

# 尖晶石锰酸锂的制备和表征

(实验设计人：刘素琴)

尖晶石锰酸锂是一种新型的锂离子电池正极材料，它的电化学性能与制备方法及条件的选择息息相关。本实验在查阅已有制备锰酸锂方法的报道的基础上，让学生分析各种制备方法的优缺点，并提出具体的合成路径，利用正交、均匀设计对实验条件进行优化。着重通过X射线衍射、扫描电子显微镜、热重-差热分析和粒度分析的实验结果与合成条件之间的关系，形成制备方法及条件的选择对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的结构、形貌、粒度大小及分布的影响的感性认识；采用循环伏安和充放电测试锰酸锂的电化学性能，建立起“结构决定性能，性能反映结构”的理性认识。

本实验是在国家自然科学基金项目(耐高温严寒低成本大容量锂锰氧及其配套电解液的制备技术, No. 20376086)的研究基础上提炼出来的。尖晶石锰酸锂正极材料以锰资源丰富，价格低廉，无污染和安全性好等优势成为锂离子电池中最具发展潜力的材料之一。尖晶石锰酸锂的结构、形貌、粒度大小及分布等决定了它的电化学性能，我们可以通过选择制备方法及条件来调整这些因素，因此寻求不同的合成路径以期获得具有比容量高、循环寿命长、快速充放电能力强、存储性能优良的尖晶石锂锰氧化物是近年来的研究热点。目前报道的锰酸锂制备方法有固相法和软化学方法如溶胶凝胶法、水热法、共沉淀法、Pechini法、辅助燃烧法等。这些方法各有优劣，对其合成路径的优化是提高其电化学性能的关键。

## 一、目的要求

- 1、通过红外光谱、热重-差热分析和粒度分析的实验结果与合成条件之间的关系，形成制备方法及条件的选择对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的结构、形貌、粒度大小及分布的影响的感性认识；
- 2、通过循环伏安和充放电测试锰酸锂的电化学性能，建立起“结构决定性能，性能反映结构”的理性认识。
- 3、应用结构化学和电化学知识，分析锰酸锂的结构及其电化学行为之间的关系，以及合成路径对其结构的影响。

## 二、实验关键

- 1、合成方法的选择。
- 2、合成条件的确定。通过正交、均匀设计对实验条件进行优化。

## 三、预习要求

- 1、了解固相法、溶胶凝胶法、水热法制备锰酸锂的主要过程，以及原料与产物的分子结构及主要物理性质；
- 2、了解红外光谱、热重-差热和粒度分析等测试的主要原理和结果的分析方法；
- 3、了解锂离子电池的主要装配过程；
- 4、了解循环伏安和充放电测试的主要原理及测试方法。

## 四、实验原理

1、 高温固相合成法是将锂盐和锰的氧化物混合后在 700~900℃下煅烧数小时，再经研磨、筛分即可得到尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。其核心是在锂盐、锰盐的接触界面上发生固相反应，即熔融的锂盐浸润到锰的氧化物的孔洞中发生反应生成锰酸锂的新相。

它的过程主要是通过热重—差热测试进行分析确定烧结温度。

2、 锰酸锂的溶胶凝胶法制备是基于金属离子水解和凝聚作用，沉淀成胶体颗粒，经干燥成干凝胶使得锂、锰达到原子级分散，把干凝胶于给定的温度下焙烧得产品。

此方法的关键是得到锂、锰达到原子级分散的前驱体溶胶凝胶，并对它进行红外表征，得到锂、锰这些金属离子与络合剂发生络合作用。

3、 水热法是通过在高温高压下水溶液中的反应得到锰酸锂。

## 五、实验要求

1、 查阅文献，自行选定锰酸锂的制备方法，并制定实验方案。

2、 结合文献和所学知识，确定目标产物的表征方法与手段。

3、 通过锰酸锂的优化制备和表征结果，能够对不同锰酸锂的结构进行描述，并依据结构对其电化学行为进行定性的解释。

4、 参考文献：

1) 从校园网查阅“中国学术期刊网”。

2) 查阅“Elsevier Science”，“Science online”等外文数据库。

3) 校图书馆查阅“CA”。

4) 利用已有资料和“google”等搜索不在以上数据库中的文献资料。

## 六、思考题

通过本实验发现溶胶凝胶法要优于固相法和水热法，请结合结构化学的知识予以说明；在不同方法中发现晶胞参数、首次放电容量和循环性能都随烧结温度和时间而规律变化，请结合结构化学的知识予以说明；循环伏安曲线出现两对氧化还原峰，放电曲线有两个平台，而有的只有一个平台，请结合电化学知识予以说明。

## 附录：实验项目需要的仪器、试剂和具体操作步骤

**仪器：**马弗炉、研钵、高压反应釜、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、粒度分析仪、手套箱、电化学工作站、充放电测试仪。

**试剂：**碳酸锂（分析纯），电解二氧化锰，硝酸锂，醋酸锰、柠檬酸。

**操作步骤：**略。

**实验时间：**2 天完成。