

MnO₂ 制备尖晶石 LiMn₂O₄ 及其电化学性能研究

姜彩华, 唐子龙, 张中太

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 前驱体 MnO₂ 的性质对产物锰酸锂性能影响显著。采用液相沉淀法制备不同性质 birnessite 型层状 MnO₂, 研究发现, 以中性条件制得的 MnO₂ 为前驱体, 最终产物中存在 MnO₂ 杂相且无表面碳包覆, 而以酸性条件制得的 MnO₂ 为前驱体可以得到碳包覆的纯尖晶石 LiMn₂O₄。后者在 0.2 C 的充放电倍率下, 首次放电比容量为 129.7 mAh/g, 远高于前者的 58.5 mAh/g; 在 30 C 的大倍率下, 容量高达 117.8 mAh/g, 经 1500 次循环后容量保持率约为 92%。因此, 将液相沉淀法条件优化为酸性得到的 LiMn₂O₄ 产物表现出优异的大倍率性能和循环稳定性, 具有市场应用前景。

关键词: birnessite 型 MnO₂; 尖晶石 LiMn₂O₄; 电化学性能; 锂离子电池

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-045-05

随着电动、混合电动交通工具和各种便携式移动设备的飞速发展, 锂离子电池以其能量密度高、自放电小、寿命长、环境友好等优势备受青睐^[1]。目前, 锂离子电池的研究热点主要集中于电极材料和电解液, 其中正极材料是制约锂离子电池电化学性能提高的主要瓶颈。尖晶石 LiMn₂O₄ (LMO) 是一种备受关注的锂离子电池正极材料, 具有工作电压高、电化学性能好、资源丰富及环境友好等优点, 已经实现商业化, 但其高倍率性能和长寿命循环稳定性仍限制着其进一步应用^[2]。

MnO₂ 是合成尖晶石 LiMn₂O₄ 的常用锰源, 其性质是影响产物性能的关键因素, 因此提高前驱体 MnO₂ 的品质是提高 LiMn₂O₄ 倍率性能和循环性能的重要突破口^[3]。MnO₂ 结构和性质多样, 其中 Birnessite 型 MnO₂ (也称 δ-MnO₂) 具有独特的层状结构, 水分子和碱金属离子嵌于层间, 常用作合成 LiMn₂O₄ 的前驱体^[4]。本研究通过液相沉淀法, 分别于中性和酸性条件下制得 Birnessite 型层状 MnO₂ 前驱体, 经水热反应及后续热处理制备得到尖晶石 LiMn₂O₄, 探讨了不同性质 MnO₂ 对最终产物结构、形貌及电化学性能的影响。

1 实验

基于 KMnO₄ 氧化还原反应^[5], 由液相沉淀法制得 Birnessite 型层状 MnO₂。即先配制 0.03 mol/L KMnO₄ 溶液, 然后向其中滴加 3 mL 无水乙醇。经 3 h 磁力搅拌, 将得到的黑棕色悬浮液进行多次真空抽滤和去离

子水洗涤。在反应过程中通过向 KMnO₄ 溶液里不添加或添加 1.25 mmol 的硫酸溶液来实现中性和酸性反应条件, 由此得到的氧化锰产物分别标记为 MO-A 和 MO-B。将其加入到 2.5 mmol LiOH 溶液中搅拌均匀后转移到具有聚四氟乙烯内衬的 50 mL 反应釜中, 在 160 °C 下水热反应 48 h。随后将水热产物进行多次抽滤和水洗后于 70 °C 下真空烘干, 分别标记为 HT-A 和 HT-B。将水热产物在 600 °C 下真空热处理 6 h, 得到最终产物 LMO-A 和 LMO-B。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Cu Kα, λ=0.154 nm, D8 ADVANCE A25, 德国) 鉴定材料的物相, 2θ 范围为 10°~70°, 扫描速度为 6°/min。采用扫描电子显微镜 (SEM, MERLIN VP Compact, 德国) 和透射电子显微镜 (TEM, JEOL-2100, 日本) 观察产物的形貌和结构。采用 X 射线光电电子能谱 (XPS, ESCALAB 250Xi, 美国) 进行样品的表面成分分析。

将活性物质、导电剂 (Super P) 和粘结剂 (聚偏氟乙烯 PVDF) 以 7:2:1 的质量比在 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 溶液中进行充分混合, 经刮刀流延操作涂覆到铝箔上, 110 °C 真空干燥 12 h 后得到正极膜片。以锂金属为负极, 聚丙烯微孔膜 Celgard2400 为隔膜, 1 mol/L LiPF₆ 的碳酸乙烯酯 (EC)/二甲基碳酸酯 (DMC)/碳酸甲乙酯 (EMC) 混合溶液 (1:1:1 体积比) 为电解液, 在高纯 Ar 气氛的手套箱中组装成 2032 型扣式电池。采用 LAND-2001A 电池测试系统 (武汉, 中国) 在 3.2~4.3 V(vs. Li⁺/Li) 电压范围内进行电化学循环和

收稿日期: 2017-07-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51472137)

作者简介: 姜彩华, 女, 1991 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62772623, E-mail: jch14@mails.tsinghua.edu.cn

倍率性能测试。

2 结果与讨论

2.1 水热前驱体结构及形貌分析

在中性和酸性条件下分别得到水热前驱体样品，反应方程式如下^[6]：

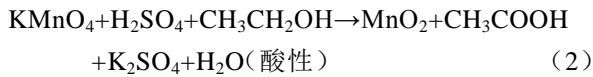
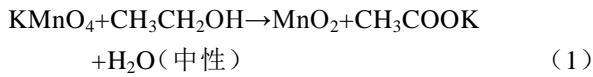


图 1 给出了两者的结构和成分比较。图 1a 为样品的 XRD 图谱，可以看出，MO-A 和 MO-B 峰强均较弱，峰位一致，晶体结构相同，为结晶性较差的

birnessite 型层状氧化锰。图 1b~1d 为样品的 XPS 全谱、K 2p 谱和 C 1s 谱。MO-A 比 MO-B 多出了 K 2s(377.2 eV) 的峰，且 K 2p₁ (295.7 eV) 和 K 2p₃ (292.9 eV) 强度明显增大，表明中性条件下 K⁺ 容易存在于氧化锰的层间，而酸性条件下 K⁺ 更易在水洗过程中去除。而 2 种样品的 C 1s 谱图基本一致，均可分峰出 C-C(284.8 eV)，C-O (286.3 eV) 和 C=O (288.4 eV)，说明两者均可吸附有机基团。

图 2 为不同水热前驱体的 SEM 形貌。从图中可以看出，中性条件下，前驱体为十几纳米的小颗粒；而酸性条件下前驱体是由厚度为几纳米的纳米片自组装成直径 200~300 nm 的团簇球。这说明酸性条件有利于共沉淀过程中锰氧化物晶核的形成与长大。

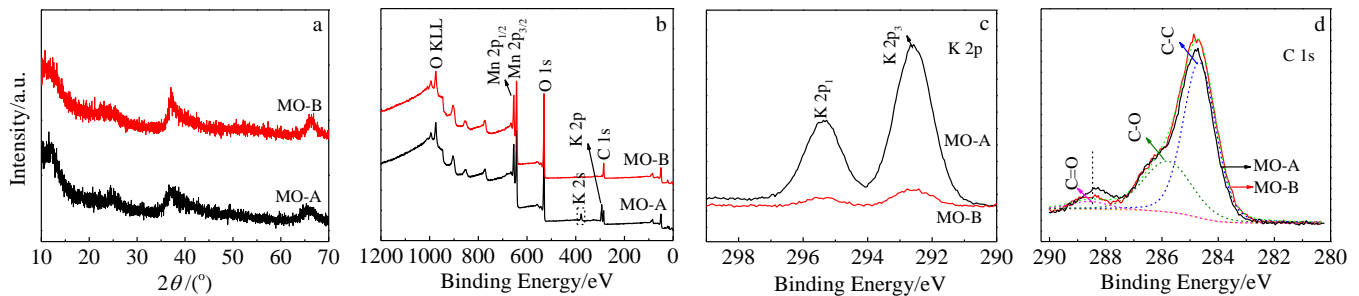


图 1 中性和酸性条件下液相共沉淀样品 XRD 图谱及 XPS 谱

Fig.1 XRD patterns (a) and XPS spectra (b~d) of the precursors after liquid phase coprecipitation reaction under neutral and acidic conditions

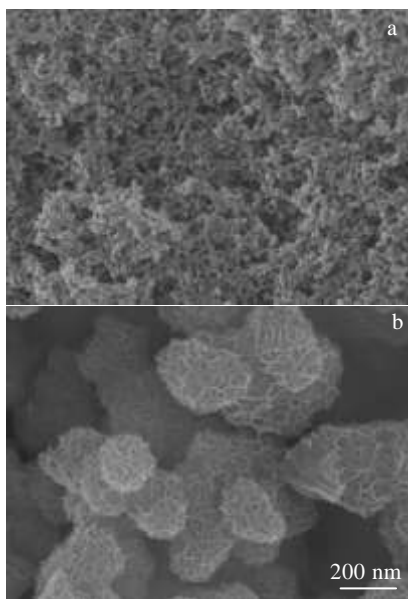


图 2 中性和酸性条件下液相共沉淀样品的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of the precursors after liquid phase coprecipitation reaction under neutral (a) and acidic conditions (b)

2.2 水热产物及热处理产物的结构和形貌分析

图 3 是水热产物 HT-A 和 HT-B 及真空热处理产物 LMO-A 和 LMO-B 的 XRD 图谱。可以看出，水热产物均为由单斜层状 Li₄Mn₁₄O₂₇·xH₂O (JCPDS 50-0009) 和富锂尖晶石 Li_{1.27}Mn_{1.73}O₄ (JCPDS 51-1582) 组成的

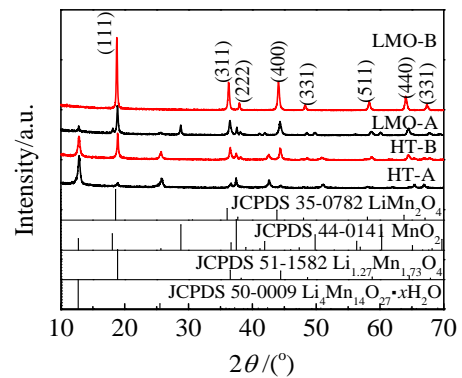


图 3 水热产物及热处理产物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the products after hydrothermal process and subsequent thermal treatment

两相共存的复合物; 相比 LMO-B, 水热产物 LMO-A 单斜相所占比例更高, 这是因为更多 K^+ 的存在会在水热过程中稳定层状相^[7]。经过后续热处理操作, 单斜相会发生失水和结构重组, 进而转变为尖晶石相^[8]。LMO-A 由于水热产物中单斜贫锂相(相对于化学计量比为 1:2 的 LiMn_2O_4) 含量较多, 因此热处理过程中由于 Li 量不足, 会产生氧化锰杂相^[9]。另外, 有文献指出, 层间 K^+ 的脱除也会造成层状结构坍塌, 导致 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的形成^[7]。而 LMO-B 则为结晶性较好的单一尖晶石相 LiMn_2O_4 (JCPDS 35-0782)。同时尖晶石相在热处理后峰位发生左移, 这也对应热处理过程中层状相和尖晶石相中 Li 的迁移与融合。

水热产物及热处理产物同样呈现出不同的 SEM 形貌, 如图 4 所示。HT-A 为撕裂的纳米片(直径小于 200 nm), HT-B 为花瓣状大片(直径为几百纳米)和花蕊状小片团簇(几十纳米)。这种形貌的差异与水热前驱体形貌和水热反应过程中的 K^+ 含量有关。经热处理后, LMO-A 和 LMO-B 均由大小不一的纳米片组成, 厚度方向尺寸增大为几十纳米。而 LMO-B 纳米片之间的尺寸差异更大, 且小片散布嵌在大片之中。由此形成的松散结构利于电极材料和电解液的充分接触。

为了进一步探究热处理产物微观结构的差异, 进行了 TEM 和 HRTEM 的观察, 如图 5 所示。TEM 图验证了 SEM 下观察到的尺寸不同的纳米片, 而从右上

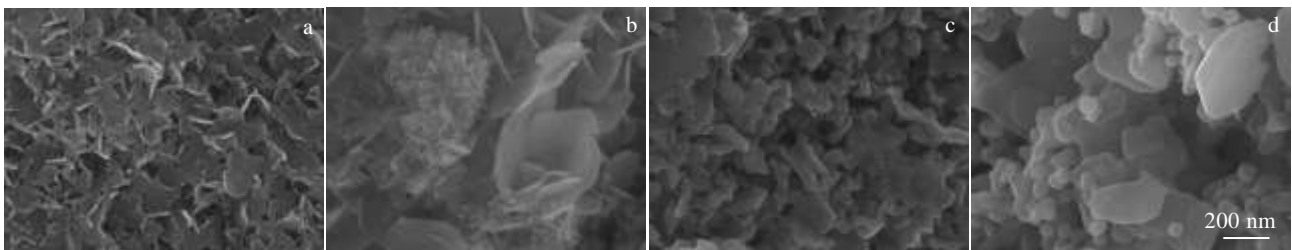


图 4 水热产物及热处理产物的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of the products after hydrothermal process and subsequent thermal treatment: (a) HT-A, (b) HT-B, (c) LMO-A, and (d) LMO-B

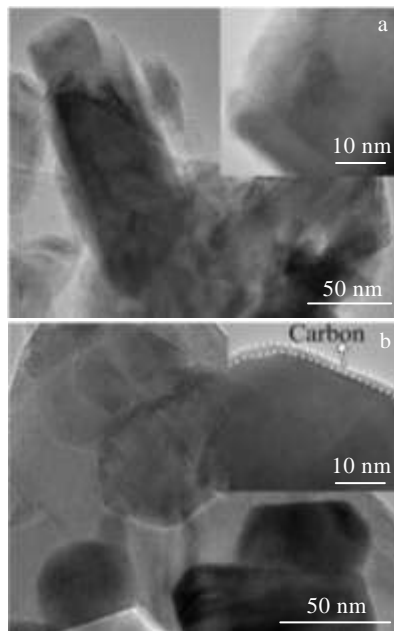


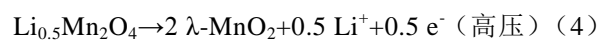
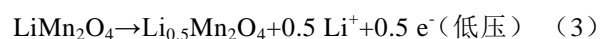
图 5 热处理产物的 TEM 形貌及结构

Fig.5 TEM images of the products after heat treatment: (a) LMO-A and (b) LMO-B (inset is HRTEM images of the nanostructures)

角 HRTEM 图中可以看出, LMO-A 边缘无碳包覆, LMO-B 边缘存在 2 nm 左右的很薄的碳包覆。尽管水热前驱体均检测到有机基团的存在, 但中性条件下有机基团只是残存于表面的 CH_3COOK , 会在后续水洗过程中流失掉, 因此热处理后表面无碳包覆; 而酸性条件下有机基团醋酸根能以键合方式吸附于二氧化锰表面^[5], 不易被破坏, 真空条件热处理时含碳基团会脱水形成一层较薄的碳包覆。碳包覆的存在会增加电极材料的电子电导, 有助于电化学性能的提升。

2.3 电化学性能表征

将热处理后产物 LMO-A 和 LMO-B 组装成扣式电池进行电化学性能测试和比较, 结果如图 6 所示。图 6a 为 0.2 C 下的首次充放电曲线比较, 可以看出, LMO-B 有非常明显的 2 个充放电平台, 分别对应两步电化学反应过程^[10]:



而 LMO-A 为倾斜的充放电曲线, 没有明显的充放电平台; LMO-B 放电比容量高达 129.7 mAh/g, 远大于 LMO-A 的 58.5 mAh/g 的放电比容量。图 6b 为不同电流密度下放电比容量曲线和库伦效率图。LMO-B 表现

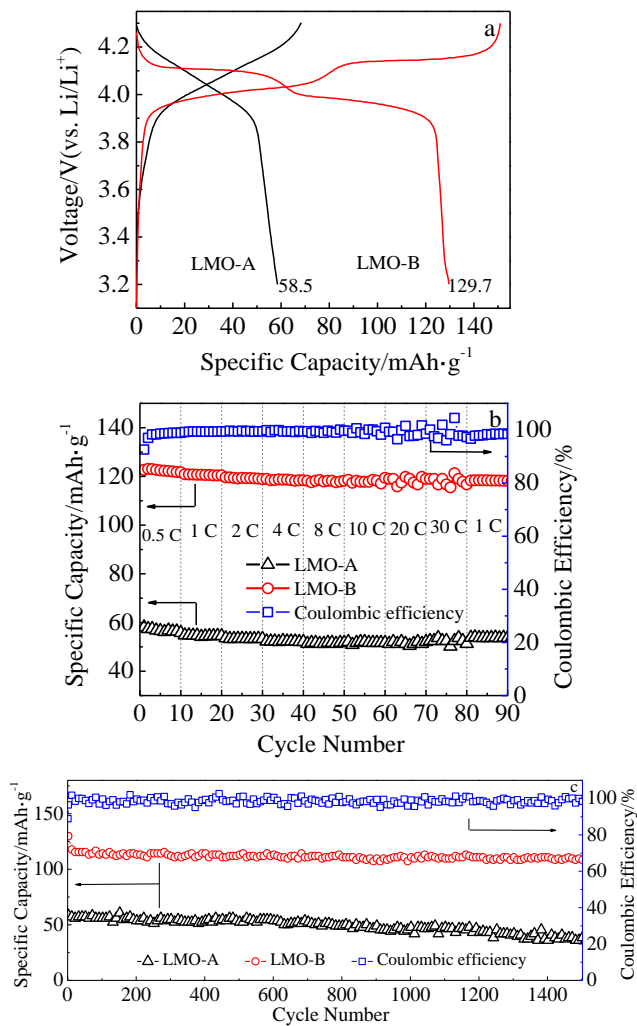


图 6 LMO-A 和 LMO-B 在 3.2~4.3V、0.2 C 下的首次充放电曲线，0.5~30 C 下的放电比容量曲线与库伦效率及 30 C 下的循环曲线与库伦效率

Fig.6 First charge-discharge curves between 3.2~4.3 V vs. Li⁺/Li at 0.2 C (a), specific discharge capacity and coulombic efficiency with cycle numbers at different rates ranging from 0.5~30 C (b), and long-term cycling performance and coulombic efficiency of LMO-A and LMO-B at 30 C (c)

出优异的倍率性能，在 0.5、1、4、10 和 30 C 下的放电比容量分别为 129.4、121.7、115.4、114 和 110.8 mAh/g，远大于 LMO-A；LMO-B 在 30 C 时容量保持率高达约 91%（相比 1 C 容量），且库伦效率接近 100%。进一步，对电池在 30 C 大倍率下的循环稳定性进行测试，结果如图 6c 所示。可以看出，LMO-B 放电比容量同样远高于 LMO-A，二者分别为 117.8 和 56.0 mAh/g，即使在循环 1500 次之后，LMO-B 容量保持率仍高达约 92%，具有很好的大倍率循环稳定性。

LMO-A 和 LMO-B 电化学性能的差异主要是由于

物相和碳包覆的差异。LMO-A 含有 MnO₂ 杂相，杂相的存在会严重影响锰酸锂容量的发挥，而且材料表面没有碳包覆，在充放电循环过程中会伴随 Mn 溶解，因此电化学性能较差。而 LMO-B 为结晶性较好的碳包覆纯相尖晶石 LiMn₂O₄，较好的结晶性可以保证锰酸锂容量的发挥，碳包覆层可以形成三维的导电网络，抑制体积变化和副反应^[11]，因此 LMO-B 在容量和循环稳定性均有明显优势。

3 结 论

前驱体 MnO₂ 所处的酸碱性条件及内嵌 K⁺ 含量的不同会造成水热产物及热处理产物结构和形貌的差异，进而影响电化学性能的发挥。以中性条件制得的层状 MnO₂ 作为前驱体时，最终锰酸锂产物中含 α-MnO₂ 杂相，电化学性能很差，0.2 C 倍率下容量仅为 58.5 mAh/g。而以酸性 MnO₂ 作为前驱体时，可得到碳包覆的纯相尖晶石 LiMn₂O₄，在 30 C 的大倍率下放电比容量可达 117.8 mAh/g，经 1500 次循环之后容量保持率高达约 92%，表现出优异的大倍率性能和循环稳定性，具有市场应用前景。这种对于 MnO₂ 前驱体性质的探索优化可对高性能纯相 LiMn₂O₄ 的合成提供指导。

参考文献 References

[1] Cheng Fangyi, Liang Jing, Tao Zhanliang *et al.* *Advanced Materials*[J], 2011, 23(15): 1695
 [2] Myung Seung-Taek, Amine Khalil, Sun Yang-Kook. *Journal of Power*[J], 2015, 283: 219
 [3] Jiang Qinglai, Hu Guorong, Peng Zhongdong *et al.* *Journal of Functional Materials*[J], 2010, 41(9): 1485
 [4] Vol'khin V V, Pogodina O A, Leont'eva G V. *Russian Journal of General Chemistry*[J], 2002(1), 173
 [5] Sun Weiwei, Liu Huiqin, Liu Yumin *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7(31): 13 173
 [6] Subramanian V, Zhu Hongwei, Wei Bingqing. *Chemical Physics Letters*[J], 2008, 453(4): 242
 [7] Radhiyah A A, Izwan M I, Baiju V *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5(13): 9667
 [8] Liu Lihui, Feng Qi, Yanagisawa K *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2002, 37(7): 1315
 [9] von Bülow J F, Zhang H L, Morse D E. *Advanced Energy Materials*[J], 2012, 2(3): 309
 [10] Liu W, Kowal K, Farrington G C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1998, 145(2): 459
 [11] Li Huiqiao, Zhou Haoshen. *Chemical Communications*[J], 2012, 48(9): 1201

Preparation of Spinel LiMn_2O_4 from Manganese Oxide and Its Electrochemical Performance

Jiang Caihua, Tang Zilong, Zhang Zhongtai

(The State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The property of MnO_2 precursor has a great effect on the performance of LiMn_2O_4 product. In this study, birnessite-type layered MnO_2 was obtained through liquid phase coprecipitation reaction under neutral and acidic conditions. After heat treatment, the final product synthesized from MnO_2 under neutral conditions has an impurity phase MnO_2 without any carbon layer, while the product synthesized from MnO_2 under acidic conditions is proved to be pure spinel LiMn_2O_4 with a thin carbon layer. The latter carbon-coated LiMn_2O_4 delivers the initial discharge capacity of 129.7 mAh/g at 0.2 C, which is higher than 58.5 mAh/g of the former product; even at a higher rate of 30 C, the discharge capacity can reach 117.8 mAh/g and retain about 92% capacity after 1500 cycles. The results show that when precursor MnO_2 is optimized under acidic conditions, the as-synthesized spinel LiMn_2O_4 can exhibit superior high-rate capability and long-life cycling stability, which proves to be a promising cathode material for market applications.

Key words: birnessite-type layered MnO_2 ; spinel LiMn_2O_4 ; electrochemical performance; Li-ion battery

Corresponding author: Tang Zilong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62783685, E-mail: tzl@tsinghua.edu.cn