

一种新型锂离子蓄电池阴极材料 ——锰结核的嵌锂行为

尤金跨, 储炜, 刘德尧, 杨勇, 林祖赓

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 物理化学研究所,
化学电源研究中心, 福建厦门 361005)

摘要:研究了天然锰结核作为锂离子蓄电池阴极材料的可行性,从其组成结构与电化学嵌锂行为作了广泛全面的研究和评价。研究表明,锰结核的电化学性质是由钡镁锰矿和水羟锰矿加和的结果;锰结核的锂离子嵌入脱出电位在 2.6 V 和 3 V 附近,在 2.5~4.1 V 之间充放电 200 多次后,放电容量降至约 101 mA/g,保持率为 92.5%,具有较好的充放电可逆性能,表明层状结构的钠水锰矿和水羟锰矿是一种良好的锂离子嵌入脱出电极材料,它是一种具有应用前景的新型锂电池和锂离子蓄电池阴极材料。

关键词:锰结核;锂离子蓄电池;二氧化锰阴极材料

中图分类号: TM 911.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1002-087 X(2001)02-0094-04

Electrochemical intercalation performances of new cathode materials ——Manganese nodule for lithium ion rechargeable batteries

YOU Jin-kua, CHU Wei, LIU De-yao, YANG Yong, LIN Zu-geng

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Institute of Physical Chemistry,

Research Center for Electrochemical Power Sources of Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: A comprehensive research and evaluation for manganese nodule as cathode material for lithium ion batteries was made. The composition, structure and micro-morphology, the electrochemical properties and the optimization of its charge/discharge performance were studied. The interstitial multi-metallic cations in tunnels and interlayers, such as Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , etc., and the lattice water contributed to equalization of chemical valence and structural stabilization of manganese nodule. The results show that the electrochemical properties of manganese nodule are attributed to Todorokite and Vernadite. In an appropriate electrolyte, such as $LiClO_4/PC+DME$, and the electrolyte of avoiding over-intercalating, the lattice water may not be harmful to the electrochemical performance. The Li insertion and extraction potentials of manganese nodule are about 2.6 V and 3 V, respectively. The cyclic voltammetry curves show that the broad current peaks reflect the characteristics of amorphous state of manganese nodule. Manganese nodule shows a good reversible discharge capacity (101 mAh g^{-1} , 85% of the highest discharge capacity) at about 2.5 - 4.1 V after more than 200 cycles in 1 mol/L $LiClO_4/PC+DME$. It is proved that manganese nodule is a promising novel natural cathode material for lithium ion batteries.

Key words: manganese nodule; lithium ion batteries; cathode material for MnO_2

锂锰氧化物资源丰富、价格低廉、安全无污染,是一种有发展前途的锂离子蓄电池阴极材料。本文首次研究一种在特殊

生长环境中形成的天然锰矿——锰结核作为锂离子蓄电池阴极材料的可行性,并对该材料进行初步处理和结构转型,且对处理及转型前后材料的物理化学性质和嵌锂电化学行为进行了较为深入系统的研究。

锰结核是一种特殊的锰氧化物,它是在 300~6 000 m 深海中历经千百万年形成的,资源总量达 3 万亿吨。锰结核主要由大隧道型结构的钡镁锰矿(Todorokite)以及层状结构的水羟锰矿(Vernadite)和钠水锰矿(Birnessite)组成,富含多种与 Mn

收稿日期:2000-10-09

基金项目:中国大洋矿产资源研究开发资助课题(DY95-04-06)

作者简介:尤金跨(1940—),男,福建省人,教授。

Biography:YOU Jin-kua(1940—),male, professor.

联系人:林祖赓

半径大小相似性质相近的金属元素进行广泛的类质同象相互替代反应。这些取代金属阳离子在锰结核中起到平衡化合价、稳定晶体构造的作用。在形貌上,锰结核还具有一般天然材料所没有的特殊的纳米相微观结构^[1-4]。因此,锰结核可以说是具备宽敞的锂离子嵌入脱出空间、天然掺杂、纳米结构的新型锰氧化物材料,采用锰结核做为锂离子蓄电池阴极材料,有望获得良好的电极性能。

1 实验

1.1 锰结核的预处理

1.1.1 原材料分选及粉碎

将锰结核原矿经分选,用机械粉碎机粉碎,过筛,120 干燥备用(M₀ 样品)。

1.1.2 样品的酸处理

M₀ 样品在保持其特有的微观结构形态并合理保留一些有益的杂离子的前提下,对该材料用稀酸进行处理,除去杂质,提高锰含量(M₁ 样品)。

1.2 电极的制备与测试

将测试样品、乙炔黑、PVDF 按一定比例混合均匀后涂膜,然后压在铝网上(压强为 10 MPa)制成工作电极,在 120 下真空干燥 12 h 以上备用。将锂片压在镍网上,作为辅助电极和参比电极。电解液为 1 mol/L LiClO₄ + PC/DME(1:1)。电化学测试系统采用三电极体系,整个电池的装配过程都在 MBRAUN MB-150-B-G I 型氩气手套箱(H₂O < 5 × 10⁻⁶)中进行,电极循环寿命的测量在 Arbin BT-2043 充放电测试仪上完成。

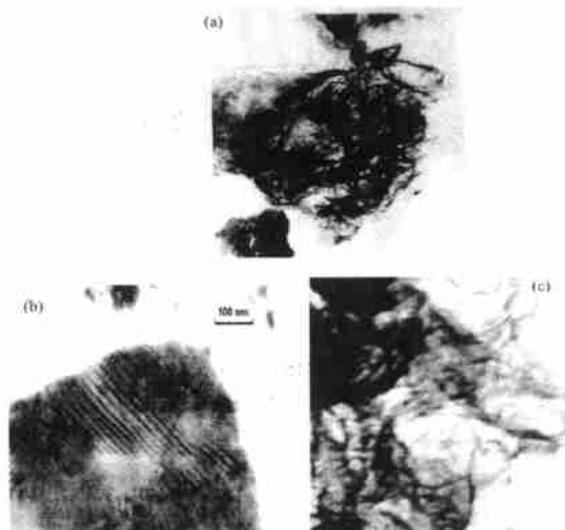
2 结果与讨论

2.1 诱导耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析

M₀ 样品处理前后主要成分的 ICP-AES 分析结果表明,天然锰结核材料中 MnO₂ 含量仅为 52%,含有不少 Si、Fe、Al、Mg、Ca、Ni、Cu 等其它杂质^[1-3,5]。用稀 HCl 处理可以除去该矿物中的绝大部分 Ca 和部分 Al、Mg、Cu、Fe、Ni;用 HF 处理可以除去该矿物中的全部 SiO₂ 和大部分 Fe,提高材料中 Mn 的百分含量。经过这些处理后材料中 Co 的含量变化不大,此外处理后材料中还保留一定量的 Ni、Cu、Al、Mg,这些离子恰好是锂离子电池锰材料研究中的掺杂成分,它的存在可能在充放电过程中维持锂锰氧化物电极材料的结构,提高材料的循环稳定性。

2.2 透射电镜(TEM)结果

图 1 是利用透射电镜(TEM)观察得到的天然锰结核处理前后的微观形貌,可以看出,锰结核具有独特的纳米尺寸微观结构,它具有多种的结构形态,有的呈纳米尺寸巢状纤维结构[如图 1(a)],其管径约为 1~10 nm 之间;另一些呈纳米尺寸带片状结构[如图 1(b)],片层间距约为 7~10 nm,单层厚度在 1~3 nm 之间^[1-4]。适当的酸处理不会对这些特殊的微观结构造成破坏如图 1(c)所示。

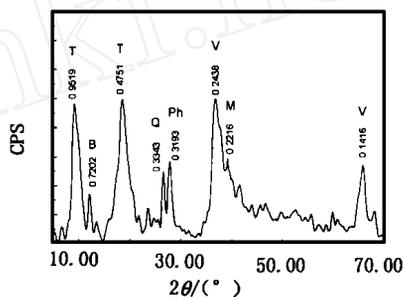


未经处理的 1797 粉末 Raw 1797 powder without treatment

图 1 天然锰结核矿的透射电镜(TEM)图

Fig. 1 TEM of raw manganese nodules powder

2.3 X 射线衍射(XRD)分析



酸处理后的 1797 粉末(160 孔)
1797 powder (160 eye) treated
in acid (HCl/ HF)

图 2 未处理的锰结核粉末 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of manganese nodule powder before acid treatment

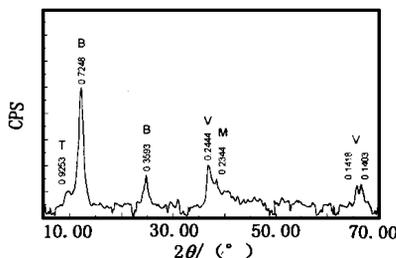


图 3 酸处理后的锰结核
粉末 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of manganese nodule powder after acid treatment

未经处理的锰结核的粉末 XRD 谱图如图 2 所示。图中 0.951 9 nm 和 0.471 nm 两个峰为钡镁锰矿的特征峰,而 0.243 8 nm 和 0.141 6 nm 两个峰为水羟锰矿的特征峰,另外还有少量的钠水锰矿(0.720 2 nm)和方锰矿(0.221 6 nm),锰结核中的主要杂质矿物为石英和钙十字沸石。可见,锰结核主要由大隧道型结构的钡镁锰矿以及层状结构的水羟锰矿组成^[1,2]。

经过酸处理的锰结核的 XRD 见图 3。从图中可以看出,酸处理后钡镁锰矿的谱峰显著下降甚至消失,钠水锰矿的谱峰显著提高,而水羟锰矿的谱峰保持不变。

这说明锰结核经过酸处理后,主要由钠水锰矿和水羟锰矿结构组成。锰结核经过酸处理后各个矿物相之间发生了转化,由谱

——锰结核的嵌锂行为

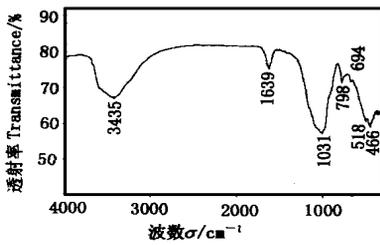


图4 未经处理的锰结核红外谱图
Fig. 4 FTIR spectra of manganese nodule before acid treatment

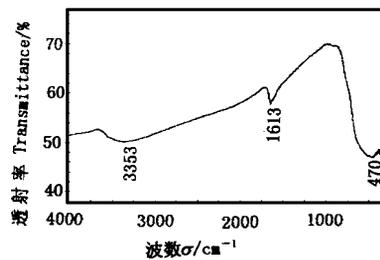
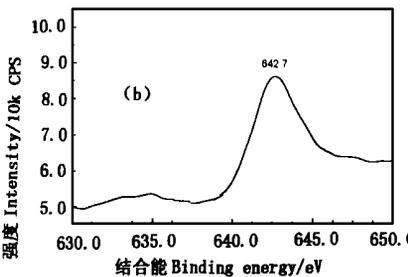
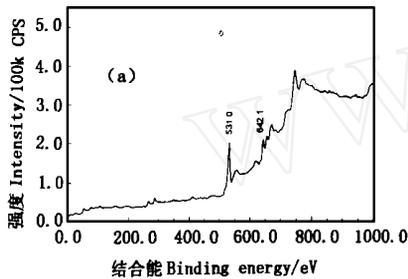


图5 经处理的锰结核红外谱图
Fig. 5 FTIR spectra of manganese nodule after acid treatment



(a) 1797 粉末的光电子能谱,全谱 Mg 靶
XPS Mg HV = 10.00 kV Em. C = 20 mA
Pass. E = 100 V Raw 1797
(b) 1797 粉末中 Mn 的光电子能谱 Mg 靶
XPS Mg HV = 10.00 kV Em. C = 20 mA
Pass. E = 50 V

图6 锰结核(a)和其中 Mn 元素(b)的光电子能谱图
Fig. 6 XPS spectra of manganese nodule(a) and Mn (b)

峰强度的变化可推测,钡镁锰矿在酸的作用下向钠水锰矿转化,而水羟锰矿在酸的作用下不发生明显变化。钡镁锰矿向钠水锰矿转化有可能是在酸的作用下,嵌入在钡镁锰矿隧道中的金属阳离子脱出,同时 H₃O⁺ 嵌入造成的。进一步研究表明, H₃O⁺ 在钡镁锰矿向钠水锰矿的转化过程中起了相当重要的作用。

2.4 红外光谱 (FTIR) 分析

图4为未经处理的锰结核红外谱图,图中 466 cm⁻¹、518 cm⁻¹、1 639 cm⁻¹、3 435 cm⁻¹为锰矿物的谱峰。此外,1 031 cm⁻¹为铝硅酸盐矿物的谱峰、694 cm⁻¹、798 cm⁻¹为石英的谱峰。但是它们之间结构的相似性给进一步确认带来困难^[1,2]。经过酸处理的锰结核的 FTIR 谱图见图5。从图中可以看出,酸处理后 1 031 cm⁻¹、694 cm⁻¹和 798 cm⁻¹杂质的谱峰消失,表明利用酸处理方法可以简单有效地去除锰结核中硅酸盐类等主要杂质成分。

由于上述三种锰矿物在晶体构造和化学组成上有共同之处,它们都含有水或羟基,构造都是以 [MnO₆] 八面体为基础骨架,这就决定了它们在 4 000 ~ 1 400

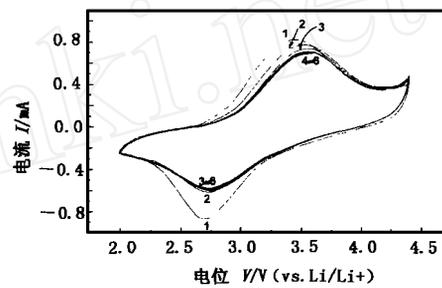
cm⁻¹区内有相似的 H₂O 和 OH⁻ 的红外吸收谱带,在 800 ~ 400 cm⁻¹之间有相似的 Me-O 的吸收谱带。

2.5 锰结核的 XPS 分析

图6(a)、(b)是锰结核的 XPS 全谱和其中 Mn 的元素谱。由各元素的 XPS 谱图推测最可能的存在价态见表1所示。从表中可以看出,大部分元素都是通常情况下稳定存在的价态,而 Fe 的形态难以找到相似的参考物种。从 XPS 全谱可以看出,O 的谱峰最强最明显,这说明大部分元素是以氧化物状态存在。Mn 是锰结核之中的主要元素,XPS 的测定结果表明其存在的状态为 MnO₂。

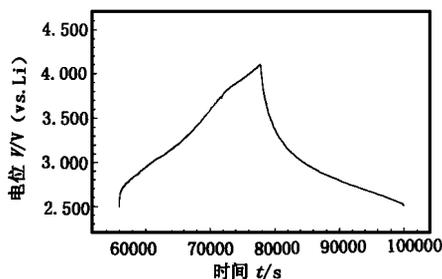
2.6 锰结核阴极材料的循环伏安图

锰结核和其它锰氧化物作为锂离子电池阴极材料在循环伏安、恒流充放电和电化学阻抗谱方面具有各自的电化学行为特征;并且,锂离子电池的性能受到多种因素的影响,包括电极制备工艺、辅助材料选择、电池体系组分的搭配、电化学测试参数的选择、电极材料的处理等等;锰结核作为新型锂离子电池阴极材料,其电化学性质以及锂离子在其锰矿物相中的嵌入脱出过程具有自身的特征。



电解液 Electrolyte: 1 mol L⁻¹ LiPF₆/PC+DME(1 1)

图7 锰结核阴极材料的循环伏安曲线
Fig. 7 Cyclic voltammograms of manganese nodule electrode



1797 粉末,电解液 1 mol/L Raw 1797, 1 mol/L LiClO₄/PC+DME(1 1)

图8 锰结核锂离子电池的恒电流充放电曲线
Fig. 8 Charge-discharge curves for manganese nodule electrode

图7为锰结核阴极材料的典型循环伏安图,扫描速度为 50 μV/s。从循环伏安图可以看出,锂离子在 2.6 ~ 2.7 V 和 3.0 ~ 3.1 V 存在嵌入峰和脱出峰,两个峰的大小和形状表明锂离子在锰结核中的嵌入脱出具有较好的可逆性,这说明锰结核的确可以用做锂离子电池的阴极嵌锂材料。随着循环伏安扫描次数的增加,2.6 ~ 2.7 V 嵌入峰电流逐渐降低,直到第5次循环以后基本稳定,这表明锰结核做为锂离子电池的阴极材料在开始几个循环有部分不可逆容量,而且放电容量随循环次数在衰减。从第1循环到第6循环,阴阳极峰逐渐靠近,这说明当锰结核在几次循环稳定以后,可逆性变好。

在循环伏安图上显示出锂离子的脱出是分阶段进行的,通常认为 3.0~3.1 V 的峰是锂离子从锂锰氧化物晶体的八面体点阵中脱出,而 4.0 V 是锂离子从四面体点阵中进一步脱出同时晶体结构复原。同时可以看到,随着循环次数的增加,3.0~3.1 V 的峰电流变化不大,而 4.0 V 的峰电流逐渐增加,这表明循环次数对锂离子在八面体点阵中的脱出影响较小,而锂离子在四面体点阵中的脱出量逐渐增加。随着循环次数的增加,阴极、阳极峰都略微向正方向移动,这可能是有少量锰氧化物转化为其它类型的锰氧化物的表现^[1,2]。在锂离子的嵌入过程中始终没有出现明显的 4 V 嵌入峰,这表明锰结核阴极材料的结构仍旧稳定保持着。

2.7 锰结核锂离子电池的充放电曲线

锰结核粉末的涂膜电极与金属锂在 1 mol/L LiClO₄/PC + DME 电解液体系中组成的锂离子电池,充放电电位区间选用 2.5~4.1 V,恒定充放电电流为 120~140 μA/cm²。图 8 是锰结核锂离子电池的典型恒流充放电曲线。由图可见,在充电过程中出现两个拐点,对应于图 7 循环伏安图中的两个阳极峰,而放电过程在 3~2.5 V 之间出现一个平台,对应于循环伏安图的阴极峰。图中显示,放电平台并不明显,而是在 3~2.5 V 之间逐渐降低。通常,做为 3 V 锂离子电池的多种 MnO₂ 材料,包括 -MnO₂、-MnO₂、-MnO₂、-MnO₂、-MnO₂、Ramsdellite-MnO₂ 和各种隧道结构的 MnO₂ 都具有类似的放电特征,这是由 MnO₂ 的结构决定的^[6~8]。

表 1 锰结核的光电子能谱 XPS 分析结果

Tab. 1 Analyzed results of XPS for manganese nodule

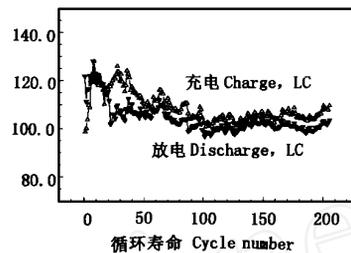
元素 Element	XPS 实测 结合能 XPS reality energy/ eV	参考物 结合能 Reference energy/ eV	参考物 Reference object
Al	4.1 71.8	74.10	Al ₂ O ₃ , Sapphire (蓝宝石), 2 p
Ba	783.9 781.5	781.60	BaCl ₂ ·2 H ₂ O, 3 d _{5/2}
Ca	350.7 346.9	347.00 347.00	CaCO ₃ , 2 p _{3/2} CaSiO ₃ , Wollastonite (硅灰石), 2 p _{3/2}
Cu	933.7	933.80 933.80	CuO, 2 p _{3/2} CuFe ₂ O ₄ , 2 p _{3/2}
Fe	712.9 712.1	710.90	Fe ₂ O ₃ , 2 p _{3/2}
Li	56.7	56.80	LiBr, 1 s
Mg	50.3	50.40	MgO, 2 p
Mn	642.7	642.60	MnO ₂ , 2 p _{3/2}
Na	1071.3	1071.60	NaCl, 1 s
Ni	855.0 846.2	854.40, 856.00 852.70, 846.20	NiO, 2 p _{3/2} Ni ₂ O ₃ , 2 p _{3/2} Ni, 2 p _{3/2}
O	531.0	531.00	Al ₂ O ₃ , 1 s
Si	102.8	102.88 102.98	Pyrophyllite (叶蜡石), 2 p Kaolinite (高岭石), 2 p

2.8 锰结核锂离子电池的充放电循环性能

图 9 是锰结核锂离子电池充放电容量和循环次数的关系。从图中看出,充放电容量变化的总体趋势是随循环次数的增加而降低,锰结核在 1 mol L⁻¹ LiClO₄/PC + DME 电解液体系中前 15 次循环的平均放电容量达到 115.3 mAh/g,最后 15 次循环的平均放电容量达到 106.7 mAh/g,容量保持率为 92.5%。

3 结论

深海锰结核是一种巨大的潜在矿产资源,资源总量达到 3 万亿吨,以富含 Mn、Ni、Cu、Co、Fe 等多种有价值的金属元素而著称。锰结核的组成结构特点恰好符合开发新型锂离子电池阴极材料的要求。



锰结核属于 3 V 新型锂离子电池阴极材料,和目前的 3 V 阴极材料相比,其优点是充放电循环性能较好、放电容量适宜,不仅适合于目前已有的 3 V 用电器,而且符合现今信息、娱乐电子产品低电压、低功耗的发展方向;并且,锰结核资源非常丰富,符合环保要求,处理或锂盐化程序简单易行。

1797 粉末,电解液 1 mol/L Raw1797, 1 mol/L LiClO₄/PC + DME(1 1)
图 9 锰结核锂离子电池充放电容量和循环次数的关系
Fig. 9 Variation discharge capacities of manganese nodule electrodes with cycle number

锰结核除了可以做为锂离子电池的阴极材料以外,还可以做为一次锂电池的阴极材料。总的来说,锰结核是一种具有未来应用前景的新型锂电池及锂离子电池阴极材料。

参考文献:

- [1] 国家海洋局科技司. 东太平洋多金属结核资源调查 1987~1990 [M]. 北京:海洋出版社,1996.
- [2] 郭世勤,孙文泓. 太平洋中部多金属结核矿物学 [M]. 北京:海洋出版社,1992.
- [3] 郭世勤,吴必素,卢海龙,等. 多金属结核和沉积物的地球化学研究 [M]. 北京:地质出版社,1994.
- [4] 国家海洋局第一海洋研究所. 中太平洋北部锰结核调查综合研究报告 [M]. 北京:海洋出版社,1986.
- [5] ROELANDTS I. Spectrochimica acta, Part B [J]. Atomic Spectroscopy, 1992, (7): 947.
- [6] LEVI E, ZINIGRAD E, YAMIN H, et al. Structural and electrochemical studies of 3 V Li_xMnO₂ cathodes for rechargeable Li batteries [J]. J Electrochem Soc, 1997, (12): 4 133.
- [7] PISTOIA G, ANTONINI A. Lithiated MnO₂ phases as cathodes for 3 V Li and Li-ion cells [J]. J Electrochem Soc, 1997, (5): 1 553.
- [8] BACH S, PEREIRA-RAMOS J P, BAFFIER N. Rechargeable 3 V Li cells using hydrated lamellar manganese oxide [J]. J Electrochem Soc, 1996, (11): 3 429.