

原位氧化插层法制备层状 LiMnO_2 及其机理与性能

李晓丹 杨文胜 David G. Evans 段雪*

(北京化工大学, 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029. *联系人, E-mail: duanx@mail.buct.edu.cn)

摘要 以 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 作为反应前驱体, LiOH 为锂化剂, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, 采用原位氧化插层反应方法, 在缓和的实验条件下合成出层状正交结构 LiMnO_2 . 采用 X 射线粉末衍射(XRD)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)、透射电子显微镜(TEM)及核磁共振(^7Li -NMR)等手段对样品进行了表征, 结果表明, 使用该方法可以获得单一相、晶型较好、纯度较高的样品. 电化学测试表明该方法合成样品具有较好的电化学性能: 首次放电容量达到 $208 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 30 周循环后放电容量仍保持在 $180 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.

关键词 层状 LiMnO_2 原位氧化插层法 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 前体

锂离子电池以其开路电压高、比能量高、循环寿命长、无记忆效应等优点成为当今电子产品可再充电电源的主要选择对象. 目前商品化锂离子电池层状 LiCoO_2 正极材料具有较优良的电化学性能, 但由于其成本高、有一定毒性且耐过充电能力差限制了其进一步发展. 相比之下, 层状 LiMnO_2 因理论容量较高 ($285 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 其文献报道的可逆容量已超过了层状 LiCoO_2 , 且资源丰富, 环境友好, 被视为新一代最具发展潜力的锂离子电池正极材料^[1,2]. 层状 LiMnO_2 具有单斜(*m*- LiMnO_2)和正交(*o*- LiMnO_2)两种结构^[1,3], 它们都具有可逆脱嵌锂离子的特性, 一般采用高温固相法^[3-5]得到的产物电化学性能较差, 因此人们又研究开发出离子交换法^[6,7]、冻干浸渍法^[8]及水热合成法^[9-11]等. 但上述几种方法合成条件均比较苛刻, 要求高温、高压或较长的反应时间, 因此寻找条件温和、工艺简单的合成方法以制备具有优良电化学性能的层状 LiMnO_2 已经成为研究者的共同目标.

本文提出了原位氧化插层反应制备层状 LiMnO_2 的新方法: 以 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 作为反应前驱体, 在存在大量锂离子的强碱性溶液条件下, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂, 将 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 可控的氧化为三价产物 MnOOH , 氧化产物与 Li^+ 原位进行快速的离子交换插层反应, 在缓和(反应温度为 80°C)的反应条件下直接得到了具有层状结构的 *o*- LiMnO_2 . 本文对该方法的反应机理及关键影响因素做了分析, 并对产物的结构、组成和电化学性能进行了表征.

1 实验

() 样品制备. 称取 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (16.90 g , 0.1 mol), NaOH (8.00 g , 0.2 mol), 分别溶解于 80 mL 煮

沸过的去离子水中, 将 NaOH 溶液滴入 MnSO_4 溶液中, 得到白色 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (41.96 g , 1.0 mol) 加入上述体系中溶解, 将氧化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (11.41 g , 0.05 mol) 溶于 60 mL 煮沸过的去离子水中, 滴加到反应体系中, 温度恒定 80°C , 反应一段时间, 上述溶样及反应过程均在 N_2 保护下进行. 将产物用去离子水洗涤后在 120°C 下真空干燥 12 h 得到黑褐色目标产物.

实验中所用试剂为 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 北京益利精细化学品有限公司)、 NaOH (分析纯, 北京益利精细化学品有限公司)、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 上海恒信化学试剂有限公司)、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (分析纯, 北京化学试剂三厂).

() 样品表征. 采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射分析仪($\text{Cu K}\alpha$ 靶, 管电压 40 kV , 管电流 30 mA , 连续扫描 $10^\circ\sim 90^\circ$, $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)表征产物结构; 日本岛津 ICPS-7500 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP)进行元素分析; 日立 H-800 型透射电子显微镜(TEM)观察晶体形貌; 德国 Brukers 300MHz 固体核磁共振(MAS 程序)表征插锂的位置.

() 电化学性能测试. 正极为合成材料、乙炔黑导电剂、聚四氟乙烯(PTFE)粘结剂的混合物(质量比为 $85:10:5$), 压片至 $80 \mu\text{m}$, 120°C 真空干燥 24 h , 负极为 Li 片, Celgard2400 隔膜, 电解质溶液采用 EC(碳酸乙烯酯)+DMC(1,2-二甲基碳酸酯)+ $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$, 在德国 M.布劳恩公司 UNlab 型氩气手套箱(O_2 , H_2O 含量均小于 $1\times 10^{-6} \text{ L}\cdot\text{L}^{-1}$)内组装实验电池, 采用武汉蓝电电池测试系统(CT2001A)测试电池容量及循环性能.

表1 不同氧化条件下样品的 ICP 结果

样品	$w_{\text{Li}}/\%$	$w_{\text{Mn}}/\%$	$w_{\text{其他}}/\%$	Li/Mn 原子比
理论值	7.39	58.5	34.1	1
A	7.23	58.5	34.3	0.98
B	3.36	59.1	37.3	0.45

下, 歧化反应, 导致生成含有+2 价和+4 价锰的产物 [10,13].

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在氧化至 MnOOH 后才与 LiOH 发生离子交换反应, 但只有在氧化剂加入之前将 LiOH 加入反应体系中才能生成纯相 $o\text{-LiMnO}_2$, 其可能的原因在于: (1) LiOH 提供的强碱性环境有利于 MnOOH 的稳定存在, 使得生成的 MnOOH 不易发生歧化反应, 减小生成其他产物的几率, 提高了产物纯度; (2) 大量 Li^+ 的预先存在, 使生成的 MnOOH 原位发生离子交换反应, 阻止了 MnOOH 被氧化到更高价态, 此外, 也使得生成的 MnOOH 在未发生团聚之前就原位进行了插层反应, 既提高了插层反应的速度, 又有利于保证插层反应进行得比较完全. 因此原位氧化插层法可以有效避免直接以 +3 价锰氧化物作为反应前驱体, 反应不够完全、易产生其他杂质且反应条件比较苛刻等缺点.

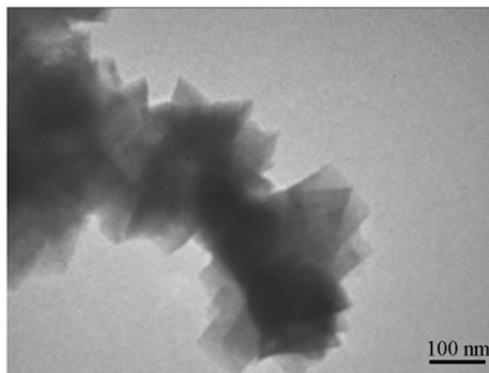
2.2 产物的结构与组成

采用 XRD 对原位氧化插层方法得到层状 LiMnO_2 样品进行表征, 结果表明使用该方法可以得到晶型较好的单一相层状正交结构 $\text{LiMnO}_2(o\text{-LiMnO}_2)$, 属于 Pmmn 空间群, 计算样品的晶胞参数为 $a = 4.565 \text{ \AA}$, $b = 5.762 \text{ \AA}$, $c = 2.808 \text{ \AA}$, 与文献 [10] 中其他方法制备的 $o\text{-LiMnO}_2$ 符合很好. 结合表 1 中样品 A 的元素分析结果可以看出, 采用本文提出的原位氧化插层方法, 可以得到纯度较高的层状 $o\text{-LiMnO}_2$.

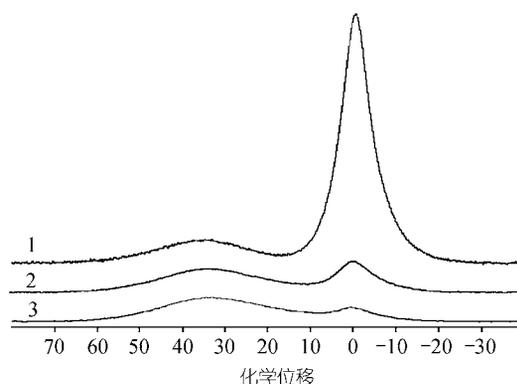
图 3 为原位氧化插层法制备得到 $o\text{-LiMnO}_2$ 的透射电子显微镜照片, 可以看出样品为片状, 大小比较均匀且晶体呈现出片状结构叠加生长的特点.

2.3 插锂位置的表征

由于插锂过程是以 Li^+ 的浓度差作为主要驱动力, 因此, 制备过程中需要较高的 Li^+ 浓度, 这样不可避免产物表面会吸附部分 Li^+ , 出现 Li/Mn (摩尔比) > 1 的现象. 以水作为溶剂, 控制适宜的洗涤条件, 可以获得符合 LiMnO_2 化学计量比的产物, 但此时 Li^+ 的主要存在形式是完全插入到主体层板之间还是吸附在产物表面上, 这直接影响到电极材料的电化学性

图3 原位氧化插层法制备 $o\text{-LiMnO}_2$ 的 TEM 照片

能. 考虑到吸附态 Li^+ 与层间 Li^+ 所处的化学环境不同, 因此本文采用 ^7Li 固体核磁共振技术对原位氧化插层法制备样品中的 Li 位进行了表征. ^7Li -(MAS)NMR 表征以标准物 LiCl 中的 Li^+ 作为标准, 记为 0. 图 4 给出了控制不同洗涤程度得到的不同 Li/Mn 摩尔比样品的 ^7Li -NMR 图. 谱图上主要呈现出两个特征峰, 其一在化学位移 1 处, 这说明该部分 Li 所处的化学环境与标准物中离子态的 Li 相近, 受到 Mn 元素顺磁性的影响较小, 我们认为其是由吸附在产物表面的 Li^+ 所形成的. 随着洗涤水量的增加, 产物中 Li/Mn 摩尔比降低, 该峰强度迅速减小, 当洗涤产物的 Li/Mn 摩尔比接近 1 时, 该峰已经基本消失, 由此我们判断, 控制合适的洗涤条件, 可以有效去除吸附在产物表面的 Li^+ . 而另外一个特征峰出现在化学位移 35 处, 这说明该部分 Li 受到周围 Mn 元素顺磁性的影响较大, 同时该特征峰经过不同水量洗涤之后, 其相对强度变化很小, 表明这部分 Li 与周围环境的作用力较强, 由此我们认为该部分 Li 是由插入层间固体晶格中的 Li 形成的. 该分析结果与文献 [11] 中关于正交结构 LiMnO_2

图4 洗涤至不同摩尔比样品的 ^7Li -(MAS)NMR 图
1, $\text{Li}/\text{Mn} = 1.47$; 2, $\text{Li}/\text{Mn} = 1.02$; 3, $\text{Li}/\text{Mn} = 0.98$

锂位的 ^7Li -NMR 研究报道相符. ^7Li 固体核磁共振测试结果表明, 采用原位氧化插层方法可以将符合 LiMnO_2 化学计量比的 Li^+ 插入由 Mn 和 O 构成的主体层板之间, 即位于氧八面体间隙位置上. 通过控制恰当的洗涤条件, 可以有效去除吸附态 Li^+ , 同时保证具有电化学活性的层间 Li^+ 的数量不受损失, 这是电极材料具备良好电化学性能的前提条件.

2.4 产物的电化学性能

图 5 是以合成材料 $o\text{-LiMnO}_2$ 为正极, 金属锂片为负极, 组装实验电池进行电化学性能测试得到样品的循环性能图. 测试条件为: 充放电电压范围为 2.5~4.5 V (vs Li^+/Li), 电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电池的首次放电容量(可逆容量)达到 $208 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 30 周循环后放电容量为 $180 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 该电化学性能已达到了文献^[1,2,8,10]报道的层状 LiMnO_2 的最佳性能, 可以看出原位氧化插层法合成的 $o\text{-LiMnO}_2$ 样品具有较高的可逆容量及较好的循环性能, 同时也表明该材料的结构稳定性较好.

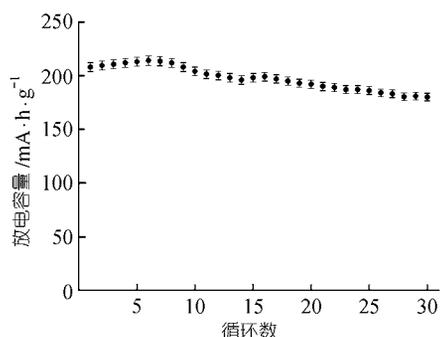


图 5 原位氧化插层法制备 $o\text{-LiMnO}_2$ 的循环性能

3 结论

采用本文提出的原位氧化插层方法可以合成出晶型较好、纯度较高且具有优良电化学性能的层状 $o\text{-LiMnO}_2$, 样品首次放电容量达到 $208 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.

原位氧化插层方法的巧妙之处在于将 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 可控地氧化至 MnOOH , 原位与 Li^+ 进行离子交换插层反应, 该方法的关键是严格控制氧化剂的用量及 LiOH 加入的时机.

该方法避免使用不易制备的 MnOOH 作前驱体, 具有合成工艺简单、反应条件温和、反应可控性强等优点, 具有良好的工业应用前景.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20301002)和北京市科技新星计划(批准号: H013610350112)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Ammundsen B, Paulsen J. Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides. *Advanced Materials*, 2001, 13(12-13): 943-956[DOI]
- 2 Bruce P G, Armstrong A R, Gitzendanner R L. New intercalation compounds for lithium batteries: layered LiMnO_2 . *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9: 193-198[DOI]
- 3 Jang Y I, Moorehead W D, Chiang Y M. Synthesis of the monoclinic and orthorhombic phases of LiMnO_2 in oxidizing atmosphere. *Solid State Ionics*, 2002, 149: 201-207[DOI]
- 4 Davidson I J, Mcmillan R S, Murray J J, et al. Lithium-ion cell based on orthorhombic LiMnO_2 . *Journal of Power Sources*, 1995, 54: 232-235[DOI]
- 5 Pistoia G, Antonini A, Zane D. Synthesis of LiMnO_2 and its characterization as a cathode for rechargeable Li cells. *Solid State Ionics*, 1995, 78: 115-122[DOI]
- 6 Armstrong A R, Bruce P G. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 1996, 381: 499-500[DOI]
- 7 路艳罗, 卫敏, 杨文胜, 等. 空气条件下高温固相合成层状 LiMnO_2 及其离子交换的影响规律. *高等学校化学学报*, 2002, 23(11): 2021-2025
- 8 Jang Y I, Huang B Y, Wang H F, et al. Electrochemical cycling-induced spinel formation in high-charge-capacity orthorhombic LiMnO_2 . *Journal of Electrochemical Society*, 1999, 146(9): 3217-3223[DOI]
- 9 Mitsuharu T, Kazuaki A, Hironori K, et al. Synthesis of LiMnO_2 with $\alpha\text{-NaMnO}_2$ -type structure by a mixed-alkaline hydrothermal reaction. *Journal of Electrochemical Society*, 1998, 145(4): L49-L52
- 10 Myung S T, Komaba S, Kumagai N. Orthorhombic LiMnO_2 as a high capacity cathode for lithium-ion battery synthesized by hydrothermal route at 170 °C. *Chemistry Letters*, 2001: 80-81
- 11 Yoshiaki N, Masatoshi N, Hajime M, et al. Synthesis and reaction mechanism of 3V LiMnO_2 . *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82: 49-53[DOI]
- 12 Reimers J N, Fuller E W, Rossen E, et al. Synthesis and electrochemical studies of LiMnO_2 prepared at low temperatures. *Journal of Electrochemical Society*, 1993, 140(12): 3396-3401
- 13 Jang Y I, Wang H F, Chiang Y M. Room-temperature synthesis of monodisperse mixed spinel $(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{O}_4$ powder by a coprecipitation method. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8: 2761-2764[DOI]

(2004-03-24 收稿, 2004-07-12 收修改稿)