

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

U D C\_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

福建南平南孚电池有限公司

厦 门 大 学

联合博士后研究工作 报 告

# 高性能复合阴极材料（锂）锰氧化物的制备 及电化学性能研究

黄行康

合作导师：张清顺 高级工程师

杨 勇 教授

工作完成日期 2009 年 9 月

报告提交日期 2009 年 9 月

福建南平南孚电池有限公司

厦门大学

2009 年 9 月

高性能复合阴极材料（锂）锰氧化物的制备及电化学  
性能研究

**Synthesis and electrochemical properties of (lithium)  
manganese oxides as composite cathode materials  
with high performance**

博 士 后 姓 名 黄行康

流动站（一级学科）名称 化学

专 业（二级学科）名称 物理化学

研究工作起始时间 2007年9月

研究工作期满时间 2009年9月

福建南平南孚电池有限公司

厦 门 大 学

2009年9月

# 福建南平南孚电池有限公司与厦门大学联合博士后 研究工作报告著作权使用声明

本人完全了解福建南平南孚电池有限公司和厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。福建南平南孚电池有限公司和厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

# 中文摘要

锰氧化物和锂锰氧化物作为锂电池阴极材料，因具有价格低廉、安全性好及对环境友好的特点而被广泛研究。 $\text{MnO}_2$  结构复杂，存在多种晶型，如 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 、 $\lambda$ 等。目前商业化使用的主要为 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ，但在放电容量及倍率性能等方面依然有待于进一步提高。对于锂锰氧化物，同样存在多种结构，且不同的结构表现出显著差异的电化学性能，比如，正交型层状  $\text{LiMnO}_2$  ( $o$ - $\text{LiMnO}_2$ )、尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及岩盐相  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  等，它们在充放电曲线形状，电位平台，电化学容量等方面均为不同。由此，本报告内容立足于研究和开发新型的（锂）锰氧化物材料及制备工艺。

采用水热法首次合成了  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和正交型层状  $\text{LiMnO}_2$  的纳米复合材料。反应初始物  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  与  $\text{MnSO}_4$  的比例会影响产物中  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{LiMnO}_2$  含量。研究了水热反应时间和温度对产物的影响。与传统高温固相法合成的材料相比，本研究用水热法合成的产物具有更高的电化学活性，比如，在以  $20 \text{ mA g}^{-1}$  的电流密度放电时， $o$ - $\text{LiMnO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的容量分别为 184 和  $247 \text{ mAh g}^{-1}$ 。在所采用合成条件下，获得的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  具有较高的放电容量，而  $o$ - $\text{LiMnO}_2$  具有更好的循环性能。

采用水热法首次合成了 5 V 尖晶石  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  纳米材料。详细研究了  $\text{LiOH}$  浓度、反应温度及反应时间对产物的影响。其中， $\text{LiOH}$  浓度对产物影响很大，在低  $\text{LiOH}$  浓度（如 0.1M）下，主要产物为 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  和  $\text{MnOOH}$ ，在高浓度  $\text{LiOH}$ （如 1.0 M）主要产物为  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ，只有在适当的浓度，如 0.3M 时，才能获得以  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  为主的 5 V 尖晶石相。该材料在以  $28 \text{ mA g}^{-1}$  的电流密度放电时容量为  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ ，当电流密度增大至  $2800 \text{ mA g}^{-1}$ （即放电倍率约为 28C）时，依然能放出容量约  $73 \text{ mAh g}^{-1}$ ，同时，电压平台下降不严重，体现出优异的倍率性能。

采用水热法合成了空心状纳米 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 。该 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  结晶度高。通常高结晶度的 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  电化学活性很低，但本研究的空心状 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  却体现出很高的电化学活性，如以  $10 \text{ mA g}^{-1}$  电流放电，容量可达  $251 \text{ mAh g}^{-1}$ ，以  $200 \text{ mA g}^{-1}$  放电，依然放出约  $130 \text{ mAh g}^{-1}$  的容量。此外，该空心状纳米  $\text{MnO}_2$  且具有良好的循环

性能。

采用  $O_2$  氧化法在碱性条件下氧化  $Mn^{2+}$ , 制备 Li-birnessite 型层状  $MnO_2$ 。Li-birnessite 结晶良好, 层间距约为 0.70 nm, 呈球状或类球状。以 Li-birnessite 为正极材料的扣式电池在 0.2 C (40 mA/g) 条件下放电时容量高达  $203 \text{ mAh g}^{-1}$ , 且具有良好的倍率性能。

关键词:  $MnO_2$ ,  $Li_2MnO_3$ , 尖晶石, 水热, 锂电池, 电化学性能

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# ABSTRACT

Manganese oxide and lithium manganese oxide, as cathode materials, were extensively investigated due to their low cost, safe and environmental friendly issues.  $\text{MnO}_2$  processes various polymorphous structures, such as  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ . Among them,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  is the mainly commercial cathode material. However, the discharge capacity and rate capability are expected to be improved further. Lithium manganese oxide also has various structures, such as layered orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  (*o*- $\text{LiMnO}_2$ ), spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and rocksalt  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ; they exhibit significant difference in charge/discharge curves, plateau potentials, and electrochemical capacities, etc. therefore, we devote our effort in this study into researching and developing novel (lithium) manganese oxides and their synthesis technologies.

Nanosized  $\text{LiMnO}_2$ - $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  compounds were firstly synthesized by hydrothermal method. The contents of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  and  $\text{LiMnO}_2$  in these compounds vary with the employed molar ratio of starting materials (i.e.,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{MnSO}_4$ ). The effects of the reaction time and temperature on the hydrothermal products were investigated. The hydrothermally prepared  $\text{LiMnO}_2$ - $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  compounds have higher electrochemical activities compared to those obtained from conventional solid-state reaction at high temperature; e.g., during the initial discharging process at  $20 \text{ mA g}^{-1}$ , *o*- $\text{LiMnO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  delivered 184 and 247  $\text{mAh g}^{-1}$ , respectively. Meanwhile, such nanosized compounds exhibited good rate capabilities; e.g., at a current density of  $200 \text{ mA g}^{-1}$ , sample LMO-4 delivered a capacity of 208  $\text{mAh g}^{-1}$ , 84% of that obtained at  $20 \text{ mA g}^{-1}$ . Comparison of electrochemical performances among the four nanosized compounds obtained from our hydrothermal conditions indicates that the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  has the higher discharge capacity while the *o*- $\text{LiMnO}_2$  shows the better cycleability.

Nanosized  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , a 5 V cathode material, was synthesized by hydrothermal method. The effects of  $\text{LiOH}$  concentration, reaction temperature, and reaction time were investigated in detail. The results show the hydrothermal products were significantly affected by Li concentration. At low  $\text{LiOH}$  concentration (e.g., 0.1

M), the obtained sample is mainly composed of  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  and  $\text{MnOOH}$ , while at high concentration of  $\text{LiOH}$  (e.g., 1.0 M), the product consists of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . At the appropriate concentration of  $\text{LiOH}$  (e.g., 0.3 M in our case), we obtained the 5 V spinel material. Such a spinel delivered ca. 73 and 100  $\text{mAh g}^{-1}$  for the current densities of 28 and 2800  $\text{mA g}^{-1}$ , respectively; in other words, the nanosized  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  can exhibit 73% capacity at a C-rate of 28. Meanwhile, the discharge polarization increased slowly with increase of discharge current densities, which indicated excellent rate capability of the hydrothermally synthesized  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .

A nanosized, hollow  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  with high crystallinity was hydrothermally synthesized. A conventional  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  with high crystallinity usually processes low activity in electrochemistry. However, our hollow  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  exhibits high electrochemical activity. For example, at a current density of 10  $\text{mA g}^{-1}$ , the hollow  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  delivered a capacity of ca. 251  $\text{mA g}^{-1}$ , and ca. 130  $\text{mAh g}^{-1}$  at 200  $\text{mA g}^{-1}$ . In addition, the  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  displays good cyclic performance.

Layered Li-birnessite was prepared by means of oxidizing  $\text{Mn}^{2+}$  with  $\text{O}_2$  gas in alkaline media. Such a Li-birnessite consists of well-crystallized spherical particles with an interlayer distance of 0.70 nm. The Li-birnessite delivered a high discharge capacity of 203  $\text{mAh g}^{-1}$  at a rate of 0.2 C (40  $\text{mA g}^{-1}$ ), and had good rate capability as well.

Keywords:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , spinel, hydrothermal, lithium battery, electrochemical performance

# 目 录

<b>第一章 水热法制备 <math>\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3</math> 化合物及其电化学性能</b> .....	<b>1</b>
1.1 引言.....	1
1.2 实验方法及仪器设备.....	2
1.3 结果及讨论.....	3
1.3.1 $\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 材料的制备.....	3
1.3.2 反应时间对 $\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 形成的影响.....	6
1.3.3 反应温度对 $\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 形成的影响.....	8
1.3.4 $\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 的电化学性能表征.....	9
1.3.5 热处理对 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 材料的影响.....	13
1.4 小结.....	14
参考文献.....	15
<b>第二章 5 V 尖晶石 <math>\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4</math> 的水热合成及电化学性能</b> .....	<b>18</b>
2.1 引言.....	18
2.2 实验.....	18
2.3 结果与讨论.....	19
2.3.1 $\text{LiOH}$ 浓度及反应温度对水热产物的影响.....	19
2.3.2 水热反应时间对反应产物的影响.....	25
2.3.3 水热产物的组成.....	27
2.3.4 电化学性能测试.....	28
2.4 本章小结.....	32
参考文献.....	32
<b>第三章 空心状纳米 <math>\beta\text{-MnO}_2</math> 的制备及其电化学性能</b> .....	<b>34</b>
3.1 前言.....	34
3.2 实验.....	35
3.3 结果与讨论.....	35
3.4 小结.....	41



参考文献.....	42
<b>第四章 Li-birnessite 型层状二氧化锰的合成及其电化学性能.....</b>	<b>44</b>
4.1 前言.....	44
4.2 实验.....	44
4.2.1 材料制备.....	44
4.2.2 性能测试.....	44
4.3 结果与讨论: .....	45
4.4 小结.....	48
参考文献.....	49
<b>第五章 结 论 .....</b>	<b>51</b>
致 谢 .....	53
博士生期间发表的学术论文、专著 .....	54
博士后期间发表的学术论文、专著 .....	55
个人简历 .....	57
联系地址 .....	58

# 第一章 水热法制备 $\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 化合物及其电化学性能

## 1.1 引言

作为锂离子电池正极材料，锰酸锂具有安全性好、价格低廉及对环境友好等特点，因而被广泛研究<sup>[1, 2]</sup>。锰酸锂具有多种结构，比如正交型锰酸锂 ( $\text{o-LiMnO}_2$ )，单斜型锰酸锂 ( $\text{m-LiMnO}_2$ ) 及岩盐型锰酸锂  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  等。其中， $\text{o-LiMnO}_2$  为有序的岩盐结构， $\text{LiO}_6$  和  $\text{MnO}_6$  在结构中交替成层<sup>[2]</sup>。 $\text{o-LiMnO}_2$  的放电容量与其合成条件密切相关<sup>[3-10]</sup>。通常，由固相反应在高温下合成的  $\text{o-LiMnO}_2$  初始放电容量较低，但是在随后的充放电循环可逐步活化<sup>[9-11]</sup>。与之相比较，由低温方法获得的  $\text{o-LiMnO}_2$  则常具有较高的初始容量<sup>[3, 12]</sup>。

岩盐相  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  结构中，锂层和锰层交替出现，且在锰层中有 1/3 的锰被锂取代<sup>[13]</sup>。在这种结构中，锰为+4价，通常认为不能被充电到更高的价态而不具有活性<sup>[14]</sup>。事实上，Robertson 和 Bruce 曾报道一种由固相合成的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  仅放出约  $3 \text{ mAh g}^{-1}$  的容量<sup>[15]</sup>。后来，有报道采用电化学活化  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ，认为在充电过程锂离子脱出过程伴随着锰的氧化<sup>[16]</sup>。但是在后来的研究中，更多的是认为  $\text{Li}_2\text{O}$  的脱出使  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  得以活化<sup>[14, 17-19]</sup>。此外 Robertson 和 Bruce 提出了另一种质子活化机理，在这种机理中， $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  中的  $\text{Li}^+$  被质子交换，其中质子的来源包括电解质  $\text{LiPF}_6$  的分解以及溶剂（如碳酸乙烯酯等）的氧化<sup>[15, 20]</sup>。

近年来，合成  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  复合相正极材料作为一热点被广泛研究，例如与单斜相  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cr, etc.}$ ) 形成复合相，即  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 。在这类复合电极材料中  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  可能有助于改善单斜相  $\text{LiMnO}_2$  的循环稳定性<sup>[14, 17, 19, 21]</sup>。此外， $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  与尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  也有报道<sup>[22]</sup>。在这些报道中，主要都是在高温采用固相反应法<sup>[20, 23-25]</sup>或者烧结由溶胶-凝胶法<sup>[26, 27]</sup>及水热法<sup>[28-31]</sup>获得前驱体制备得到。但是，直接采用水热法制备  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  电极材料尚鲜有报道。Tabuchi 等<sup>[28-31]</sup> 采用水热法获得一种前驱体之后烧结而得 Fe 取代的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ，其前驱体（即水热产物）具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  结构 ( $R3m$ )而非  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

结构。

另外，从上述关于  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  复合相材料(如与尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及  $m\text{-LiMnO}_2$  形成复合相<sup>[14, 17, 19, 22]</sup>)的文献综述可知，如今开发新型电极材料更侧重于获得高性能而不是合成纯相材料。因此，本章内容着重于采用水热法合成  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  及  $\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  复合材料，并调研其电化学性能。

## 1.2 实验方法及仪器设备

将 3.27 g  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  溶于 30 mL 去离子水中，然后逐滴加入装有 20 mL  $\text{MnSO}_4$  (0.01 mol) 和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液的聚四氟乙烯内衬的水热釜中。经 30min 磁力搅拌后，将水热釜密封好并加热(如无特别说明，指在  $180^\circ\text{C}$  下加热 48 h)。水热釜取出后自然冷却至室温。将获得的沉淀洗涤并过滤，并于  $120^\circ\text{C}$  下干燥 24 h。根据  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和  $\text{MnSO}_4$  的用量比为 0.5:1, 0.75:1, 0.9:1 及 1:1，获得的产物分别记为 LMO-1, LMO-2, LMO-3 和 LMO-4 (对应的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  用量分别为 1.14, 1.71, 2.05 和 2.28 g)。

粉末 x 射线衍射 (XRD) 实验采用 Philips 公司的 PANalytical X'Pert 衍射仪分析，使用铜靶  $\text{K}\alpha$  射线，大多数条件采用正常模式采集 ( $0.0167^\circ/\text{step}$ , 15 s/step)，需要用精修模式 ( $0.008^\circ/\text{step}$ , 25 s/step) 时将特别说明。样品的形貌观察在 LEO1530 型扫描电子显微镜(SEM) 上进行。电极制备及电池组装可参考文献<sup>[33]</sup>。首先，将电池材料与 10 wt %导电剂(乙炔黑)及 10 wt % 粘结剂 (poly(vinylidene fluoride))混合并球磨。将得到的混合物涂在铝箔上并于  $120^\circ\text{C}$  下真空干燥 2 h，压制后即得到正极片。将获得的正极片于负极(金属锂)、隔膜 (Celgard 2400) 及电解液 (含 1 M  $\text{LiPF}_6$  的 EC/DMC(ethylene carbonate/dimethyl carbonate (1:1 v/v))。电池测试采用 Arbin BT-2043 电池测试系统在  $30^\circ\text{C}$  下以 20 或者  $200 \text{ mA g}^{-1}$  的电流密度进行充放电 (电位区间: 4.8 - 2.0 V)。

## 1.3 结果及讨论

### 1.3.1 LiMnO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 材料的制备

制备化学计量比的 LiMnO<sub>2</sub> 和 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 分别需要 0.5:1 和 1:1 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/MnSO<sub>4</sub>, 具体如下列方程:



当(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/MnSO<sub>4</sub> = 0.5:1 时, 获得的产物 (LMO-1) 如图 1 所示, 是以 o-LiMnO<sub>2</sub> 为主相, 并可能含有 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 等杂相的复合物。该样品中的杂相的来源可能主要与三价锰的歧化反应有关。作为比较, Komaba 等曾利用 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 歧化反应在水热条件下制备了 o-LiMnO<sub>2</sub>, 他们观察到溶液中 Mn 溶出浓度随着采用的 LiOH 浓度增加而增加<sup>[8]</sup>。因此, 提高 LiOH 浓度可能有助于获得 o-LiMnO<sub>2</sub> 纯相, 但这并非本研究的兴趣所在, 因而没有进行研究。随着(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 用量的增加, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 逐渐减少, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 含量增加, 获得 o-LiMnO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 复合相材料, 例如, 当(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/MnSO<sub>4</sub> = 0.75:1 和 0.9:1 时分别得到 LMO-2 和 LMO-3, 其中 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 相在二者中含量分别为 67% and 90% (按物质的量计算) (见表 1)。当 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/MnSO<sub>4</sub>=1 时, 得到的产物几乎为 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 纯相 (图 1d), 其中 XRD 谱上在~20.8 和 21.7° 是 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 晶体中超晶格的表现, 也是 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的特征峰; 这一结果与传统固相法合成的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 相一致<sup>[20, 23-25]</sup>。

尽管 XRD 表明 LMO-4 为 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 相, 但实际上它是一种质子取代的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 材料 (即 Li<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>)。在不久前发表的工作中, 我们对采用水热处理非晶态 MnOOH 前驱体制备的产物 Li<sub>1.59</sub>H<sub>0.41</sub>MnO<sub>3</sub> 进行了详细的讨论<sup>[32]</sup>。这种质子取代的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, 其形成机理与溶解-重结晶过程有关。在该机理中, 前驱体首先溶解于 LiOH 溶液中, 形成 Mn[(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 配合物, 然后被氧化至 Mn[(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, 后者重结晶形成 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 相, 在重结晶过程中, 伴随着在锰层 Li 取代 1/3 的 Mn, 部分 Li 被质子取代, 形成质子取代的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 相。所合成的四个水热产物在热性能上表现与之前报道的 Li<sub>1.59</sub>H<sub>0.41</sub>MnO<sub>3</sub> 类似, 即在 200 -

400°C 的温度区间存在明显的脱水过程。因此，这四个水热产物应均为质子取代相。假定它们仅由  $\alpha$ - $\text{LiMnO}_2$  和/或  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组成（至少含其中一相），根据 Mn 和 Li 含量分析及 Mn 的价态分析，则可计算得到质子取代相的化学组成（见表 1）。

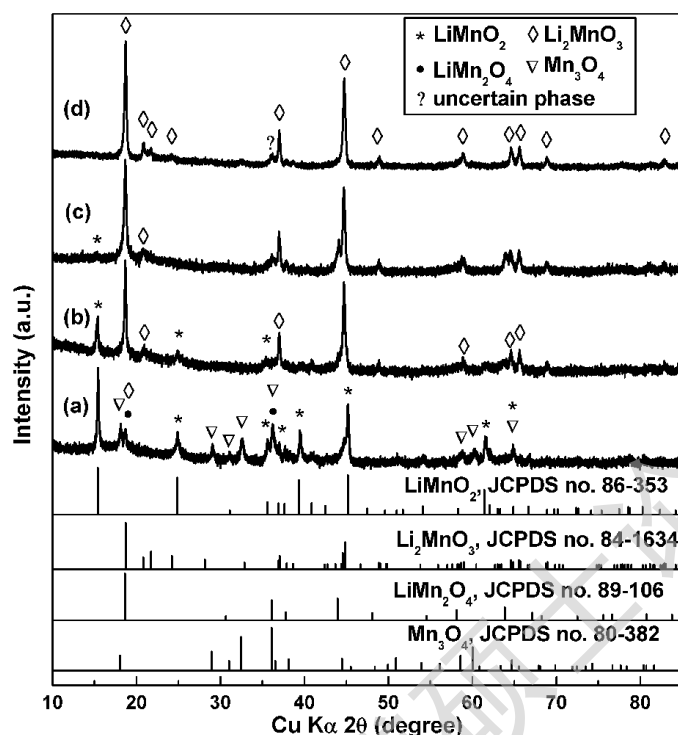


Fig. 1 XRD patterns of samples (a) LMO-1, (b) LMO-2, (c) LMO-3, and (d) LMO-4. Note that the patterns were obtained by the refining scanning mode.

**Table 1** The compositions of the as-prepared samples LMO-1, LMO-2, LMO-3 and LMO-4.

Sample	Mn%	Li%	Li/Mn	Mean oxidation state	Composition	Composition with H
LMO-1	56.58	4.38	0.606	3.16	$\text{Li}_{0.606}\text{MnO}_{1.88}$	$\text{H}_{0.556}\text{Li}_{0.606}\text{MnO}_{2.158}^*$
LMO-2	49.45	7.53	1.19	3.67	$\text{Li}_{1.19}\text{MnO}_{2.43}$	$\text{H}_{0.48}\text{Li}_{1.19}\text{MnO}_{2.67}$
LMO-3	46.89	7.89	1.32	3.90	$\text{Li}_{1.32}\text{MnO}_{2.61}$	$\text{H}_{0.58}\text{Li}_{1.32}\text{MnO}_{2.9}$
LMO-4	45.2	8.90	1.54	4.08	$\text{Li}_{1.54}\text{MnO}_{2.27}$	$\text{H}_{0.46}\text{Li}_{1.54}\text{MnO}_3$

\* The composition with proton-substituted phase of LMO-1 was calculated on the base supposing it consist of the two phases of  $\text{LiMnO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

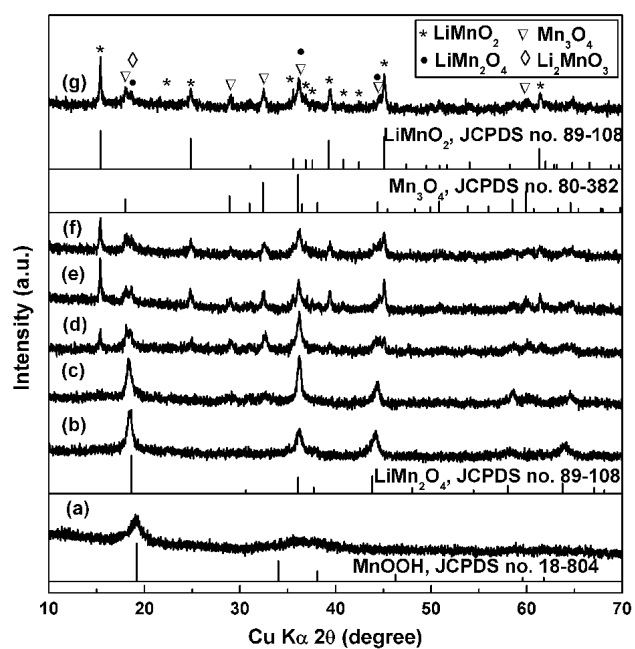


Fig. 2 XRD patterns for tracing hydrothermal growth process of sample LMO-1: (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 6, (e) 12, (f) 24, and (g) 48 h; hydrothermal temperature: 180°C.

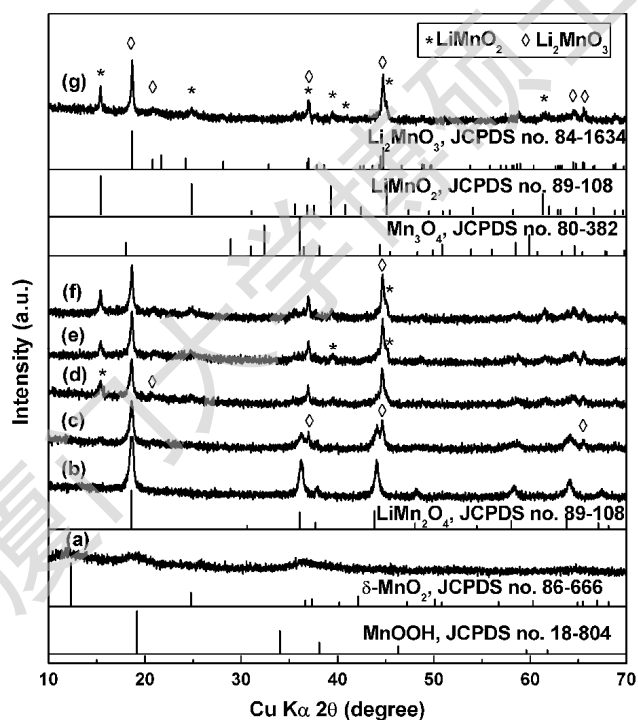


Fig. 3 XRD patterns for tracing hydrothermal growth process of sample LMO-2: (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 6, (e) 12, (f) 24, and (g) 48 h; hydrothermal temperature: 180°C

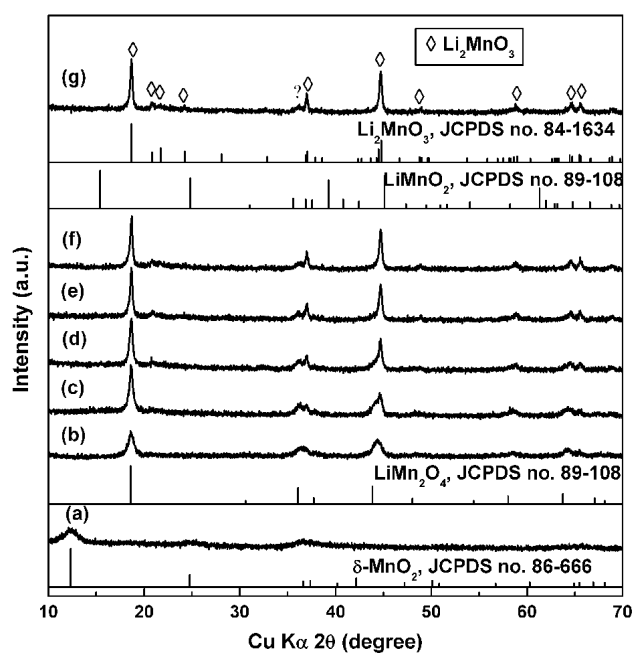


Fig. 4 XRD patterns for tracing hydrothermal growth process of sample LMO-4: (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 6, (e) 12, (f) 24, and (g) 48 h; hydrothermal temperature: 180°C

### 1.3.2 反应时间对 $\text{LiMnO}_2$ - $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 形成的影响

图 2 至图 4 给出了 LMO-1, LMO-2 及 LMO-4 随着水热反应时间的形成过程。在水热处理前, LMO-1 的前驱体为  $\text{MnOOH}$ 。该  $\text{MnOOH}$  在 180°C 下水热处理 1 h 后转变为尖晶石相 (图 2b), 其 XRD 谱与 JCPDS no. 89-108 卡片的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  谱相比, 在  $\sim 37$  和  $44^\circ$  附近的峰向高角度方向偏移, 这可能是因为质子取代锂为造成晶格变小而形成。由该产物的循环伏安 (CV) 图可以确认其为尖晶石结构, 在 CV 曲线上可观察到 4 V 附近的两对典型的尖晶石特征峰。约 6 h 后, 有新 XRD 峰出现, 即标志着  $\text{o-LiMnO}_2$  的形成, 而后  $\text{o-LiMnO}_2$  的峰强随着水热处理时间增长而增大, 标志着样品中  $\text{o-LiMnO}_2$  含量的增加。但是, 在既定的实验条件下, 即使把时间延长至 8 天, 也无法获得  $\text{o-LiMnO}_2$  纯相。

当  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{MnSO}_4 = 0.75:1$  时, 室温下获得的产物为  $\text{MnOOH}$  和层状  $\text{MnO}_2$  的混合物 (图 3a), 经 1 h 水热处理后转为尖晶石相, 3 h 后出现  $\text{o-LiMnO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相, 二者随着水热处理时间延长均进一步生长。

至于样品 LMO-4, 在室温下获得的前驱体, 是一种结晶较差的层状  $\text{MnO}_2$

(图 4a), 经过 1 h 的水热处理, 如上述两个样品一样, 迅速转为尖晶石相。3 h 后, 可观察到  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相的形成, 这主要可由 XRD 上  $\sim 46^\circ$  附近的峰加以分辨。经过 12 h 后, 所得样品的 XRD 峰几乎全部为  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相的峰, 除了  $\sim 37^\circ$  附近的峰, 该杂峰可能与质子取代有关, 也可能与含有尖晶石杂相有关。

图 5 给出了样品 LMO-4 随着水热生长过程的形貌变化。其室温下获得的前驱体表面呈花瓣状, 经过 1 h 水热处理后, 这种丰富的表面消失, 并形成很小的颗粒, 大约 25 nm (图 5b)。这些小颗粒随着水热时间的延长逐渐涨大, 在 6 和 48 h 时的粒径分别为  $\sim 40$  和 85 nm。其他三个样品的形貌变化与此类似, 因此没有列于此。这种形貌变化很好地支持了上文所述之水热产物的溶解—重结晶机理。

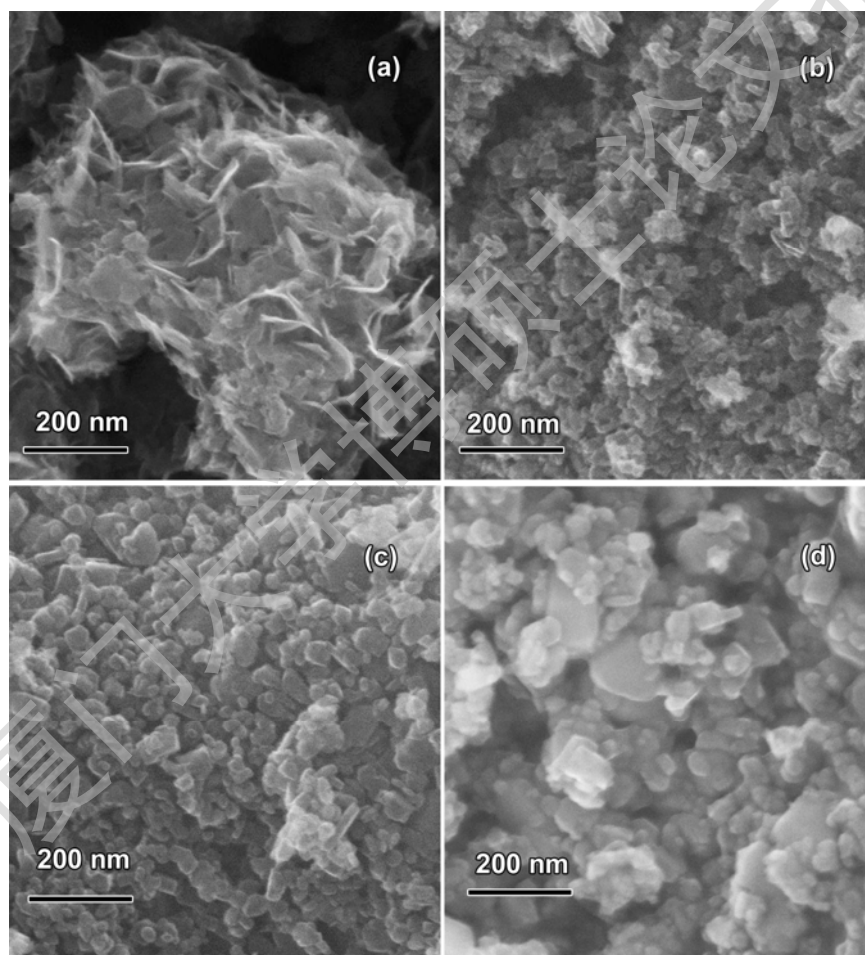


Fig. 5 Typical SEM images of samples for tracing hydrothermal growth process of sample LMO-4: (a) 0, (b) 1, (c) 6 and (d) 48 h; hydrothermal temperature:  $180^\circ\text{C}$



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库