

2009-05-28

Preparation and Electrochemical Properties of Layered Manganese Oxide(Li-birnessite Type)

Xing-kang HUANG

Hai-tao CHANG

Jian-long GAN

Qing-shun ZHANG

Hong-jun YUE

Dong-ping LV

Yong YANG

Recommended Citation

Xing-kang HUANG, Hai-tao CHANG, Jian-long GAN, Qing-shun ZHANG, Hong-jun YUE, Dong-ping LV, Yong YANG. Preparation and Electrochemical Properties of Layered Manganese Oxide(Li-birnessite Type)[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 194-197.

DOI: 10.61558/2993-074X.1978

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/13>

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(2009)02-0194-04

Li-birnessite 型层状二氧化锰的合成及电化学性能

黄行康^{1,2}, 常海涛¹, 甘健龙¹, 张清顺¹, 岳红军², 吕东平², 杨勇^{2*}

(1. 福建南平南孚电池有限公司, 福建 南平 353009)

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

摘要: 采用 O_2 氧化法在碱性条件下氧化 Mn^{2+} , 制备 Li-birnessite 型层状 MnO_2 . X 射线衍射、扫描电子显微镜、BET 热重等技术表征 MnO_2 样品的性能. 以放电法测试 Li-birnessite 正极材料性能. 结果表明, Li-birnessite 结晶良好, 层间距约为 0.70 nm, 呈球状或类球状. 以 Li-birnessite 为正极材料的扣式电池在 0.2 C (40 mA/g) 条件下放电时容量高达 203 mAh/g, 且具有良好的倍率性能.

关键词: 层状二氧化锰; Li-birnessite 可充性锂电池; 电化学性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

二氧化锰早已广泛应用于电池、电容器、离子交换及催化等诸多领域^[1-5]. Birnessite 是一种层状结构的 MnO_2 , 其层间常含有 K^+ 、 Na^+ 及 Li^+ 等阳离子和层间水^[1,6]. 良好的层间结构使 birnessite 具有较高的容量及较好的倍率放电性能. 通过还原高锰酸盐或者氧化 Mn^{2+} , 极易获得层间含有 K^+ 或者 Na^+ 的层状二氧化锰 (分别表示为 K-birnessite 和 Na-birnessite), 但层间含 Li^+ 的二氧化锰 (Li-birnessite) 研究甚少, 其制备主要由离子交换 Na-birnessite 得到^[7], 但交换量无法完全. Chitrakar 等^[8] 和 Vitin 等^[9] 曾报道在与 Li^+/Na^+ 交换时, 仅约 95% Na^+ 得到了交换. 况且, 由水热法进行的离子交换也容易生成尖晶石而不是层状的 Li-birnessite^[7]. 本文采取碱性条件下 O_2 氧化 Mn^{2+} 的方法, 制备结晶良好的 Li-birnessite, 并研究所得产物之性能.

1 实验

1.1 材料

将 8.95 g $Mn(NO_3)_2$ (50% 水溶液) 稀释至 30 mL, 然后滴入 30 mL 含 11.2 g $LiOH$ 的 (0 °C) 的水溶液, 搅拌, 通 O_2 8.5 h (100 mL/min), 陈化过夜, 过滤洗涤, 110 °C 烘 12 h 研磨得深褐色粉末 Li-

birnessite. 采用 KOH 代替 $LiOH$ 同法制得 K-birnessite.

1.2 电池和仪器

正极: 将 Li-birnessite 乙炔黑及 PVDF 按 80 : 10 : 10 (by mass) 比例混料, 加适量 NMP 球磨 (500 rpm, 1 h) 混浆. 将浆料涂在铝箔上, 烘干 (110 °C, 2 h), 压制 (20 MPa), 再烘干 (110 °C, 0.5 h).
负极: 金属锂片. **电解液:** 1 mol/L $LiClO_4$ 的 PC/DME 溶液. 组装 CR2025 型扣式电池, 用 Abin BT-2043 充放电测试系统 (美国) 测试电池充放电性能. 电压范围: 2.0 ~ 4.2 V; 电流: 40 mA/g (0.2 C) 或 200 mA/g (1 C).

粉末 X 射线衍射仪 (Philips PANalytical X'Pert, 荷兰) 分析样品物相. FESEM LEO 1530 (英国) 观测样品形貌. 比表面分析仪 (NOVA 4000, 美国) 测试样品比表面积. 热重差热分析仪 (Netzsch STA409, 德国) 测试样品热重. 载气: 高纯 N_2 , 40 mL/min; 升温速率: 10 °C/min; 温度范围: 25 ~ 750 °C.

2 结果与讨论

图 1 示出 K-birnessite 和 Li-birnessite 样品的 XRD 谱图, 从图谱看出二者均为层状 MnO_2 (bir-

nessite)结构,除 bimesite的特征峰外,并无明显的杂相峰,表明样品具有良好的层状结构。按 $\sim 12^\circ$ 处最强峰计算得 Libimessite层间距约为 0.70 nm ,比 K-bimesite的略小(约 0.72 nm)。

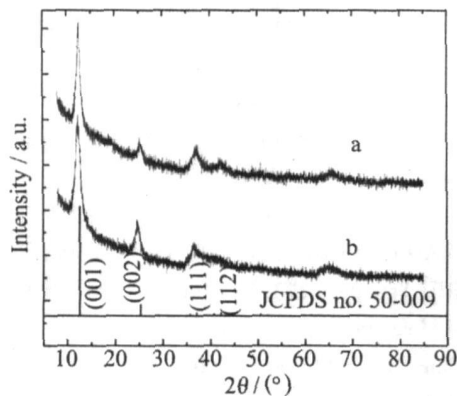


图 1 Li-bimesite (a)和 K-bimesite (b)的 XRD图

Fig 1 XRD patterns of the Li-bimesite (a) and K-bimesite (b)

图 2为 Libimessite的 SEM照片。该 Mn_2O_3 主要为球状或类球状,粒径约为 $6 \mu\text{m}$,其表面具有很多花瓣片状结构,这种片状可能与晶体沿垂直层间生长有关。经 BET测试 Libimessite的比表面约为 $123 \text{ m}^2/\text{g}$

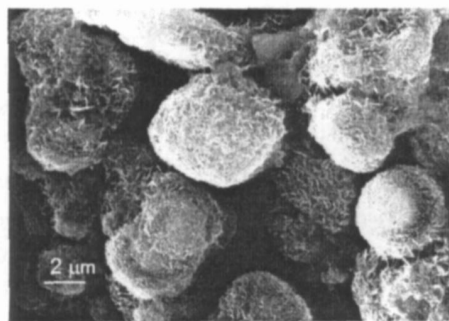


图 2 Li-bimesite的 SEM照片

Fig 2 SEM image of the Libimessite

图 3给出 Libimessite的 TG/DTG变化曲线。由图可见, Libimessite在受热过程中经历 4 个阶段: 120°C 前失去表面水, $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 区间表征层间水的脱出, $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 区间为层间水和部分氧同时消失的过程,与 K-bimesite受热转变成 cryptomene不同, Libimessite受热后则转变为类尖晶石结构锰氧化物; 500°C 后由失氧造成失重,对应

于 bimesite转变为 Mn_3O_4 。上述制备的 Libimessite结构水含量大约为 8% (by mass)。Bach等^[19]认为,若结构水完全移除将导致层状结构的坍塌;层间结构水有利于保持 bimesite充放电过程的稳定性。

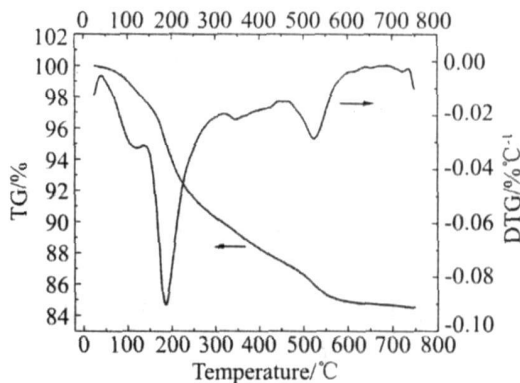


图 3 Libimessite样品的 TG/DTG图谱

Fig 3 TG/DTG plots of the sample Libimessite

图 4给出 Libimessite和 K-bimesite作正极的扣式电池 0.2C 和 1C 倍率充放电时的曲线。如图 所示, 0.2C 放电时 Libimessite初期容量达 203 mAh/g ,高于 K-bimesite的 162 mAh/g 。此因 L 的分子量较小,使 Libimessite具有较高的理论容量。若 1C 放电,则上述二扣式电池初期容量依次为 173 和 150 mAh/g 而 1C 的放电容量也分别达到

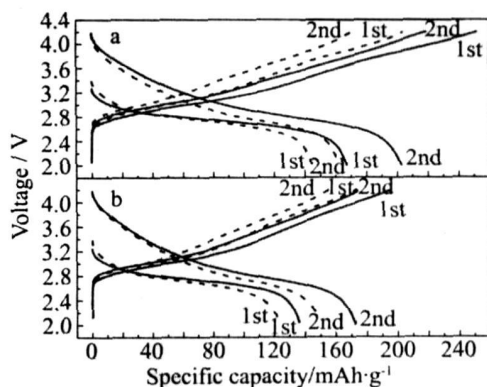


图 4 Libimessite和 K-bimesite正极扣式电池前两周期循环的充放电曲线 a) 0.2C b) 1C 曲线: — Libimessite — K-bimesite

Fig 4 Discharge/charge profiles of the coin cells made up of Libimessite and K-bimesite as cathodes during the initial two cycles at 0.2C (a) and 1C (b) curve: — Libimessite — K-bimesite

0.2 C放电容量的 85%和 93%。良好的层状结构,使 Li^+ 在放电过程快速嵌入,倍率放电性能较好。 Li-bimessite 的层间距 (0.70 nm) 较 K-bimessite (0.72 nm)小,故 1C充放电时,阻力较大。且在充放电循环过程中,并无出现 4 V的放电平台,这表明其层状结构并没有向尖晶石相转变。

以上两种 bimessite 正极扣式电池的首次充电容量均远高于首次放电容量,即如 0.2 C充放电时 Li-bimessite 和 K-bimessite 的首次充电分别高出其首次放电容量的 50%和 42%。这部分充电容量损失可能是由于 bimessite 层间阳离子(如 K^+ 和 Li^+)脱出、层间水的部分氧化以及电解液的分解所致^[11]。

图 5 示出以 Li-bimessite 作正极的扣式电池循环性能变化。如图,在 0.2 C倍率充放电,10周循环放电容量为 134 mAh/g,60周循环降为 81 mAh/g (初期容量的 40%)。与 K-bimessite 正极扣式电池相比,其初期循环衰退较快,之后衰退速率相近。容量衰退原因可能是 Mn 的溶解、层状结构的塌陷及层间水移出。放电过程中, Mn 由 4价向 3价转变,又自发歧化为 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} , Mn^{2+} 进入电解液,减少了电极活性物质,又可能扩散并沉积于锂电,升高负极电位,降低电池电压及容量。

锰,层间距约为 0.70 nm,呈球状或类球状,表面具有花瓣状微晶,有良好的填充性。0.2 C充放电时 Li-bimessite 正极扣式电池容量高达 203 mAh/g

参考文献 (References)

[1] Thackeray M M. Manganese oxides for lithium batteries [J]. Prog Solid State Chem, 1997, 25(1/2): 1-71.

[2] GAO Jun (高军), HUANG Xing-kang (黄行康), YANG Yong (杨勇). Electrochemical capacitance characteristics for MnO_2/C composite [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2007, 13(3): 279-283.

[3] ZHAO Feng-ming (赵峰鸣), MA Chun-an (马淳安), CHU You-qun (褚有群), et al. Oxygen reduction on NiMnO_2 electrode in alkaline solution [J]. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2006, 22(6): 716-720.

[4] ZHAO Li-li (赵丽丽), WANG Rong-shu (王榕树). Preparation of $\text{MnO}_2(\text{Li})$ and its ion exchange kinetics [J]. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2003, 19(10): 933-937.

[5] Li W N, Yuan J K, Gomez-Mover S, et al. Synthesis of single crystal manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS) nanostructures with tunable tunnels and shapes [J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 3066-3070.

[6] Gaillot A C, Lanson B, Drits V A. Structure of bimessite obtained from decomposition of permanganate under soft hydrothermal conditions. I. Chemical and structural evolution as a function of temperature [J]. Chem Mater, 2005, 17, (11): 2959-2975.

[7] Morales J, Sanchez L, Bach S, et al. Synthesis of $\text{Li}_x\text{MnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bimessite oxide by the hydrothermal method [J]. Mater Lett, 2002, 56(5): 653-659.

[8] Chitrakar R, Kanoh H, Kim Y S, et al. Synthesis of layered-type hydrous manganese oxides from monoclinic-type LMnO_2 [J]. J Solid State Chem, 2001, 160(1): 69-76.

[9] Vitins G, West K. Lithium intercalation into layered LMnO_2 [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(8): 2587-2592.

[10] Bach S, Pereira-Ramos J P, Baffier N. Investigation of electrochemical lithium insertion in lamellar ternary oxides of the $\text{M}_x\text{MnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ group [J]. J Power Sources, 1997, 68(2): 586-589.

[11] Leroux F, Nazar L F. 3-volt manganese dioxide: the amorphous alternative [J]. Solid State Ionics, 1997, 100(1/2): 103-113.

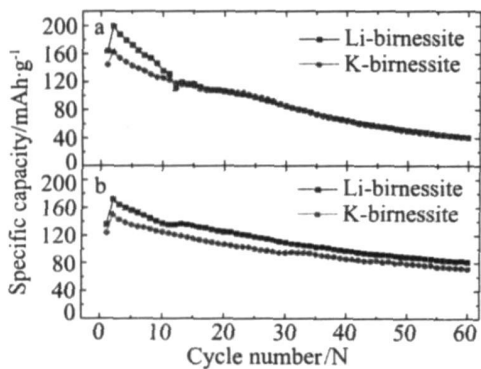


图 5 Li-bimessite 和 K-bimessite 正极扣式电池寿命性能 a) 0.2 C b) 1 C

Fig 5 Cyclic performance of coin cells made up of the Li-bimessite and K-bimessite as cathodes at 0.2 C (a) and 1 C (b)

3 结 论

制备结晶良好的 Li-bimessite 型层状二氧化

Preparation and Electrochemical Properties of Layered Manganese Oxide (Libimessite Type)

HUANG Xing-kang², CHANG Hai-tao, GAN Jian-long, ZHANG Qing-shun,
YUE Hong-jun, LV Dong-ping, YANG Yong*

(1. Fujian Nanping Nanfu Battery Company Limited, Nanping 353000, Fujian, China)

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract Layered Libimessite was prepared by means of oxidizing Mn^{2+} with O_2 gas in alkaline media. The as-prepared sample was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), BET and thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) techniques. The electrochemical properties of the material were also investigated. The results show that such a Libimessite consists of well-crystallized spherical particles with an interlayer distance of 0.70 nm. The Libimessite delivered a high discharge capacity of 203 mAh/g at a rate of 0.2 C (40 mA/g), and had good rate capability as well.

Key words layered manganese oxide; Libimessite; rechargeable lithium batteries; electrochemical properties