

Mn₃O₄锰源中杂质铁对LiMn₂O₄正极材料电性能的影响研究

刘华东, 邹 兴

北京科技大学, 冶金与生态工程学院, 北京
Email: 1141876167@qq.com

收稿日期: 2020年9月2日; 录用日期: 2020年9月15日; 发布日期: 2020年9月22日

摘 要

采用不同杂质铁含量(18 μg/g、78 μg/g、153 μg/g、214 μg/g、306 μg/g)的五种Mn₃O₄作为锰源, 通过高温固相法两步烧结将碳酸锂和四氧化三锰合成尖晶石锰酸锂正极材料。经SEM扫描电镜、X射线衍射及电性能循环测试研究杂质铁对锰酸锂正极材料的形貌、结构和电化学性能的影响。结果显示: 当杂质铁含量为78 μg/g时, 锰酸锂具有良好的尖晶石型三维立体结构, 颗粒大小、密度分布都比较均匀, 初始充放电容量为125.5 mAh/g、118.9 mAh/g, 在经过50循环后容量保持率为76.4%, 初始放电容量和循环保持率均为最优结果。

关键词

四氧化三锰, 铁杂质, 锰酸锂, 电性能

Study on the Influence of Impurity Iron in Mn₃O₄ Manganese Source on the Electrical Properties of LiMn₂O₄ Positive Electrode Material

Huadong Liu, Xing Zou

School of Metallurgy and Ecological Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing
Email: 1141876167@qq.com

Received: Sep. 2nd, 2020; accepted: Sep. 15th, 2020; published: Sep. 22nd, 2020

Abstract

The spinel LiMn_2O_4 cathode materials were synthesized from lithium carbonate and manganous oxide by two-step sintering at high temperature using five kinds of Mn_3O_4 with different impurity iron content (18 $\mu\text{g/g}$, 78 $\mu\text{g/g}$, 153 $\mu\text{g/g}$, 214 $\mu\text{g/g}$, 306 $\mu\text{g/g}$) as manganese source. The morphology, structure and electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material were studied by SEM, XRD and electrical performance cycle test. When the content of impurity iron is 78 $\mu\text{g/g}$, the spinel type three-dimensional structure of lithium manganate is good, and the particle size and density distribution are relatively uniform. The initial charge discharge capacity is 125.5 mAg/g, 118.9 mAg/g, and the capacity retention rate is 76.4% after 50 cycles. The initial discharge capacity and cycle retention rate are both optimal.

Keywords

Manganous Oxide, Iron Impurity, Lithium Manganate, Electrical Properties

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 前言

随着经济的快速发展,化石能源的短缺和造成的环境污染问题日益突出,新型能源发展和研究去替代传统能源就变得尤为重要。锂离子电池凭借其高的工作电压、能源高效率转化利用、使用寿命较长、环境友好等优势被认为是新能源汽车良好的储能技术,成为无数学者的研究重点[1]。新型正极材料 LiMn_2O_4 是有望能够取代目前小型商业化应用的 LiCoO_2 材料的最佳选择。锰酸锂电池制备成本较低、自然资源丰富、零污染、倍率性能优越等特点受到研究和市场的持续关注[2] [3] [4]。尖晶石锰酸锂拥有独特的三维立体通道结构,稳定的 Mn_2O_4 骨架极大地有利于提高 Li^+ 的进出率,但是其自身容量衰减快、循环性能差的缺点也影响了其商品化的进展[5]。影响锰酸锂性能的因素有很多,其中锰源中杂质铁是不可忽略的一点,但对于杂质铁的研究鲜有报道。本文着手于锰源中杂质铁,研究杂质铁含量的变化对锰酸锂电性能的影响。

2. 实验

2.1. 四氧化三锰制备

采用结晶高纯硫酸锰配制成硫酸锰溶液,加入碳酸氢铵和硫酸亚铁铵,搅拌 1 h 后,抽真空过滤,用去离子水洗涤干净,得到白色粉末并烘干。将白色粉末铺在不锈钢中,380℃煅烧至 MnO_2 约 39%~48%,得黑粉,再将黑粉置入瓷坩埚于马弗炉中 950℃煅烧 30 min,得到四氧化三锰样品。根据硫酸亚铁铵加入量不同,经 ICP 检测铁含量,将样品分为 5 组,结果见表 1。

Table 1. Manganese tetroxide with different iron content

表 1. 不同铁含量的四氧化三锰

编号	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
铁杂质含量($\mu\text{g/g}$)	18	78	153	214	306

2.2. 锰酸锂正极材料制备和电池组装

将制备好的四氧化三锰与碳酸锂按照锂锰摩尔比为 1.04:2 的配比在玛瑙研钵中混合研磨 3.5 h, 加入适量的高纯酒精作为分散剂继续研磨, 将研磨好的混合物置于马弗炉中以每分钟 5℃ 升温至 600℃ 保温 6 h, 再升温至 800℃ 保温 12 h, 随炉冷却至室温得到锰酸锂样品。

按照正极材料: 导电剂 SP: 粘结剂 PVDF 质量比为 8:1:1 的比例进行研磨, 混合均匀后加入有机溶剂 NMP 研磨调浆。调浆完成后, 用 150 μm 规格刮刀一次性均匀涂布在铝箔上, 在真空干燥箱中 110℃ 干燥 10 h, 裁成直径 14 mm 的小圆片作为正极片。金属锂片作为负极, 隔膜采用 Celgard2500 聚丙烯微孔膜, 电解液使用 1 mol/L 的 LiPF_6 (EC + DEC), 在上海米开罗那公司产的超级净化 super 系列真空手套箱中组装成 CR2032 扣式电池。

2.3. 样品表征和测试

样品的物相结构分析采用德国布鲁克公司产的 D8 ADVANCE X 射线多晶衍射仪, 样品的形貌分析采用日本 Hitachi 公司生产 S-4800 型扫描电子显微镜, 锰酸锂纽扣电池的电化学性能分析采用深圳新威电池检测系统以 0.1C 充放电测试循环 50 次。

3. 结果讨论与分析

3.1. X 射线衍射物相分析

图 1 是杂质铁含量为 18 $\mu\text{g/g}$ 、78 $\mu\text{g/g}$ 、306 $\mu\text{g/g}$ 三种四氧化三锰制备的锰酸锂样品 XRD 表征图。根据衍射结果, 将三种衍射图谱与锰酸锂的标准图谱对各衍射峰均能吻合。不同杂质铁含量制备的锰酸锂所得到的衍射峰无明显杂峰, 峰形尖锐未出现含铁的化合物杂质峰, 说明杂质铁已经的进入了尖晶石晶格中。合成的样品经过比对均为 $\text{Fd}3\text{m}$ 的尖晶石立方晶系, 结晶良好且未对锰酸锂的尖晶石结构造成明显影响。随着杂质铁含量的升高, 样品 1-2 的衍射峰峰强度更强, 峰形更加尖锐, 结晶程度更好, 可能是一部分杂质铁在烧结过程中形成了类似尖晶石结构含铁的锰酸锂化合物, 这是由于 Fe^{3+} 与 Mn^{3+} 的离子半径十分接近, 取代后晶格常数并没有大的变化, 使得尖晶石结构中 Mn^{4+} 比例上升, 减轻了 Mn^{3+} 所引起的 Jahn-Teller 效应, 有利于锂离子的脱嵌和嵌入, 提高了材料的比容量和循环性能[6] [7] [8] [9]。但是杂质铁升高过量, 杂质铁的杂质影响导致材料性能下降。

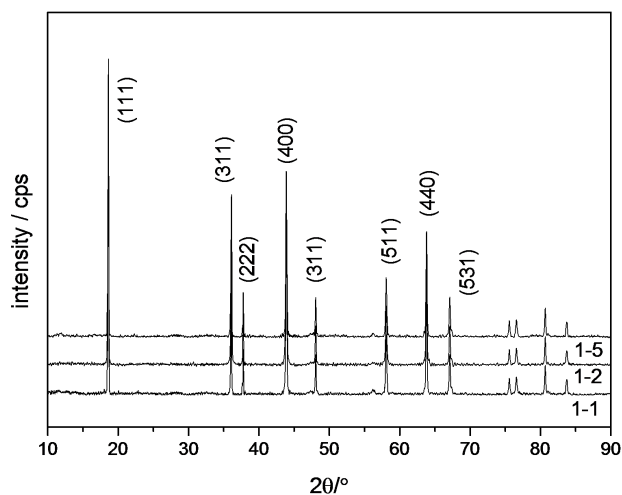


Figure 1. XRD patterns of three kinds of LiMn_2O_4

图 1. 三种锰酸锂 XRD 图

3.2. SEM 形貌分析

球形的 Mn_3O_4 制备出的锰酸锂可以有效降低锰酸锂电池容量衰减作用[10]。根据 Mn_3O_4 电镜扫描结果如图 2 可以看到, 五种 Mn_3O_4 样品中 1-1、1-2、1-3 均可以明显看到颗粒形状为球形结构, 表面有蜂窝状纹路。其中样品 1-2 颗粒大小相对 1-1、1-3 较为均匀, 颗粒间缝隙较小, 且颗粒表面更为光滑。随着杂质铁含量继续增大, 样品 1-4、1-5 颗粒大小分布不均匀, 小颗粒团聚成的大颗粒使得颗粒之间空隙增大。不再是明显的球形形状, 尤其是样品 1-5 颗粒表面形状已经很不规则, 小颗粒团聚更加严重。说明高含量杂质铁对 Mn_3O_4 的形貌有一定的影响。

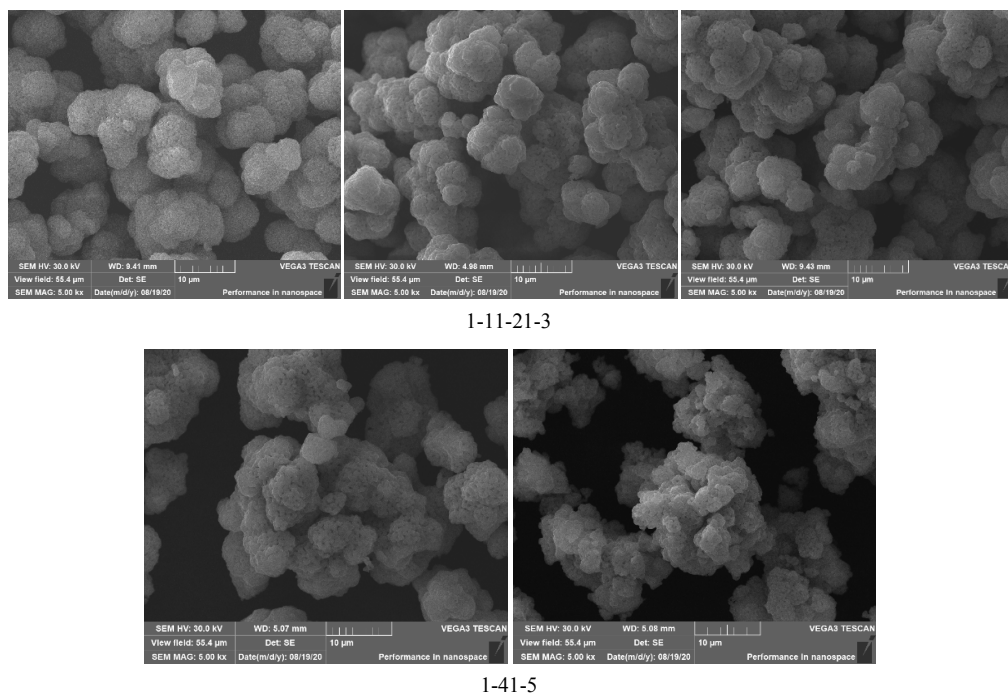
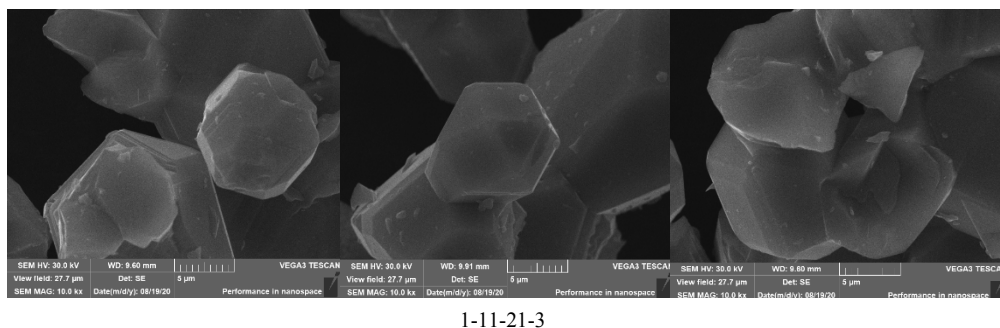
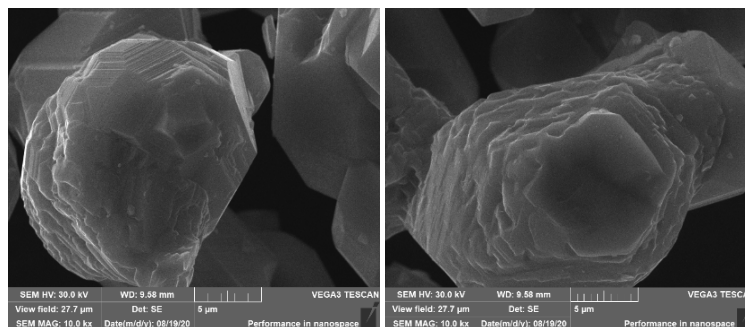


Figure 2. SEM images of five kinds of manganese tetroxide
图 2. 五种四氧化三锰 SEM 图

尖晶石锰酸锂的八面体结构差异直接影响锰酸锂的电性能。图 3 是用四氧化三锰为锰源经高温焙烧得到的锰酸锂。样品 1-1、1-2、1-3 可以看出明显的八面体结构, 样品 1-2 形成的尖晶石结构更加规则, 粒径也较小, 表面更加干净光滑。样品 1-4、1-5 的结构不再是明显的八面体结构且表面凹凸不平、形状多样、粒径较大, 这将增大 Li^+ 在颗粒内部迁移距离, 降低电导率; 同时结构的不稳定将影响 Li^+ 的正常嵌入和脱嵌, 加快容量衰减降低电性能[11]。





1-41-5

Figure 3. SEM images of five lithium manganese

图 3. 五种锰酸锂 SEM 图

3.3. 首次充放电曲线分析

尖晶石锰酸锂拥有两个宽的放电电压平台，分别在 3.9 V 和 4.1 V 的位置。由图 4 中不同含量的杂质铁制备的尖晶石锰酸锂首次充放电曲线可以看出两个放电平台均有略微提升。从原子角度考虑，Fe 元素轨道电子电负性大于 Mn 元素的，当发生一部分取代时，吸引电子能力增强，所以提高了充放电平台电压[12]。铁原子半径比锰原子半径小，使得尖晶石锰酸锂三维隧道空间间隙增大，锂离子的脱嵌和嵌入更加容易，进而提高了锰酸锂的电化学性能。所以样品 1-2 的首次充放电比容量达到最高分别为 125.48 mAh/g、118.91 mAh/g。

随着杂质铁含量的增加，材料中的杂质影响越来越明显。由于材料中和电解液中不可避免的会存在痕量水导致电解液的水解[13]，杂质铁会在充放电过程中一部分以离子形式进入电解液，铁离子的还原电位比锂离子低，在负极优先嵌入，减少了锂离子的嵌入位置，使得充放电比容量下降[14] [15]。当杂质铁含量过高时，铁离子会在负极析出破坏 SEI 膜，甚至会刺穿隔膜造成短路，破坏整个电池。样品 1-5 首次充放电比容量仅为 87.84 mAh/g、84.12 mAh/g，说明杂质铁过量的增加，对电池的首次充放电性能影响还是很大的。

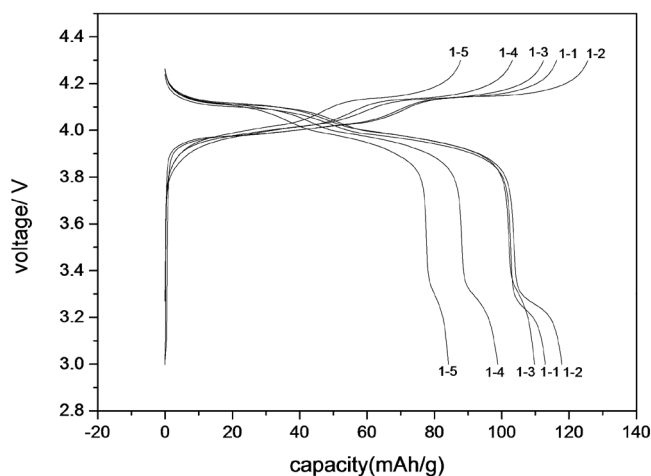


Figure 4. Influence of Mn_3O_4 with different impurity iron content on $LiMn_2O_4$'s first charge and discharge performance

图 4. 不同杂质铁含量的 Mn_3O_4 对 $LiMn_2O_4$ 首次充放电性能的影响

3.4. 循环性能分析

根据首次和末次放电比容量对比, 表 2 列出了五种锰酸锂样品在 0.1C 下循环 50 次以后的循环保持率。图 5 显示的是五种锰酸锂的循环性能。

Table 2. Cyclic retention rate of lithium manganate samples

表 2. 锰酸锂样品循环保持率

样品编号	首次放电比容量/mAh·g ⁻¹	末次放电比容量/mAh·g ⁻¹	循环保持率/%
1-1	113.8	81.5	71.6
1-2	118.9	90.9	76.4
1-3	109.8	77.5	70.6
1-4	98.8	65.8	66.6
1-5	84.2	54.9	65.3

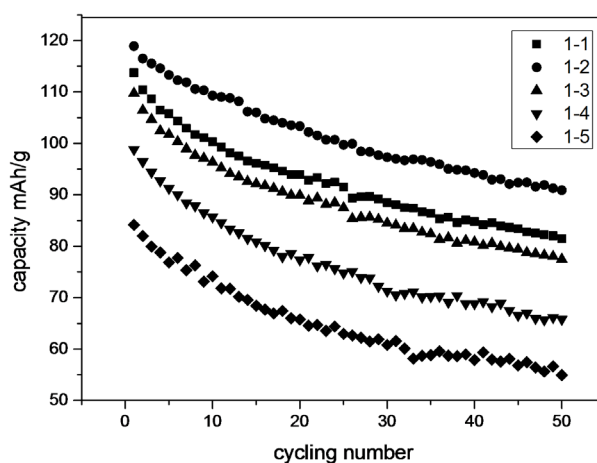


Figure 5. Performance of five lithium manganate in the lower cycle of 0.1C

图 5. 五种锰酸锂 0.1C 下循环性能

从表 2 中和图 5 中可以看出, 不同杂质铁含量的锰酸锂对电池的首次放电以及循环保持率影响出现了先增高后下降的趋势, 与 XRD、首次充放电曲线的结果是一致的。当杂质铁含量为 78 $\mu\text{g/g}$ 时, 电池的循环保持率达到了最佳效果为 76.4%, 当含量大于 200 $\mu\text{g/g}$ (样品 1-4 和 1-5) 电池的首次放电比容量均低于了 100 mAh/g, 循环性能也是最差, 说明一定含量范围的杂质铁对电池的循环性能起到了积极作用。

4. 结论

以 5 种不同杂质铁含量的四氧化三锰制备的锰酸锂随着铁含量的增加, 对锰酸锂的物相形貌、首次充放电性能以及循环性能均产生了不同的影响, 呈现先升高后下降的趋势。实验表明, 当杂质铁含量为 78 $\mu\text{g/g}$ 时, 制备出的锰酸锂具备了良好的尖晶石结构, 粒径小且分布均匀, 首次充放电比容量达到了 125.5 mAh/g、118.9 mAh/g, 在经过 50 循环后容量保持率为 76.4%, 初始放电容量和循环保持率均为最优结果。

参考文献

[1] Xing, L., Li, W., Wang, C, *et al.* (2009) Theoretical Investigations on Oxidative Stability of Solvents and Oxidative

- Decomposition Mechanism of Ethylene Carbonate for Lithium Ion Battery Use. *Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 16596-16602. <https://doi.org/10.1021/jp9074064>
- [2] 牛甲明, 郑宇亭, 潘保武. 锂离子电池正极材料尖晶石锰酸锂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 46-48.
- [3] 郭佳明, 梁精龙, 李慧, 等. 锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的制备方法及其研究进展[J]. 化工新型材料, 2020(7): 43-46.
- [4] 吴昂坤, 籍杨梅, 梁精龙, 李慧, 严红燕. 锰酸锂正极材料制备方法的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(3): 67-72.
- [5] Nazri, G.A., Rougier, A. and Kia, K.F. (2011) Synthesis, Characterization, and Electrochemical Performances of Substituted Layered Transition Metal Oxides. $\text{LiM}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_2$. (M = Ni and Co. M' = B and Al). *MRS Online Proceeding Library*, **453**, 635-646. <https://doi.org/10.1557/PROC-453-635>
- [6] 刘国强, 李雪萍, 厉英. 尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中掺杂 Fe 的作用机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(7): 1755-1759.
- [7] 李超, 占涛涛, 毛雁芳, 等. 水热结合两步烧结合成锰酸锂及 Fe、F 复合掺杂对其电化学性能影响研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(7): 158-160, 167.
- [8] 魏涛, 王红明, 杜莉莉, 等. 尖晶石 LiMn_2O_4 的合成及微量 Fe 的掺杂改性[J]. 电池工业, 2010, 15(2): 108-111.
- [9] Liu, H.Q., Tian, R.Y., Jiang, Y., *et al.* (2015) On the Drastically Improved Performance of Fe-Doped LiMn_2O_4 Nanoparticles Prepared by a Facile Solution-Gelation Route. *Electrochimica Acta*, **180**, 138-146. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.123>
- [10] 赵荣波, 罗文宗, 康凯, 等. 高纯硫酸锰制备球形四氧化三锰的研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(2): 79-81.
- [11] 李春流, 闫冠杰, 卢道焕, 等. 复合掺杂与包覆对尖晶石锰酸锂结构和性能的影响[J]. 中国锰业, 2019, 37(2): 9-12.
- [12] 赵铭姝, 翟玉春, 田彦文. 锂离子电池正极材料锰酸锂派生物 $\text{LiMn}_{1.75}\text{Me}_{0.25}\text{O}_4$ (Me = Ti, Fe, Ni) 的制备与表征[J]. 中国有色金属学报, 2002(4): 733-738.
- [13] Gummow, R.J. (1994) An Investigation of Spinel-Related and Orthorhombic LiMnO_2 Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 1178-1182. <https://doi.org/10.1149/1.2054893>
- [14] 庄全超, 武山, 刘文元. 锂离子电池电解液杂质的影响及去除技术[J]. 电池工业, 2006, 11(1): 48-52.
- [15] 王巧娟, 冯兵, 任园. 水分和杂质离子对电解液的影响和脱除[J]. 电池工业, 2016, 20(1): 18-19, 29.