

【文章编号】 1004-1540(2007)04-0331-04

层状 LiMnO_2 的水热合成

屠小燕¹, 吕光烈², 曾跃武², 舒康颖¹

(1. 中国计量学院 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018;
2. 浙江大学 分析测试中心, 浙江 杭州 310028)

【摘要】 采用 X 射线衍射的方法系统研究了由 Mn_2O_3 和 LiOH 作为反应物时, 正交层状 LiMnO_2 的水热合成条件. 结果表明, 在 200°C 温度下, Mn^{3+} 与 Li^+ 的摩尔比小于等于 $1:10$, 反应 2 h 以上可获得纯的产物. Rietveld 分析表明, 产物为正交层状结构, 空间群为 Pmmn , 晶胞参数为 $a=566(3)\text{ \AA}$, $b=5.751(2)\text{ \AA}$, $c=2.808(1)\text{ \AA}$; 晶体结构中, 在 $2a$ 位置有 $2\%\sim 3\%$ 的 Li^+ 、 Mn^{3+} 占位无序. 对 200°C 温度下, Mn^{3+} 与 Li^+ 的摩尔比为 $1:10$, 反应 2 h 合成的正交层状 LiMnO_2 的电化学性能测试表明, 在 0.1C 的电流下, 循环 3 次后放电容量可达 $175\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

【关键词】 水热合成; 层状 LiMnO_2 ; 锂离子电池正极材料

【中图分类号】 O611.4

【文献标识码】 A

Hydrothermal synthesis of layer LiMnO_2

TU Xiao-yan¹, LV Guang-lie², ZENG Yue-wu², SHU Kang-ying¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;
2. Central Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: By means of X-ray diffraction the hydrothermal synthesis of orthorhombic layer LiMnO_2 from Mn_2O_3 and lithium hydroxide aqueous solution was studied. The results showed that pure product could be obtained in a short time ($\geq 2\text{ h}$) at 200°C with a molar ratio of $\text{Mn}^{3+}/\text{Li}^+ \leq 1:10$. Rietveld analysis indicated that the product was of an orthorhombic layer structure with a space group Pmmn . The lattice constants were $a=566(3)\text{ \AA}$, $b=5.751(2)\text{ \AA}$, $c=2.808(1)\text{ \AA}$. Here, the orthorhombic layer structure had a part cationic disorder on lithium and manganese sites, i. e. about $2\%\sim 3\%$ of the Li^+ positions were occupied by Mn^{3+} and vice versa. The orthorhombic LiMnO_2 prepared with a molar ratio of $\text{Mn}^{3+}/\text{Li}^+ = 1:10$ at 200°C for 2 h can reach a maximum discharge capacity of 175 mA h g^{-1} at 0.1 C rate after three cycles.

Key words: Mn_2O_3 ; hydrothermal synthesis; layer LiMnO_2 ; Li-ion batteries as cathode materials

随着能源和环境问题的日益严重, 世界各国 都把研究和开发高效、环保的绿色电源作为重要

的发展方向^[1-4]. 锂离子电池因具有高比容量、长循环寿命、安全性好的特点而迅速成为电池领域的新宠儿. 作为锂离子二次电池正极活性材料之一的正交层状 LiMnO_2 , 理论容量高达 $285 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 为尖晶石型锰酸锂的两倍, 研究前景相当光明^[5-6]. 其合成方法主要包括高温固相法、水热法、溶胶-凝胶法、乳化干燥法和化学还原法^[7-11]. 但高温固相反应一般要求较高的温度和较长的反应时间, 产物结构不均匀. 溶胶-凝胶法、乳化干燥法和化学还原法操作烦琐, 条件不易控制. 而水热法操作简便, 反应条件温和, 是一种比较理想的低温合成方法.

据文献报道^[8,12,13], 目前水热合成中主要采用 $\gamma\text{-MnOOH}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, Mn_3O_4 和锂盐来制备正交层状 LiMnO_2 . 但前驱物 $\gamma\text{-MnOOH}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 的合成困难, 直接购买也比较贵; 而 Mn_3O_4 与锂盐反应过程中有 $1/3$ 的二价锰溶解在锂盐中, 不能有效利用, 水热时间也较长. 基于以上分析, 我们采用 Mn_2O_3 和 LiOH 水热合成正交层状 LiMnO_2 . 系统研究了反应物摩尔比, 反应温度和时间对合成产物的影响, 并初步探讨了反应机理.

1 实验

在空气气氛中, 将 MnCO_3 置于马弗炉(上海博迅生产, 型号为 F01100)中, 于 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 烧 $2 \sim 3 \text{ h}$, 得到黑色的 Mn_2O_3 粉末. 将一定量的 Mn_2O_3 粉末和不同浓度的 LiOH 溶液放入容积为 150 ml 的不锈钢高压反应釜(浙江大学仪器加工厂)中, 在一定的温度下反应数小时, 陈化、过滤、洗涤、烘干后得到暗绿色的 LiMnO_2 .

样品的物相用日本理学公司的 Rigaku D/Max-2550PC 型 X 射线粉末衍射仪测定. 样品的晶体结构由日本理学公司提供的 Jade 6.0 软件分析.

将活性粉料层状 LiMnO_2 、导电乙炔黑和聚四氟乙烯(PVDF)粘接剂按质量比 $80 : 10 : 10$ 混合均匀, 搅成浆状后均匀涂于泡沫铝箔上, 烘干, 剪切成圆形(直径为 1 cm), 于 110°C 真空干燥 12 h , 即得所需的正极极片. 以金属锂箔(纯度 $> 99.9\%$)作为对电极, 以含 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ 的乙炔碳酸酯(EC)/二甲基碳酸酯(DMC)(体积比 1

: 1) 溶液作为电解液, 以微孔聚丙烯膜 Celgard2300 作为隔膜. 在充满氩气的手套箱内组装成圆柱形的不锈钢模拟电池. 采用武汉力兴设备有限公司的 PCPT-138-32D 型电池程控测试仪进行电化学性能测试. 充放电倍率为 0.1 C , 测试温度为 25°C , 循环电压为 $2.0 \sim 4.5 \text{ V}$.

2 结果与讨论

2.1 反应物摩尔比对合成产物的影响

反应体系中 Mn^{3+} 与 Li^+ 的摩尔比是合成正交层状 LiMnO_2 的主要影响因素. 在 200°C 条件下, 反应物摩尔比不同时反应 10 h 得到产物的 X 射线衍射(XRD)图谱见图 1. 由图 1 可知, Mn^{3+} 与 Li^+ 的摩尔比为 1 时, 产物为 Mn_2O_3 和 LiMnO_2 的混合物; 随着二者摩尔比的升高, Mn_2O_3 衍射峰的强度逐渐降低; 摩尔比 $\leq 1 : 10$ 时, 得到纯的 LiMnO_2 .

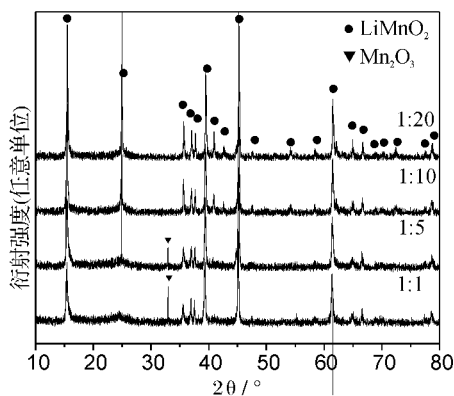


图 1 Mn^{3+} 与 Li^+ 摩尔比不同时合成产物的 XRD 图谱

2.2 反应温度对合成产物的影响

在 Mn^{3+} 与 Li^+ 的摩尔比为 $1 : 10$, 反应时间为 10 h 的条件下, 在 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 范围内考察反应温度对合成产物的影响. 不同温度下合成的产物如图 2 所示. 由图 2 可见, 当反应温度为 100°C 时, 产物中除 LiMnO_2 以外还存在正交 Mn_2O_3 和单斜 Li_2MnO_3 . 当温度升高至 150°C , Mn_2O_3 已基本反应完全, 但杂质 Li_2MnO_3 依然存在. 当反应温度高于 200°C 时, XRD 图谱中无杂质峰. 这是因为升高温度加速了 Mn_2O_3 在碱液中的溶解速度. 而杂质 Li_2MnO_3 的形成与水热反应溶液中溶解的 O_2 和反应温度有关. 反应方程式为: $4\text{LiOH} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 = 2 \text{Li}_2\text{MnO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

当溶液中含氧量一定时,对于氧化物 Mn₂O₃ 而言,低温促进氧化,高温促进还原^[14]. 因此,随温度升高杂质相 Li₂MnO₃ 含量降低. 我们通过控制反应温度能有效防止 Li₂MnO₃ 的生成,但温度过高,对设备的要求也高,所以一般选用 200℃ 为宜.

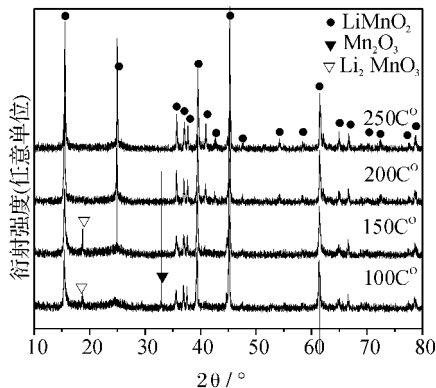


图2 不同温度下获得产物的 XRD 图谱

2.3 反应时间对合成产物的影响

在 Mn³⁺ 与 Li⁺ 的摩尔比为 1 : 10, 反应温度为 200℃ 条件下, 对时间因素进行考察. XRD 分析结果(图 3)表明, 反应 1 h, 产物为 Mn₂O₃ 和 LiMnO₂ 的混合物; 反应 2 h, 得到纯的 LiMnO₂, 但产物的衍射峰强度较弱且宽化严重, 这表明短时间内产物的晶化不完全, 晶粒小. 随着反应时间的延长, 衍射峰逐渐增强, 表明产物晶化逐步完全, 晶粒增大. 可见, 通过改变反应时间的长短能有效控制产物的结构特征.

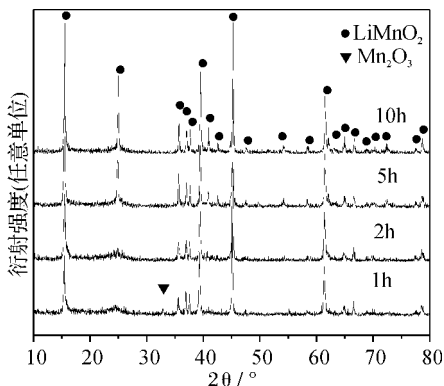
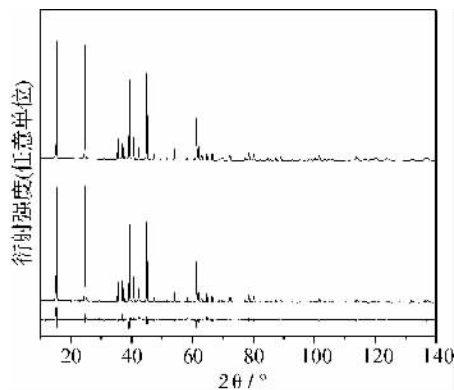


图3 不同反应时间合成产物的 XRD 图谱

图 4 是反应 10 h 条件下得到产物的 Rietveld 结构分析图. 表 1 是 Rietveld 分析得到的晶体结构参数. Rietveld 分析结果表明: 产物为正交层状

锰酸锂结构, 空间群为 Pmmn, 晶胞参数为 $a = 5.66(3) \text{ \AA}$, $b = 5.751(2) \text{ \AA}$, $c = 2.808(1) \text{ \AA}$; 晶体结构中, 在 2a 位置有 2% ~ 3% Li⁺、Mn³⁺ 占位无序, 这对其电化学性能将产生很大的影响^[10].



图中曲线自上而下依次为: 计算拟合谱线, 实测衍射谱线, 计算拟合谱线与实测衍射谱线的差值线

图4 反应产物的 X 射线衍射 Rietveld 拟合图谱

表 1 正交层状 LiMnO₂ 的晶体结构参数

物相		LiMnO ₂				
空间群		Pmmn				
原子种类	Li	Mn	Mn	Li	O ₁	O ₂
wyckoff 符号	2a	2a	2a	2a	2b	2b
<i>x</i>	0.25	0.25	0.25	0.25	0.75	0.75
	0.1184	0.1184	0.6337	0.6337	0.1508	0.6032
<i>y</i>	(1)	(3)	(6)	(2)	(3)	(5)
<i>z</i>	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
占位数 (<i>n</i>)	0.977	0.023	0.974	0.026	1.001	1.001
晶胞参数	<i>a</i>		<i>b</i>		<i>c</i>	
(\AA)	4.566(3)		5.751(2)		2.808(1)	
拟合指标	$R_{wp}=7.62$		$R_p=5.29$		$S=1.20$	

以上的晶体结构分析表明, 在 Mn³⁺ 与 Li⁺ 的摩尔比小于等于 1 : 10, 反应温度在 200℃ 时, 反应几小时就可得到纯的目标产物. 根据负离子配位多面体生长基元理论模型^[15], 晶胞结构和晶体对称性一致的负离子配位多面体间易形成稳定的晶体. 据此, 我们认为在本反应体系中, Mn₂O₃ 在碱溶液中溶解形成六配位的 Mn(OH)₆³⁻ 多面体. Mn(OH)₆³⁻ 与 Li(OH)₆⁵⁻ 配位多面体生长基元按一定方式(共棱、共顶)相互联接、缩水, 形成稳定的正交层状结构的 LiMnO₂. 而 LiOH 浓度的增大, 温度的提高和反应时间的延长, 有利于

溶液中离子间的相互作用,促进晶体的生长.

2.4 正交层状 LiMnO_2 的电化学性能

在 200°C 温度下, Mn^{3+} 与 Li^+ 的摩尔比为 $1:10$, 反应 2 h 合成的正交层状 LiMnO_2 的电化学性能如图 5 所示. 由图 5 可知, 样品活化快, 放电容量较高. 在 0.1 C 的电流下, 循环 3 次后, 放电容量可达 $175\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 但样品的循环稳定性较差, 20 次循环后容量保持率为 70% 左右.

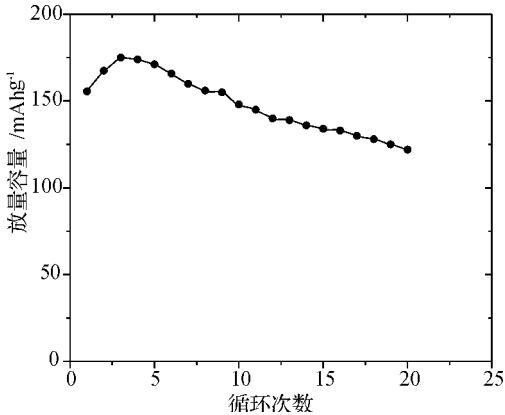


图 5 样品的放电容量随循环次数的变化曲线

3 结 语

以 Mn_2O_3 与 LiOH 为原料, 采用水热法可一步合成高纯度的正交层状 LiMnO_2 . 该湿法制备工艺简单. 纯的 LiMnO_2 的合成条件为: 温度为 200°C , Mn^{3+} 与 Li^+ 的摩尔比小于等于 $1:10$, 反应 2 h 以上. 通过改变水热反应时间的长短可以调节产物的结构特征. Rietveld 分析表明, 产物为正交层状结构, 空间群为 Pmmn , 晶胞参数为 $a = 566(3)\text{ \AA}$, $b = 5.751(2)\text{ \AA}$, $c = 2.808(1)\text{ \AA}$; 晶体结构中, 在 $2a$ 位置有 $2\% \sim 3\%$ Li^+ 、 Mn^{3+} 占位无序. 在 200°C 温度下, Mn^{3+} 与 Li^+ 的摩尔比为 $1:10$, 反应 2 h 合成的正交层状 LiMnO_2 的放电容量可达 $175\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 其循环稳定性有待提高.

【参 考 文 献】

[1] 雷永泉, 万 群, 石永康. 新能源材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000: 1-10.

- [2] 周巧英, 葛洪良, 卫国英, 等. $[\text{MoO}_4^{2-}]$ 对 Co-Mo 共沉积机制及薄膜磁性影响[J]. 中国计量学院学报, 2006, 17(4): 324-329.
- [3] 施申蕾, 黄莉蕾, 张 伦, 等. $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶的光谱特性与微结构[J]. 中国计量学院学报, 2005, 16(3): 227-232.
- [4] 蒋丽珍, 何雪竹, 余 虹, 等. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 体系的绝缘体-金属相变[J]. 中国计量学院学报, 2006, 17(3): 224-227.
- [5] KIM J U, JO Y J, PARK G C, et al. Charge/discharge characteristics of LiMnO_2 composite for lithium polymer battery [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 686-689.
- [6] WEI Y J, EHRENBERG H, BRAMNIK N N, et al. In situ synchrotron diffraction study of high temperature prepared orthorhombic LiMnO_2 [J]. J Solid State Ionics, 2007, 178: 253-257.
- [7] LEE Y S, SUN Y K, ADACHI K, et al. Synthesis and electrochemical characterization of orthorhombic LiMnO_2 material [J]. J Electrochimica Acta, 2003, 48: 1031-1039.
- [8] MYUNG S T, KOMABA S, KUMAGAI N, et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical behavior of orthorhombic LiMnO_2 [J]. J Electrochimica Acta, 2002, 47: 3287-3295.
- [9] KIM J M, CHUNG H T. Electrochemical characteristics of orthorhombic LiMnO_2 with different degrees of stacking faults [J]. J Power Source, 2003, 115: 125-130.
- [10] GUO Z P, KONSTANTINOV K, WANG G X. Preparation of orthorhombic LiMnO_2 material via the sol-gel process [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 221-225.
- [11] GUMMOW R J, THACKERY M M. Investigation of spinel-related and orthorhombic LiMnO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141: 1178-1180.
- [12] TABUCHI M, ADO K, MASQUELIE R, et al. Electrochemical and magnetic properties of lithium manganese oxide spinels prepared by oxidation at low temperature of hydrothermally obtained LiMnO_2 [J]. Solid State Ionics, 1996, 89: 53-63.
- [13] REIMERS J N, FULLER E C, ROSSEN E, et al. Synthesis and electrochemical studies of LiMnO_2 prepared at low temperatures [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140: 3396-3401.
- [14] JANG Y, CHIANG Y M. Stability of the monoclinic and orthorhombic phases of LiMnO_2 with temperature, oxygen partial pressure, and Al doping [J]. Solid State Ionics, 2000, 130: 53-59.
- [15] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展 [J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193-206.