

Experimental Study on LiMn₂O₄ Coatin

Guangkuang Deng¹, Huacheng Li¹, Yingquan Yang¹, Lulu Situ¹, Liping Huang²

¹CITIC Dameng Mining Industries Ltd., Chongzuo Branch, Chongzuo Guangxi

²Guangxi National Normal University, Chongzuo Guangxi

Email: 1226726676@qq.com

Received: Oct. 17th, 2019; accepted: Oct. 30th, 2019; published: Nov. 6th, 2019

Abstract

In this test, LiMn₂O₄ was synthesized by secondary sintering using a high temperature solid phase method. Under the unchanged condition of sintering time and sintering temperature, the effects of different Al doping amount on the properties of LiMn₂O₄ materials were investigated by testing the tap density (TD), particle size distribution, pH value and electrochemical performance. Experimental studies have shown that when the Al doping amount is 0.8%, the secondary sintering temperature is 700°C, and the sintering time is 10 h, the performance of LiMn₂O₄ is optimal. At this time, the particle size D₅₀ is 15.50 μm; the tap density is 2.03 g/cm³, and the initial capacity of the battery material is 116.46 mAh/g under the conditions of 3.0 to 4.4 V and 0.2 C rate. 50 cycles capacity retention is 96.13%. The experimental results of this thesis have certain reference significance for the modification of LiMn₂O₄ materials.

Keywords

LiMn₂O₄, Al Doping, Lithium Ion Battery, Electrical Properti

锰酸锂包覆试验研究

邓光矿¹, 李华成¹, 杨英全¹, 司徒露露¹, 黄丽萍²

¹中信大锰矿业有限责任公司崇左分公司, 广西 崇左

²广西民族师范学院, 广西 崇左

Email: 1226726676@qq.com

收稿日期: 2019年10月17日; 录用日期: 2019年10月30日; 发布日期: 2019年11月6日

摘要

本试验采用高温固相法经二次煅烧结合成锰酸锂。在烧结时间、烧结温度不变的情况下, 通过对振实密度(TD)、粒度分布、pH值、电化学性能进行测试, 探究不同Al掺杂量对锰酸锂材料性能的影响。试验研究表明, 当Al掺杂量为0.8%, 二次烧结温度为700°C, 烧结时间为10 h时, 锰酸锂的性能达到最佳。此时, 粒度D₅₀为15.50微米, 振实密度达到2.03 g/cm³, 在3.0~4.4 V电压范围和0.2 C倍率的条件下, 电池

材料的初始容量为116.46 mAh/g, 50次循环容量保持率为96.13%。本论文的试验研究结果对于锰酸锂材料的改性具有一定的参考意义。

关键词

锰酸锂, Al掺杂, 锂离子电池, 电性能

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

近年来, 我国大力发展新能源汽车以缓解传统汽车在使用时对于一次能源的过度损耗, 用于新能源汽车的电池材料有: 镍氢电池材料、锂离子电池材料、燃料电池材料等。锂电池正极材料主要包括: 钴酸锂、镍钴锰酸锂、锰酸锂、磷酸亚铁锂, 随着国家电动自行车安全规范标准的出台以及锰酸锂电池的使用成熟, 将会有越来越多的电动自行车使用锰酸锂电池, 随着新能源汽车的快速推进及锰酸锂电池技术的进一步提高, 锰酸锂电池将逐步应用到纯电动车和混合动力汽车上, 市场前景十分看好[1]。尖晶石型锰酸锂正极材料由于具有工作电压高, 安全性好、成本低廉、环境污染小等突出特点, 逐渐替代了商用氧化钴锂, 成为新能源汽车电池的首选材料[2]。

1.1. 锰酸锂电池材料(LiMn₂O₄)

锰酸锂材料中的尖晶石型锰酸锂(LiMn₂O₄)主要制备方法有固相反应法以及 Penchini 法、溶胶凝胶法等液相反应法, 其中固相反应法工艺流程简单, 易于实现规模化生产, 所以多用此法进行大规模生产。可以作为固相反应法制备锰酸锂的锰源有 MnO₂、Mn₂O₂、Mn₂O₄、MnCO₃ 等锰化合物, 目前国内外厂商大多采用电解二氧化锰(EMD)为锰源制备锰酸锂[3], 锰酸锂结构示意图如图 1。

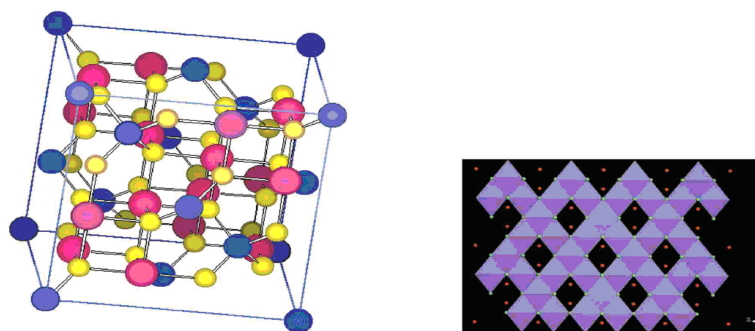


Figure 1. Schematic diagram of LiMn₂O₄ structure

图 1. LiMn₂O₄ 结构示意图

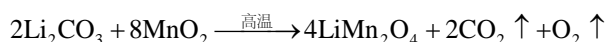
1.1.1. 固相法——高温固相法

固相实验法是一种将固相的反应物进行混合后, 在一定的反应温度下对反应物进行一段时间的煅烧使其得到充分的反应, 从而制得目标产物的方法。

高温固相法属于固相法中的一种, 同时还是制备锰酸锂最传统的方法。首先将锰化合物与锂盐按一

定的比例进行混合并研磨，随后将其在高温下进行烧结[4]。这一种方法由于化学工艺相对来说简单，操作方便，生产条件容易控制，因而言更为容易实现工业化。但是通过实际操作发现在采用该方法进行制备锰酸锂材料时，会由于反应物在进行混合时混合均匀性差，从而造成产物性能相差较大，结果导致所制得材料产物颗粒大小和物相分布不均匀，最后导致产品的电化学性能相对较差。为了解决这个问题，相关学者试图并通过使用节段性烧结或添加分散剂改进材料的产品性能。

制备尖晶石型锰酸锂固相合成反应式：



本试验采用的高温固相法工艺流程基本如图 2：

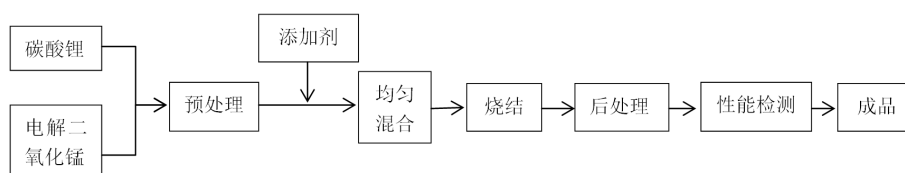


Figure 2. Process flow chart of high temperature solid phase method

图 2. 高温固相法工艺流程图

1.1.2. 软化学法

软化学法的基本原理为通过制备目标产物单项前驱体，让反应物能在分子或原子水平上混合，从而使得反应物能在温度条件相对较低、时间较短内发生固相反应，最终得到物相均匀的目标产物。基本的软化学法包括溶胶—凝胶法、共沉淀法等。

1.2. 尖晶石型锰酸锂材料的循环性能差的原因

一般认为有这几种原因导致尖晶石型锰酸锂循环性能较差： Mn^{3+} 发生歧化反应和溶解流失、充放电时 LiMn_2O_4 晶相的结构变化、电解液高电位下分解等。目前人们一般通过降低比表面积、表面包覆、掺杂和选择抗氧化电解液等途径来改善尖晶石型锰酸锂的循环性能[5]。

1.2.1. Mn^{3+} 的歧化反应和溶解流失

在制备尖晶石型锰酸锂的材料到电池的过程中，在材料中的活性反应物质的 Mn 直接参与在电解质中的溶解和高压的条件下对电池充电和放电反应，并 Mn^{3+} 将发生歧化反应： Mn^{3+} (固体) \rightarrow Mn^{4+} (固体) + Mn^{2+} (溶液)。

在该反应中， Mn^{3+} 转化成的 Mn^{2+} 溶解于电解液中促使该反应持续发生，从而导致电池的活性反应物质 Mn 发生不可逆损失进而在宏观上表现为锰酸锂电池容量衰减，电池循环性能变差。

1.2.2. LiMn_2O_4 晶相结构变化

锰酸锂 LiMn_2O_4 晶相结构的变化本质上是指一种由于发生 Jahn-Teller 效应的晶型转变。Jahn-Teller 效应描述了从垂直方向上的结晶相的转变，而晶体转化指晶体之间的晶体结构的过程中充电和放电周期的转变。在锰酸锂电池的放电的结束时，Jahn-Teller 效应从晶体粒子的表面发生，并且然后扩散到整个颗粒。但从热力学角度，整个反应系统还没有达到真正的平衡。晶相被连续地转化并积累，从而引起晶体的原始立方结构被破坏，并且正方晶结构的新阶段新建立的。由于新建立的四方相相对于立方相而言对称性较低、原子较为混乱，基本没有电化学的活性，尖晶石型晶相结构的这种不可逆的转变会造成 LiMn_2O_4 容量衰减，从而导致循环性能差。

1.2.3. 高电位下电解液的分解

电解液分解的原因是电池在充电结束时, 电极中 Mn^{4+} 的离子浓度达到一个最大值具有强氧化性的 Mn^{4+} 广泛的分布于整个溶液体系中。在本实验制备的锂离子电池中使用的电解质溶剂通常为碳酸酯化合物, 以及这些化合物将总是被所述电极材料的表面上的锂离子电池的充电和放电期间分解分解得到产物不仅加快 Mn 的溶解, 还会在电极的表面形成一种增加电极阻抗的钝化膜, 然后造成电极材料容量衰减。因此, 我们可以通过在正电极的高电位检测电解液的耐氧化性验证 LiMn_2O_4 正极材料和电解液的相容性。

1.3. 尖晶石锰酸锂材料包覆改性研究

锰酸锂(LiMn_2O_4)材料特点为: 价格低、对环境友好、优异的安全性能、充放电时电压平台高和倍率性能好等, 因此该材料可用于商业化应用, 拥有良好发展前景。但是, 它仍然有一些缺点, 如循环性能差, 特别是在高温条件下, 容量迅速衰减。而对其进行改善的方法主要有: 掺杂和包覆[6]。在所有掺杂、包覆材料中, TiO_2 由于热稳定、结构稳定性良好, 离子能快速进出等特性, 受到了广泛关注[7]。Yi [8] 等通过共沉淀法制备出 Al^{3+} 掺杂的球形正极材料 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 。制得的 $\text{LiAl}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 样品具有较好的循环稳定性和倍率性能, 通过电化学阻抗(EIS)、循环伏安法(CV)测试发现 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 显示出比 LiMn_2O_4 更好的电化学性能[9]。 Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 等多种氧化物均能有效的抑制 HF 对锰酸锂电极材料的侵蚀, 提高材料的循环性能[10]。 Al_2O_3 因价格低、化学稳定性好以及两性氧化物所具有的较高的电子电导率而成为尖晶石 LiMn_2O_4 表面包覆改性的首选材料之一[11]。

1.4. 本试验研究目的

在政策对于新型能源电池的能量密度和快充性能双重要求下, 由于锰酸锂电池具备的功率性能、放电倍率性能和低温性能好、还有电压频率高的特点, 充分满足市场需求。锰酸锂如果能够保持其原有优势, 并通过技术创新, 提高循环次数, 提升容量, 增强高低温性能等, 将在新能源市场细分领域占有一席之地[12]。因此, 在为了提高速率性能和尖晶石型锰酸锂的循环性能, 迫切需要设计一种锰酸锂的阴极材料的涂层改性技术。

本课题主要通过用高温固相法合成锰酸锂材料, 借助激光粒度分析、BET、电化学性能进行测试、分析, 对包覆前后的锰酸锂合成样品的粒度分布、比表面积以及电化学性能等结果进行研究, 从而从实验中得出对于尖晶石型锰酸锂正极材料性能改性优化的最佳的铝包覆量。

2. 实验方案及步骤

2.1. 试验原料

本试验采用了经由红星球磨后的电解二氧化锰、天齐锂业有限公司生产的电池级碳酸锂。实验原料理化性质见下表 1 和表 2:

Table 1. Electrolytic MnO_2

表 1. 电解二氧化锰

Mn (%)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Na (ppm)	S (ppm)	D_{50} (μm)
59.33	8.89	197.80	2.956	0.44	55.92	59.75	324.60	11.19	3.268	4130.0	5398	15.563

Table 2. The battery level Li_2CO_3

表 2. 电池级碳酸锂

Li (%)	AL (ppm)	Ca (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Pb (ppm)	D_{50} (μm)
18.70	3.46	37.09	0.01	7.53	21.62	39.88	95.23	42.36	0.97	8.890

本试验用的包覆剂是纳米级三氧化二铝(Al_2O_3), Al 含量为 52.92%, 京煌公司生产。

2.2. 试验仪器

本试验所用的主要仪器如下:

自动涂膜机(AFA-II); 精密电子天平(BL-5000P); 手动冲片机(PX-CP-20); 激光散射粒度分布分析仪(LA-300); 电热恒温干燥箱(DHG-9076A); 箱式电阻炉(SX2-12-13); 裁正极专用刀; 对辊机(DYG-703); 粉体振实密度仪(JZ-1); 电池测试仪(BTS-5V3A); pH 值电子测试仪(PHS-3CT); 真空干燥箱(DZF-6050); 真空手套箱(MNIUIUESAR(1220-100))。

2.3. 试验步骤

2.3.1. 锰酸锂制备实验

以二氧化锰(Mn 含量为 59.54%)与电池级碳酸锂(Li 含量为 18.7%)为原料, 按 $\text{Li/Mn} = 0.54$ 的比例进行配料, 将混合料于 200 目筛中进行过筛混匀, 再将混合料于马弗炉 760°C 恒温烧结 20 个小时, 自然冷却后取出, 粉碎过筛后得到锰酸锂样品(LMO)。

2.3.2. 包覆试验

实验一: 以锰酸锂样品(LMO)为原料, 按 $\text{Ti/LMO} = 0.3\%$ 的配比加入二氧化钛进行掺杂包覆, 过筛混匀, 再将掺杂混合料于马弗炉 700°C 恒温烧结 10 小时, 冷却后取出经粉碎过筛处理得到样品, 记为 2M-A-0。

实验二: 以锰酸锂样品(LMO)为原料, 按 $\text{Al/LMO} = 0.5\%$ 的配比加入铝含量为 52.92% 的氧化铝(以 Al 记)进行掺杂包覆, 按 $\text{Ti/LMO} = 0.3\%$ 的配比加入二氧化钛进行掺杂包覆, 过筛混匀, 再将掺杂混合料于马弗炉 700°C 恒温烧结 10 小时, 冷却后取出经粉碎过筛处理得到样品, 记为 2M-A-1。

实验三: 以锰酸锂样品(LMO)为原料, 按 $\text{Al/LMO} = 0.8\%$ 的配比加入铝含量为 52.92% 的氧化铝(以 Al 记)进行掺杂包覆, 按 $\text{Ti/LMO} = 0.3\%$ 的配比加入二氧化钛进行掺杂包覆, 过筛混匀, 再将掺杂混合料于马弗炉 700°C 恒温烧结 10 小时, 冷却后取出经粉碎过筛处理得到样品, 记为 2M-A-2。

实验四: 以锰酸锂样品(LMO)为原料, 按 $\text{Al/LMO} = 1.0\%$ 的配比加入铝含量为 52.92% 的氧化铝(以 Al 记)进行掺杂包覆, 按 $\text{Ti/LMO} = 0.3\%$ 的配比加入二氧化钛进行掺杂包覆, 过筛混匀, 再将掺杂混合料于马弗炉 700°C 恒温烧结 10 小时, 冷却后取出经粉碎过筛处理得到样品, 记为 2M-A-3。

实验五: 以锰酸锂样品(LMO)为原料, 按 $\text{Al/LMO} = 1.5\%$ 的配比加入铝含量为 52.92% 的氧化铝(以 Al 记)进行掺杂包覆, 按 $\text{Ti/LMO} = 0.3\%$ 的配比加入二氧化钛进行掺杂包覆, 过筛混匀, 再将掺杂混合料于马弗炉 700°C 恒温烧结 10 小时, 冷却后取出经粉碎过筛处理得到样品, 记为 2M-A-4。

2.4. 制作纽扣电池

将包覆后的锰酸锂、SSP、PVDF 按质量比 90:5:5 在 NMP 中调浆, 搅拌完成后制作涂布, 烘干(10 小时以上)用以制作纽扣电池(在真空手套箱内完成制作)。

按如下步骤制作纽扣电池: 使纽扣电池处于压平在正极的情况下, 放置在所述正极壳体用镊子中心的正极片, 完全滴电解质渗透到所述正极片, 盖与所述镊子的正极片, 以及轻轻移动, 以确保正极壳体的中心位置。隔膜没有褶皱后, 继续滴电解质以引导整个膜被完全饱和; 然后夹住锂片与膜片的中心。继续在上面积放垫片、弹片并将其压实, 轻轻盖上负极壳且确保负极壳完全盖住正极壳, 最后挤出多余的电解液, 用滤纸擦干。用镊子夹住电池(将负极朝上), 放入封口机的凹槽内的同时再次检查电池正负极方向, 快速下压手柄。取出已经压好后的电池, 用滤纸擦干净附着在电池上的电解液, 装入称量瓶中时必

须确保电池的正极朝上。等到所需电池全部组装好之后拿出手套箱(必须保持电池平躺),将其静置大于三小时后,采用 BTS-5V3A 型电池测试仪对扣式电池进行恒流充放电试验,对电极材料的比容量、倍率性能及循环性能进行相应测试。

3. 产品分析检测

3.1. 理化性质检测

对于产品进行 Mn 含量、Al 含量、Ti 含量、pH 值、粒度、振实密度(TD)检测结果如表 3。

Table 3. Physical and chemical properties test results

表 3. 物化性质检测结果表

编号	TDg/cm ³	pH 值	粒度(μm)						Mn	AL	Ti
			D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{99.99}	D _m	D ₉₀ -D ₁₀	%	ppm	ppm
2M-A-0	2.06	7.80	2.772	15.770	27.928	66.782	16.086	25.156	59.29	2.208	—
2M-A-1	2.04	7.64	3.121	15.725	25.919	51.048	15.618	22.798	58.38	802.6	387.7
2M-A-2	2.02	7.60	3.231	15.425	25.730	51.015	15.385	22.499	57.94	947	371.2
2M-A-3	2.00	7.67	3.126	16.047	27.189	58.175	14.837	24.063	57.68	1057	389.1
2M-A-4	1.96	7.66	3.097	14.498	24.488	44.716	14.460	21.391	57.33	1350	377.6

由表 3 的结果,确保反应条件不变即保持烧结温度处于 700℃,10 h 烧结时间对锰酸锂材料进行包覆试验,改变铝包覆量,包覆量分别为 0%、0.5%、0.8%、1.0%、1.5%时,对该材料的振实密度(TD)、D_m 粒子分布、Mn 含量的影响分别见图 3~图 5。

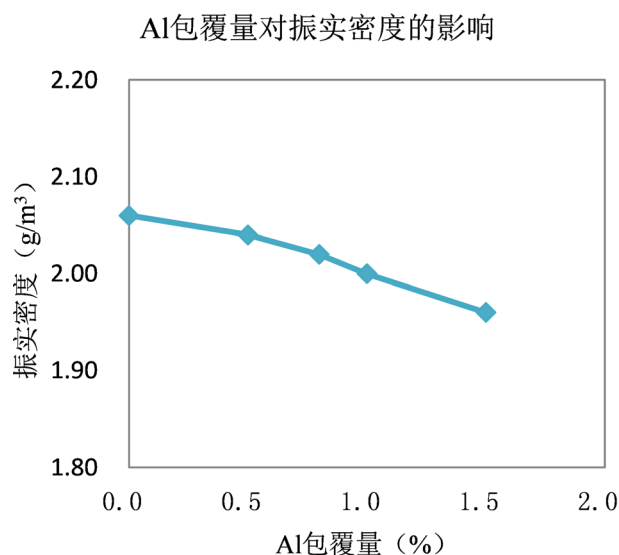


Figure 3. Effect of Al coating on tap density

图 3. Al 包覆量对振实密度的影响

由图 3 中可以看出振实密度随包覆量的增加而减小,但减小幅度很小,当涂布量低于 1.0%,且振实密度仍大于 2.0,具有小的振实密度的材料往往意味着小的粒径,大的比表面积,和一个较小的振实密度表明,该材料是完全涂覆。

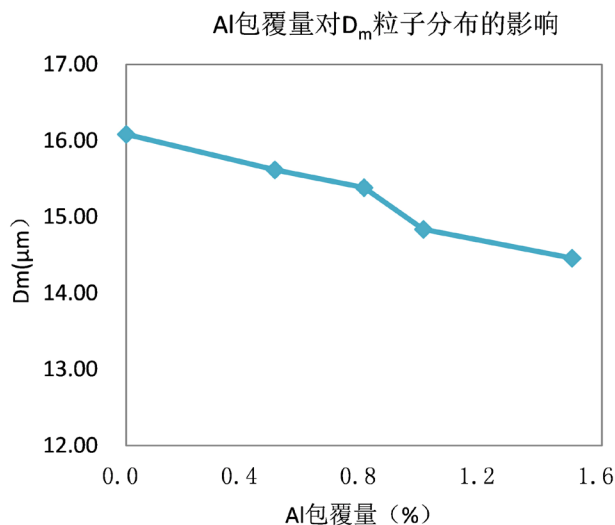


Figure 4. Effect of Al coating on the distribution of D_m particles

图 4. Al 包覆量对 D_m 粒子分布的影响

由图 4 中可以看出 D_m 粒子数量分布随着包覆量的增大而减小, 当包覆量为 0 时 D_m 为最大值。就图中曲线趋势整体而言, 粒度基本上在可控范围内, Al 包覆量 0.6%~0.8% 与 0.8~1.0% 两个区间范围内 D_m 粒子分布数量变化相对比可见, 0.8% Al 包覆量附近对 D_m 粒子分布的影响趋于一致。

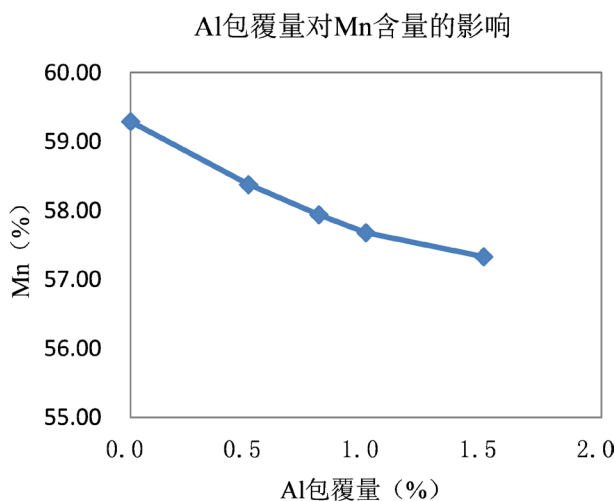


Figure 5. Effect of Al coating on Mn content

图 5. Al 包覆量对 Mn 含量的影响

由图 5 中可以看出 Mn 含量随着包覆量的增大而减小, 但是就整体的下降趋势而言 Mn 含量在 Al 包覆量 0.8%~1.0% 之间下降趋势较小, 即在该区间内 Al 包覆量对于 Mn 含量减小影响趋于一致。

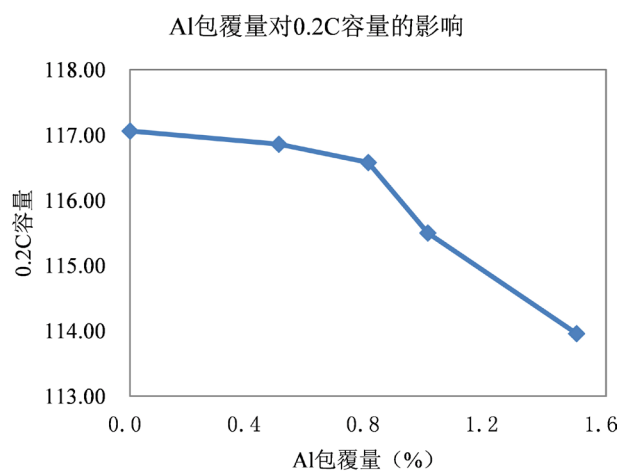
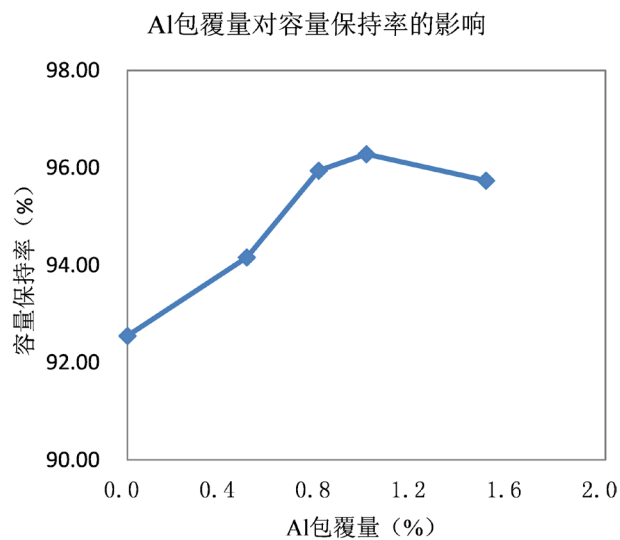
3.2. 电性能检测分析

从表 4 的结果, 在同等烧结条件下, 不同的 Al 包覆量对 0.2 C 扣电放电比容量和容量保持率如图 6 和图 7 所示:

由图 6 中可以看出 0.2 C 容量随着包覆量的增大而减小, 但 Al 包覆量小于 1.0% 时, 0.2 C 放电容量仍大于 115.0 mAh/g, 基本满足锂电池的容量要求。

Table 4. Electrical performance test analysis results**表 4.** 电性能检测分析结果表

样品编号	0.2 C 首次放电(mAh/g)	50 次循环(mAh/g)	容量保持率(%)
2M-A-0	117.06	108.35	92.55
2M-A-1	116.86	110.03	94.16
2M-A-2	116.58	111.85	95.94
2M-A-3	115.50	111.20	96.28
2M-A-4	113.96	109.10	95.74

**Figure 6.** Effect of Al coating on 0.2 C capacity change**图 6.** Al 包覆量对 0.2 C 容量变化的影响**Figure 7.** Effect of Al coating on capacity retention after 50 charge discharges**图 7.** Al 包覆量对充电放电 50 次后容量保持率的影响

由图 7 中可以看出第一批的容量维持率的增加与涂层量后的充电放电 50 次的增加, 并且存在后降低的倾向, 但容量保留率是在所述 Al 涂敷量 1.0 在整体上升的趋势而言。在 % 的时间, 最大保留率是 96.28%,

即, 当 Al 涂覆量为 1.0% 时, 容量保持率是电池的充电和放电 50 个循环之后是最高的。当 Al 涂布量超过 1.0% 时, 容量维持率趋向于在电池被充电和 50 个循环后放电减少。因此, 在提高锰酸锂的循环性能方面, 效果最好的, 当在 Al 涂层量为 1.0%。

3.3. 试验结果综合分析

本试验主要是探究包覆氧化铝的工艺参数对锰酸锂材料物化性能和电性能的影响; 将涂覆的锰酸锂的物质通过实验合成。当烧结温度和烧结时间为一定的研究上的锰酸锂材料的性质氧化铝涂层量的工艺参数的效果, 和电性能较好。涂装工艺参数。通过涂覆锰酸锂材料的物理性能和电性能的检测和分析结果, 得出如下结论:

1、当包覆烧结温度、烧结时间一定时, 包覆氧化铝后的锰酸锂材料的振实密度随着包覆量的增大而减小, 但减小幅度很小, 当包覆量为小于 1.0%、振实密度仍大于 2.0。因此, 当包覆量为小于 1.0%、振实密度都符合要求。

2、当包覆烧结温度、烧结时间一定时, 包覆氧化铝后的锰酸锂材料的 D_m 粒子数量分布随着包覆量的增大而减小, 粒度基本上在可控范围内, 而 0.8% Al 包覆量的 D_m 粒子分布数量变化最小。

3、当包覆烧结温度、烧结时间一定时, 包覆氧化铝后的锰酸锂材料的 Mn 含量随着包覆量的增大而减小, 在包覆量 0.8%~1.0% 之间的 Al 包覆锰酸锂材料的 Mn 含量变化最小。

4、当包覆烧结温度、烧结时间一定时, 包覆氧化铝后的锰酸锂材料的 0.2 C 容量随着包覆量的增大而减小, 但是 0.2 C 容量在 Al 包覆量为 0.6%~0.8% 时容量变化较小, 当包覆量为小于 1.0%、0.2 C 容量仍大于 115.0 mAh/g, 基本上满足锂电池的容量要求。

5、当包覆烧结温度、烧结时间一定时, 氧化铝涂覆的锰酸锂的材料被充电, 对 50 次放电后, 将容量维持率的增加第一与涂层量的增加, 然后降低。容量维持率是 1.0% 当 Al 涂布量是 1.0%。达到最大的 96.28%。

综合以上几点, 当包覆氧化铝后的锰酸锂材料的烧结温度为 700℃, 烧结时间为 10 小时, 包覆量为 0.8% 的条件下合成的锂离子电池的综合性能较好, 此时电池的 0.2 C 容量首次放电为 115.50 mAh/g, 50 次循环结束后容量为 111.20, 容量保持率为 96.28%。

根据上述试验所得结果, 采用 Al 包覆量为 0.8% 在烧结温度为 700℃, 烧结时间为 10 小时的条件进行综合试验进行验证。

4. 综合实验

4.1. 实验操作步骤

以锰酸锂样品(LMO) EM-QLM20180717-760 为原料, 按 Al/LMO = 0.8% 的配比加入京煌出产的铝含量为 52.92% 的氧化铝(以 Al 记), Ti/LMO = 0.3% 的配比加入天津光复出产的二氧化钛, 进行配料混合, 多次混合后过 200 目筛直至原料混合均匀, 再将掺杂混合原料在马弗炉中全程通气 700℃ 烧结 10 小时, 冷却后过 200 目筛得到锰酸锂样品 QMH-0.8%, 样品记为 2M-A-5。

4.2. 物化性能、电化学性能检测结果分析

锰酸锂样品 2M-A-5 测得振实密度为 2.03 g/cm³, 粒度为 15.50 μm, 电性能检测、电镜(SEM)结果如下:

由图 8~图 10 可以看出已被 0.8% Al 包覆的锰酸锂材料的 0.2 C 首次放电容量为 116.46 mAh/g, 50 次循环结束后容量为 111.95 (mAh/g), 其容量保持率为 96.13% 相较于之前所有试验样品的容量保持率要高, 达到最佳包覆效果。

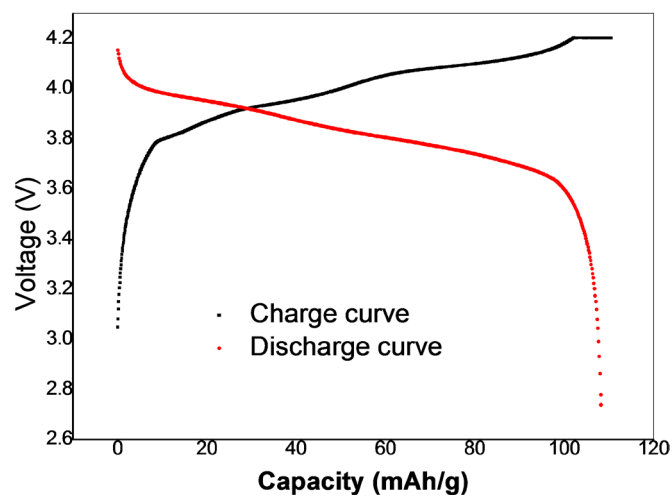


Figure 8. Battery capacity charge and discharge curve

图 8. 电池容量充放电曲线图

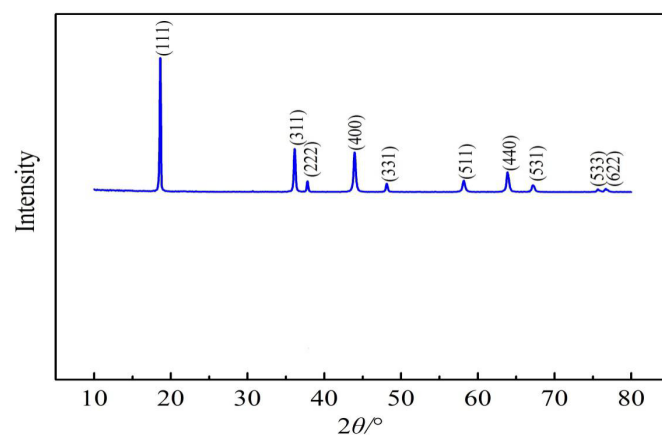


Figure 9. LiMn_2O_4 XRD diffraction pattern

图 9. 锰酸锂 XRD 衍射图

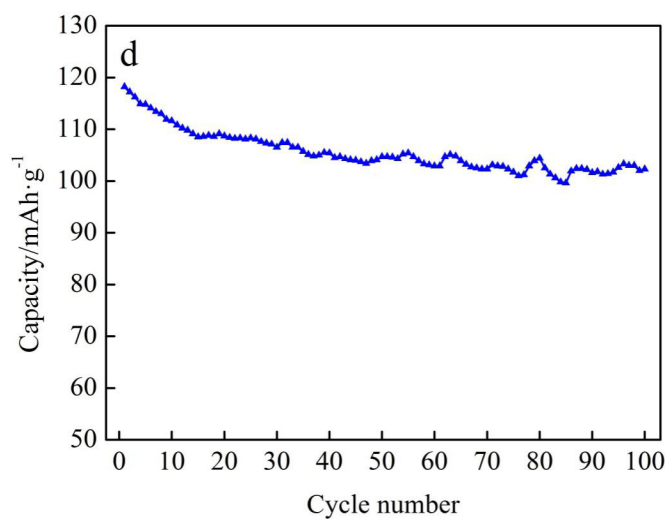


Figure 10. LiMn_2O_4 normal temperature cycle performance curve

图 10. 锰酸锂常温循环性能曲线图

4.3. 产品电镜扫描对比分析

由涂覆有氧化铝和未涂覆的镍 - 钴 - 锰三元材料的 SEM 图像的锰酸锂的材料 SEM 图像进行比较, 该 SEM 图像分别放大 3000 倍, 3500 倍和 4000 倍。见下图 11~图 12。

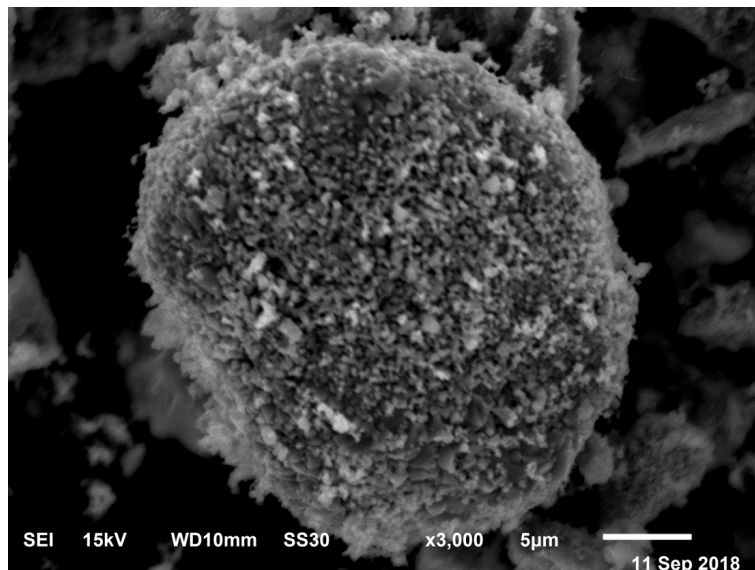


Figure 11. Not covered (magnification 3000 times)
图 11. 不包覆(放大 3000 倍)

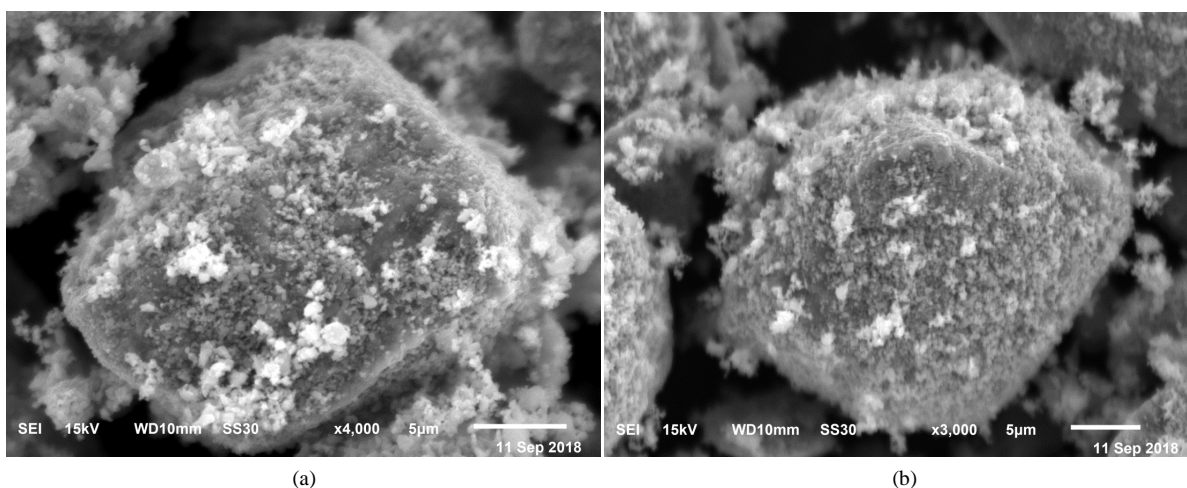


Figure 12. Covering material (magnification 3000 times, 4000 times); (a) Wrapped (magnification 4000 times); (b) Wrapped (magnification 3000 times)

图 12. 包覆材料(放大 3000 倍、4000 倍); (a) 已包覆(放大 4000 倍); (b) 已包覆(放大 3000 倍)

由以上三张电镜图可以看得出来, 经过包覆过的锰酸锂晶体发生形状转变, 晶体的表面紧密、圆整, 且附着包覆物小颗粒, 而且包覆后的晶体颗粒间距比没有包覆的晶体要小, 晶体结合紧密, 粒径基本上没什么太大的变化。

5. 结论

1) 锰酸锂的材料用氧化铝包覆后, 循环特性大幅提高。50 循环电池的 0.2 C 容量保持率从 92.55% 提

高到 96.13%，此时，其 0.2 C 容量从 117.06 mAh/g 变为 116.46 mAh/g，变化不大。

2) 当锰酸锂材料涂覆有氧化铝时，随着涂布量的增加，其变化范围、振实密度和颗粒尺寸的变化较小，涂布量低于 1.0%，堆积密度和粒度，满足要求。

3) 当烧结温度为 700℃，烧结时间为 10 小时，并用 0.8% 的 Al 含量的制备锰酸锂的材料是较好的，所制得的锂离子电池的综合性能更好。此时锰酸锂材料的振实密度为 2.03 g/cm³，粒度为 15.50 μm，容量为 116.46 mAh/g，容量保持率为 96.13%，达到最佳包覆效果，为最优工艺条件。

4) 本实验研究结果对于锰酸锂材料的改性具有一定的参考意义。

基金项目

广西科技重大专项(桂科 AA17204063)。

参考文献

- [1] 李华成, 卢道焕, 王春飞, 陈平, 胡明超, 陈南雄. 优化锰酸锂电池制备过程的研究[J]. 中国锰业, 2011, 29(4): 20-22.
- [2] 李颖, 陈大华. 尖晶石锰酸锂作为动力电池正极材料研究进展[J]. 电源技术, 2018, 42(6): 909-910.
- [3] 韩要丛. 以四氧化三锰制备尖晶石型锰酸锂的研究[C]//中国电子学会化学与物理电源技术分会, 中国化学与物理电源行业协会, 中国电工技术学会氢能发电装置专业委员会, 中国电工技术学会电池专业委员会, 化学与物理电源重点实验室. 第 29 届全国化学与物理电源学术年会论文集. 陶瓷学报, 2011: 4.
- [4] 王玮. 动力电池正极材料锰酸锂的改性及发展前景[J]. 电源技术, 2017, 41(9): 1383-1385.
- [5] 陈姿, 江奇, 李欢, 邱家欣, 刘青青, 卢晓英. 尖晶石锰酸锂表面包覆改性材料作用机理研究进展[J]. 功能材料, 2017, 48(11): 11060-11065.
- [6] 周宏明, 朱玉华, 李荐, 孙文佼, 姚书恒. Al₂O₃ 预包覆尖晶石 LiMn₂O₄ 的电化学性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(6): 962-971.
- [7] 赖飞燕, 张晓辉, 廖株, 黄有国, 王红强, 吴强, 李庆余. 3D 层状纳米片 Al₂O₃ 包覆锰酸锂正极材料电化学性能的研究[C]//中国硅酸盐学会固态离子学分会. 第 18 届全国固态离子学学术会议暨国际电化学储能技术论坛论文集. 矿冶工程, 2016: 1.
- [8] 韩要丛, 李普良, 李华成, 唐跃波, 陈平. 以煅烧二氧化锰制备尖晶石型锰酸锂研究[J]. 中国锰业, 2013, 31(1): 38-40+43.
- [9] 曾莹莹, 郭秀艳, 陈海辉, 马国金. 锰酸锂表面掺杂 TiO₂ 的工艺及性能测试[J/OL]. 材料科学与工艺, 1-8. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1345.TB.20171211.1026.002.html>, 2018-09-25.
- [10] Yi, X., Wang, X., Ju, B., et al. (2014) Elevated Temperature Cyclic Performance of LiA_xMn_{2-x}O₄ Microspheres Synthesized via Co-Precipitation Route. *Journal of Alloy & Compounds*, **604**, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.096>
- [11] 董月芬, 陈玉峰. 锂离子电池正极材料锰酸锂掺杂改性研究进展[J]. 无机盐业, 2018, 50(6): 23-27.
- [12] 崔小粟. 锰酸锂电池受市场关注全年产量有望大幅增长[N]. 中国证券报, 2018-08-22(A10).