

# 常压回流掺钴钙锰矿锂离子电池正极材料

李瑞琦, 宋春华, 徐超, 涂丽杏, 邱国红, 刘凡\*

(华中农业大学 农业部亚热带资源与环境重点开放实验室, 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 常压回流法制备掺杂钴离子的钙锰矿, X-射线衍射(XRD)、热重(TG)、化学分析等测试表明: 钙锰矿均为单一相, 组成为  $\text{Mg}_x\text{Co}_y\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 其中  $0.18 \leq x \leq 0.22$ ,  $0 \leq y \leq 0.24$ ,  $2.10 \leq z \leq 2.53$ ,  $0.35 \leq n \leq 0.73$ . 以掺钴钙锰矿作锂离子电池二次电池正极材料, 组成为 Tod-Co10% (10% Co 的  $\text{Mg}_{0.18}\text{Co}_{0.12}\text{MnO}_{2.19} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ ) 电极放电性能最佳, 其首次放电比容量为 219 mAh/g, 100 次循环充放电仍有 102 mAh/g. 对比之下, 未掺钴的 Tod-Co0% 电极(钙锰矿)首次放电比容量为 211 mAh/g, 30 次循环后为 37 mAh/g.

**关键词:** 常压回流; 钙锰矿; 钴离子掺杂; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: TM911

文献标识码: A

钙锰矿(Todorokite), 以  $\text{MnO}_6$  八面体为基本单元组成的  $3 \times 3$  隧道结构<sup>[1]</sup>, 大隧道结构有利于  $\text{Li}^+$  嵌、脱, 是锂离子电池重要正极材料. 杨勇等报道水热法合成钙锰矿材料, 首次放电容量可达 158 mAh/g, 4 次充放电循环仍有 130 mAh/g<sup>[2-3]</sup>. 其改性样品表现出较好  $\text{Li}^+$  嵌、脱可逆性和稳定性, 30 次循环放电比容量达 129 mAh/g, 100 次循环放电仍有 96 mAh/g<sup>[4-5]</sup>. 以  $\text{Mg}(\text{MnO})_4$  制备水钠锰矿前驱物, 经水热法合成钙锰矿, 首次放电比容量约为 155 mAh/g, 25 次循环放电有 120 mAh/g<sup>[6]</sup>. 用水热法合成掺杂金属钴、铁钙锰矿的正极材料, 10% 钴的钙锰矿放电比容量达 132 mAh/g, 20 次循环放电比容量为 91 mAh/g<sup>[7-8]</sup>.

钙锰矿合成通常采用高压釜水热条件下完成. 本文报道常压回流合成掺钴钙锰矿正极材料, 测试充放电容量及循环稳定性.

## 1 实验

### 1.1 合成

水钠锰矿(Birnessite、Giovanoli 法)<sup>[9]</sup>: 将 250 mL  $5.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液 ( $5^\circ\text{C}$ ) 快速滴入 200 mL  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CoCl}_2 + \text{MnCl}_2$  溶液 (by mol, Co/(Co + Mn) 为 0、0.05、0.10、0.15、0.20), 立即通入氧气 ( $2 \text{ L/min}$ ), 室温搅拌 5 h 后, 经去离子水冲洗滤液至微碱性 (pH 8), 得水钠锰矿 (Bir-Co 0%、

Bir-Co5%、Bir-Co10%、Bir-Co15%、Bir-Co20%).

钙锰矿<sup>[11-12]</sup>: 将 10 g 水钠锰矿分散于 400 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{MgCl}_2$  溶液, 搅拌 (12 h) 后, 离心水洗至检测无氯离子, 再将 Mg-水钠锰矿分散在 400 mL 去离子水中, 常压加热回流 ( $100^\circ\text{C}$ 、48 h), 用去离子水洗至电导率检测小于  $2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $60^\circ\text{C}$  干燥 48 h, 制得钙锰矿样品为 (Tod-Co0%、Tod-Co5%、Tod-Co10%、Tod-Co15%、Tod-Co20%).

### 1.2 表征及组成测定

用 D/Max-3B X-射线衍射仪检测钙锰矿样品, 条件: Fe-K $\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.19373 \text{ nm}$ ), 管压 30 kV, 管流 20 mA, 扫描速率为  $0.04^\circ/\text{s}$ . NETZSCH TG 209 热重分析仪测定钙锰矿 (10 mg) 热重差, 氮气流速  $15 \text{ mL/min}$ , 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . 草酸法测定锰氧化度 (AOS)<sup>[13]</sup>, Varian AAS240FS 原子吸收光谱 (AAS) 仪测定 Mg、Co、Mn 含量, 火焰光度计法测定 Na 含量. 氧化锰矿物的化学组成取三次分析平均值.

### 1.3 电池测试

模拟扣式电池: 70% 钙锰矿 ( $120^\circ\text{C}$ 、24 h) + 22% 乙炔黑 + 8% 聚四氟乙烯乳浊液 (浓度 60%) 混匀后压在铝网上 ( $80^\circ\text{C}$ 、真空干燥 12 h), 对电极与参比电极均为金属锂片. 电解液为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$  (1: 1: 1, by

Vol.) 溶液,隔膜 Celgard2400 聚丙烯微孔膜。在氩气氛的手套箱中组装电池,用高精度电池测试仪(深圳新威尔电子有限公司)测试恒流充放电曲线(电流 20 mA/g,电压区间 2.0 ~ 3.8 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>))。

应用电化学工作站 CHI660B(上海辰华仪器有限公司)测定粉末微电极(对电极和参比电极均为金属锂片)的循环伏安曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钙锰矿表征

图 1 是钙锰矿的 X-射线衍射图谱,由图可知,Tod-Co0%、Tod-Co5%、Tod-Co10%、Tod-Co15% 和 Tod-Co20% 等样品均为钙锰矿的特征衍射峰。钴浓度增加,钙锰矿衍射峰的(001)和(002)面间距的  $d$  值略增(分别由 0.960 nm 增至 0.968 nm 和 0.478 nm 增至 0.482 nm),表明 MnO<sub>6</sub> 八面体隧道中的水分子逐渐增多,导致隧道尺寸的增大。由于 Co—O 键能大于 Mn—O 键能,掺杂钴离子的钙锰矿中 MnO<sub>6</sub> 八面体晶胞中的部分 Mn 被 Co 取代后,减弱了隧道内水合镁离子中的 O 和八面体层内的 O 之间的排斥力,从而使隧道内与镁离子结合的水分子增多。

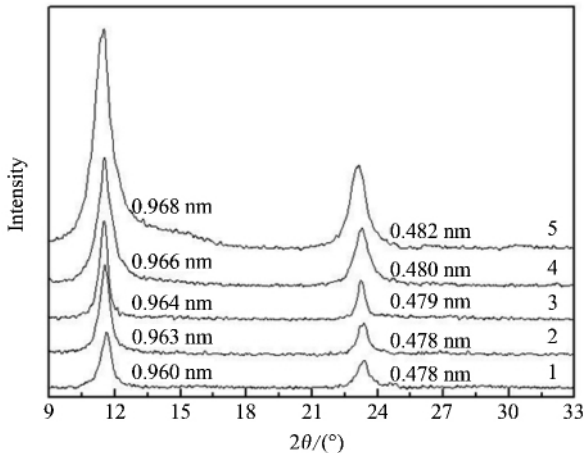


图 1 钙锰矿样品(烘干:60 °C)XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of todorokites (dried at 60 °C)

1. Tod-Co0% 2. Tod-Co5% 3. Tod-Co10% ,  
4. Tod-Co15% 5. Tod-Co20%

图 2 示出掺钴钙锰矿系列热重曲线,Tod-Co0% 的 4 个失重台阶分别为 50 ~ 105 °C,105 ~ 300 °C,300 ~ 530 °C,530 ~ 800 °C,与之对应的失重百分率分别为 2.5%、8.7%、7.6% 和 2.7%。第

1 个失重台阶对应于表面物理吸附水的脱附过程,第 2 个失重台阶主要为隧道水的失去,此段的热重曲线为匀速下降,表明隧道水脱出缓慢。后两个台阶是钙锰矿热分解并析出氧气,其中 530 °C 附近的明显失重主要是高温引起钙锰矿隧道结构塌陷<sup>[10]</sup>。掺钴后失重曲线与未掺杂钙锰矿相似,并在 300 °C 之前样品失重随掺钴量增加而增多,说明该隧道含水量也增多。

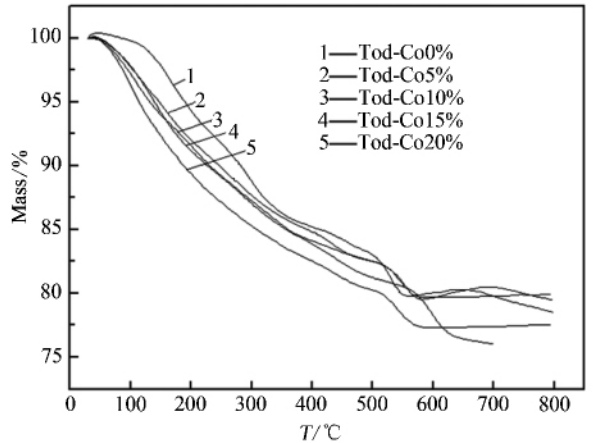


图 2 掺钴钙锰矿系列热重曲线

Fig. 2 TGA curves of a series of cobalt-doped todorokites

表 1 列出前驱物水钠锰矿和产物钙锰矿系列的化学组成。由表可知,对前驱物水钠锰矿,其 Na 含量( $x$ )在 0.24 ~ 0.31 之间,变化不大,Co 含量与初始 Co/(Co + Mn) 摩尔比非常接近,其中 Bir-Co5% 和 Bir-Co15% 中 Co 含量略高于初始值。H<sub>2</sub>O 含量和 Mn 氧化度也随掺杂增加,MnO<sub>6</sub> 八面体中的 Mn<sup>3+</sup> 被 Co 取代,掺杂 Co 越多,越多 Mn<sup>3+</sup> 被取代,Mn 氧化度增加,当掺杂浓度为 20% 时,Mn 氧化度达 3.99。

掺钴系列钙锰矿中 Mg 含量在 0.18 ~ 0.22 之间,各组分之间相差不大。Co 含量都略高于初始 Co/(Co + Mn) 摩尔比,这是由于在 100 °C 长时间回流下,矿物结构转化过程中有少部分 Mn 溶解流失。H<sub>2</sub>O 含量也是随掺杂量的增加而增加,但都比相应的水钠锰矿少,这可能是一维隧道构造的钙锰矿空间尺寸要比二维层状结构的水钠锰矿小,经回流后 Mg-水钠锰矿转化为钙锰矿过程中脱去了部分结晶水。掺钴钙锰矿的 Mn 氧化度都在 3.60 ~ 3.70 之间,彼此相差很小,比相应的水钠锰矿都低。以 Bir-Co0% 为例,其分子式为 Na<sub>0.31</sub>MnO<sub>2.07</sub>·0.83H<sub>2</sub>O,

转变为 Tod-Co0% 后,其分子式为  $Mg_{0.19}MnO_{2.01} \cdot 0.35H_2O$ ,由于 Bir-Co0% 层间  $Na^+$  的摩尔数为 0.31,根据电荷平衡,Tod-Co0% 隧道中只需 0.155 个摩尔的  $Mg^{2+}$ ,实际 Tod-Co0% 中  $Mg^{2+}$  摩尔数为 0.19,由于  $Mg^{2+}$  和  $Mn^{4+}$  离子半径相近,多余的  $Mg^{2+}$  进入到  $MnO_6$  八面体晶格中取代  $Mn^{4+}$  [14],  $MnO_6$  八面体中  $Mn^{4+}$  的减少导致 Tod-Co0% 的 Mn 氧化度降低. 其他掺钴的钙锰矿也是经历了相同

的过程.

### 2.2 钙锰矿电极的电化学性能

图 3 示出钙锰矿电极的循环伏安曲线. Tod-Co0% 有一对氧化还原峰,峰电位分别为 3.44、2.79 V,第 2 次循环还原峰迅速减小,说明电极的容量突然衰减;而氧化峰电流不明显,表明材料的脱锂性能不佳,即充电容量较低. 其它掺钴钙锰矿的循环伏安曲线(b ~ e)也只出现一对氧化还原峰,但

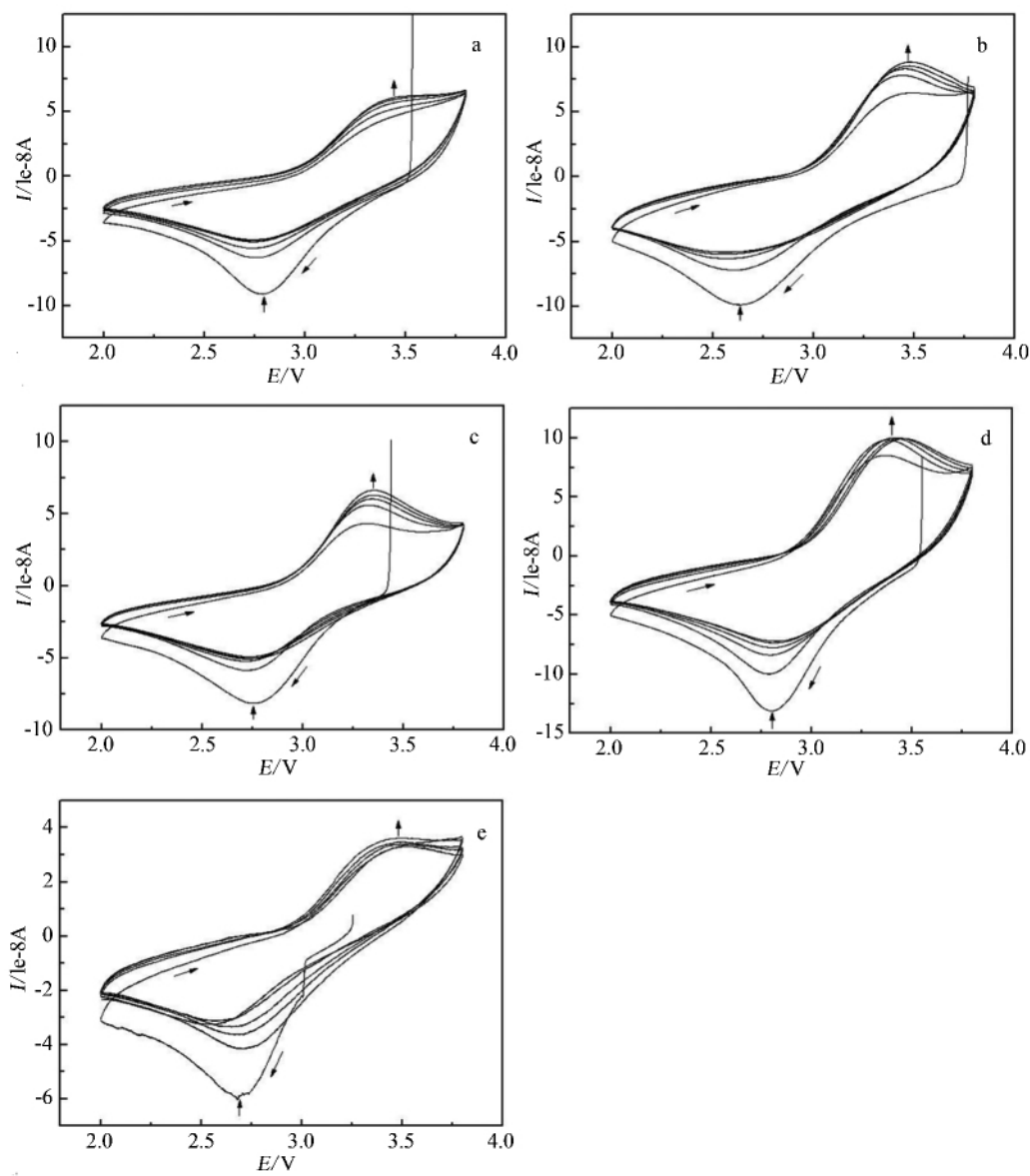


图 3 钙锰矿的循环伏安曲线  
a. Tod-Co0% , b. Tod-Co5% , c. Tod-Co10% , d. Tod-Co15% , e. Tod-Co20% 电位区间 2.0 ~ 3.8 V (vs.  $Li/Li^+$ ) ,扫描速率 0.5 mV/s

Fig. 3 CV curves of todorokites at scan rate of 0.5 mV/s in the voltage window of 2.0 ~ 3.8 V (vs.  $Li/Li^+$ )  
a. Tod , b. Tod-Co5% , c. Tod-Co10% , d. Tod-Co15% , e. Tod-Co20% , scan rate:0.5 mV/s

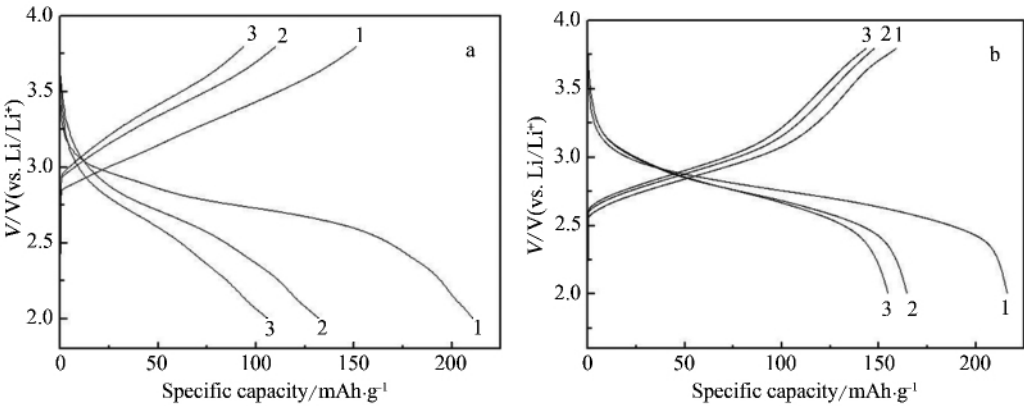


图 4 Tod-Co0% 电极 (a) ,Tod-Co10% 电极 (b) 充放电曲线 ,电压区间 2.0 ~ 3.8 V ( vs. Li/Li<sup>+</sup> ) ,电流密度 20 mA/g (3 次循环充放电)

Fig. 4 The charge/discharge profiles of Tod-Co0% electrode (a) and Tod-Co10% electrode (b) during 3 cycles at 20 mA /g in the voltage range of 2.0 ~ 3.8 V ( vs. Li/Li<sup>+</sup> )

表 1 氧化锰矿物的化学组成

Tab. 1 The chemical compositions of manganese oxides

Sample	Chemical composition	AOS (Mn)	The molar ratio of Na/Mn or Mg/Mn	The initial molar ratio of Co/ (Co + Mn)	The real molar ratio of Co/ (Co + Mn)	The molar ratio of H <sub>2</sub> O/Mn
Bir-Co0%	Na <sub>0.31</sub> MnO <sub>2.07</sub> · 0.83 H <sub>2</sub> O	3.83	0.31	0	0	0.83
Bir-Co5%	Na <sub>0.24</sub> Co <sub>0.058</sub> MnO <sub>2.15</sub> · 1.08 H <sub>2</sub> O	3.88	0.24	0.050	0.055	1.08
Bir-Co10%	Na <sub>0.25</sub> Co <sub>0.11</sub> MnO <sub>2.26</sub> · 1.14 H <sub>2</sub> O	3.94	0.25	0.10	0.099	1.14
Bir-Co15%	Na <sub>0.24</sub> Co <sub>0.20</sub> MnO <sub>2.40</sub> · 1.21 H <sub>2</sub> O	3.96	0.24	0.15	0.167	1.21
Bir-Co20%	Na <sub>0.30</sub> Co <sub>0.25</sub> MnO <sub>2.52</sub> · 1.25 H <sub>2</sub> O	3.99	0.30	0.20	0.20	1.25
Tod-Co0%	Mg <sub>0.19</sub> MnO <sub>2.01</sub> · 0.35 H <sub>2</sub> O	3.63	0.19	—	0	0.35
Tod-Co5%	Mg <sub>0.20</sub> Co <sub>0.058</sub> MnO <sub>2.10</sub> · 0.39 H <sub>2</sub> O	3.63	0.20	—	0.055	0.39
Tod-Co10%	Mg <sub>0.18</sub> Co <sub>0.12</sub> MnO <sub>2.19</sub> · 0.45 H <sub>2</sub> O	3.65	0.18	—	0.107	0.45
Tod-Co15%	Mg <sub>0.20</sub> Co <sub>0.20</sub> MnO <sub>2.32</sub> · 0.58 H <sub>2</sub> O	3.63	0.20	—	0.167	0.58
Tod-Co20%	Mg <sub>0.22</sub> Co <sub>0.31</sub> MnO <sub>2.53</sub> · 0.73 H <sub>2</sub> O	3.68	0.22	—	0.237	0.73

其对称性较好 ,除 Tod-Co20% 外 ,氧化峰的峰电流也都较大 ,说明掺钴钙锰矿的循环稳定性好.

图 4 示出 Tod-Co0% (a) 和 Tod-Co10% (b) 电极充放电曲线的首次放电平台出现于 2.8 V 左右. 后者的充、放电平台比前者平稳 ,Tod-Co0% 电极从第 2 周期放电平台逐渐消失 ,容量迅速衰减; Tod-Co10% 电极的充放电平台虽第 2 周期放电平台稍有下降 ,但比容量衰减缓慢.

图 5a 示出 Tod-Cox% 电极放电寿命曲线 ,其中 Tod-Co0% 电极首次放电比容量为 211 mAh/g ,

30 周期放电比容量降至 37 mAh/g;Tod-Co5% 电极首次放电比容量达 236 mAh/g ,30 周期该电极比容量为 70 mAh/g;而 Tod-Co10% 电极首次放电比容量为 219 mAh/g ,30 周期放电容量为 123 mAh/g ,100 周期比容量仍有 102 mAh/g(图 5b) ,其循环寿命最佳. Co—O 键能大于 Mn—O 键能 ,掺钴钙锰矿中 Co 取代 MnO<sub>6</sub> 八面体晶格中的 Mn 后 ,由 MnO<sub>6</sub> 八面体晶格组成的隧道结构更稳定 ,Li<sup>+</sup> 嵌、脱过程隧道结构不容易塌陷 ,但如掺钴量过多又将导致电极的循环寿命降低.

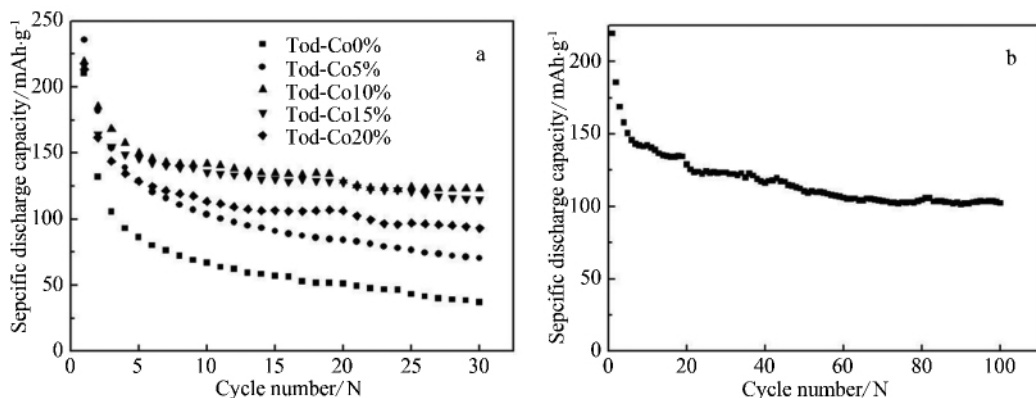


图 5 Tod-Co $x$ % 电极寿命曲线(a) ,Tod-Co10% 电极前 100 次放电容量的图(b)  
电压区间 2.0 ~ 3.8 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) ,电流密度 20 mA/g

Fig. 5 The cyclic lifetime curves of Tod-Co $x$ % electrodes (a) ,the discharge capacity of Tod-Co10% electrode during 100 cycles at 20 mA/g in the voltage range of 2.0 ~ 3.8 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) (b)

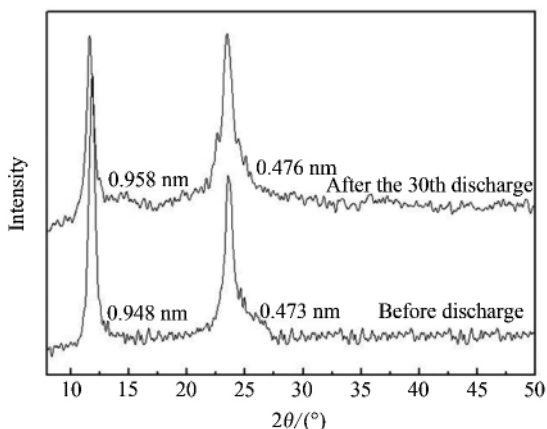


图 6 Tod-Co10% 充放电前后的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD data of Tod-Co10% with discharge and before discharge

图 6 XRD 显示 ,经 30 周期充放电循环后的 Tod-Co10% 电极 ,其钙锰矿的特征峰依然存在 ,且无其他杂质峰 ,虽然其 (001) 面的峰强略有减弱 , $d_{001}$  和  $d_{002}$  的值稍微增加 ,这可能与放电时大量 Li<sup>+</sup> 嵌入隧道致其隧道膨胀有关 ,但该电极在充放电过程隧道结构仍保持良好。

### 3 结 论

由常压回流法合成掺钴钙锰矿系列 Tod-Co $x$ % ,各钴含量不同的合成 ,样品均为单一 3 × 3 隧道构造的钙锰矿 ,其中 ,以 Tod-Co10% 电极性能最佳 ,其首次放电比容量为 219 mAh/g ,100 周期放电比容量仍达 102 mAh/g。

### 参考文献 (References) :

- [1] Golden D C ,Chen C C ,Dixon J B. Synthesis of todorokite [J]. Science ,1986 ,231 :717-719.
- [2] Yang Y ,Shu D ,Yu H ,et al. Investigations of lithium manganese oxide materials for lithium-ion batteries [J]. J Power Sources ,1997 ,65 (34) :227-230.
- [3] Yang Y ,Shu D ,You K J ,et al. Performance and characterization of lithium-manganese-oxide cathode material with large tunnel structure for lithium batteries [J]. J Power Sources ,1999 ,81/82:637-641.
- [4] Liu D Y (刘德尧) ,You J K (尤金跨) ,Chu W (储炜) ,et al. Structural and electrochemical studies on lithium manganese oxide containing Li<sup>+</sup> prepared by hydrothermal method for lithium ion batteries [J]. Electrochemistry (电化学) ,1999 ,5 (3) :276-280.
- [5] Chu W (储炜) ,Liu D Y (刘德尧) ,You J K (尤金跨) ,et al. Structural and electrochemical studies on todorokite/vernadite as cathodes for rechargeable lithium ion batteries [J]. Electrochemistry (电化学) ,1999 ,5 (1) :74-79.
- [6] Duncan M J ,Leroux F ,Corbett J M ,et al. Todorokite as a Li insertion cathode: Comparison of a large tunnel framework “MnO<sub>2</sub>” structure with its related layered structures [J]. J Electrochem Soc ,1998 ,145 (11) :3746-3757.
- [7] Kumagai N ,Komaba S ,Sakai H ,et al. Preparation of todorokite - type manganese - based oxide and its application as lithium and magnesium rechargeable battery cathode [J]. J Power Sources ,2001 ,97-98:515-517.
- [8] Kumagai N ,Komaba S ,Abe K ,et al. Synthesis of metal-doped todorokite-type MnO<sub>2</sub> and its cathode characteristics for rechargeable lithium batteries [J]. J Power

- Sources ,2005 ,146:310-314.
- [9] Giovanoli R ,Stahli E ,Feitknecht W. Ueber oxidehydroxide des vierwertigen mangans mit Schichtengitter. 1. Natriummangan ( II , III )-manganat ( IV ) [J]. Helvetic Chimica Acta ,1970 ,53:209-220.
- [10] Feng X H ,Tan W F ,Liu F ,et al. Synthesis of todorokite at atmospheric pressure [J]. Chem Mater ,2004 ,16:4330-4336.
- [11] Feng X H (冯雄汉) ,Liu F (刘凡) ,Tan W F (谭文峰) ,et al. Synthesis of todorokite by refluxing process and its primary characteristics [J]. Science in China (Series D: Earth Sciences) (中国科学) ,2003 ,33(11) :1084-1093.
- [12] Cui H J ,Feng X H ,Tan W F ,et al. Synthesis of todorokite-type manganese oxide from Cu-buserite by controlling the pH at atmospheric pressure [J]. Micropor Mesopor Mater ,2009 ,117(1/2) :41-47.
- [13] Hem J D. Rates of manganese oxidation in aqueous systems [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta ,1981 ,45:1369-1374.
- [14] Zhu X G (朱新功) ,Wu Z Y (吴智远) ,Wang M (王敏) ,et al. Investigation of rechargeability of the Cr-birnessite in aqueous solution [J]. Acta Chimica Sinica (化学学报) ,2005 ,63(3) :229 - 233.

## Cobalt-doped Todorokite Prepared by Refluxing at Atmospheric Pressure as Lithium-ion Battery Cathode

LI Rui-qi , SONG Chun-hua , XU Chao , TU Li-xing , QIU Guo-hong , LIU Fan\*  
(Key Laboratory of Subtropical Agriculture Resource and Environment , Ministry of Agriculture ,  
Huazhong Agricultural University , Wuhan430070 , China)

**Abstract:** Cobalt-doped todorokites were prepared by refluxing at atmospheric pressure and then characterized by X-ray diffraction (XRD) , thermogravimetry (TG) and the analysis of chemical compositions. These measurements showed that all of the refluxing products were single phase of todorokites and the structure formulas were  $\text{Mg}_x\text{Co}_y\text{MnO}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  , where  $0.18 \leq x \leq 0.22$  ,  $0 \leq y \leq 0.24$  ,  $2.10 \leq z \leq 2.53$  , and  $0.35 \leq n \leq 0.73$ . The electrochemical characteristics of cobalt-doped todorokites were examined as lithium insertion hosts for cathodes in rechargeable lithium batteries. The first discharge capacity of undoped todorokite electrode was 211 mAh/g and the discharge capacity became 37 mAh/g after 30 cycles. The  $\text{Mg}_{0.18}\text{Co}_{0.12}\text{MnO}_{2.19} \cdot 0.45 \text{H}_2\text{O}$  with doping Co 10% displayed the best discharge behavior , which showed a high discharge capacity of 219 mAh/g at first cycle and the cycling capacity of 102 mAh/g after 100 cycles.

**Key words:** refluxing at atmospheric pressure; todorokite; cobalt-doped; lithium-ion secondary battery; cathode materials