

研究简报

嵌入化合物  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  的水热浸渍合成研究

赖琼钰\* 卢集政 郑宗和

(四川联合大学化学系, 成都 610064)

0614.111  
TM912

本文用水热浸渍二步法合成了尖晶石型  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  微粉, 并对其采用 XRD, SEM, ICP, XPS 和 IR 等进行测试。结果表明产物为单相立方晶体, 粒子尺寸范围 0.15-0.5  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  中 X 为 0.96, 其中锰为  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  混合价态存在。该液相合成  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  材料的方法尚未见报道。

关键词:  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  水热合成 浸渍 嵌入化合物

尖晶石型

锂电池 正极材料

0 前言

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  是一种尖晶石型嵌入化合物, 作为锂离子电池的正极材料具有开路电压高, 循环性能好, 储量丰, 成本低及无毒等优点, 因而被认为是最有前途的材料之一。

目前,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < X < 1$ ) 的合成方法有传统固相法<sup>[1,2]</sup>, sol-gel<sup>[3]</sup>法, 液相共沉淀法<sup>[4]</sup>和 RF 溅射沉积法<sup>[5]</sup>等。从目前文献报道来看大多采用固相法, 液相法报道很少, 溅射法则极少报道。传统固相法操作简单, 但产物粒度大, 不均匀, 单相性差; sol-gel 法是近年发展起来的一种新的制备方法, 可制纳米粉末, 也可制薄膜, 但操作处理较为麻烦; 液相共沉淀法用于制备  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , 由于锂的难溶盐少, 锂和锰共沉淀难, 不易保证锂的化学计量。为制备单相性好, 粒度尺寸小, 化学性能及电化学性能均优的  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  尖晶石相粉末, 我们采用了一种文献从未报道过的新的液相合成路线, 即用水热、浸渍二步法合成了目标物并对其进行了 XRD, SEM, IR, XPS, ICP 等测试。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂 50%  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  溶液、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、EDTA 钠盐、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 、酒石酸钠、铬黑 T 指示剂、二甲酚橙指示剂、六次甲基四胺、 $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液, 以上试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器 高压釜, 管式炉, 温控仪, D/max-rA 型旋转阳极 X 射线衍射仪, 日立 S-450 型扫描电镜, 日立 180-80 型 ICP 仪, PE16PC, FT-IR 红外谱仪, XSAM 800 电子能谱仪。

收稿日期: 1997-07-11。 收修改稿日期: 1997-12-31。

\* 通讯联系人。

第一作者: 赖琼钰, 女, 52 岁, 副教授; 研究方向: 无机非金属材料。

## 1.2 实验内容

1.2.1 溶液制备 按照常规分析操作,用 EDTA 钠盐标准液标定 50%  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  溶液,事先用标准  $\text{Zn}^{2+}$  溶液标定 EDTA 钠盐溶液。

1.2.2  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  的合成 将由  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  溶液制得的  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  胶体转入水热釜中,温度 150 C,压力 1.5 Mpa,保温保压 2 hr,得到  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 。干燥过的  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  为红棕色,用确定浓度的锂盐溶液浸渍一定时间,用  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  处理浸渍液,抽滤,将所得的浸渍物干燥后送入管式炉,在 800 C 烧结,恒温 4 小时,随炉冷却,产物研磨后待测。

1.2.3 样品测试 用 XRD 衍射仪(Cu 靶,  $K\alpha$  辐射, 40 kV, 150 mA,  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) 分析样品物相。用 SEM(20 kV) 观察产物形貌和尺寸,用 ICP 作元素分析,用 IR(分辨率为  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) 分析样品中元素锂和锰的含量以及 XPS 测试样品中锰的价态情况。

## 2 结果和讨论

### 2.1 XRD 和 SEM 分析

由 XRD 和 SEM 分析知用水热法可制得的单相  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , 见图 1(a)。经锂盐浸渍之后,由于新生成的  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  活性很强,颗粒尺寸细小,粒径为 0.05-0.1  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Li}^+$  离子很容易被吸附在其表面,用  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  使颗粒表面上的  $\text{Li}^+$  离子原位沉淀成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 将  $\text{Li}^+$  “固定”在  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  的表面,防止了  $\text{Li}^+$  离子后处理的流失。浸渍了  $\text{Li}^+$  离子的  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  在 800 C 空气中烧结 4 小时之后得到  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  单相(见图 1(b)) 黑色粉末,颗粒尺寸明显长大粒径为 0.15-0.5  $\mu\text{m}$ , 形成立方晶体,见图 2。 $\text{Li}^+$  离子很易扩散,在烧结过程中,表面的  $\text{Li}^+$  离子将加速向  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  体相扩散而得到目标物。

### 2.2 ICP 元素分析

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  的 ICP 元素分析结果列于下表:

表 1  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  中锂和锰含量

	Li %	Mn %	Li/Mn
$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (computation, $x=1$ )	3.84	60.8	1 : 2
$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (measurement)	3.69	61.2	0.96 : 2

由锂和锰的元素分析结果可知  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  中 X 值为 0.96, 故其化学式可写为  $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。

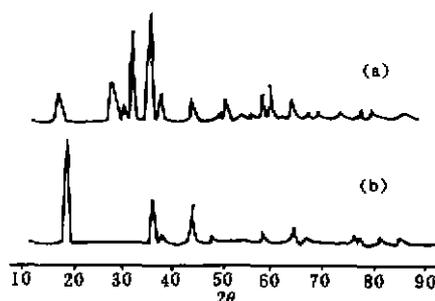


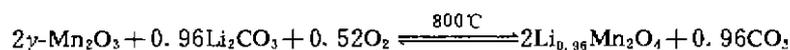
图 1 产物的粉末 X 射线衍射图  
Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of products  
(a)  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (b)  $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$



图 2  $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$  粉末 SEM 图  
Fig. 2 Scanning electron microscopy of  $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$   
( $\times 70000$ )

### 2.3 XPS 能谱分析

$\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的 XPS 能谱图(见图 3)对锰的  $2P_{3/2}$  和  $2P_{1/2}$  的电子结合能曲线拟合表明  $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$  中锰存在两种价态, 654.5 eV 与  $\text{MnO}_2$  标谱中 Mn  $2P_{1/2}$  的电子结合能(654.1 eV)接近, 642.8 eV 与  $\text{MnO}_2$  标谱中 Mn  $2P_{3/2}$  的电子结合能(642.2 eV)接近, 说明产物中存在四价锰。图中 653.2 eV 与  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (自制对照样品)中 Mn  $2P_{1/2}$  的电子结合能(653.5 eV)接近, 而 641.7 eV 与  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (自制对照样品)中 Mn  $2P_{3/2}$  的电子结合能(641.4 eV)接近, 这说明产物中也存在三价锰。这是由于浸渍产物在空气中烧结而使部分  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  中三价锰被氧化成了四价锰, 其反应式如下:



### 2.4 IR 分析

$\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的红外光谱如图 4 所示, 图中波数为  $520.0\text{ cm}^{-1}$  处峰可归属为 Li-O 伸缩振动  $\nu_{\text{Li-O}}$ , 波数为  $624.0\text{ cm}^{-1}$  处峰可归属为 Mn-O 伸缩振动峰  $\nu_{\text{Mn-O}}$ , 图中出现的小峰是由于样品在空气中吸水和吸  $\text{CO}_2$  所致。由此可知  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在空气中  $800^\circ\text{C}$  烧结后已生成了锂和锰的复合氧化物,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  已几乎完全分解。该法烧结温度比  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的分解温度( $1310^\circ\text{C}$ )低得多, IR 分析的结果与 XRD 分析结果一致。

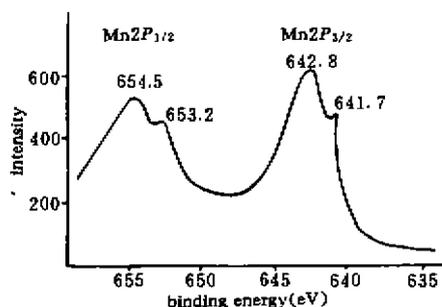


图 3  $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的 XPS 能谱图

Fig. 3 XPS peak of Mn  $2P_{1/2}$  and Mn  $2P_{3/2}$  in  $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$

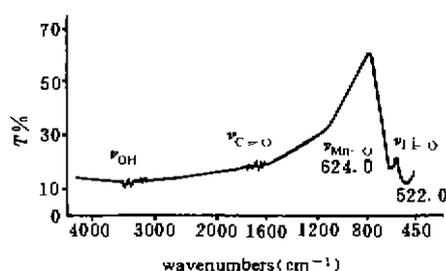


图 4  $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的 IR 光谱图

Fig. 4 Infrared spectrum of  $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$

## 3 结 论

用水热浸渍二步法可制备出  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  微粉, 式中  $x$  为 0.96。由 XRD, SEM, XPS, ICP, IR 等测试结果知, 产物为单相, 立方晶体, 粒子尺寸范围为  $0.15\text{--}0.5\ \mu\text{m}$ , 产物中锰为混合价态 ( $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$ )。通过控制浸渍锂盐液的浓度, 可制备出不同  $x$  值的  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  粉料。该法灵活可调, 重现性好, 易于掌握, 为  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  的液相合成增加了一种新的方法。

## 参 考 文 献

- [1] Guyomard, D. ; Tarascon, J.M. *J. Electrochem. Soc.* , 1993, 140, 3071.  
[2] Tarascon, J.M. et al *J. Electrochem. Soc.* , 1994, 141, 1421.  
[3] Barboux, P. et al *J. Solid State Chemistry*, 1991, 94, 185.  
[4] Huang, H. T. et al *J. Electrochem. Soc.* , 1994, 141, L76.  
[5] Hwang, K. H. et al *J. Electrochem. Soc.* , 1994, 141, 3296.

### STUDY ON $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL AND SOAKING METHOD

Lai Qiongyu Lu Jizheng Zheng Zonghe

(Department of Chemistry, Sichuan Union University, Chengdu 610064)

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel type powders used for cathodes of Lithium-ion batteries were synthesized by the hydrothermal and soaking methods that never reported before. The products are measured by XRD, SEM, ICP, XPS and IR, the results come to the conclusion that the products are a single phase, cubic crystals, its grain size 0.15-0.5  $\mu\text{m}$ ,  $x=0.96$  in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . The manganese exhibits a valency mixed by  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$ .

**Keywords:**  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  hydrothermal synthesis soaking intercalation compounds