

2007-11-28

Ion-implanting Modification of Layered Manganese Dioxide and Its Electrochemical Performance

He-ning HUANG

Dong-ping LV

Xing-kang HUANG

Qi-wei ZHANG

Yong YANG

Recommended Citation

He-ning HUANG, Dong-ping LV, Xing-kang HUANG, Qi-wei ZHANG, Yong YANG. Ion-implanting Modification of Layered Manganese Dioxide and Its Electrochemical Performance[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(4): 436-440.

DOI: 10.61558/2993-074X.1849

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss4/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2007)04-0436-05

层状二氧化锰的离子注入改性及其 电化学性能的研究

黄河宁^{1,2}, 吕东平², 黄行康², 张启卫¹, 杨勇^{2*}

(1. 三明学院化学与生物工程系, 福建 三明 365004;

2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用高温热解法合成层状二氧化锰 (δMnO_2), 借助离子注入技术在其表层注入钛离子, 形成复合材料 ($\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$). 材料结构及形貌由 XRD、SEM 及 XPS 表征, 用恒电流充电仪测定其电化学性能. 结果表明: 注入钛离子后形成新的复合材料, 其 MnO_2 的层状结构没有被破坏, 钛离子主要以 Ti(IV) 态嵌入 MnO_2 结构. 与 δMnO_2 相比, 改性后的 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 首次放电比容量和最大放电比容量均有明显提升.

关键词: 层状二氧化锰; 离子注入改性; 表层结构; 电化学性能

中图分类号: O 646; TM 911

文献标识码: A

锂离子蓄电池正极材料的优劣是制约锂电池发展的关键因素之一, 商品化的锂离子蓄电池正极材料目前仍以 LiCoO_2 为主. 尽管 LiCoO_2 具有较优良的电化学性能, 但钴资源短缺且价格昂贵, 污染较大, 因此众多学者近年来一直在寻求钴系以外正极材料的替代品. 锰氧化物资源丰富, 价格低廉, 而且具有对环境友好等优点而备受关注^[1-2]. 其中, 层状二氧化锰 (δMnO_2) 以其良好的层状结构, 有利于锂离子的脱出嵌入反应, 表现出较好的放电性能, 但它的导电率低, 在大电流放电条件下材料的性能不佳, 放电容量与其理论极限值 (308 mAh/g) 相比, 还有相当大的差距. 另外, 在充放电过程中由于 Jahn-Teller 效应等因素引起的充放电循环性能较差等问题, 也限制了层状二氧化锰作为二次锂电池正极材料实际应用.

离子注入技术是一种材料表面改性技术, 应用该技术制备的电极具有灵敏度高, 稳定性好及寿命长等特点^[3]. 本文采用离子注入技术, 于层状二氧化锰的表层注入一定量钛金属离子, 构筑 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 复合材料, 以期改善 δMnO_2 的表层结构, 增强锂离子于该材料的电化学嵌入/脱出能力, 提高层状 MnO_2 的放电比容量, 相关研究尚未见报道.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

金属蒸气弧源 (MEVVA) 注入机 (北京师范大学低能研究所); LEO-1530 型扫描电子显微镜 (德国); Philips PANalytical X'Pert 粉末 X 射线衍射仪 (荷兰); Quantum 2000 型 XPS 能谱仪 (美国); MBRAUN LabMate 100 充氩 (气) 手套箱 (德国); LAND 充放电测试系统 (武汉兰电). 钛棒离子源 (纯度 $>99.9\%$); KMnO_4 , 电解液等试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

1) 层状二氧化锰制备

采用高温分解法制备 δMnO_2 , 参照文献 [4] 称取一定量的 KMnO_4 在玛瑙研钵中研磨至均匀粉末状, 倒入瓷舟, 置于马弗炉中以 60°C/h 的升温速率升温至 800°C 并保持恒温 10 h, 然后按同一速率降至室温.

将上述热分解后的产物用去离子水洗涤并过滤数次后, 于 120°C 干燥箱内烘干 24 h, 研细, 得到 δMnO_2 棕色粉末.

2) 离子注入法制备复合材料 ($\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$)

磨细后的 δMnO_2 经过筛后,用压片机压制成片状基体,然后使用 MEVVA 注入机注入钛离子,离子注入能量为 60 kV,注入剂量 5×10^{17} 离子/ cm^2 ,钛离子纯度 $>99.9\%$,机控注入深度 250 nm,试样注入靶室温度 $\leq 150^\circ\text{C}$,注入时间 2 h^[5].

3) 电池正极片制备

将注入离子后的 δMnO_2 片状材料,用锋利刀轻轻刮下表层形成的 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 磨细得粉末状复合材料.分别以 δMnO_2 或 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 作正极活性材料,与乙炔黑,聚偏氟乙烯 (PVDF) 和溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 按 85:10:5:100 质量比混合均匀,在直径为 1.5 cm 圆铝片上涂膜,经干燥、压片、烘干及称量等步骤制成待测电极.

4) 复合材料 ($\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$) 的表征、电池的组装和测试^[6]

使用扫描电子显微镜观察样品的形貌和结构;用粉末 X 射线衍射仪分析样品的物相结构,并由超能检测器统计衍射强度;XPS 测试采用铝 AlK α 1486.6 eV 为激发源,操作功率为 23.2 W,样品真空度 $<1.3 \times 10^{-6}$ Pa 测量谱图的结合能以腔体中残留的碳 C1s (284.6 eV) 为标准并经校正.

在充有氩气氛的手套箱中,以待测电极作正极,1 mol/L LiClO₄ 的 PC/DME (1:1, by Vol) 混合液为电解液,金属锂片为负极,组装成 CR2025 扣式电池,静置 12 h 后由充放电测试系统在 2~4.0 V 电位区间,以 0.2C (36 mA/g) 电流倍率作充放电循环测试.

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试及物相结构分析

图 1 分别示出高锰酸钾热分解法得到的样品 δMnO_2 和注入 Ti 离子后的 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 复合材料的 XRD 图谱 (管电流 30 mA,管电压 40 kV,测试步长

0.0167°,每步停留 10 s 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$). 如图所示, δMnO_2 (a) 在 2θ 为 12.4° 和 24.9° 附近显示很尖锐的衍射峰,表明它的结晶状态为良好,属单斜晶系,空间群为 $C2/m$,层间距约为 0.72 nm. 而对 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 复合材料 (b),标志 δMnO_2 结构的特征衍射峰,即 (001) 和 (002) 峰没有明显变化,表明注入 Ti 离子后 δMnO_2 的层状结构并没有破坏.

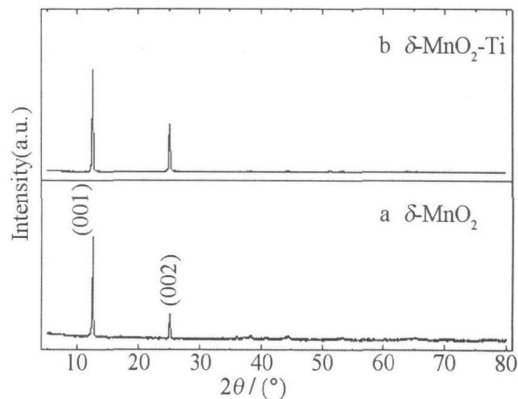


图 1 δMnO_2 (a) 和 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ (b) 样品的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of the δMnO_2 (a) and $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ (b) samples

2.2 SEM 形貌表征及元素分析

图 2 为层状 δMnO_2 (a) 及其注入 Ti 离子后的 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ (b) 的 SEM 照片. 据图, δMnO_2 的粒径约为数微米,虽然 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 样品的表面形貌在放大 2000 倍下观察没有明显变化,但如果放大 5000 倍作局部观察,则其表面存在的离子注入孔隙便清晰可见^[3]. 图 3 及表 1 分别给出样品 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 的 EDS 图谱及其分析结果,如图,该样品出现了明显的 Ti 峰,其定量结果示列于表 1,据此可计算复合材料 ($\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$) 中 Ti/Mn 的原子比为 0.013.

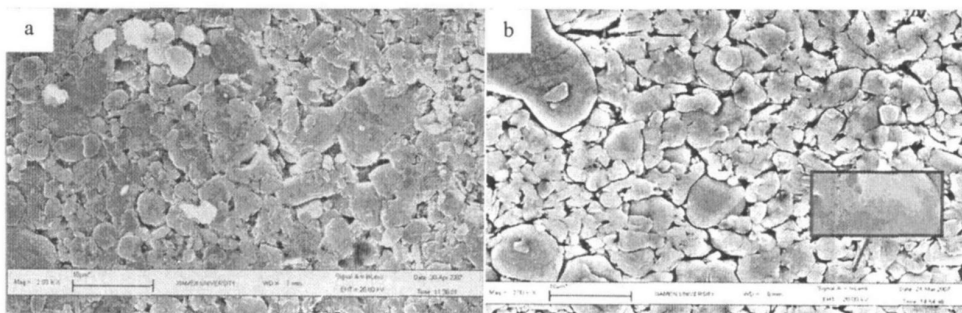


图 2 δMnO_2 与 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 样品的 SEM 图

Fig 2 SEM image of the δMnO_2 (a) and $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ (b) samples

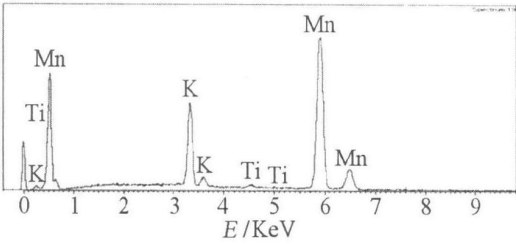


图 3 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 样品的 EDS图谱
Fig 3 EDS spectrum of the $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ sample

表 1 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 的 EDS分析结果

Tab 1 Analytic result of EDS for the $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$

Element	ω /%	Atomic%
O	31.78	59.93
K	11.45	8.83
Ti	0.62	0.39
Mn	56.16	30.85
Totals	100.00	

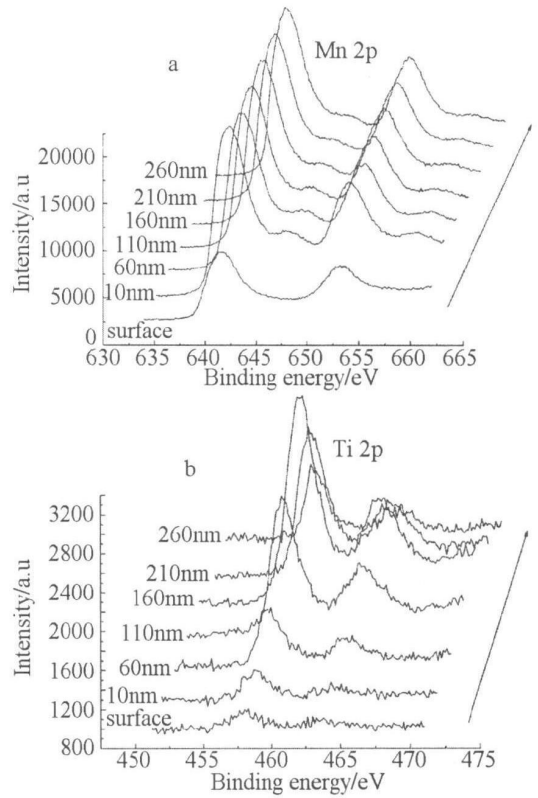


图 4 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 复合材料 Mn (a) 和 Ti (b)随刻蚀深度分布的 XPS图谱 (每条曲线上均标注出刻蚀深度)
Fig 4 XPS profile spectra of Mn and Ti in the $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ composite with different sputtering depths

2.3 XPS测试及元素分布和价态分析

图 4 示出 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 复合材料中 Mn 和 Ti 于其表面及不同刻蚀深度分布的 XPS图谱. 由图可见 Ti 离子的注入深度可大于 260 nm, 而且显示出 Ti 的 $2p_{3/2}$ 电子结合能约为 458.2 eV, 与 Ti^{4+} (458.9 eV) 接近, 表明该样品注入的钛主要是 Ti (IV), 而非以 Ti 原子 (454.3 eV) 或 Ti(II) (455.1 eV) 的形式存在, 但可能混有少量 Ti(III) (456.8 eV), 其原因尚待深入研究.

2.4 复合材料的电化学性能

将含有 δMnO_2 及 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 正极活性材料的电极分别装成扣式电池, 以 0.2 C 电流倍率作充放

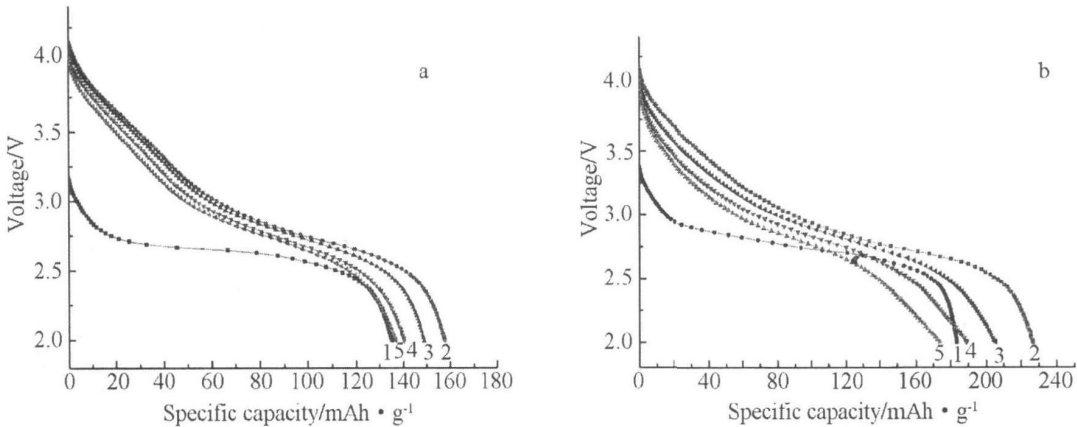


图 5 δMnO_2 和 $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ 在 0.2C 下的放电曲线
Fig 5 Discharge profiles of the δMnO_2 (a) and $\delta\text{MnO}_2\text{-Ti}$ (b) at 0.2C (4.2~2 V)

电性能测试。即如图 5 所示,未注入 Ti 的层状 $\delta\text{-MnO}_2$ (a) 其首次放电比电容量仅约为 135.1 mAh/g 最大放电比容量为 157.7 mAh/g 而注入 Ti 后的 $\delta\text{-MnO}_2\text{-Ti}$ (b), 首次放电容量为 183.5 mAh/g 最大放电容量可达 226.6 mAh/g 均较 $\delta\text{-MnO}_2$ 有明显地提高。值得注意的是,不论是 $\delta\text{-MnO}_2$ 或者 $\delta\text{-MnO}_2\text{-Ti}$ 两者的首次放电容量均低于它们各自对应的第 2 次放电容量,这主要是因为含有钠、钾等层间阳离子的 $\delta\text{-MnO}_2$, 其 Mn 的平均价态约为 3.7^[7],而在首次充电过程中,这部分阳离子可能会伴随锂离子脱出,使得 Mn 的平均价态升高,从而在随后的第 2 次放电过程中嵌入高于首次的锂离子数,增加了放电容量。更值得注意的是,与 $\delta\text{-MnO}_2$ 相比, $\delta\text{-MnO}_2\text{-Ti}$ 的首次放电容量和第 2 次放电容量,均有明显提高,究其原因,可能是由于钛离子半径大于锂离子半径^[8],当往层状 MnO_2 大面积注入钛离子 (5×10^{17} 离子/cm²) 后,材料表层构建起含 Ti 的复合结构,这种结构可能较掺 Ti 前的更加稳定,从而使得充放电后期能更好地保持层状结构的稳定性^[9],有利于锂离子的电化学嵌入/脱出,从而提高了电池的放电容量。但目前此方法尚有不足,即 $\delta\text{-MnO}_2$ 的循环性能未能得到改善,对此,我们拟借鉴在 MnO_2 中掺杂 Bi/Pb 等元素改善循环性能的方法^[10-12],作进一步研究。

3 结 论

应用离子注入的方法,向层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 中注入钛离子制备 $\delta\text{-MnO}_2\text{-Ti}$ 复合材料。实验结果表明 Ti 能有效注入层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 构筑表层复合结构,起到稳定 $\delta\text{-MnO}_2$ 层状结构的作用,对材料的初次放电容量和循环性能都起到较好的改善作用。

参考文献 (Reference):

- [1] GUO Xiao-jian (郭晓健), LI Jie (李劫), LI Yi-xiao (李益孝), et al. Studies on synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2006, (3), 310-314.
- [2] Amundsen B., Paulsen J. Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides [J]. *Adv Mater* 2001, 13, 943-956.
- [3] SHAO Na (邵娜), HUANG He-ning (黄河宁), HU Jing-bo (胡劲波), et al. Electrochemical behavior of estazolam at a Pt/glassy carbon ion implantation modified electrode [J]. *Chinese J Anal Chem (in Chinese)*, 2003, 31(5): 527-531.
- [4] Kumaba S., Kumagai N., Chiba S. Synthesis of layered MnO_2 by calcinations of KMnO_4 for rechargeable lithium cathode [J]. *Electrochim Acta* 2000, 46, (1): 31-37.
- [5] HU Jing-Bo (胡劲波), LI Qi-Long (李启隆). Studies on the voltammetric behavior of mioxantrone and its application at the Ni/GC modified electrode [J]. *Chem J Chin Univ (in Chinese)*, 2001, 22 (3): 380-384.
- [6] HUANG Xing-kang. Preparation characterization and electrochemical performances of MnO_2 [D]. Xiamen: Xiamen University, 2006.
- [7] Bach S., Pereira Ramos J. P., Baffier N. Rechargeable 3V Li cell using hydrated lamellar manganese oxide [J]. *J Electrochem Soc* 1996, 143, (11): 3429-3434.
- [8] Department of Inorganic Chemistry in Dalian Technology University. *Inorganic chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press 1990. 12.
- [9] TONG Qing-song (童庆松), YANG Yong (杨勇). Storage performance of the doped LiMn_2O_4 spinels [J]. *J Funct Mater (in Chinese)*, 2005, 36 (11): 1737-1743.
- [10] LI Juan (李娟), GONG Liang-Yu (龚良玉), XIA Xi (夏熙). Synthesis of nanophase $\alpha\text{-PbO}$ by solid state reaction and its influence on MnO_2 electrode [J]. *Chinese J Appl Chem (in Chinese)*, 2001, 18(4): 263-268.
- [11] TONG Qing-song (童庆松), GAN Hui (甘晖), LIAN Jin-ming (连锦明), et al. Research on the rechargeability of bismuth (III) doped electrolytic manganese dioxide [J]. *Battery Binonthly (in Chinese)*, 1997, 27(1): 14-17.
- [12] DING Shu-rong (丁淑荣), LI Xin-hai (李新海), WANG Zhi-xing (王志兴), et al. Modification of electrolytic manganese dioxide [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2007, (2): 165-170.

Ion-implanting Modification of Layered Manganese Dioxide and Its Electrochemical Performance

HUANG He-ning^{1,2}, LÜ Dong-ping², HUANG Xing-kang²,
ZHANG Qi-wei¹, YANG Yong^{2*}

(1. Department of Chemical and Biological Engineering Collage of Sanming
Sanming 365004, Fujian, China

2. State Key Lab for Physical Chemistry of solid Surface Department of Chemistry
Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Layered MnO_2 ($\delta\text{-MnO}_2$) was prepared by thermal decomposition of potassium permanganate. Ti was ion-implanted into such $\delta\text{-MnO}_2$ by physical techniques forming a composite ($\delta\text{-MnO}_2\text{-Ti}$). These materials were characterized by XRD, SEM, XPS techniques and their electrochemical properties were investigated. The results showed that the layered structure of $\delta\text{-MnO}_2$ did not been destroyed after Ti ion implantation, and the implanted Ti element was mainly Ti^{4+} as indicated by XPS. Both of the first and the highest discharge specific capacities of the ion-implanted layered MnO_2 ($\delta\text{-MnO}_2\text{-Ti}$), compared to those of $\delta\text{-MnO}_2$, were improved significantly.

Key words: layered MnO_2 ; ion implantation; surface structure; electrochemical performance