

。 研究与设计 。

锂离子电池新型正极材料¹⁾

—— 二氧化锰纳米纤维嵌锂行为的研究

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, 化学系 (厦门 361005)

尤金跨 杨 勇 舒 东 张英春 林祖赓²⁾

摘 要 采用 TEM、XRD 分析等方法对新型二氧化锰纳米纤维电极材料进行表征, TEM 观测结果显示这种锰材料是由许多二氧化锰纳米纤维缠绕成巢状, 其纤维直径约为 1nm~10nm 之间; 从 XRD 分析表明, 它是一种复合结构的锰氧化物, 以钨锰矿为主体结构, 并含有其他钠水锰矿及水羟锰矿结构。从样品电极在 1mol/L LiClO₄ 的 PC-DM E(1:1) 溶剂中的循环伏安曲线, 可以看出在扫描的电压范围内, 在 3.8V 和 2.8V 附近出现一对可逆对称的氧化还原峰, 它对应于二氧化锰纳米纤维电极中锂离子的脱出-嵌入反应。通过二氧化锰纳米纤维电极在不同电流密度下的放电, 可以看出该电极采用小电流放电 (0.24mA/cm²), 其容量可达到约 190mAh/g, 而且具有 3V 的放电平台; 而在较大的电流密度 (0.96mA/cm²) 放电仍具有约 150mAh/g 的放电容量。可见, 该电极具有良好的负荷特性和较高的放电容量。

关键词 锂离子电池, 二氧化锰纳米纤维, 锂锰氧化物

分类号 TM 912.9 TM 201.4

Novel cathode material for lithium ion batteries

—— Investigation of the intercalation behavior of manganese dioxide nano fiber

You Jinkua, Yang Yong, Shu Dong, Zhang Yingchun and Lin Zugeng
State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Institute of Physical Chemistry,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstract A novel cathode material (MnO₂) has been characterized by using transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). From the TEM examination it was found that the MnO₂ has a distinct bird's nest-shaped nano fiber with the diameter in the range of 1nm~10nm. XRD data shows that the MnO₂ has a complex structure that is in the form of todorokite (3x3 tunnel) birnessite and vernadite structure. Cyclic voltammetry has been performed in 1mol/L LiClO₄ 的 PC-DM E(1:1) electrolyte solution. It can be seen that a pair of reversible redox peaks which mainly occurs in the potential ranged from 2.8 to 3.8V vs Li/Li⁺, it can be described by a lithium intercalation mechanism. The galvanostatic charge-discharge experiments at various current density reveal that the MnO₂ nano-fiber electrodes have a high electrochemical performance and stability. The reversible capacity can reach 190mAh/g, 150mAh/g at lower and higher current density respectively, i.e. 0.24mA/cm² and 0.96mA/cm².

Keywords lithium ion battery, manganese dioxide nano fiber, lithium manganese oxide

锂锰氧化物因其资源丰富、价廉、无污染等特点,

有望成为下一代锂离子电池正极材料。锂锰氧化物的晶体结构较复杂, 并具有显著的隧道结构特征。结构不同, 隧道结构亦不同, 其锂离子嵌入脱出特性则随之而异。由于二氧化锰结晶形态的多样性, 人们可以优化电极材料的制备方法和结构状态, 制备出具有优良的锂嵌入脱出性能的电极。但是, 也由于二氧化锰结晶形态的多样性, 造成锂锰氧化物电极性能的不稳定性及研

第一作者简介: 尤金跨, 男, 1940年生, 副教授

You Jinkua, male, born in 1940, associate professor

1) 国家“863”高技术发展计划课题、中国大洋矿产资源研究开发课

题、国家自然科学基金资助项目

2) 通讯联系人

究的复杂性

许多研究表明, 要获得高性能的锂锰氧化物, 在锂离子嵌入和脱出过程应具有较高的可逆性和较大的嵌锂容量, 同时应具有较快的锂嵌入和脱出速率^[1, 2]。为此, 正极材料的结构应具备: (1) 锂离子在“隧道”中有较大的扩散系数和嵌锂容量; (2) 具有大量的界面结构和表面结构, 有利于增加嵌锂的空间位置, 提高嵌锂容量。

由于在具有较小孔径“隧道”的锂锰氧化物中, 锂离子的嵌入和脱出往往造成晶格的“畸变”, 导致电极性能的衰退^[3]。为了克服一般天然锰矿小孔径“隧道”结构的不足, 本组在前期的工作中采用“高压离子交换法”制备大孔径 ($d > 0.69 \mu\text{m}$) 钽镁锰矿 (Todorokite) 结构锂锰氧化物的新方法, 其“隧道”类型为 3×3 尺寸为 $0.69 \mu\text{m}$ ^[4]。

本文采用一种特殊天然二氧化锰纳米纤维作为锂离子电池正极材料, 并采用 X 射线衍射 (XRD) 透射电镜 (TEM) 及几种电化学方法对其结构特征及电化学嵌锂行为进行表征分析。

1 实验

1.1 样品的制备

采用一种新型的以钽镁锰矿为主体结构的天然二氧化锰材料, 经多步骤的处理过程, 制备具纳米尺寸的二氧化锰纤维电极材料。

1.2 电化学测试与表征

电极的制备是将测试样品和乙炔黑、PTFE 按一定比例碾压成膜, 并与金属集流体压制成电极, 在 120°C 下真空干燥 12h 以上。参比电极和辅助电极均采用金属锂电极。电解液为 $1 \text{ mol/L LiClO}_4 + 1:1 \text{ PC}$ (propylene carbonate) + DM E (1:2 dimethoxyethane)。电池的装配均在 M braune 100G 型氩气保护的手套箱内完成, 水分含量小于 5×10^{-6} 。X 射线衍射 (XRD) 谱采用日本理学 (Rigaku) Rotaflex DM ax-RC XRD 测试系统完成, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 。差热和热重分析是采用国产差热分析仪。电化学测试仪器为美国 EG&G 公司生产和 273 恒电位/恒电流仪, 德国 Zahner-electric GmbH & Co KG 生产的 M 6 型阻抗频谱分析仪, 交流电幅度为 5 mV , 测试频率范围为 $5 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。实验均在 25°C 温度下进行。

2 结果与讨论

2.1 二氧化锰纳米纤维电极材料的表征

2.1.1 二氧化锰纳米纤维的形貌

以钽镁锰矿为主体结构的特殊天然锰正极材料, 经多步骤的化学处理过程, 制得具纳米尺寸的二氧化

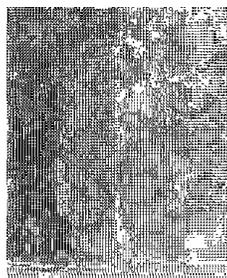


图 1 二氧化锰纳米纤维的 TEM 图
Fig 1 Transmission electron microscopy of nano fibrous MnO_2

锰纤维材料, 其透射电镜图 (TEM) 如图 1 所示。由图可以看出, 这种特殊天然锰材料是由许多二氧化锰纳米纤维缠绕成巢状, 其纤维直径约为 $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 之间。

2.1.2 二氧化锰纳米纤维的热重 (TG) 和差热 (DTA) 分析

二氧化锰纳米纤维材料的 TG 和 DTA 分析结果可看出, 从室温加热到 745°C 大致可分为三个阶段: 第一阶段从室温到 290°C , 这一阶段材料有较大的质量损失 (达 14.7%), 这一部分质量损失可能是由于材料所吸附的自由水和结晶水脱水所引起的, 在 DTA 曲线上有吸热峰出现; 第二阶段从 290°C 到 640°C , 第三阶段从 640°C 到 745°C , 这两个阶段的质量损失较少, 在 DTA 曲线上表现为放热现象, 可能是由于纳米二氧化锰材料的晶格结构发生变化, 甚至脱氧转化为低价的锰氧化物引起的^[5]。

2.1.3 二氧化锰纳米纤维的 XRD 分析

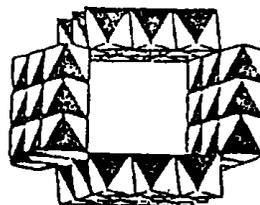


图 2 Todorokite 电极材料 3×3 隧道结构示意图
Fig 2 Schematic drawing of 3×3 tunnel structure for Todorokite

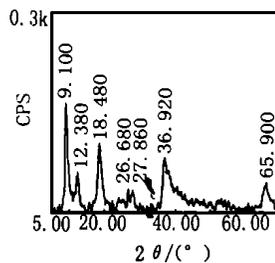


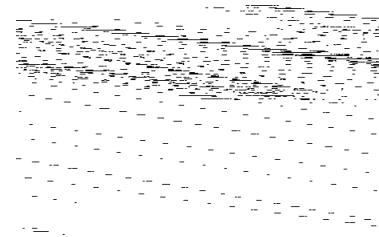
图 3 纳米纤维二氧化锰电极材料的 XRD 图
Fig 3 X-ray diffraction pattern (Cu K_α) of nano fibrous MnO_2

图 2 图 3 分别给出了天然二氧化锰电极材料结构示意图及相应的 XRD 图。从图 2 可以看出钽镁锰矿 (Todorokite) 相应的 (3×3) 隧道结构, 而图 3 证实了这种天然二氧化锰是以钽镁锰矿为主体结构 ($d = 0.983 \sim 0.494 \mu\text{m}$), 并含有其他钠水锰矿 ($d = 0.704 \sim 0.371 \mu\text{m}$) 及水羟锰矿 ($d = 0.244 \sim 0.142 \mu\text{m}$) 结构。由此可知这种纳米二氧化锰材料是由钽镁锰矿、钠水锰矿和水羟锰矿组成混合型结构的纳米材料。从衍射峰强度来看, 钽镁锰矿的结晶度最高, 钠水锰矿次之, 而水羟锰矿的结晶度最差。

2.2 二氧化锰纳米纤维电极的电化学特性

2.2.1 循环伏安曲线

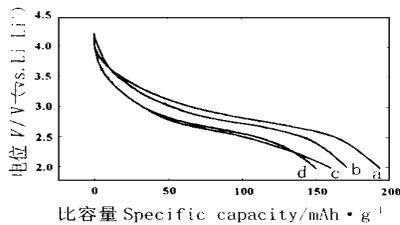
图 4 是二氧化锰纳米纤维电极在 1 mol/L LiClO_4 的 PC-DM E (1:1) 溶剂中的循环伏安曲线。由图可



扫描速率 Scan rate
1 mV/s

图 4 二氧化锰纳米纤维
电极在 1 mol/L LiClO₄
的 PC+DME(1:1)
溶剂中的循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltamm etry of
nano fibrous MnO₂ electrode
in 1 mol/L LiClO₄/PC+DME
(1:1) solution

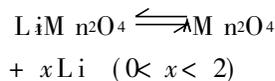


a— 0.24 mA/cm²
b— 0.48 mA/cm²
c— 0.72 mA/cm²
d— 0.96 mA/cm²

图 5 二氧化锰纳米纤维电极在不同
电流密度下的放电特性曲线

Fig 5 Discharge curves at various
current density for nano fibrous MnO₂

可以看出在扫描的电压范围内,在 3.8V 和 2.8V 附近出现一对对称的氧化还原峰,它对应于二氧化锰纳米纤维电极中锂离子的脱出-嵌入反应。其反应式为:



经 6 次循环后,这种纳米二氧化锰的锂嵌入材料的氧化还原峰较为对称和稳定,且具有较大的峰电流,表明这种材料制成的电极具有较好的电化学可逆性和较高的电极活性。

2.2.2 放电特性曲线

图 5 是二氧化锰纳米纤维电极在不同电流密度下的放电特性曲线。实验电极用 0.48 mA/cm² 的电流进行充电,然后分别用 0.24 mA/cm²、0.48 mA/cm²、

0.72 mA/cm²、0.96 mA/cm² 电流进行放电。由图上可以看出该电极采用小电流放电 (0.24 mA/cm²),其容量可达到约 190 mAh/g,而且具有 3V 的放电平台;而在较大的电流密度 (0.96 mA/cm²) 放电仍具有约 150 mAh/g 的放电容量。表明,该电极具有良好的负荷特性和较高的放电容量。

2.2.3 充放电循环特性

另外,我们还对该电极材料进行充放电循环性能测试,充放电电压范围控制在 4.3V 到 2.5V 之间,结果如图 6 所示。该电极第一周期的放电容量可达 170 mAh/g,随着循环次数的增加,放电容量逐次缓慢

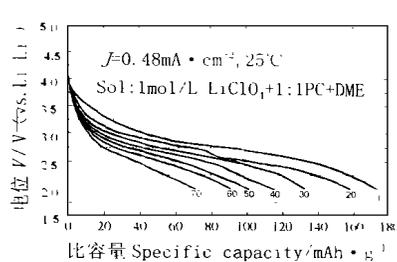


图 6 MnO₂ 纳米纤维的
循环寿命放电曲线

Fig 6 Discharge curves at various
cycles for nano fibrous MnO₂

下降。造成这种容量下降的原因可能是长时间的充放电过程中,除有机溶剂 PC 和 DME 有部分分解外,和其他二氧化锰材料的情况一样,锂离子在嵌入和脱出过程中造成电材材料晶格结构上发生了不可逆性破坏。从 XRD

结构分析的结果可知,经循环后的锰电极材料其结构发生明显的变化。钠水锰矿及水羟锰矿的谱峰有较大的变化,水羟锰矿的谱峰几乎消失,但钡镁锰矿的谱峰强度除了有所减弱外,仍保持原有的结构。可见,具有 3×3 隧道结构的钡镁锰矿具有相对稳定的结构特征。因此,这种具有特殊结构的纳米二氧化锰在锂离子的嵌脱过程中表现出稳定的电极特性。

3 结论

MnO₂ 纳米纤维电极,由于电极材料的纳米化,大量的界面结构、表面结构的引入,使锂离子不仅嵌入到“隧道”内部结构,同时还可能大量嵌入到界面结构和表面结构材料当中,从而使嵌锂的容量大,且有利于锂离子的快速嵌入和脱出。研究结果表明,MnO₂ 纳米纤维电极具有优越的嵌锂特性。

参考文献

- 1 Tamascon JM, Wang E, Shokoohi F K. The spinel phase of LiMn₂O₄ as a cathode in secondary lithium cells. *J Electrochem Soc* 1991; 138: 2859
- 2 Piston G, Antonini A. Lithiated MnO₂ phase as cathodes for 3V Li and Li ion cells. *J Electrochem Soc* 1997; 144: 1553
- 3 Ohzuku T, Kitagawa M, Sawai K, et al. Topotactic reduction of alpha-manganese (di) oxide in nonaqueous lithium cells. *J Electrochem Soc* 1991; 138: 360
- 4 杨勇,舒东,余海等.大隧道结构锰氧化物电极材料研究. *电源技术*, 1997; 21(5): 190
- 5 Yamada A, Mizuno K, Hinokuma K, et al. Synthesis and structural aspects of LiMn₂O₄ as a cathode for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc* 1995; 142: 2149

收稿日期: 1998-06-12