

Li Mn₂ O₄ 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 Li₂CO₃、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:Li₂CO₃ 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 Mn₂O₃ 和 Mn₃O₄。Li₂CO₃ 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 Mn₂ O₄; 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 Mn₂ O₄ 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 Li₂CO₃, EMD and their compound were tested, the thermodynamics properties and reaction mechanism of synthetical materials were analyzed. Results showed that Li₂CO₃ 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 Mn₂O₃ and Mn₃O₄. The synthetic reaction started at 400 °C and completed the reaction at 700 °C because of the formation of the low temperature eutectic.

Key words: spinel Li Mn₂ O₄; cathode material; thermoanalysis

尖晶石 Li Mn₂ O₄ 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^[1-2]: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 Li₂CO₃ 和 EMD 作为实验原料,是由于:①Li₂CO₃ 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-MnO₂ 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-MnO₂、β-MnO₂ 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。

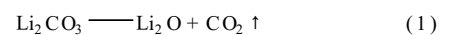
1.2 X 射线衍射分析

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 Li₂CO₃ 的热分析

Li₂CO₃ 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 Li₂CO₃ 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 Li₂CO₃ 熔化时吸收了大量的热量,恰好与 Li₂CO₃ 的熔点 723 °C 相对应。可见,随着温度的升高, Li₂CO₃ 熔化后分解反应也越剧烈。计算和推导 Li₂CO₃ 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。