra-thin $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ electrode [J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2022, 41(4): 42–48. (in Chinese)
- [9] JING X H, WU Z N, ZHAO D D, et al. Environmentally friendly extraction and recovery of cobalt from simulated solution of spent ternary lithium batteries using the novel ionic liquids of $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2]^+$ [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(6): 2475–2485.

(下转第 89 页)