

大隧道结构锂锰氧化物电极材料研究¹⁾

厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室

杨勇 舒东 余海 夏熙²⁾ 林祖赓

摘要 锂锰氧化物材料是一类重要的锂离子电池电极材料。文中报道一种新型大隧道结构镁锰复合氧化物结构类型: 钽镁锰矿(todorokite)型的合成方法及其电化学性能表征。X-光衍射(XRD)谱证实了合成物具有所预想的(3×3)隧道结构。在慢速循环伏安图中可发现该类电极材料分别在 3.35V 及 2.45V(vs.Li) 出现一对锂离子的脱出-嵌入峰。充放电实验结果表明: 该类大隧道结构复合氧化物可作为一种 3V 锂离子电池的电极材料, 当充放电电流密度为 0.1mA/cm² 时, 材料的初次容量可达 158mAh/g, 经过 4 次充放电循环后其容量仍可保持在约 130mAh/g。

关键词 锂离子电池, 锂锰氧化物电极材料, 钽镁锰矿型结构

分类号 TM 912.9, TM 201.4

Investigation of lithium-manganese-oxides with large-tunnel structure as electrode material in Li-ion batteries

Yang Yong, Shu Dong, Yu Hai, Xia Xi²⁾ and Lin Zugeng

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of

Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstract Lithium-manganese-oxide is one kind of the important electrode material of Li-ion batteries. In this paper, investigations of a novel Li-Mn-oxide electrode material with large-tunnel structure such as todorokite-type electrode material for Li-ion batteries are carried out in the lab. It is demonstrated that the material synthesized has a todorokite structure (i. e. 3 × 3 tunnel) using X-ray diffraction(XRD) method. It is also observed that a couple of deintercalation/intercalation peaks of lithium ion appear at 3.35V and 2.46V (vs. Li) respectively in the slow rate cyclic voltammograms. In addition, it is found that the material shows quite good cyclic performance, the initial capacity of the material is 158mAh/g, and its discharge capacity is still kept at about 130mAh/g after four cycles at charging/discharging current density of 0.1mA/cm².

第一作者简介: 杨勇, 男, 1963 年生, 副教授

Yang Yong, male, born in 1963, associate professor

1) 福建省自然科学基金杰出青年基金项目资助课

2) 新疆大学化学系

Department of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046

Keywords Li-ion batteries, lithium-manganese-oxides, todorokite structure

随着人们对便携式电器(如笔记本电脑与移动电话等)电源需求的增加,90年代以来锂离子电池在全球范围内得到迅速的开发与发展。在已有的候选正极材料中,锂锰氧化物材料因其价格低廉,污染少及过充放的安全性,成为一种很有发展前途的锂离子电池阴极材料。至今为止,人们已对不少具有不同结构特征的锂锰氧化物进行了广泛的研究,尤其以尖晶石型的锂锰氧化物研究为多。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。文献中研究了不同隧道结构的锰氧化物的锂离子嵌入特性,如含 1×1 隧道的 $\beta\text{-MnO}_2$ ^[1], 含 1×1 和 1×2 隧道的 $\alpha\text{-MnO}_2$ ^[2] 以及由 1×1 、 1×2 隧道交错生长的 $\gamma\text{-MnO}_2$ ^[3]。若考虑 Li^+ 部分由隧道结构中嵌入-脱出的机理,从增加 Li^+ 在隧道中的扩散系数及嵌入量、减小晶格的畸变程度考虑,增加隧道尺寸可望提高电极的快速充放电性能及循环稳定性。为此我们^[4]首先利用化学法合成了 Todorokite(或称钽镁锰矿,隧道类型为 3×3 , 尺寸 0.69nm), 初步研究了产物的制备条件及影响因素,并利用 X-光衍射(XRD)及几种电化学方法对合成物的结构及电化学嵌锂性能进行了表征分析,最终力图考察隧道孔径大小与填隙结构对材料电化学性能的影响。就我们所知,类似的工作在文献中尚未报道过。

1 实验

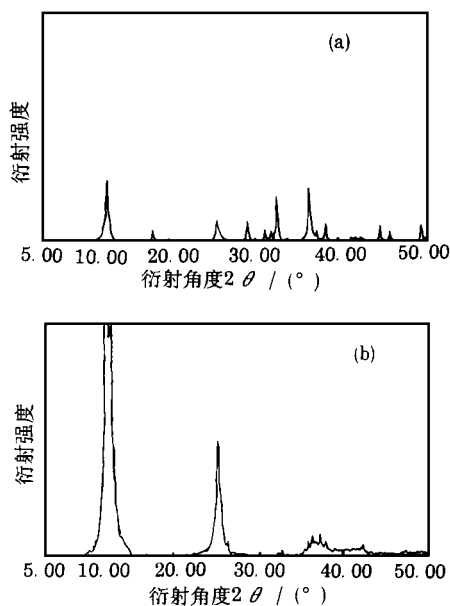
Todorokite 的合成过程如下:于通氧的条件下,在 200mL 、 0.5mol/L MnCl_2 溶液中缓慢加入 5mol/L NaOH 溶液 200mL , 搅拌过夜。在 200mL 含不同金属离子(如 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Li^+) 氯化物溶液中加入适量的具有层状结构的钠水锰矿(即 $\delta\text{-MnO}_2$) 样品,静置后吸出清液,混浊液倒入高压釜中高压 24h 。过滤物洗涤三次后, 120°C 下干燥 7h 备用。合成产物经 XRD 方法证实具有 Todorokite 结构,主要特征峰为 0.95nm 、 0.70nm 、 0.48nm ; 化学分析表明其组成为 $\text{Mg}_{0.847}\text{Na}_{0.092}\text{Mn}_{0.631}\text{O}_{12} \cdot 5.33\text{H}_2\text{O}$, 电化学测试时电解池采用三电极结构,工作电极为 40mg 样品 + 10mg 乙炔黑 + 10mg 聚四氟乙烯(PTFE),混匀后碾压成型,并与金属集流体压制成

电极,辅助电极与参比电极均采用纯锂电电极,电解液为: 1mol/L $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ (propylene carbonate, 碳酸丙烯酯) + DME (1,2-Dimethoxyethane, 即 1,2-二甲氧基乙烷); 电池装配在 Mbraun 100G 型氩气保护的手套箱内完成。XRD 谱采用日本理学(Rigaku) Rotaflex D/max-C XRD 测试系统完成。所采用的电化学仪器为美国 EG&G 公司生产的 273 恒电位/电流仪,德国 Zahner-elektrok GmbH & Co. KG 生产的 IM6 型阻抗频谱分析仪。

2 结果与讨论

2.1 钠水锰矿的合成及其影响因素

实验中发现钠水锰矿制备的好坏直接关系 Todorokite 的合成。而在制备钠水锰矿时,反应中 NaOH 的过量程度、反应温度及通氧的速度均影响钠水锰矿的质量。实验表明:在冰水浴中所合成的钠水锰矿,经 XRD 证实,其产物结晶度较好,且有非常尖锐的钠水锰矿的特征峰(0.712nm 、 0.3553nm 、 0.2511nm)。图 1 为在室温与冰水浴下合成的钠水锰矿的 XRD 谱。很显然,在冰水浴下合成的材料(图 1b)其主要结构为层状的钠水锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)。



(a) 室温下(约 25°C) (b) 冰水浴

图 1 两种不同条件下合成的钠水锰矿的 XRD 谱

2.2 Todorokite 型镁锰氧化物结构及电化学性能

图 2、图 3 分别给出了 Todorokite 型镁锰氧化物的结构示意图及相应的 XRD 谱。从图 2 中可以看出相应的(3×3)的隧道结构,而图 3 也证实了合成产物(隧道中含镁离子)确实具有 Todorokite 的结构。我们还合成了含其他金属离子(如 Ni²⁺, Co²⁺等)的复合锰氧化物(结果另报)。以下我们仅讨论具有 Todorokite 型镁锰氧化物的电化学性能。图 4 示出了电极的第一次与第二次的循环伏安图,从图中可以看出当电位正向扫描时,在 3.35V 处出现一个 Li⁺ 脱出峰;而当电位负向扫描时,在 2.46V 处出现一个 Li⁺ 嵌入峰。经两次电位循环后, I_{pc}, I_{pa} 基本稳定,表明该材料对 Li⁺ 的嵌入-脱出具有较好的电化学可逆性,由于在 2V 到 4V 的电位区间,仅有一对 Li⁺ 的嵌入-脱出峰,表明电极在放电过程中仅会出现一个放电平台。另外,我们还对该材料的充放电循环性能进行了初步的评价。实验结果表明(见图 5):当电极从 4V 放电到 2V 时,在 2.6V 左右出现一放电平台,该电极的初始放电容量可达 151mAh/g,第四次放电时放电容量仍可达 128mAh/g,表明电极容量在一定的循环周期内可较好地保持。从放电电位-嵌入量的关系曲线可以得出,每摩尔的 Todorokite 可嵌入 4mol 的 Li⁺。为了考察电极材料经循环后的结构稳定性,对经过循环伏安及充放电四个

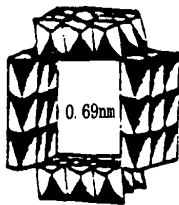


图 2 Todorokite 型镁锰氧化物的结构示意图

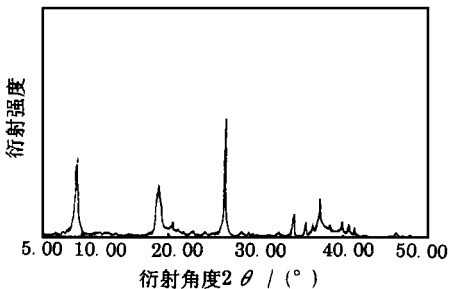


图 3 所合成的 Todorokite 型镁锰氧化物的 XRD 谱

周期的电极又进行了 XRD 分析,结果表明经过四个充放电循环后,Todorokite 的特征峰仍保留,说明该电极材料的结构其循环稳定性较好。

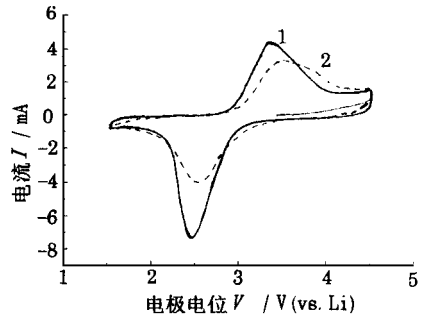


图 4 Todorokite 电极在 1mol/L LiClO₄+ PC+ DME 中的循环伏安图

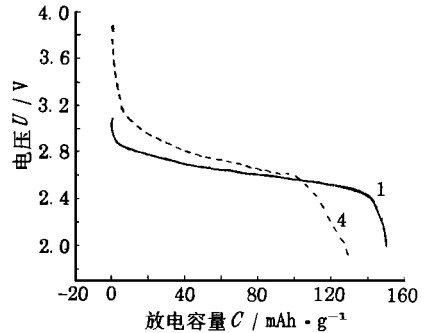


图 5 Todorokite 电极在 1mol/L LiClO₄+ PC+ DME 电解液中的放电曲线

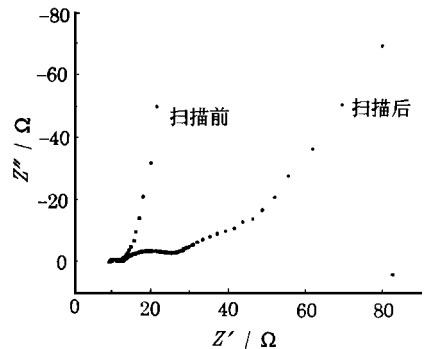


图 6 Todorokite 电极经循环伏安扫描(CV)前后的 EIS 谱

对负极的测试也采用和正极同样的方法,即循环伏安、析 H_2 法,用此法没有观察到不良影响。

3 结论

循环伏安和电极充放电试验结果表明,在低电流密度下,稀土化合物对正极放电有一定有益作用,可提高活性物质利用率 6% ~ 7%; 在 70 次循环时可能更好些。在较大电流密度放电时,几乎无作用。根据电化学动力学的一般概念可以认为,在小电流密度时其电极反应速度受活化极化控制,在较高电流密度下反应才受 H_2SO_4 的扩散和电池内阻的控制,那么稀土的有益作用可归因于催化作用,符合吉 ϕ 郎提出的概念。析 O_2 实验表明,稀土的加入有利于析 O_2 过电位的提高,对电池的性能是有利的。

根据近年来 Pavlov 等人^[4]提出铅酸蓄电池正极活性物质为凝胶-晶体并存的开放体系,可以和溶液中的离子进行交换,溶液中的离子影响处于平衡的晶体区和凝胶区的比例,从而影响正极输出的容量和循环寿命,凝胶区由水化的 PbO_2 构成,如图 4。据此可以解释该稀土化合物由于溶于溶液,其稀土离子与正极活性物质进行离子交换,改变晶体区和凝胶区的比例,向有利于反应进行的方向变化。本人理解正极活性物质 PbO_2 的水化部分,即无定形 PbO_2 ,也是凝胶区,而非化学计量结构的 $PbO_{2.6}$;也可以表示为 $PbO(OH)_2$ 或水化 PbO_2 。稀土加到正极活性物质中后,测得 δ 值增大,推理应为水化部分增

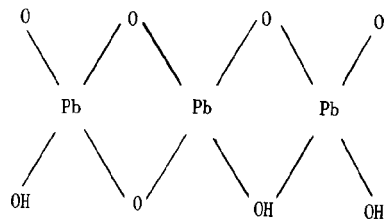


图 4 水化 PbO_2 分子结构图

大。但 X-射线衍射所得结果为无定形 PbO_2 在加入稀土后反而减少。两种测定方法所得结果矛盾,不知是本人理解有误,还是测量方法不妥,希望同行指正。

参考文献

- 1 吉 ϕ 郎,杨玉伟等译. 电池手册. 第一版,国防工业出版社,1987
- 2 石中,周运鸿. 稀土离子对 PbO_2 电极在 H_2SO_4 溶液中电化学行为影响的初步研究. 见:第 21 届物理与化学电源年会论文集,1994: 56 ~ 58
- 3 张洪有,廖振江,尹继良等. K 值法确定铅酸蓄电池正极中各种 PbO_2 的含量. 电源技术,1993; 17(6): 19
- 4 Pavlov D. Premature capacity loss (PCL) of positive lead-acid battery plate: a new concept to describe the phenomenon. J of Power Sources, 1993; 42: 345 ~ 363

收稿日期: 1997-01-17

(上接第 192 页)

我们还采用电化学阻抗谱(EIS)对电位循环前后的电极性能变化进行了研究。图 6 为新制备电极的和经过两次循环后电极的交流阻抗图(Nyquist 图)。从图中可以看出,新制备电极的阻抗谱中高频区仅有一个半圆,因此该阻抗图可简化为一个含扩散 Warburg 阻抗的简单的等效电路。但经电位循环后电极的阻抗图在高频段会出现两个半圆,其中前一个半圆可能对应于电荷传递阻抗(R_c)和电极双层电容(C_d)组成的并联电路,而后一个半圆则和电极表面形成的复合吸附层有关,这说明经几次嵌入-脱出反应过程后,锂锰氧化物可能和锂及溶剂形成一吸附层,有关阻抗谱分析及其他详细工作我们将

另文报道。

参考文献

- 1 Hchev N, Manev V, Hampartzumian W. J Power Sources; 1989, 25: 177. Thackeray M M, Cock A de, Picciotto C A de. J Power Sources, 1989; 26: 355
- 2 Feng Q, Kanoh H, Ooi K, et al. J Electrochem Soc, 1994; 141: L135
- 3 Kurimoto H, Suzuoka K, Murakami T, et al. J Electrochem Soc. 1995; 142: 2156
- 4 Yang Y, Shu D, Yu H, et al. J Power Sources, 1997; 65: 227

收稿日期: 1997-12-30