

# Li Mn<sub>2</sub> O<sub>4</sub> 合成原料的热分析研究

姚耀春,戴永年,任海伦,崔萌佳,李伟宏

(昆明理工大学材料与冶金工程学院,云南 昆明 650093)

摘要:对 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、EMD 及其混合物料进行了 TG-DSC 热力学测试,分析了合成原料的热力学性质及反应机理。结果表明:Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在 700 °C 才发生分解反应,在 1 000 °C 下还未完全分解。EMD 在升温过程中发生了两次分解反应,产物分别为 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 EMD 的混合物料因低温共熔物的形成,在 400 °C 就发生反应,700 °C 时反应完成。

关键词:尖晶石 Li Mn<sub>2</sub> O<sub>4</sub>; 正极材料; 热分析

中图分类号:TM912.9 文献标识码:A 文章编号:1001-1579(2004)04-0250-02

## Study on the thermoanalysis of spinel Li Mn<sub>2</sub> O<sub>4</sub> synthetical materials

YAO Yao-chun, DAI Yong-nian, REN Hai-lun, CUI Meng-jia, LI Wei-hong

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China)

**Abstract:** The thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, EMD and their compound were tested, the thermodynamics properties and reaction mechanism of synthetical materials were analyzed. Results showed that Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> began to decompose at 700 °C, but could not react entirely even at 1 000 °C. EMD had two step decompositions in the course of temperature rise, the products were Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The synthetic heaction started at 400 °C and completed the reaction at 700 °C because of the formation of the low temperature eutectic.

**Key words:** spinel Li Mn<sub>2</sub> O<sub>4</sub>; cathode material; thermoanalysis

尖晶石 Li Mn<sub>2</sub> O<sub>4</sub> 锂离子电池正极材料存在高温下容量衰减的问题,原因包括<sup>[1-2]</sup>:锰的溶解,结构的不稳定、Jahn-Teller 效应等。本文重点研究了合成材料的热力学性质及其机理。

### 1 实验

实验以 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 EMD 作为实验原料,是由于:①Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 是所有锂盐中最稳定的,它不含结晶水,可以准确地测定锂的含量,便于控制反应物的配比;②EMD 具有 γ-MnO<sub>2</sub> 结构,含有双链结构,隧道截面面积较大,离子扩散比较容易,而它的 α-MnO<sub>2</sub>、β-MnO<sub>2</sub> 是单链结构,隧道截面面积较小,离子扩散困难。

#### 1.1 TG-DSC 热分析

热分析实验在 STA-1500 同步热分析仪上进行的。测温范围 20~1 000 °C,升温速率为 10 °C/min,实验气氛为 99.99% 的氩气。

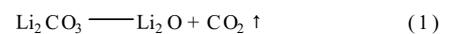
#### 1.2 X 射线衍射分析

材料成分的测试在日本理学 3015 升级型 X 射线衍射仪上进行。测试条件为:Cu 靶,35 kV 管压,20 mA 管流,扫描速度 10 °/min,步宽 0.02 °。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的热分析

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的 TG-DSC 热分析曲线如图 1 所示。从 TG 曲线上可以看出:700 °C 以前 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 基本不分解,700 °C 以后开始失重,发生分解反应。DSC 曲线上在 727.26 °C 处有一明显峰值,是 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 熔化时吸收了大量的热量,恰好与 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的熔点 723 °C 相对应。可见,随着温度的升高, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 熔化后分解反应也越剧烈。计算和推导 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的分解反应如下:



### 作者简介:

姚耀春(1977-),男,山西运城人,昆明理工大学材料与冶金工程学院博士,研究方向:锂离子电池及其相关材料;  
戴永年(1929-),男,云南昆明人,昆明理工大学材料与冶金工程学院教授,中国工程院院士,研究方向:冶金及能源材料;  
任海伦(1978-),男,吉林长春人,昆明理工大学材料与冶金工程学院硕士,研究方向:锂离子电池正极材料;  
崔萌佳(1979-),女,广西桂林人,昆明理工大学材料与冶金工程学院硕士,研究方向:锂离子电池正极材料;  
李伟宏(1980-),女,吉林长春人,昆明理工大学材料与冶金工程学院硕士,研究方向:锂离子电池电解质。