

# Effect of Different Apparent Densities of $Mn_3O_4$ on the Properties of $LiMn_2O_4$ Cathode Materials

Yalei Cao, Xing Zou

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing  
Email: 929769557@qq.com

Received: June 27<sup>th</sup>, 2019; accepted: July 12<sup>th</sup>, 2019; published: July 19<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

Spinel  $LiMn_2O_4$  was synthesized by  $Li_2CO_3$  and  $Mn_3O_4$  with different apparent densities by high temperature solid state reaction. Differences of morphology and structure of different  $LiMn_2O_4$  were studied by SEM and XRD, the effects of different apparent densities of  $Mn_3O_4$  on the first charge-discharge performance and cycle performance of  $LiMn_2O_4$  were investigated by means of electrical performance test. The results show that the first charge-discharge specific capacity of  $LiMn_2O_4$  is positively correlated with the apparent density of  $Mn_3O_4$ , the first charge-discharge capacities of  $LiMn_2O_4$  synthesized by  $Mn_3O_4$  with apparent density of  $1.93g/cm^3$  are the highest, 122.17 mAh/g and 116.82 mAh/g respectively, but its cycle performance is not optimal, and the retention rate of 50 cycles is 70.75%.  $LiMn_2O_4$  synthesized by  $Mn_3O_4$  with apparent density of  $1.34g/cm^3$  has a first charge-discharge capacity of 116.13 mAh/g and 110.95 mAh/g, slightly lower than the former, but its cycle retention rate is the best, reaching 77.02%.

## Keywords

Apparent Density, Manganese Trioxide, High Temperature Solid State Reaction, Spinel  $LiMn_2O_4$ , Electrical Properties

# 不同视密度 $Mn_3O_4$ 对 $LiMn_2O_4$ 正极材料性能的影响

曹亚磊, 邹兴

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京

Email: 929769557@qq.com

收稿日期: 2019年6月27日; 录用日期: 2019年7月12日; 发布日期: 2019年7月19日

## 摘要

以自制不同视密度四氧化三锰作为锰源, 将碳酸锂和四氧化三锰用高温固相法合成尖晶石锰酸锂。通过扫描电镜、X射线衍射的方法研究了不同锰酸锂之间形貌和结构的差别, 通过电性能测试的方法重点考察了不同视密度四氧化三锰对合成的锰酸锂的首次充放电性能和循环性能的影响。结果表明: 锰酸锂的首次充放电比容量与四氧化三锰视密度大小呈正相关, 其中视密度为 $1.93 \text{ g/cm}^3$ 的四氧化三锰合成的锰酸锂首次充放电比容量最高, 分别为 $122.17 \text{ mAh/g}$ 和 $116.82 \text{ mAh/g}$ , 但其循环性能不是最优, 50次放电循环保持率为70.75%。视密度为 $1.34 \text{ g/cm}^3$ 的四氧化三锰合成的锰酸锂其首次充放电比容量为 $116.13 \text{ mAh/g}$ 和 $110.95 \text{ mAh/g}$ , 略低于前者, 但其循环保持率却是最优, 可达到77.02%。

## 关键词

视密度, 四氧化三锰, 高温固相法, 尖晶石锰酸锂, 电性能

Copyright © 2019 by authors 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. 引言

作为锂离子电池正极材料, 尖晶石锰酸锂具有合适的氧化还原电位、成本低、安全性好、环境友好等优点, 是最有希望替代  $\text{LiCoO}_2$  的正极材料之一, 但同时存在储存性能和循环性能差等缺点[1] [2], 阻碍其发展。近年来人们通过在 16d 的位置掺杂金属离子[3] [4]来稳定  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的尖晶石结构, 或者通过表面包覆[5] [6]减少锰的溶解, 使得循环性能得到了一定的改善, 但在如何提高其质量比容量方面缺乏系统的研究。李华成等[7]在提高锰酸锂产能和压实密度方面做了一些研究, 通过改变锰源的压实密度使锰酸锂产量提高 31%, 但电性能方面也并无太大优势。Hua-jun Guo 等[8]以金属锰粉为原料, 开发了一种新的合成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的方法, 合成的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  具有较高的振实密度和纯度, 电化学性能良好, 初始放电容量为  $119.1 \text{ mAh/g}$ , 但并没有针对密度的影响做系统研究。影响锰酸锂性能的因素很多, 其中锰源视密度是重要的影响因素之一。本文以不同视密度的四氧化三锰为锰源合成了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料, 研究了锰源视密度对锰酸锂性能的影响。

## 2. 实验

### 2.1. 四氧化三锰及锰酸锂的制备

本文共用到 7 种  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  样品, 其中 5 种是用硫酸锰加碱用氧化剂氧化制得, 反应时间不同, 分别为 10 min、4 h、12 h、48 h、72 h。另外两种是用不同厂家的电解二氧化锰通过湿法转化而成。样品中锰含量的测定采用硫酸亚铁铵滴定法。将四氧化三锰和碳酸锂按 Li/Mn 摩尔比 1.05:2 于玛瑙研钵中混合研磨 3 h, 研磨过程中加适量的无水乙醇作为分散剂, 然后将混合物置于高温箱式电阻炉(天津中环实验电炉有

限公司)中以 5°C/min 的速率升至 650°C, 保温 6 h, 然后以相同的升温速率继续升至 830°C, 保温 12 h, 随炉冷却, 得到锰酸锂样品。

## 2.2. 正极片及电池的制备

将制备的锰酸锂样品、导电剂 SP、粘结剂 PVDF 按质量比 8:1:1 在有机溶剂 NMP 中调浆, 将调好的浆料用规格为 150  $\mu\text{m}$  的刮刀均匀涂布在铝箔上, 置于干燥箱中 110°C 恒温干燥 12 h, 裁成直径为 14 mm 的小圆片, 即正极片。以金属锂片为负极, Celgard2500 聚丙烯微孔膜作为电池的隔膜, 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6$  (EC + DEC) 为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 扣式电池。

## 2.3. 表征与电性能测试

采用日本玛珂科学仪器公司产 M21X 超大功率 X 射线衍射仪, Cu 靶,  $K_{\alpha}$  射线( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )、扫描电压 40 kV、扫描范围 10°~90°、扫描电流 50 mA, 对制得的锰酸锂样品进行物相分析。采用日本日立 S4800 冷场发射扫描电子显微镜, 加速电压 5 kV, 观察四氧化三锰和锰酸锂样品的微观形貌。室温下, 用深圳新威高精度电池测试仪以 0.1C 倍率对电池进行电性能测试, 测量其首次充放电比容量及 50 次循环性能, 充放电电压范围为 3.0~4.3 V。

## 2.4. 视密度检测

采用厦门群隆科技有限公司产 QL-2106AB 型视密度测试仪, 对 7 种四氧化三锰样品进行视密度的测试。7 种四氧化三锰的视密度及编号见表 1, 其中 1-1~1-5 是采用硫酸锰加碱用氧化剂氧化制得, 反应时间按由低到高的顺序排列; 2-1 和 2-2 是用不同厂家的电解  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  通过湿法转化制得。

Table 1. Different apparent densities of manganese trioxide

表 1. 不同四氧化三锰视密度

编号	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	2-1	2-2
视密度 $\text{g/cm}^3$	1.25	1.27	1.29	1.34	1.93	1.72	1.73

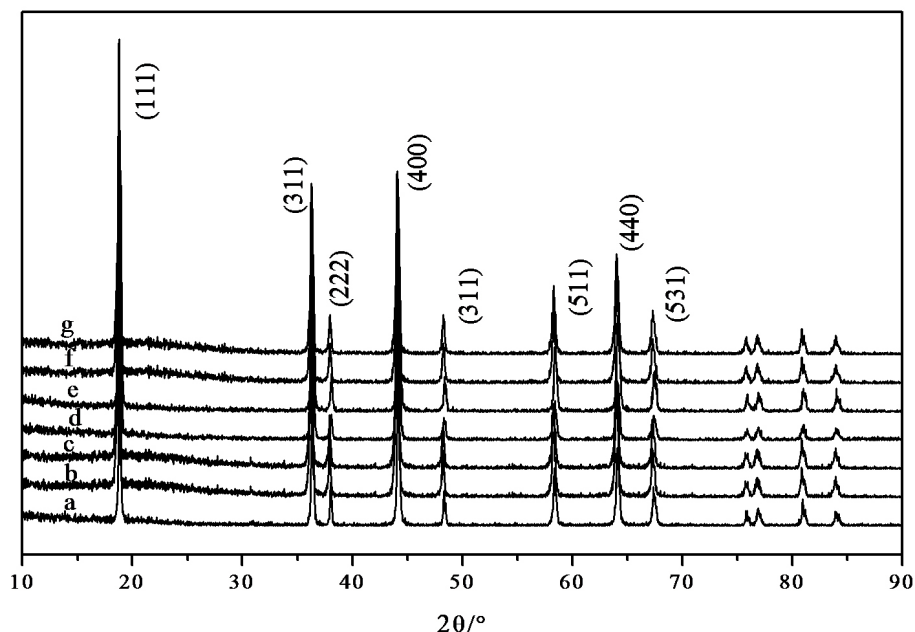
## 3. 结果与讨论

### 3.1. 锰酸锂结构分析

图 1 中 a、b、c、d、e、f、g 分别代表 1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、2-1、2-2 号四氧化三锰制备的锰酸锂(下同)XRD 图, 将 7 种样品的衍射图谱与尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  标准衍射图谱(JCPDS: 35-0782)对照可知, 图谱中各样品的衍射峰均能与标准物质的特征峰吻合, 无明显的杂峰, 且峰形尖锐, 背底光滑平整, 结晶良好。

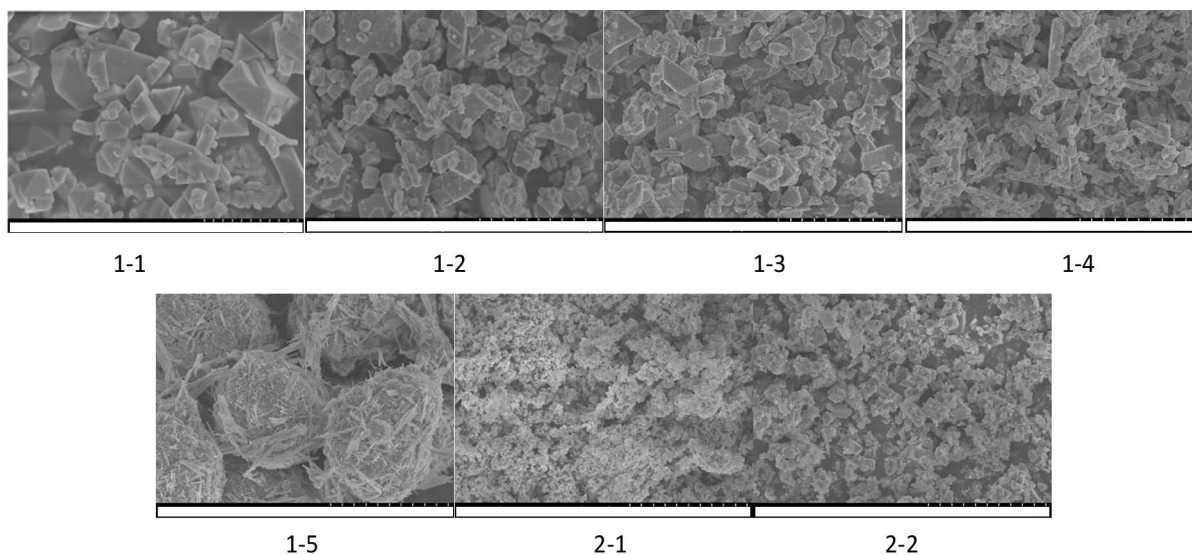
### 3.2. 不同视密度四氧化三锰对锰酸锂形貌的影响

图 2 为七种  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的微观形貌图, 其中 1-1、1-2、1-3 号  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  一次晶粒均呈现出良好的八面体结构, 这也有利于之后尖晶石型锰酸锂的合成。但其颗粒粒径大小分布及间距有所差异, 1-1 粒径分布不均匀且颗粒间缝隙较大, 视密度最小; 1-2 粒径分布较 1-1 均匀, 颗粒间间隙也较小, 视密度比 1-1 略大; 1-3 粒径大小均匀, 间隙最小, 视密度较前两者略大。1-4 一次晶粒呈细长的棒状结构, 粒径均匀, 团聚比较紧密, 颗粒间间隙小; 1-5 是由纳米棒状颗粒团聚成的类球形物质, 颗粒间隙很小, 视密度最大。2-1 和 2-2 的一次颗粒也呈现出较好的八面体结构, 2-1 是由粒径分布不均匀的颗粒团聚而成的絮状物质, 2-2 粒径分布比较均匀, 粒径较 2-1 大, 但颗粒间间隙较大。



**Figure 1.** XRD charts of Lithium manganate prepared by seven manganese trioxide

**图 1.** 七种四氧化三锰制备的锰酸锂 XRD 图



**Figure 2.** Micro topographic charts of seven species of manganese trioxide

**图 2.** 七种四氧化三锰微观形貌图

图 3 为七种  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  制备成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的微观形貌图, 对比图 1 可看出  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的形貌和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的形貌保持较高的一致性, 只是经过高温焙烧后颗粒之间变得更加团聚。这也说明  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的形状、颗粒大小及粒径分布会直接影响到  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的形状、颗粒大小及分布。

### 3.3. 不同视密度四氧化三锰对锰酸锂电性能的影响

#### 3.3.1. 首次充放电性能的研究

由图 4 可知, 尖晶石锰酸锂有两个宽的充放电平台, 这也有利于其在工业中的应用[9]。由不同视密度四氧化三锰制备的锰酸锂其首次充放电比容量呈现出一定的差异, 从图 4(a)可以看出  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  首次充

放电比容量与制备它的  $Mn_3O_4$  的视密度相关, 其比容量随  $Mn_3O_4$  视密度的增大而增大, 其中 1-5 首次充放电比容量最高, 分别为 122.17 mAh/g 和 116.82 mAh/g, 而 1-1 首次充放电比容量最小, 分别为 101.33 mAh/g 和 98.29 mAh/g。从图 4(b)可知, 2-2 的初始充放电比容量要大于 2-1, 这也与 2-2 的视密度大于 2-1 保持一致。

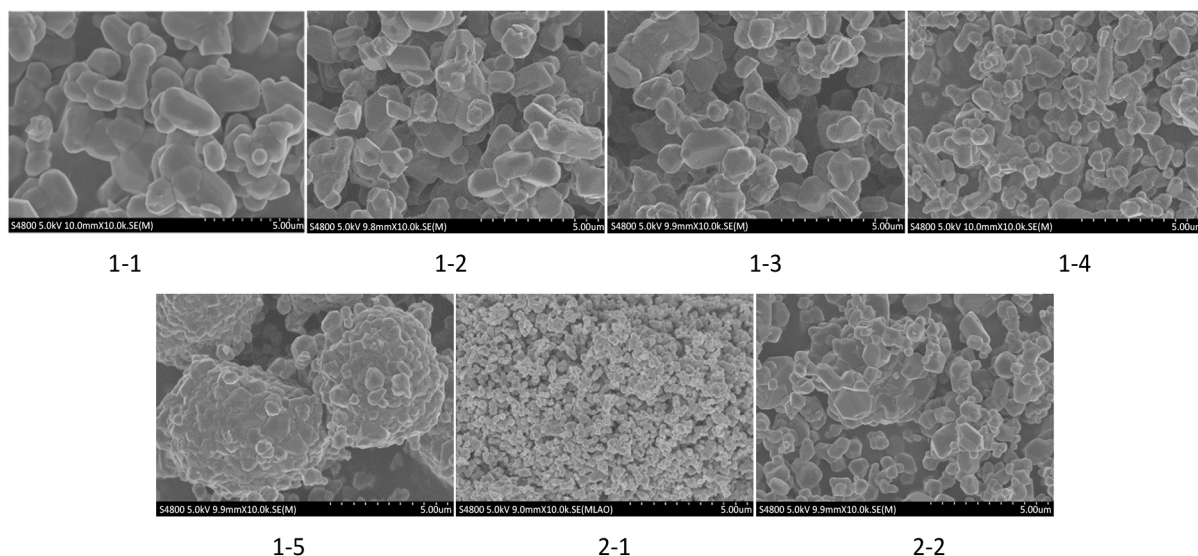


Figure 3. Morphological charts of Lithium manganese prepared by seven manganese trioxide

图 3. 七种四氧化三锰制备的锰酸锂形貌图

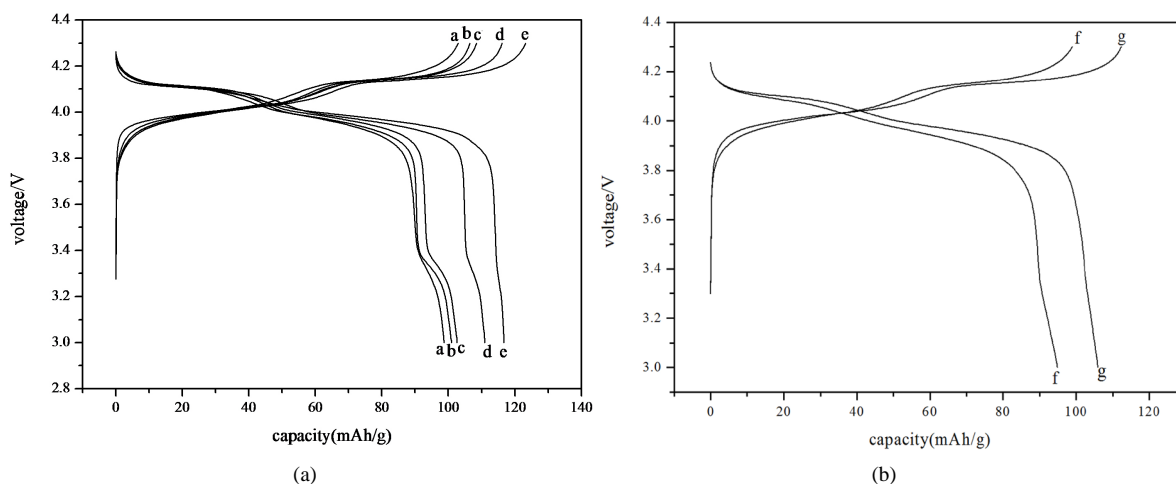


Figure 4. Effect of different apparent densities of  $Mn_3O_4$  on the first charge-discharge performance of  $LiMn_2O_4$

图 4. 不同视密度  $Mn_3O_4$  对  $LiMn_2O_4$  首次充放电性能的影响

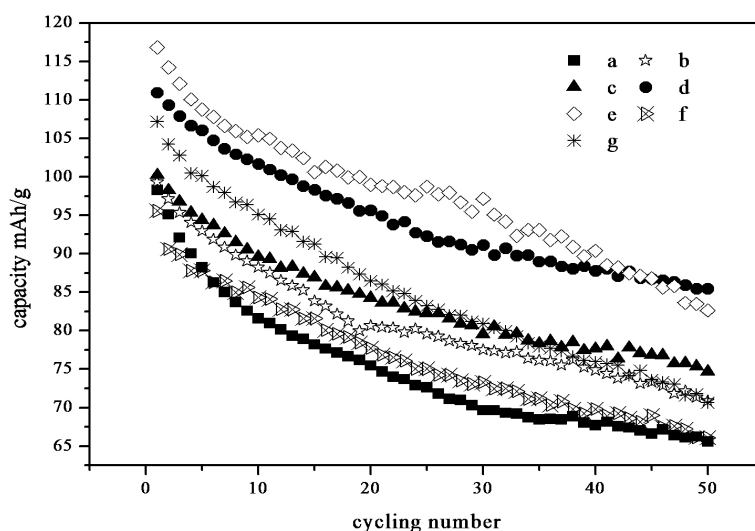
### 3.3.2. 循环性能的研究

图 5 为各锰酸锂样品 1C 放电倍率下的循环曲线图。从图中明显可以看出, 不同视密度的  $Mn_3O_4$  对电池的循环性能影响较大, 表 2 列出了不同样品的放电比容量及循环保持率, 其中 a、b、c、d、e 五个样品的初始放电比容量分别为 98.29、99.34、100.27、110.95、116.82 mAh/g, 经 50 次循环后, 电池的比容量分别下降至 65.60、70.87、74.70、85.45、82.65 mAh/g, 容量保持率分别为 66.74%、71.34%、74.50%、77.02% 和 70.75%。可以看出当  $Mn_3O_4$  视密度较小时, 锰酸锂的容量衰减高于视密度相对较大时, 样品 d

**Table 2.** Discharge capacity and cycle retention of different samples**表 2.** 不同样品的放电比容量及循环保持率

样品	首次放电比容量/mAh	50次放电比容量/mAh	循环保持率/%
a	98.29	65.60	66.74
b	99.34	70.87	71.34
c	100.27	74.70	74.50
d	110.95	85.45	77.02
e	116.82	82.65	70.75
f	95.57	66.09	69.15
g	107.19	70.67	65.93

的容量衰减最小、容量保持率最高、循环性能较好。这可能是由于  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的视密度过小会使得  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的视密度也过小, 从而导致颗粒之间的距离变大, 活性物质颗粒之间的接触不够充分, 而且电解液的渗透会进一步增大颗粒之间的距离, 锂离子嵌入与脱出的路径变长。随着循环的进行, 颗粒间的不良接触效应逐渐被放大, 从而导致内部极化现象逐渐增大, 电池内部温度逐渐增高, 中值电压逐渐变小。当  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的视密度过大时, 导致  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的视密度过大, 从而使得活性物质颗粒之间间隙太小, 电解液渗透深度不够, 在锂离子的充放电过程中, 不利于离子的快速移动及电子的传递, 且随着循环次数的增加, 电解液在活性物质表面的氧化分解, 在金属锂表面形成一层钝化的 SEI 膜, 使得电池极化增大, 容量衰减加剧[10] [11], 对比 f、g 两个样品的放电比容量数据, 同样可以得出这样的结论。

**Figure 5.** Cyclic performance of Lithium manganate samples at 0.1C discharge rate**图 5.** 各锰酸锂样品 0.1C 放电倍率下的循环性能

#### 4. 结论

以四氧化三锰为锰源合成的锰酸锂都有较好的尖晶石结构, 四氧化三锰视密度的大小会影响到锰酸锂的首次充放电性能, 锰酸锂首次充放电比容量随着四氧化三锰锰源视密度的增大而增大。其中 1~5 的首次充放电比容量最高, 分别为 122.17 mAh/g 和 116.82 mAh/g, 但其循环性能却不是最佳。适当的锰源视密度有利于减小锰酸锂颗粒之间的间隙, 从而使得活性物质接触充分, 提高其循环效率, 但视密度太

大不利于电解液的渗透, 阻碍离子的移动和电子传递, 从而影响其循环性能。

## 参考文献

- [1] 伍振飞, 李骏超, 刘欣, 郑翠红, 方道来. 以  $Mn_3O_4$  为锰源合成高性能  $LiMn_2O_4$  正极材料[J]. 安徽工业大学学报, 2014, 31(1): 47-50.
- [2] 刘云建, 宋杨, 魏洪兵, 等. 锰酸锂电池储存后容量衰减机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2812-2818.
- [3] Amine, K., Tukamoto, H. and Yasuda, H. (1997) Preparation and Electrochemical Investigation of  $LiMn_{2-x}Me_xO_4$  (Me: Ni, Fe, and  $x = 0.5, 1$ ) Cathode Materials for Secondary Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, **68**, 604-608.
- [4] 李运娇, 常建卫, 李洪桂. 富锂型掺钴尖晶石锂锰氧化物的结构与电化学性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(3): 381-385.
- [5] Eftekhari, A. (2004) Aluminum Oxide as a Multi-Function Agent for Improving Battery Performance of  $LiMn_2O_4$  Cathode. *Solid State Ionics*, **167**, 237-242.
- [6] 吴川, 吴锋, 白莹. 金属氧化物包覆  $LiMn_2O_4$  的红外光谱及光电予能谱研究[J]. 光散射学报, 2006, 17(4): 396-401.
- [7] 李华成, 李肇佳, 卢道焕, 胡明超, 王春飞, 韩要从. 提高锰酸锂产能及压实密度的试验研究[J]. 中国锰业, 2012, 30(3): 13-16.
- [8] Guo, H.-J., Li, Q.-H., Li, X.-H., Wang, Z.-X. and Peng, W.-J. (2011) Novel Synthesis of  $LiMn_2O_4$  with Large Tap Density by Oxidation of Manganese Powder. *Energy Conversion and Management*, **52**, 2009-2014.
- [9] Wang, G., Chen, L., Mathur, G.N. and Varadan, V.K. (2013) Synthesis and Electrochemical Properties of Spinel Lithium Manganese Oxides for Lithium Ion Batteries. *Proceedings of SPIE*, **8691**, 1-7.
- [10] 杜培培, 张利波, 樊彦良, 于瑜. 正极压实密度对动力电池性能的影响[J]. 电源技术, 2016, 40(10): 1918-1919.
- [11] Aurbach, D., Zinigrad, E., Cohen, Y. and Teller, H. (2002) A Short Review of Failure Mechanisms of Lithium Metal and Lithiated Graphite Anodes in Liquid Electrolyte Solutions. *Solid State Ionics*, **148**, 405-416.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;  
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/> 顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)