

锂离子电池锂锰氧化物高压嵌锂材料的 结构和电化学性能研究

刘德尧 尤金跨 储 炜 杨 勇 林祖赓*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学物理化学研究所 化学系 厦门 361005)

摘要 利用 XRD、ICP、TGA、DTA 及恒流充放电等方法研究分析了一种特殊天然结构 MnO_2 (NMD) 材料的结构、组成以及电化学嵌锂特性。XRD 分析表明,该样品材料是由钠水锰矿以及水羟锰矿复合结构组成的 MnO_2 纳米纤维。充放电循环结果显示,其前期循环容量可高达 150 mAh/g 左右,但性能尚不够稳定。本文采用一种水热法高压嵌锂处理,可将 NMD 样品转变为具有 3×3 大隧道结构的钽锰矿 (Todorokite) 型锂锰氧化物,既增强了 Li^+ 嵌入隧道或层间结构的循环稳定性,并显著提高锂锰氧化物电极材料性能的稳定性,以充放电电流密度为 0.8 mA/cm^2 ,经过 180 次循环后其比容量仍具有 110 mAh/g。该类大隧道结构锂锰氧化物可作为一种 3 V 的锂离子电极材料。

关键词 锂离子电池,锂锰氧化物,钽锰矿,钠水锰矿,水羟锰矿

近几年来二次锂离子电池由于能量密度高,循环寿命长,开路电压高,安全无污染等一系列优点引起世界各国电池工作者的极大兴趣。但由于钴、镍昂贵的价格以及 LiNiO_2 在高氧化状态下分解所引起安全问题限制了 Li-Co-O 、 Li-Ni-O 系列阴极材料的发展^[1]。锂锰氧化物的资源丰富,价格低廉,毒性又相对较小,被视为最有商品化发展前景的锂离子二次电池的阴极材料。不同于目前已商品化的层状 LiCoO_2 材料,绝大部分锂锰氧化物均有明显的隧道结构特征,许多研究表明锂锰氧化物在进行锂离子的嵌脱过程中易发生 John Teller 效应^[2]使其晶格发生畸变,导致电极的性能逐渐衰退。本文报道采用一种特殊天然 MnO_2 (NMD),呈巢状纳米纤维结构,经化学提纯后制得样品材料。由于纳米材料的量子效应及空间尺寸,为锂离子提供更多的嵌入空间和短的嵌入脱出途径,从而提高嵌锂容量和嵌脱速度,有利于较大电流密度进行充放电^[3,4]。这种 MnO_2 纳米纤维电极材料其综合性能虽然优于一般的 MnO_2 电极材料材料。但测试结果显示,电极材料性能尚不够稳定,经几十次充放电循环以后性能开始逐渐衰退。为此,我们采用水热法高压嵌锂化学合成了具有大隧道结构的钽锰矿 (Todorokite) 型锂锰复合氧化物,其隧道类型为 3×3 ,尺寸为 0.69 nm 隧道尺寸的增加提高了电极的快速充放电能力及循环稳定性^[5]。利用 X-射线粉末衍射 (XRD)、诱导耦合等离子体原子发射光谱

本文 1998-12-17 收到,1999-04-02 收到修改稿; 国家“863”高技术发展计划课题,中国大洋矿产资源研究开发课题,国家自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

(ICP-AES)、热重分析(TGA)、差热分析(DTA)及恒流充放电等方法对反应产物进行结构、组成表征和电化学性能测试。

1 实验

Todorokite 型锂锰复合氧化物电极材料的制备:将天然二氧化锰纳米纤维材料(以 M4 表示)置于 1 mol/LiCl 溶液中搅拌过夜,静置后吸出上层清液,混浊液倒入高压釜中于 160 高压(6.2 atm)24 h。洗涤产物(以 M5 表示)三次后,在 105 下干燥 4 h,研成粉末状备用。

将样品材料 M4 以及 M5 过 160 目分样筛,105 烘干备用。粉末 XRD 采用 Cu 靶, Rigaku Rotaflex D/max - C XRD 系统,以 8°/min 在 5~70°之间扫描。ICP 采用美国 Baird ICP-2070 型感耦等离子体扫描式发射光谱仪。在 Arbin BT-2043 充放电测试平台上测试电池的充放电性能,充放电电流为 0.8 mA/cm²,电位范围为 2.5~4.2 V(vs. Li/Li⁺)。

电极制备:将测试样品 M4、M5 分别与乙炔黑、PTFE 溶液按一定比例混合后碾压成膜,然后压在镍网上,在 120 下真空干燥 12 h 以上。电极取出后移入 MBraun MB-150-B-G-I 氩气手套箱(H₂O < 5 × 10⁻⁶ mol/L)中装配电池。负极和参比电极为金属锂,电解质溶液为 1 mol/L LiClO₄ + PC + DME(1:1)。

2 结果与讨论

表 1 为 M4 样品的 ICP 的分析结果,如表所见,这种特殊天然锰氧化物样品中含有多种的杂质离子,主要是 Ni²⁺、Cu²⁺、Al³⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Ca²⁺、Co²⁺、等。研究表明,这些杂质离子的存在对材料的隧道结构或层状结构起到支撑作用,减缓锂离子在晶格中反复嵌入脱出而导致的材料结构的畸变,有利于保持材料结构的稳定性^[3,4]。

表 1 天然二氧化锰纳米纤维材料(M4 样品)主要成分的 ICP-AES 分析结果

Tab. 1 ICP-AES analysis results for natural manganese dioxide nano fiber material (M4 sample)

Element	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺
Content of oxide / %	70.9	2.31	2.30	1.81	1.23	1.23	0.86	0.31

图 1 是样品 M4 的热重及差热分析图,70~250 之间有一吸热峰。这时重量损失约 22%,这主要是结构中含有的吸附水和结晶水的挥发引起的。可见样品 M4 含有约 22%的水。

样品 M4 的粉末 X 射线衍射(XRD)谱图见图 2。图中 0.728 5 nm 和 0.371 0 nm 为钠水锰矿的特征峰,而 0.246 1 nm 和 0.141 3 nm 两个峰为水羟锰矿的特征峰。这表明样品主要由钠水锰矿型以及水羟锰矿型氧化锰组成。图 3 为样品 M5 的粉末 XRD 谱图。与 M4 相比,多出现 0.962 2 nm 和 0.478 2 nm 两个谱峰,该峰为钡镁锰矿的

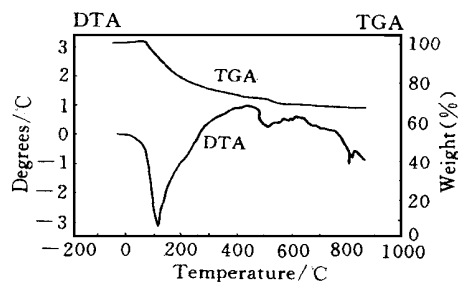


图 1 二氧化锰纳米纤维材料(M4 样品)的热重和差热分析图

Fig. 1 TGA and DTA curves for natural manganese dioxide nano fiber material (M4 sample)

特征峰. 可见经过水热反应以后的材料结构发生了变化. XRD 的结果说明经过水热反应以后部分钠水锰矿型结构转化为钡镁锰矿型结构. 同时, 隧道结构中掺入了锂离子. 这种大隧道结构并含有多种阳离子的复合锰氧化物, 对维持结构的稳定性及保持充放电过程中电极放电容量起到重要的作用^[5].

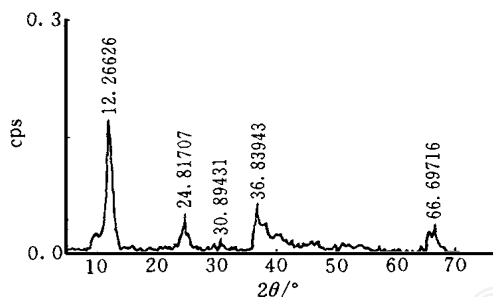


图 2 二氧化锰纳米纤维材料(M4 样品)的粉末 XRD 谱图

Fig. 2 Powder XRD patterns of natural manganese dioxide nano fiber material (M4 sample)

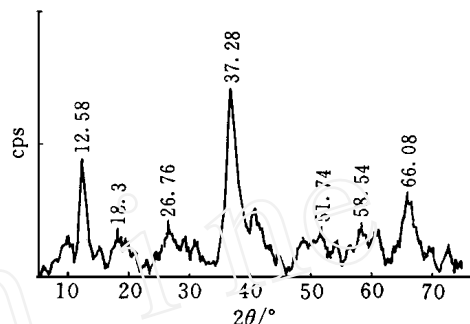


图 3 钡镁锰矿型锂锰氧化物(M5 样品)的粉末 XRD 谱图

Fig. 3 Powder XRD patterns of Todorokite lithium manganese oxide(M5 sample)

以样品材料 M4、M5 制备的电极与金属锂组成锂离子电池, 在 $2.5 \sim 4.2 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$, 0.8 mA/cm^2 条件下进行充放电测试, 其工作电压平台在 2.8 V 附近. 图 4 示出 M4 的电池容量与充放电循环次数关系, 如图, 电极的放电容量在前 30 次循环仍旧保持在 150 mAh/g , 但此后电极性能开始衰退, 容量逐渐下降, 100 次循环后电极容量仅剩约 50 mAh/g . 图 5 为 M5 的电池容量与充放电循环次数关系, 由图可见, 电极的放电容量随着充放电次数的增加逐渐提高, 经 180 次循环后, 电极的放电容量达到最大值, 约 110 mAh/g . 其后放电容量缓慢下降, 经 250 次循环后容量仍保持在 70 mAh/g 左右. 与图 4 相比, M5 电极的容量及稳定性有了显著的提高, 表明 M4 电极材料经过水热法高压嵌锂后, 材料(M5)中的大隧道结构及其中所含的杂离子对样品的结构起支撑和稳定作用. 因而, Li^+ 在此样品材料(M5)中的嵌入脱出过程具有较好的可逆性和循环稳定性.

3 结 论

本文采用的特殊天然锰矿是由钠水锰矿和水羟锰矿复合结构组成的锰氧化物, 它含有多种的杂离子. 样品材料经水热高压嵌锂法处理后结构发生转变, 部分钠水锰矿转化为钡镁锰矿结构. 具有钡镁锰矿型大隧道结构的锰氧化物及其隧道结构中的杂离子对提高锂离子嵌入脱出过程的可逆性和稳定性起了重要的作用.

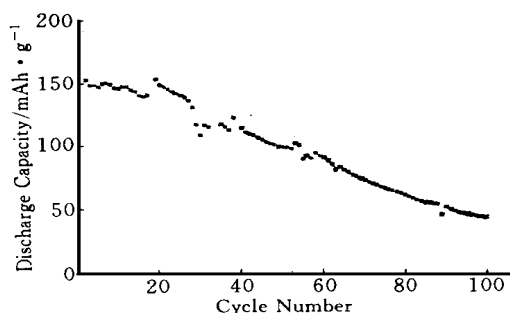


图4 M4 样品电极的放电容量与循环次数的关系曲线

Fig. 4 Discharge capacity as a function of cycle number for M4 sample electrode. Potential range: 2.5 V - 4.2 V (vs. Li/Li^+), Current density: $0.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$

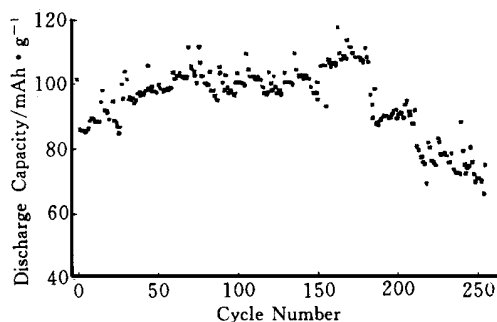


图5 M5 样品电极的放电容量与循环次数的关系曲线

Fig. 5 Discharge capacity as a function of cycle number for M5 sample electrode. Potential range: 2.5 V - 4.2 V (vs. Li/Li^+), Current density: $0.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$

Structural and Electrochemical Studies on Lithium Manganese Oxide Containing Li^+ Prepared by Hydrothermal Method for Lithium Ion Batteries

Liu Deyao You Jinkua Chu Wei Yang Yong Lin Zugeng *

(State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf., Inst. of Phys. Chem.,
Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen, 361005)

Abstract In this paper, Todorokite manganese oxides containing Li^+ with large tunnel structure (sample M5) have been synthesized by hydrothermal methods from natural manganese oxide nano fiber (sample M4). The structure and composition of the samples were characterized and analyzed by XRD, ICP, TGA and DTA. Its electrochemical behavior as a cathode materials for rechargeable lithium ion insertion were studied by galvanostatic charge/discharge measurements. XRD results show that the sample M4 is mainly composed of Birnessite and Vernadite structure. Although the sample M4 shows a high initial capacity of approximately $150 \text{ mAh}/\text{g}$, its performances decrease gradually over 30 cycles. It is found that the materials have highly reversible charge/discharge cycling performances after being converted into Todorokite

lithium manganese oxide(sample M5). This sample exhibit a single reduction step centered at Ca. 2.8 V and its discharge capacity maintains about 110 mAh/ g after 180 cycles at current density of 0.8 mA/ cm². The novel lithium manganese oxide with a large tunnel structure can be used as 3V cathode material of lithium ion batteries.

Key words Lithium ion batteries , Lithium manganese oxides , Todorokite , Birnes-site , Vernadite

References

1. 汪继强. 锂离子蓄电池技术进展及市场前景. 电源技术, 1996, 20(4):147
2. 夏熙,刘玲. 二氧化锰在锂离子电池中的应用. 电源技术, 1997, 21(3):120
3. 尤金跨,杨勇,舒东. 锂离子电池纳米电极材料研究. 电化学, 1998, 4(1):94
4. 储炜,刘德尧,尤金跨,杨勇,林祖麋. 锁镁锰矿/水羟锰矿型锂离子电池阴极材料的结构和电化学性能研究. 电化学, 1999, 5(1):74
5. 杨勇,舒东,余海. 大隧道结构锂锰氧化物电极材料研究. 电源技术, 1997, 21(5):190