

锰源对尖晶石 LiMn_2O_4 高温性能的影响

刘培松^{1,2} 宋利君^{1,3} 黄朝连¹ 胡磊¹ 卢晓英^{*,1} 江奇^{*,1}

(¹西南交通大学材料先进技术教育部重点实验室, 超导与新能源研究开发中心, 成都 610031)

(²安徽南都华拓新能源科技有限公司, 阜阳 236000)

(³苏州热工研究院有限公司, 苏州 215004)

摘要: 为考察不同锰源对所制备尖晶石 LiMn_2O_4 (LMO) 电化学性能的影响(特别是高温性能), 采用沉淀法制备前驱体, 通过不同煅烧温度制备得到最常用的锰氧化物(MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4) 为锰源, 经相同条件制备得到 LMO 正极材料, 通过考察所得 LMO 形貌及电化学性能来研究锰源与 LMO 电化学性能的关系。研究表明, 相同的前驱体在不同煅烧温度下可以得到不同的锰氧化物, 且各自具有不同的形貌结构。由这些锰氧化物都可以得到高纯度的 LMO, 但产物形貌结构以及材料中的八面体晶体含量和尺寸不同。由 Mn_2O_3 制备得到的 LMO 材料中的八面体晶体含量最多, 且尺寸最均匀, 在 3 种 LMO 中容量性能、倍率性能和循环性能最好: 0.2C (1C=148 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 下首次放电比容量为 131.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 3C 下还有 100.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量。其对应半电池在 0.5C 下循环 100 次后, 放电比容量还有 116.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 93.9%, 电化学储能性能远远优于其他 2 种 LMO。即使是在高温 55 $^{\circ}\text{C}$ 下, 由 Mn_2O_3 得到的 LMO 也表现出明显优于其他 2 种材料的高倍率性能和抗衰减性能。

关键词: 尖晶石 LiMn_2O_4 ; 锰氧化物; 电化学储能性能; 高温性能

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2023)01-0055-08

DOI: 10.11862/CJIC.2022.258

Effects of manganese sources on the high temperature performance of spinel LiMn_2O_4

LIU Pei-Song^{1,2} SONG Li-Jun^{1,3} HUANG Chao-Lian¹ HU Lei¹ LU Xiao-Ying^{*,1} JIANG Qi^{*,1}

(¹Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education of China), Superconductivity and New Energy R&D Centre, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(²Anhui Nandu Huatuo New Energy Technology Co., Ltd., Fuyang, Anhui 236000, China)

(³Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

Abstract: To research the effect of different manganese sources on the prepared spinel LiMn_2O_4 (LMO), the precursors of the manganese sources were prepared by the precipitation method. And then, the most commonly used manganese oxides (MnO_2 , Mn_2O_3 , and Mn_3O_4) were prepared by different calcination temperatures. The LMO cathode materials were prepared with manganese oxides under the same preparation conditions. And the relationship between manganese sources and the electrochemical performance of the obtained cathode materials was investigated by examining the morphology and electrochemical properties of LMO. The research result showed that different manganese oxides with different morphological structures can be obtained from the same precursor at different calcination temperatures. The morphology structures of LMOs and the contents and sizes of octahedral crystals were different. LMO prepared from Mn_2O_3 had the most octahedral crystals and the most uniform size. It also had the best capacity performance, rate performance, and cycle performance among the three LMOs: the first discharge-specific capacity was 131.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.2C); the discharge-specific capacity of 100.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 3C; after 100 cycles at 0.5C

收稿日期: 2022-06-09。收修改稿日期: 2022-10-18。

国家自然科学基金(No.51602266)、四川省重点研发项目(No.2021YFG2016)、中央引导地方科技发展资金面上项目(No.2021ZYD0066)、成都市技术创新研发项目(No.2022-YF05-00320-SN)和中央高校基本科研业务费基础研究培育专题研究项目(No.2682020ZT83)资助。

*通信联系人。E-mail: jiangqi66@163.com, luxy2005@swjtu.cn

(half-cell), the discharge specific capacity was still $116.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, and the capacity retention rate was 93.9%, which is far superior to the other two LMOs, indicating a good application prospect. Even at a high temperature of 55°C , LMO from Mn_2O_3 exhibited significantly higher rate performance and stronger anti-attenuation ability than the other two LMOs.

Keywords: spinel LiMn_2O_4 ; manganese oxide; electrochemical energy storage performance; high temperature performance

0 引言

尖晶石 LiMn_2O_4 (LMO) 的安全性好、工作电压高、倍率性能突出且原料成本低廉、对环境友好, 是动力锂离子电池的常见正极材料之一^[1-3], 但其应用一直受到 LMO 高温衰减较快的影响^[4]。尖晶石 LMO 的高温不稳定性, 通常认为是 Jahn-Teller 效应、Mn 的溶解和电解液分解等引起的^[5-7]。目前市面上的尖晶石 LMO 主要是将锰源和锂盐球磨混合, 然后经高温煅烧而来。而锰源主要是一些锰氧化物, 主要有 MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 等。这些锰氧化物都可用于制备 LMO, 且表现出不同的电化学性能。如: Fang 等用水热法合成的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 作为锰源, 采用 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为锂盐, 在 600°C 煅烧 4 h 得到 LMO。其在 0.2C 下, 初始放电比容量达到 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[8]。Zhang 等利用水热法制备得到 Mn_3O_4 , 然后通过高温固相法制备出尖晶石 LMO。其在 0.1C 下的初始放电比容量为 $115 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 60 次后, 容量保持率为 98.3%^[9]。Wai 等用沉淀法制备出球形 Mn_2O_3 , 然后通过固相法得到尖晶石 LMO。其在 0.1C 下的初始放电比容量为 $103.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 即使在 1C 下, 初始放电比容量也可以维持在 $100.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 次容量保持率达到了 96%^[10]。由此可见, 锰源不同, LMO 的电化学储能性能(常温)不同。目前 LMO 研究的重点是提高高温(55°C)下的循环性能和倍率性能, 而关于锰源对 LMO 电化学性能(特别是高温性能)的影响还未见报道。为此, 在本课题组对尖晶石 LMO 已有的研究基础上^[11-12], 通过水热法先制备锰氧化物前驱体 MnCO_3 , 然后根据不同的煅烧温度(400 、 600 和 950°C)获得了不同的锰氧化物(MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4), 再采用相同条件(温度和时间)下的高温固相法制备得到 LMO(为提高其高温性能, 在制备 MnCO_3 过程中加入金属铝粉, 先得到铝掺杂的锰氧化物, 最终得到铝掺杂的 LMO), 并进行了相应的结构和电化学性能测试表征, 以此来探讨锰源对所得 LMO 正极材料高温性能的影响。研究

表明, 不同煅烧温度下可以获得不同的锰氧化物, 且其形貌结构存在差异。所得 MnO_2 具有致密球形结构, 导致由其所得的 LMO 也保持球形的二次颗粒结构。而 Mn_2O_3 具有疏松的球形结构, 由其所得的 LMO 无法保持球形的二次颗粒。而 Mn_3O_4 则是棒状结构。由这 3 种锰氧化物所制备的 LMO 的电化学储能性能也有较大差异。其中, 由 Mn_2O_3 得到的 LMO 无论是在常温(25°C)还是高温(55°C)下, 容量性能、倍率性能和循环性能均最好。

1 实验部分

1.1 不同锰氧化物的制备

参照课题组已有的方法制备含 Al 的 MnCO_3 前驱体^[11-12]。按照 $n_{\text{Mn}^{2+}}:n_{\text{HCO}_3^-}=1:2$ 分别取 3.381 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 3.160 g NH_4HCO_3 。将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 150 mL 去离子水和 300 mL 乙二醇的混合溶液中, 同时加入 0.7 g 聚乙烯吡咯烷酮和适量金属铝粉($n_{\text{Mn}}:n_{\text{Al}}=99:1$), 磁力搅拌 2 h, 标记为溶液 A。另外将 NH_4HCO_3 溶解于 50 mL 去离子水中, 标记为溶液 B。在连续搅拌条件下, 将溶液 B 缓慢滴加入溶液 A 中, 使 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 接触, 逐渐产生乳白色沉淀。连续搅拌该悬浊液 2 h 后, 过滤、洗涤沉淀物。将获得的沉淀物用去离子水和无水乙醇多次洗涤, 然后在 80°C 的真空干燥箱中保温 4 h, 得到白色 MnCO_3 前驱体(此处前驱体含金属 Al, 由于 Al 加入量少且本文中并不讨论 Al 的影响, 因此下文如无特别说明, 均指含少量 Al 成分的材料)。

将所得前驱体放入马弗炉中, 经 400°C 煅烧 6 h 后, 得到 MnO_2 ; 经 600°C 下煅烧 6 h 后, 得到 Mn_2O_3 ; 经 950°C 煅烧得到 6 h 后, 得到 Mn_3O_4 。

1.2 尖晶石 LMO 的制备

采用锂盐渗透方式, 先制备前驱体, 然后经高温固相法获得 LMO^[11]。按 $n_{\text{Li}^+}:n_{\text{Mn}}=1.05:2$ 分别称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 MnO_2 , 加入 40 mL 去离子水, 并加入 10 mL 乙二醇作为锂离子渗透引发剂^[13], 在 80°C 下进行水浴搅拌, 使 Li^+ 充分渗透于锰氧化物的颗粒中,

待溶液蒸干后,放入鼓风干燥箱 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h ,然后在玛瑙研磨钵中研磨均匀,最后在马弗炉中 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 15 h ,得到尖晶石 LMO,命名为 LMO-MnO_2 。同样操作下,锰源换用 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 后得到 $\text{LMO-Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\text{LMO-Mn}_3\text{O}_4$ 。

1.3 材料形貌结构表征和电化学性能测试

所得材料的形貌结构分别采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert PRO, $\text{Cu K}\alpha$ 靶,工作电压 40 kV ,工作电流 40 mA ,波长 $\lambda=0.154\ 056\text{ nm}$,扫速 $5\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$)、扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-7001F,加速电压为 20 kV)、拉曼光谱 (XPLORA one, $\lambda=532\text{ nm}$) 和粒径分析仪 (Malvern Mastersizer 3000,乙醇为载液) 进行表征。

电池组装:首先按质量比 $85:10:5$ 称取 LMO、乙炔黑、黏结剂(质量分数 2.5% 的 LA132 溶液),将其放入玛瑙研磨钵中充分研磨混合均匀,然后将该浆料涂覆在铝箔上制备电极片,静置干燥后冲裁成直径为 14 mm 的正极片。将电极片放入真空干燥箱中,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h ,完成后进行扣式电池的组装。电解液采用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 (碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯体积比 $1:1$),隔膜为 Celgard 2400 隔膜,金属锂片为负极,全程均在氩气气氛手套箱中进行。

采用 CT-3008 型全自动电池程控测试仪在 25 和 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别进行扣式电池不同倍率下 ($1\text{C}=148\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 的恒流充放电测试以及循环性能测试,测试电压区间为 $3.2\sim 4.3\text{ V}$ 。采用电化学工作站 (CHI660E) 对组装的纽扣电池进行循环伏安 (CV,电压范围为 $3.2\sim 4.5\text{ V}$,扫速为 $0.2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 和交流阻抗

谱 (EIS, 测试电压为开路电压 3.0 V ,频率范围为 $10^5\sim 10^{-2}\text{ Hz}$,振幅为 5 mV) 测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为所得材料的 XRD 图。由图 1a 可知,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h 后所得锰氧化物的 XRD 图与标准卡片 PDF No.72-1982 完全吻合,因此所得中间体系 $\alpha\text{-MnO}_2$,属于四方晶系 $I4/m$ 空间群。在 12.7° 、 18.0° 和 28.7° 处的峰分别对应 MnO_2 的 (110)、(200) 和 (310) 晶面。而在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 6 h 所得锰氧化物的 XRD 图则与标准卡片 PDF No.71-0636 相对应,为立方晶系 Mn_2O_3 ,属于 $Ia\bar{3}$ 空间群,其 3 个主要特征峰分别位于 18.7° 、 36.2° 和 44.1° ,对应立方晶系 Mn_2O_3 的 (211)、(222) 和 (400) 晶面。而在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h 所得锰氧化物的 XRD 图则与标准卡片 PDF No.89-4837 相对应,为四面体结构的 Mn_3O_4 ,属于 $I4_1/a$ 空间群,其在 29.3° 、 32.7° 、 36.1° 和 59.9° 处的特征峰分别对应 Mn_3O_4 的 (112)、(211)、(220) 和 (105) 晶面。

图 1b 为由不同锰氧化物所制备 LMO 的 XRD 图。由图 1b 可知,3 种材料的 XRD 图均与 PDF No.89-4837 完全吻合,无其他峰出现,表明所有 LMO 纯度都较高,无杂质生成。且 3 种 LMO 都为面心立方结构,同属于 $Fd3m$ 空间群^[14]。在 18.6° 、 36.1° 、 43.9° 和 58.1° 处的衍射峰分别对应尖晶石 LMO 的 (111)、(311)、(400) 和 (511) 晶面,相关的晶胞参数如表 1 所示。

表 1 为 3 种 LMO 的晶胞参数数据。由表 1 可

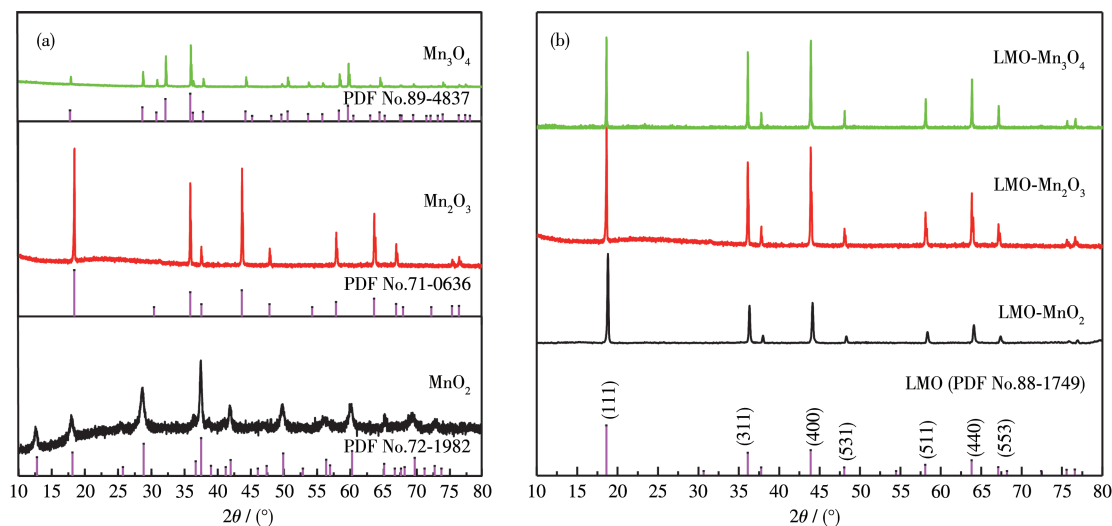


图 1 (a) 锰氧化物和 (b) LMO 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) manganese oxide and (b) LMO

知,所得 LMO 的晶胞参数 a 相对于标准参数都出现了一定程度的减小,这是 Al 掺杂的结果。Al 进入到晶体结构中可以降低 Mn—O 键的强度,从而使 LMO 晶胞体积出现一定程度的收缩,这有利于提高 LMO 的稳定性^[12]。同时,不同锰氧化物获得的 LMO 的晶胞参数 a 是不同的。其中由 Mn_2O_3 制备的 LMO 的晶胞参数 a 最小,预示其具有最好的稳定性能。

LMO 的(311)和(400)晶面的衍射峰强度比($I_{(311)}/I_{(400)}$)

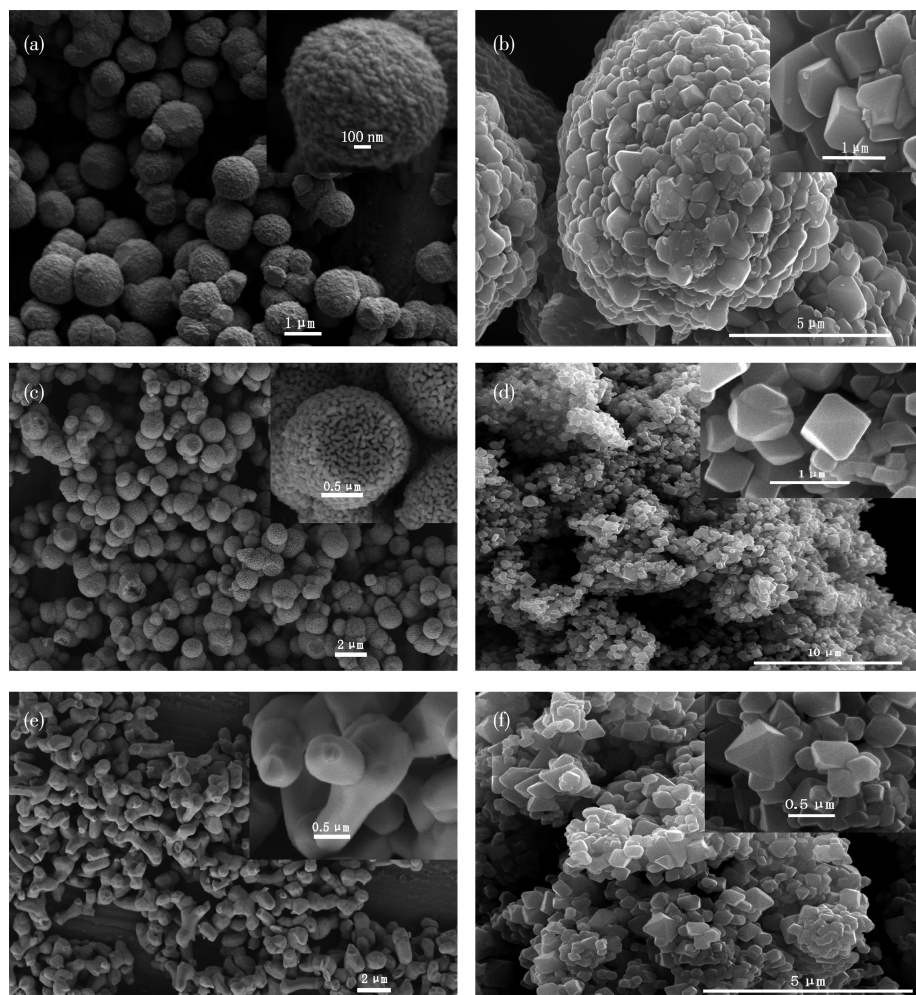
表 1 不同锰氧化物所制备 LMO 的晶胞参数
Table 1 Unit cell parameters of LMO prepared from different manganese oxides

Sample	a / nm	$I_{(311)}/I_{(400)}$
LMO- MnO_2	0.824 5	0.928 9
LMO- Mn_2O_3	0.823 6	0.868 6
LMO- Mn_3O_4	0.823 8	0.868 9
LMO (PDF No.88-1749)	0.824 5	—

$I_{(400)}$ 可以反映其结构的稳定性能^[11]。该比值越小,表明 LMO 晶体的结构畸变程度越小,晶体结构越稳定,有助于材料电化学性能的提升。LMO- Mn_2O_3 的强度比最小,为 0.868 6。说明在 3 种 LMO 中,LMO- Mn_2O_3 的畸变程度最低,说明具有最出色的电化学储能性能。

2.2 SEM 分析

图 2 为所得材料的 SEM 图。由图 2 可知,将锰氧化物前驱体 MnCO_3 在不同温度下煅烧后,得到的锰氧化物呈现出不同的形貌结构。所得 MnO_2 和 Mn_2O_3 均为球形结构,且由局部放大图可知, MnO_2 的球形结构比较致密,而 Mn_2O_3 则由于煅烧温度的升高,球形结构已经不致密,出现明显的条状结构。随着温度的进一步提高, Mn_3O_4 已经不是球形结构,而表现出散乱的棒形结构。这是由于煅烧温度的升高,导致晶体结构进一步生长,各晶面的生长速



(a) MnO_2 ; (b) LMO- MnO_2 ; (c) Mn_2O_3 ; (d) LMO- Mn_2O_3 ; (e) Mn_3O_4 ; (f) LMO- Mn_3O_4

图 2 所得材料的 SEM 图(插图为局部放大图)

Fig.2 SEM images of the obtained materials (Insets: the enlarged views)

率随温度升高而出现不同,使得球形结构坍塌。

而由SEM可知3种LMO均具有八面体结构。但仅LMO- MnO_2 的二次颗粒继续保留了 MnO_2 的球形结构。LMO- Mn_2O_3 的二次颗粒则由于原材料 Mn_2O_3 球形结构不致密,导致无法维持球形形貌。至于LMO- Mn_3O_4 ,由于原材料 Mn_3O_4 具有散乱的棒形结构,导致其最终得到的LMO结构也不具有球形结构。由此可以看出,锰氧化物的形貌结构与其最终产物LMO的二次颗粒形貌结构具有一定的关系。由图2b可知,所得LMO部分颗粒具有八面体结构,但同样也有部分颗粒呈现不规则形状。说明在同样制备条件下,LMO- MnO_2 的生长并不彻底,这将降低其电化学性能^[15]。而图2d表明LMO- Mn_2O_3 的棱角分明,表面光滑,呈现出良好的八面体结构,颗粒尺寸分散均匀。同时图2f中的LMO- Mn_3O_4 也是部分生成八面体结构,部分颗粒呈现不规则形状,且颗粒之间的大小差异较大。因此,在同样制备条件下,不同的锰氧化物会导致所得LMO中八面体的尺寸大小及含量的变化。在本工作中,LMO- Mn_2O_3 的

八面体含量最多,尺寸也最均匀。

2.3 拉曼和粒径分析

图3是所得LMO的拉曼谱图和粒径分布图。由图3a可知,3种LMO在200~800 cm^{-1} 范围内都只有一个主峰,位于600~640 cm^{-1} 附近,这是Mn—O的特征振动峰,其中LMO- MnO_2 的特征峰位于631.1 cm^{-1} ,而LMO- Mn_2O_3 和LMO- Mn_3O_4 的特征峰位于629.3 cm^{-1} ,峰位出现一定程度的红移,说明LMO- Mn_2O_3 和LMO- Mn_3O_4 的畸变程度相对减小,结构更加稳定^[16]。由图3b可知,LMO- MnO_2 、LMO- Mn_2O_3 、LMO- Mn_3O_4 的粒径分布都主要集中在1~3 μm 之间,最概然分布分别为2.2、1.6和1.4 μm 。其中LMO- MnO_2 的粒径相对较大,LMO- Mn_3O_4 的粒径相对最小,LMO- Mn_2O_3 的粒径尺寸居中,这与图2的SEM结果一致。LMO颗粒的大小会影响材料的电化学性能:颗粒过大,会阻碍 Li^+ 在晶体结构中的脱出和嵌入,影响材料的倍率性能^[12];颗粒过小,材料的比表面积增大,电解液对LMO的腐蚀速率增大^[17],材料的容量衰减会加重。

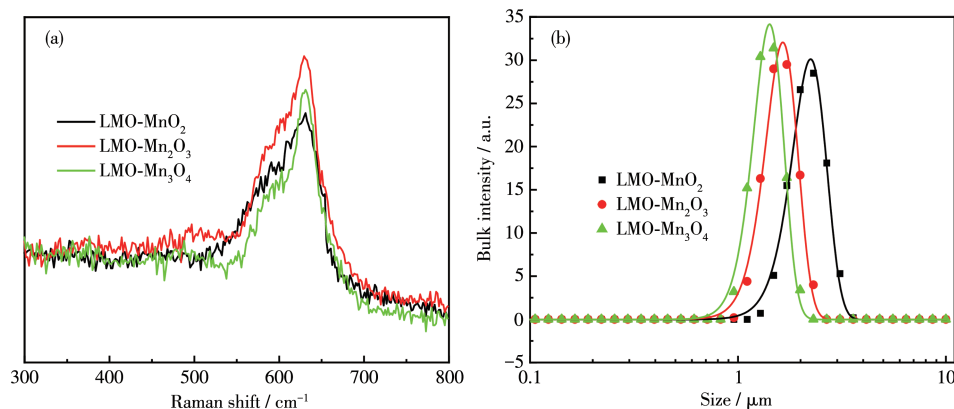


图3 所得材料的拉曼谱图 (a)和粒径分布 (b)

Fig.3 Raman spectra (a) and particle size distribution curves (b) of the obtained materials

2.4 电化学性能分析

图4为所制备材料在不同温度下的电化学性能。图4a为在0.2 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的质量归一化CV曲线。由图可知,3个样品均有2对明显的氧化还原峰,对应尖晶石LMO中 Li^+ 的典型两级脱出和嵌入^[18]。在充电过程中,3.95 V(vs Li/Li^+)的峰,对应具有Li-Li相互作用的一半四面体位点的 Li^+ 脱出形成 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的过程;而4.15 V(vs Li/Li^+)的峰则对应剩下的没有Li-Li相互作用的另一半四面体位点的 Li^+ 脱出形成 $\text{Li}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的过程^[15]。电池放电时反应过程则相反。这与图4b中首次充放电曲线中的2个电压平台

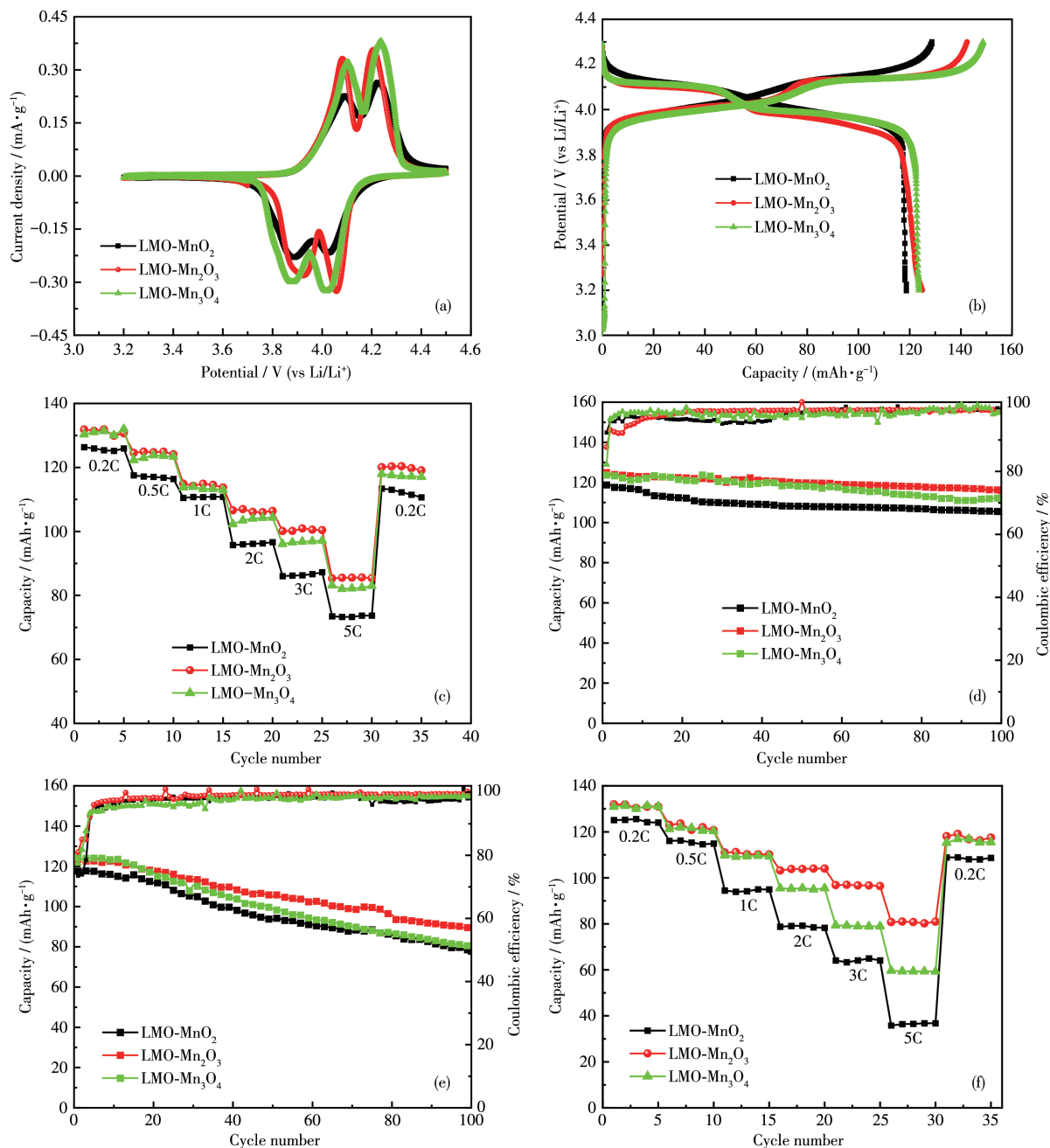
(3.95和4.15 V)相对应。此外由于是归一化的CV曲线,因此CV曲线所包含的面积可大致反映其可逆容量的大小^[19],从图4a可大致看出LMO- MnO_2 的面积最小,暗示其可逆容量最低。

图4b为25 $^{\circ}\text{C}$ 时,0.5C倍率下的首次充放电曲线。3种材料都在3.95和4.15 V附近出现了2个电压平台,分别对应LMO在充放电时发生的2段典型的 Li^+ 脱出和嵌入反应^[18]。且LMO- MnO_2 、LMO- Mn_2O_3 、LMO- Mn_3O_4 的首次充放电效率分别为92.3%、87.7%和83.2%。在首次充放电中发生的不可逆容量损失,主要是由于固体电解质界面(SEI)膜

的形成^[20]。适量的SEI膜对维持材料的稳定性具有一定的提升作用,但过量的SEI膜会使电池的内阻增加^[21]。

图4c为25℃时材料的倍率性能图。由图可知,在0.2C和0.5C倍率下,LMO-Mn₃O₄的放电比容量分别为130.3和122.3 mAh·g⁻¹,而LMO-Mn₂O₃的分别是131.8和124.5 mAh·g⁻¹,LMO-MnO₂的分别为126.3和117.5 mAh·g⁻¹。可见,LMO-Mn₃O₄和LMO-

Mn₂O₃的放电比容量都优于LMO-MnO₂,但差距不大。但随着倍率的提高,其放电比容量的差距逐渐变大。比如当倍率达到3C时,LMO-MnO₂和LMO-Mn₃O₄的放电比容量分别为86.1和97.1 mAh·g⁻¹,而LMO-Mn₂O₃的放电比容量还有100.4 mAh·g⁻¹。在5C倍率时,这种放电比容量的差距进一步加大。由此可见,锰氧化物的不同,不仅影响所得LMO的放电比容量,而且还会影响其倍率性能。LMO-Mn₂O₃



(a) CV curves; (b) First charge-discharge curves at 0.5C; (c, f) Rate performance curves; (d, e) Cycle life curves at 0.5C

图4 所制备材料在25℃(a~d)和55℃(e,f)下的电化学性能

Fig.4 Electrochemical performance of the materials at 25 °C (a-d) and 55 °C (e, f)

的放电比容量最高,也具有最好的高倍率性能,更加适合大电流充放电。

图4d为25℃时,0.5C下的循环曲线图。由图可知,LMO- Mn_3O_4 和LMO- Mn_2O_3 拥有较高的初始放电比容量,分别为124.9和123.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而LMO- MnO_2 的放电比容量只有118.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。LMO- Mn_2O_3 循环100次后的放电比容量仍然有116.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为93.9%。而LMO- MnO_2 循环100次后的放电比容量仅为105.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率88.9%,LMO- Mn_3O_4 循环100次后放电比容量为112.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率89.6%。由此可见,不管是从初始放电比容量还是从循环稳定性来看,LMO- Mn_2O_3 的性能都优于其他2种材料。

图4e为55℃时0.5C下的循环曲线图。由图可知,经过100次循环后3个样品的容量都出现了衰减。LMO- MnO_2 的放电比容量从117.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 衰减到77.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为66.1%。LMO- Mn_3O_4 从124.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降为80.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为64.7%。而LMO- Mn_2O_3 从123.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降为89.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为72.5%。由此可见,在未进行其他处理的情况下,材料在高温下的容量衰减明显高于常温。但3种锰源制备的LMO中,LMO- Mn_2O_3 的衰减率最小。

图4f为55℃时的倍率性能图。由图可知,在0.2C下,LMO- Mn_2O_3 具有最高的放电比容量(131.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),LMO- Mn_3O_4 次之,LMO- MnO_2 最低,只有125.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在2C及更大倍率下,三者之间的差距进一步加大。如5C下,LMO- Mn_2O_3 有80.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,LMO- Mn_3O_4 只有59.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,

LMO- MnO_2 仅有36.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见,LMO- Mn_2O_3 在同样条件下,具有更好的高温容量性能、倍率性能和抗衰减能力。

LMO- Mn_2O_3 在常温和高温下的初始放电比容量、循环稳定性和倍率性能都优于其他2种材料的主要原因是LMO- Mn_2O_3 中的八面体晶体含量较多且尺寸更均匀。这些八面体晶体上的(111)晶面可以有效降低Mn的溶解,提高其循环性能^[22]。同时八面体晶体上的(001)和(110)晶面有利于 Li^+ 的通过,从而能有效提高材料的容量性能与高倍率性能^[23]。至于材料中八面体含量的多少,应该与不同锰氧化物浸渍锂离子后的煅烧反应有关^[13]。

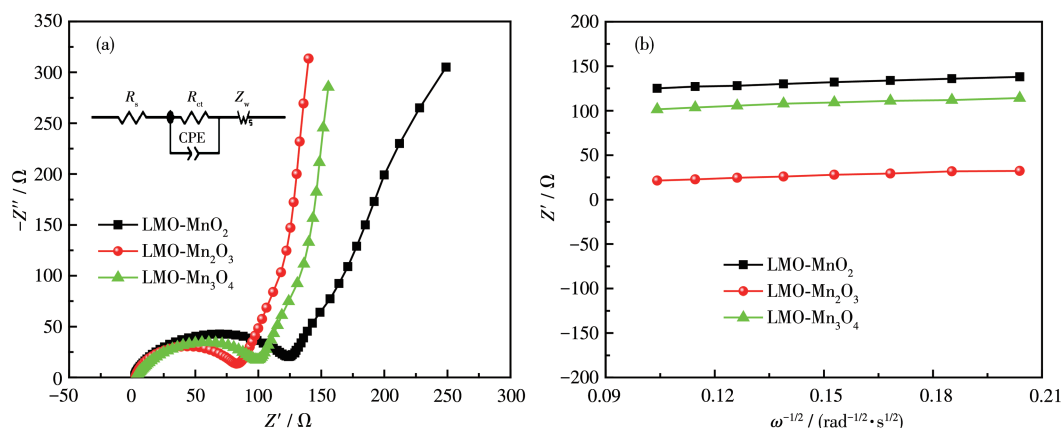
图5为所制备材料的EIS谱图和 $Z'-\omega^{-1/2}$ 关系曲线。由图可知,3种材料的EIS谱图均由高频区的半圆和低频区的斜线组成^[24]。通过计算,可以得到其电荷传质电阻(R_{ct})^[8]。通过图5b可以获得其斜率 σ_w ,即Warburg常数。锂离子扩散系数可由下式计算^[25]: $D_{\text{Li}^+} = R^2 T^2 / (2 A^2 F^4 n^4 c^2 \sigma_w^2)$,其中 $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$, n 为电子迁移数, A 是电极面积 (1.766 cm^2), F 为法拉第常数, c 为 Li^+ 浓度 ($0.023 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), 计算结果如表2所示。

表2 所得材料的EIS数据

Table 2 EIS data of the obtained materials

Sample	R_{ct} / Ω	σ_w	$D_{\text{Li}^+} / (\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
LMO- MnO_2	124.1	130.1	1.56×10^{-15}
LMO- Mn_2O_3	80.9	113.9	2.03×10^{-15}
LMO- Mn_3O_4	107.8	123.0	1.83×10^{-15}

由表2可知,3种材料中LMO- Mn_2O_3 的 R_{ct} 最小,为80.9 Ω 。表明电荷在此材料中移动更加容易,预



Inset: the equivalent circuit diagram

图5 所得材料的EIS曲线(a)和 $Z'-\omega^{-1/2}$ 关系曲线(b)

Fig.5 EIS curves (a) and $Z'-\omega^{-1/2}$ curves (b) of the obtained materials

示着其具有更好的导电性能和倍率性能。而其 D_{Li^+} 最大,达到了 $2.03 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,这就是LMO- Mn_2O_3 具有最好的倍率性能和循环稳定性性能的原因。

3 结 论

采用沉淀法制备得到 MnCO_3 前驱体,通过改变其煅烧温度可以获得具有不同形貌结构的 MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 。分别将其作为锰源,在同样条件下制备得到结晶性良好的LMO。但是这些LMO的形貌结构以及八面体晶体含量和尺寸大小不同。其中,LMO- Mn_2O_3 的八面体晶体含量最多,尺寸最均匀。电化学研究表明,得益于LMO- Mn_2O_3 具有最低的 R_{ct} 和最高的 D_{Li^+} ,其具有最好的电化学储能性能,包括常温和高温下的容量性能、倍率性能和循环稳定性性能等。因此 Mn_2O_3 更加适合用作LMO的锰源,这对于LMO高温下的倍率性能和抗衰减能力都有一定的促进作用。

参考文献:

- [1] Croguennec L, Palacin M R. Recent achievements on inorganic electrode materials for lithium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137** (9):3140-3156
- [2] Luo J Y, Wang Y G, Xiong H M, Xia Y Y. Ordered mesoporous spinel LiMn_2O_4 by a soft-chemical process as a cathode material for lithium-ion batteries. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**(19):4791-4795
- [3] Jiang C H, Tang Z L, Deng S Q, Hong Y, Wang S T, Zhang Z T. High-performance carbon-coated mesoporous LiMn_2O_4 cathode materials synthesized from a novel hydrated layered-spinel lithium manganate composite. *RSC Adv.*, **2017**, **7**(7):3746-3751
- [4] Amatucci G, Tarascon J M. Optimization of insertion compounds such as LiMn_2O_4 for Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(12):K31-K46
- [5] Amatucci G G, Schmutz C N, Blyr A, Sigala C, Gozdz A S, Larcher D, Tarascon J M. Materials' effects on the elevated and room temperature performance of C/ LiMn_2O_4 Li-ion batteries. *J. Power Sources*, **1997**, **69**(1):11-25
- [6] Yamada A, Tanaka M, Tanaka K, Sekai K. Jahn-Teller instability in spinel Li-Mn-O. *J. Power Sources*, **1999**, **81**:73-78
- [7] Xia Y, Zhou Y, Yoshio M. Capacity fading on cycling of 4V Li/ LiMn_2O_4 cells. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(8):2593-2600
- [8] Fang H S, Li L P, Yang Y, Yan G F, Li G S. Low-temperature synthesis of highly crystallized LiMn_2O_4 from alpha manganese dioxide nanorods. *J. Power Sources*, **2008**, **184**(2):494-497
- [9] Hai Y, Zhang Z W, Liu H, Liao L B, Fan P, Wu Y Y, Lv, G C, Mei L F. Facile controlled synthesis of spine LiMn_2O_4 porous microspheres as cathode material for lithium ion batteries. *Front. Chem.*, **2019**, **7**:437
- [10] Zhang X, Xing Z, Yu Y, Li Q W, Tang K B, Huang T, Zhu Y C, Qian Y T, Chen D. Synthesis of Mn_3O_4 nanowires and their transformation to LiMn_2O_4 polyhedrons, application of LiMn_2O_4 as a cathode in a lithium-ion battery. *CrystEngComm*, **2012**, **14**(4):1485-1489
- [11] Gao Y K, Peng J Q, Duan Z H, Hu A L, Lu X Y, Jiang Q. Preparation of spheroidal spinel LiMn_2O_4 and its high temperature performance. *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, **166**(13):A2903-A2909
- [12] Huang C L, Zhang R B, Gao Y K, Lu X Y, Jiang Q, Zhang H, Li Z C. Effects of lithium salt addition methods on the high-temperature electrochemical performance of LiMn_2O_4 . *J. Electrochem. Soc.*, **2021**, **168**(9):090509
- [13] Li W, Siqin G W, Zhu Z, Qi L, Tian W H. Electrochemical properties of niobium and phosphate doped spherical Li-rich spinel LiMn_2O_4 synthesized by ion implantation method. *Chinese Chem. Lett.*, **2017**, **28**(7):1438-1446
- [14] Li X F, Xu Y L. Spinel LiMn_2O_4 active material with high capacity retention. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, **253**(21):8592-8596
- [15] Ding Y L, Xie J A, Cao G S, Zhu T J, Yu H M, Zhao X B. Single-crystalline LiMn_2O_4 nanotubes synthesized via template-engaged reaction as cathodes for high-power lithium ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, **21**(2):348-355
- [16] Lee J F, Tsai Y W, Santhanam R, Hwang B J, Yang M H, Liu D G. Local structure transformation of nano-sized Al-doped LiMn_2O_4 sintered at different temperatures. *J. Power Sources*, **2003**, **119**:721-726
- [17] Bakierska M, Swietoslowski M, Dziembaj R, Molenda M. Nature of the electrochemical properties of sulphur substituted LiMn_2O_4 spinel cathode material studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Materials*, **2016**, **9**(8):2-12
- [18] Koao L F, Motloung S V, Motaung T E, Kebede M A. Influence of ammonium hydroxide solution on LiMn_2O_4 nanostructures prepared by modified chemical bath method. *Physica B*, **2018**, **535**:323-329
- [19] Guo J C, Xu Y H, Wang C S. Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries. *Nano Lett.*, **2011**, **11** (10):4288-4294
- [20] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Understanding formation of solid electrolyte interface film on LiMn_2O_4 electrode. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(12):A1521-A1526
- [21] He Y B, Liu M, Huang Z D, Zhang B, Yu Y, Li B H, Kang F Y, Kim J K. Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for Li ion batteries. *J. Power Sources*, **2013**, **239**:269-276
- [22] Zhan C, Wu T P, Lu J, Amine K. Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes—A critical review. *Energ. Environ. Sci.*, **2018**, **11**(2):243-257
- [23] Jiang C H, Tang Z L, Wang S T, Zhang Z T. A truncated octahedral spinel LiMn_2O_4 as high-performance cathode material for ultrafast and long-life lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **2017**, **357**:144-148
- [24] Zhao H Y, Li D D, Wang Y S, Li F, Wang G F, Wu T T, Wang Z K, Li Y F, Su J X. Sol-Gel synthesis of silicon-doped lithium manganese oxide with enhanced reversible capacity and cycling stability. *Materials*, **2018**, **11**(8):1455
- [25] Jiang Q, Gao Y K, Peng J Q, Li H, Liu Q Q, Jiang L, Lu X Y, Hu A L. Effects of polyvinyl alcohol on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material. *J. Solid State Electrochem.*, **2018**, **22**(12):3807-3813