

层状钠锰氧化物的制备及离子交换反应动力学

卫 敏 谭 娜 杨文胜 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)

摘 要 用固相合成法制备了层状前驱体钠锰氧化物($\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$),研究了它在 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ - LiNO_3 熔融盐体系和 $\text{LiBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 正己醇溶液体系中与 Li^+ 的交换反应动力学特点。采用 XRD 技术检测前驱体及交换产物的浓度变化。用插层反应动力学模型算出不同反应温度的熔融盐体系和正己醇体系中离子交换反应的表观速率常数,分别为 $0.127\sim 0.208\text{ s}^{-1}$ ($260\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$) 和 $5.93\times 10^{-4}\sim 3.94\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ ($40\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$);反应级数为 $1.24\sim 1.30$ 和 $0.92\sim 1.13$;反应活化能为 31.2 和 43.7 kJ/mol 。讨论了 2 个体系动力学行为的异同点,初步确定 $\text{Li}^+\rightarrow\text{Na}^+$ 过程是离子交换反应速率的控制步骤。

关键词 钠锰氧化物,离子交换,反应动力学

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)05-0437-06

上世纪 90 年代以来,锂离子二次电池用层状正极材料由于其特殊结构更有利于锂离子的可逆嵌入和脱嵌而引起了人们的研究兴趣。目前,商品锂离子电池基本都采用层状 LiCoO_2 作正极材料,但其容量较低、价高、有毒。锰在自然界中储量丰富,价格低廉、无毒。锂锰氧化物作为锂离子电池正极材料(如层状结构 Li_xMnO_2)已有报道^[1~5]。

Delmas 等^[6]按照氧的排列方式提出将 Li_xMnO_2 分为 2 种存在形式,即 O2 和 O3 结构。层状锂锰氧化物属于热力学亚稳态,采用一步合成法很难制备,一般采用“软化学”方法即离子交换法:先经高温固相反应制成层状前驱体 Na_xMnO_2 ,再经离子交换反应得到最终产物 Li_xMnO_2 。

早期 Hooley 等^[7]曾对溴气氛条件下石墨薄片质量的增长进行过动力学研究。Riekel 等^[8]以时间分辨中子散射为表征手段探讨了 2H-TaS_2 与 NH_3 插层反应的动力学。O'Hare 等^[9,10]在层状化合物插层反应动力学方面做了很多工作。他们以时间分辨粉末 X 射线衍射作为监测手段,研究了正离子 (K^+ , PyH^+ ($\text{Py}=\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), NMe_4^+) 和长链铵离子 (C_{12}TMA , C_{16}TMA , C_{18}TMA) 向 MnPS_3 晶体的插层反应以及二茂钴 ($\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$) 向层状二硫化物 ZrS_2 、 2H-SnS_2 、 2H-SnSe_2 、 2H-TaS_2 、 1T-TaS_2 、 TiS_2 的插层反应动力学。

层状锂锰氧化物的制备及其电化学性能虽已有很多工作报道,但对反应动力学的研究甚少。本文研究了离子交换法从层状钠锰氧化物 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$ 制备锂锰氧化物的反应动力学;针对不同交换体系的离子交换过程,计算了各项反应参数,以期从理论上为反应体系的选择及反应条件的控制提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

MnO_2 、 Na_2CO_3 、 $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 、正己醇、环己烷均为 AR 级市售产品。SX3-6-13 型全纤维箱式电炉(北京太光节能技术有限公司)进行固相反应;6000 型 X 射线衍射仪(岛津),Cu, $K\alpha$ 射线,进行结构分析。

1.2 原料 Mn_2O_3 及前驱体 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$ 的制备

采用 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 MnO_2 (AR) 制备 Mn_2O_3 。

2002-09-26 收稿, 2003-01-20 修回

国家高技术研究发展计划(863 计划)(2001AA 323020)和北京市科技新星计划(H 013610350112)资助项目

通讯联系人: 段雪,男,1957 年生,教授; E-mail: weimin@mail.buct.edu.cn; 研究方向: 无机功能材料、催化化学

采用向层板添加少量 Mg 来制备前驱体钠锰氧化物。按 $n(\text{Na})/n(\text{Mn})/n(\text{Mg}) = 0.67/0.90/0.10$ 称取 Na_2CO_3 、 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及 Mn_2O_3 混合, 环己烷作润滑剂, 放入玛瑙球磨机中研磨 8 h, 减压抽滤, 将所得固体于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 在马福炉中于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 24 h, 取出研磨, 再焙烧 24 h, 得到前驱体 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$ 。

1.3 离子交换反应

1.3.1 熔融盐交换体系 采用文献[4]方法进行熔融盐离子交换反应。 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 LiNO_3 按低共熔体质量比 $(m(\text{LiCl})/m(\text{LiNO}_3) = 1288)$ 混合, 分别在 260 、 280 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下熔融, 加入前驱体搅拌 (Li^+ 过量 8 倍), 经过不同的反应时间后用 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 去离子水淬灭, 洗涤、离心 3 次, 减压抽滤, 将所得固体放入烘箱中烘干。

1.3.2 正己醇溶液交换体系 按文献[1]方法进行正己醇溶液离子交换反应。将前驱体加入到 5 mol/L 的 $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 正己醇溶液中 (LiBr 过量 10 倍), 搅拌下分别在 40 、 60 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应, 经过不同反应时间后抽滤, 滤饼用乙醇洗涤 3~5 次, 放入烘箱中烘干。

2 结果与讨论

2.1 数据处理

由于实验方法和技术的限制, 人们对插层反应的速率控制步骤所知甚少。Hulbert 等^[11] 提出了晶核生长反应的一般速率方程式, 并被 Avrami 进一步发展, Stephen 等^[12~15] 采用该模型对一系列插层反应动力学进行了研究, 得到了很好的结果。其动力学方程如式(1)所示:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = (kt)^n \quad (1)$$

式中, k 为表观反应速率常数, n 为反应级数, α 为 t 时刻反应进行的程度^[11], 即离子交换率。对上式取自然对数得:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right] = n\ln k + n\ln t \quad (2)$$

由直线 $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right] \sim \ln t$ 的截距和斜率可分别求得 k 、 n 值。

根据同一交换体系中一系列反应温度的 k 值, 由阿累尼乌斯方程计算该反应体系中反应的活化能 E_a 。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

本文中 α 是根据样品的 XRD 谱图中前驱体和交换产物的 $[002]$ 晶面衍射峰的强度得到的。 α 的计算如下式:

$$\alpha = \frac{I_{\text{Li}^+}}{I_0} = \frac{I_{\text{Li}^+}}{mI_{\text{Na}^+} + I_{\text{Li}^+}} \quad (4)$$

式中, I_{Na^+} 、 I_{Li^+} 分别指前驱体(钠相)及产物(锂相)的 $[002]$ 晶面衍射峰强度。 m 为前驱体 $[002]$ 晶面衍射峰强度的校正系数。其计算方法如下式:

$$m = \frac{I'_{\text{Li}^+}}{I'_{\text{Na}^+}} \quad (5)$$

式中, I'_{Na^+} 、 I'_{Li^+} 分别指前驱体和完全交换产物按 1:1 摩尔比混合所得混合物的钠相和锂相的 $[002]$ 晶面衍射峰强度。由于离子交换过程中会造成层状结构的一定破坏, 并且随着交换温度的升高, 破坏程度加大, 因此, m 的值随温度的升高而减小。

2.2 前驱体 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$ 的制备及表征

由于 Mn^{3+} 具有强烈的 Jahn-Teller 效应, Mn 的平均价态小于 3.5 时, 层状结构容易发生畸变。因此, 在合成时用少量低价元素取代部分 Mn, 提高 Mn 的平均价态, 有利于保持晶体结构的稳定性。本文出于这一目的采用向层板添加少量 Mg 的方法制备前驱体。

利用固相合成法制得 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$, 用 XRD 表征产物的晶体结构如图 1 所示。将得到的谱图与标准谱图对比可知, 前驱体 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$ 与 $\alpha\text{-Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ 的标准谱图相似, 属于六方晶系, $P6_3/\text{mmc}$ 空间点群。前驱体的衍射峰强且尖锐, 表明晶体结构比较完整, 缺陷较少。

2.3 熔融盐交换体系的动力学

熔融盐体系中, 前驱体分别在 260、280 和 300 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行离子交换反应, 经不同反应时间得到交换产物。图 2 为前驱体在 260 $^{\circ}\text{C}$ 下分别反应 3.7、600 和 3 600 s 后产物的 XRD 谱图。图中可见, $d_{002} = 0.5649\text{ nm}$ 为前驱体 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$ 的特征衍射峰; $d_{002} = 0.4827\text{ nm}$ 为产物 $\text{Li}_y[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$ 的特征衍射峰。在反应 3.7 s 后, 钠相[002]晶面衍射峰的强度已经变弱, 锂相[002]晶面衍射峰强度则较强; 随着反应时间延长, 钠相[002]晶面衍射峰逐渐减弱, 锂相逐渐增强; 反应进行 3 600 s 后, 钠相[002]晶面衍射峰基本消失, 表明离子交换反应基本进行完全。

在 280 和 300 $^{\circ}\text{C}$ 下进行的离子交换反应也得到相似结论: 随着反应时间延长, 前驱体钠相的特征衍射峰逐渐减弱, 产物锂相的特征衍射峰逐渐增强, 表明层间 Na^+ 逐渐被 Li^+ 置换。

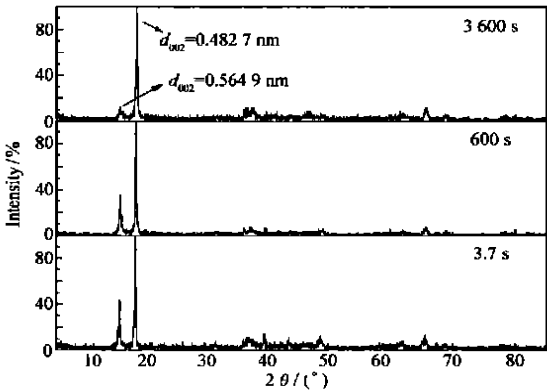


图 2 熔融盐交换体系不同反应时间产物的 XRD 谱图(260 $^{\circ}\text{C}$)

Fig. 2 XRD patterns of ion exchange products formed in the molten salt system(260 $^{\circ}\text{C}$) in different reaction time

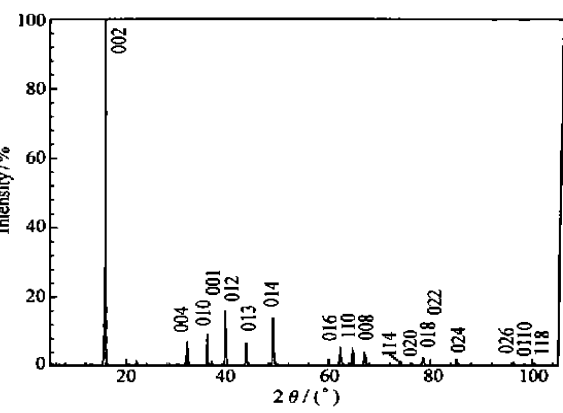


图 1 层状结构 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD pattern of layered $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$ precursor

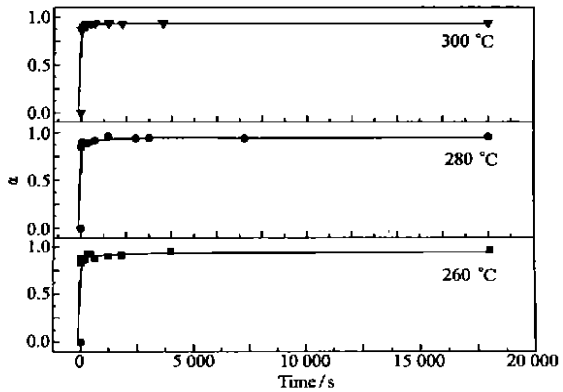


图 3 熔融盐体系中不同反应温度下的 $\alpha \sim t$ 曲线
Fig. 3 Plots of time vs reaction extent (α) for the molten salt system at different reaction temperature

由式(5)计算得到反应温度为 260、280 和 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 前驱体[002]晶面衍射峰强度的校正系数 m 分别为 0.571、0.579 和 0.586, 再由式(4)计算出不同反应时间的离子交换率 α , 作 $\alpha \sim t$ 关系曲线, 如图 3 所示。

分别对图 3 中不同反应温度拐点之前的曲线进行拟合, 作 $\ln[\ln(\frac{1}{1-\alpha})] \sim \ln t$ 图, 得到 3 条直线(图 4A)。按式(2)由直线的截距和斜率得到反应的表观速率常数 k 以及反应级数 n 。熔融盐交换体系中, 不同反应温度的动力学参数如表 1 所示。

由表 1 中的表观速率常数 k 及其相应的反应温度, 作 $\ln k \sim 1/T$ 图, 得到一直线, 如图 5A 所示。根据式(3), 由直线的斜率计算得到该体系的反应活化能为: $E_a = 31.2\text{ kJ/mol}$ 。

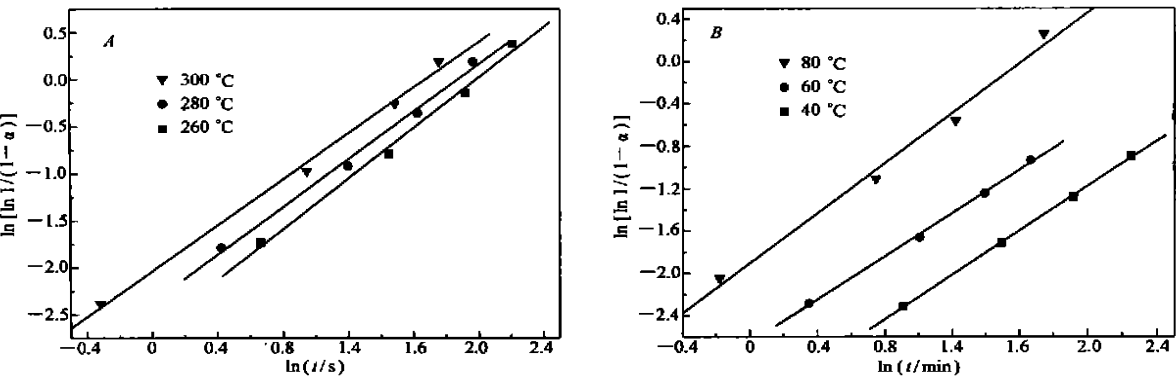


图 4 前驱体在熔融盐(A)和正己醇(B)交换体系中不同温度下的 $\ln[\ln(\frac{1}{1-\alpha})] \sim \ln t$ 关系图

Fig. 4 Plots of $\ln[\ln(\frac{1}{1-\alpha})] \sim \ln t$ of precursor in (A) molten salt system and (B) *n*-hexanol solution system at different reaction temperature

表 1 熔融盐交换体系中不同温度下的反应动力学参数
Table 1 The kinetic parameters of the molten salt system

Reaction temperature/ °C	Apparent rate constant k/s^{-1}	Reaction order n
260	0.127	1.29
280	0.168	1.24
300	0.208	1.30

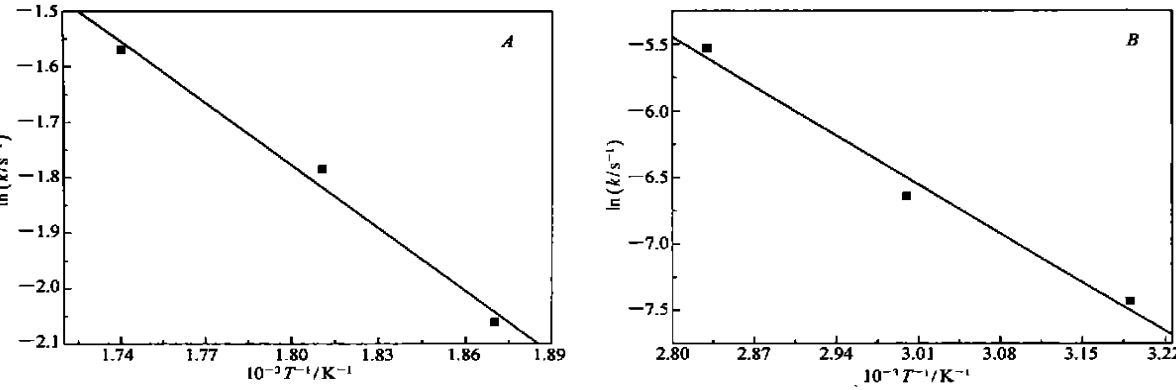


图 5 熔融盐(A)和正己醇(B)交换体系的 $\ln k \sim 1/T$ 关系图

Fig. 5 Plots of $\ln k$ vs $1/T$ for (A) the molten salt system and (B) *n*-hexanol solution system

2.4 正己醇交换体系的动力学

正己醇交换体系中, 前驱体分别在 40、60 和 80 °C 条件下进行离子交换反应。图 6 为前驱体在 40 °C 下反应不同时间的产物的 XRD 谱图。图中可见, 随着反应时间延长, 前驱体及产物的[002] 晶面衍射峰强度分别逐渐减小和逐渐增大。反应 720 min 后, 前驱体[002] 晶面衍射峰变得很弱, 表明离子交换反应基本进行完全。在 60 和 80 °C 条件下进行的离子交换反应也得到相似结论。

按 2.3 节同样方法处理, 得到反应温度为 40、60 和 80 °C 时, 前驱体[002] 晶面衍射峰强度的校正系数 m 分别为 1.16、0.994 和 0.916, 再由式(4)计算出不同反应时间的离子交换率 α , 作 $\alpha \sim t$ 关系曲线, 得图 7。

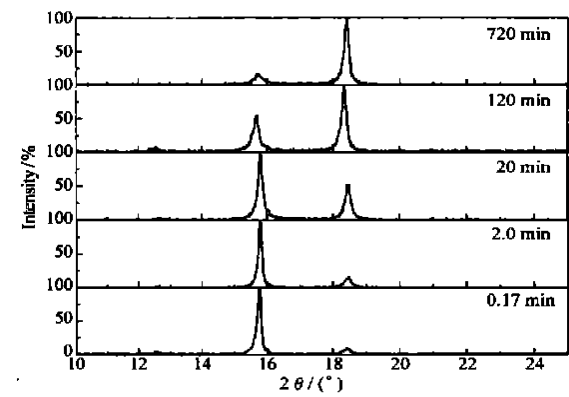


图 6 正己醇交换体系不同反应时间产物的 XRD 谱图(40 °C)

Fig. 6 XRD patterns of ion exchange products formed in *n*-hexanol solution system with different reaction time(40 °C)

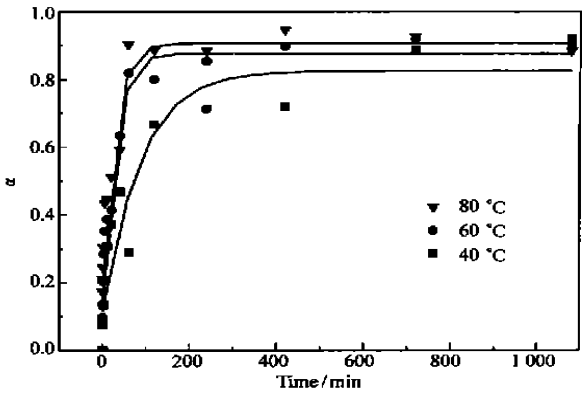


图 7 正己醇交换体系中不同反应温度下的 $\alpha \sim t$ 曲线

Fig. 7 Plots of reaction extent (α) vs time for the *n*-hexanol solution system at different reaction temperature

分别对图 7 中不同反应温度拐点之前的曲线进行拟合, 作 $\ln [\ln (\frac{1}{1-\alpha})] \sim \ln t$ 图, 得到 3 条直线 (图 4B)。按式 (2) 由直线的截距和斜率得到反应的表观速率常数 k 以及反应级数 n 。正己醇交换体系中, 不同反应温度的动力学参数如表 2 所示。

表 2 正己醇交换体系中不同温度下的反应动力学参数
Table 2 The kinetic parameters of the *n*-hexanol solution system

Reaction temperature/ °C	Apparent rate constant $10^3k/s^{-1}$	Reaction order n
40	0. 593	0. 93
60	1. 31	0. 92
80	3. 94	1. 13

由表 2 表观速率常数 k 及其相应的反应温度, 作 $\ln k \sim 1/T$ 图 (图 5B), 由直线的斜率可得该体系的反应活化能为: $E_a=43.7 \text{ kJ/mol}$ 。

2.5 2 个体系反应动力学对比

根据表 1 及表 2 数据可以看出, 熔融盐体系 (260 ~ 300 °C) 中离子交换反应的表观速率常数远大于正己醇体系 (40 ~ 80 °C)。说明交换反应介质和反应温度对反应速率具有较大影响, 如果忽略反应介质的影响, 温度是影响反应速率的主要因素。

以上结果还可以看出, 2 个体系中的离子交换反应, 级数均近似为 1, 说明 2 个反应体系具有相似的离子交换机理和速率控制步骤。由于在反应过程中采用搅拌方式, 基本消除了本体及膜扩散的影响; 前驱体在交换介质中充分分散, 基本消除粒间扩散的影响。不难得出: 可能成为反应速率控制步骤的基元过程只能是吸附、脱附、离子交换或者层间扩散。由于反应活化能的数值较低, 初步推测 Li^+ 与 Na^+ 之间进行的离子交换是该反应的速率控制步骤。

因熔融盐体系的反应活化能比正己醇体系小, 说明离子交换反应在熔融盐体系中更容易进行, 反应速率更快, 这与实验现象完全相符。

参 考 文 献

1 Amstrong A R, Bruce P G. *Nature*[J], 1996, **381**: 499
2 Hwang S J, Park H S, Choy J H. *Chem Mater*[J], 2000, **12**: 1 818
3 Chitrakar R, Kanoh H, Kim Y S *et al.* *J Solid State Chem*[J], 2001, **160**: 69
4 Guenne L B, Deniard P, Biensan P, *et al.* *J Mater Chem*[J], 2000, **10**: 2 201

- 5 Hwang S J, Park H S, Choy J H. *J Phys Chem B*[J], 2000, **104**: 7 612
- 6 Delmas C, Braconnier J J, Maazaz A, *et al.* *Rev Chim Mine*[J], 1982, **19**: 343
- 7 Hooley J G. *Carbon*[J], 1973, **11**: 225
- 8 Riekel C, Reznik H G, Schollhorn R. *J Solid State Chem*[J], 1980, **34**: 253
- 9 O'Hare D, Evans J S O, Price S. *J Chin Chem Soc*[J], 1998, **45**: 591
- 10 Robertson A D, Amstong A R, Bruce P G. *J Am Chem Soc, Chem Commun*[J], 2000: 1 997
- 11 Hulbert S E. *J Br Ceram Soc*[J], 1969, **6**: 11
- 12 Stephen J P, John S O E, Robin J F, *et al.* *Adv Mater*[J], 1996, **8**: 582
- 13 Andrew M F, Victoria M G, Howard G H, *et al.* *Adv Mater*[J], 1999, **11**: 1 466
- 14 Clark S M, Irvin P, Flaherty J, *et al.* *Rev Sci Instrum*[J], 1994, **65**: 2 210
- 15 Clark S M, Evans J S O, O'Hare D, *et al.* *J Am Chem Soc, Chem Commun*[J], 1994: 809

Preparation of Layered Sodium Manganese Oxide and Ion Exchange Reaction Kinetics of Lithium

WEI Min, TAN Na, YANG Wen-Sheng, DUAN Xue^{*}

(Ministry of Education, Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Layered sodium manganese oxide $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]\text{MgO}_2$ was prepared by solid state reaction, and the kinetics of ion exchange intercalation reaction of Li^+ into layered sodium manganese oxide was studied. The reaction has been investigated in two systems; *n*-hexanol solution system and molten salt system. The apparent rate constant, reaction order and activation energy of the ion exchange reaction were calculated.

An intercalation kinetic model has been used in the study on ion exchange intercalation reaction. The concentration changes of the precursor and product were monitored according to 2θ angle of [002] peak in powder XRD patterns. The rate constants in molten salt were calculated to be $0.127 \sim 0.208 \text{ s}^{-1}$ ($260 \sim 300^\circ\text{C}$), much greater than those in *n*-hexanol solution system, $5.93 \times 10^{-4} \sim 3.94 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($40 \sim 80^\circ\text{C}$). The reaction orders for the two systems are all about 1. The calculated values of the apparent activation energy are 31.2 kJ/mol (for molten salt) and 43.7 kJ/mol (for *n*-hexanol solution), respectively.

Keywords sodium manganese oxide, ion exchange, reaction kinetic