

离子交换法制备层状 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 正极材料及其离子交换规律的研究

钟 辉^{*,1,2} 许 惠¹ 周燕芳³

(¹ 成都理工大学材料与生物工程学院, 成都 610059)

(² 成都雷雳高科技公司, 成都 610045)

(³ 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

通过共沉淀法高温固相反应在空气气氛中合成出具有 P2 型结构特征的碱青铜前驱体 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$, 研究了在 4 种不同离子交换条件下进行离子交换反应得到目标正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的离子交换规律, 并用 XRD、SEM、粒度分析和电性能测试考察了目标正极材料及其前驱体的结构、形貌和电化学性能。结果表明, 以熔融 LiNO_3 为介质于 300 °C 离子交换 4h 反应进行得最为完全, 离子交换率达 98 %, 且目标正极材料具有较完善的 O2 型层状结构, 在 2.6~2.9 V 存在唯一的充放电平台, 循环过程中未发现向尖晶石相转变; 而离子交换时间过长, 目标正极材料将出现尖晶石相而影响其放电容量和循环稳定性。

关键词: 正极材料 离子交换 层状 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$
分类号: O611.4 O614

锂离子电池因具有高比容量、高电压和稳定性好的优点, 成为目前便携式电器的主要电源。作为锂电池的关键材料, 正极材料自锂离子电池问世, 就一直受到研究者的重视。层状结构的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和尖晶石型 LiMn_2O_4 化合物是目前研究的主要正极材料^[1]。但已商品化的 LiCoO_2 正极材料价格昂贵, 污染大; LiNiO_2 正极材料合成困难, 安全性差; 尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料虽然价格低, 但实际放电比容量仅 110 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 易发生 Jahn-Teller 效应导致循环性能较差。具有层状结构的 LiMnO_2 放电容量可达 190 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 是一种具有极大发展前景的正极材料^[2-4]。

层状锂锰氧化物 (Li_xMnO_2) 属于热力学亚稳态, 起骨架支撑作用的 Mn^{3+} 极不稳定: 一方面, 在 Li^+ 嵌入与脱出过程中易发生 Mn^{3+} 向更稳定的高价态变化, 使晶体结构畸变, 向热力学稳定相尖晶石相转变^[5]; 另一方面, 由于高自旋 $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^e)$ 引起的 Jahn-Teller 畸变, 使得氧的排列发生畸变, 难以形成理想的立方紧密堆积, 从而严重地影响了其结构稳定性和电化学稳定性^[6]。Paulsen^[7] 等研究认为 O2 型层状 Li_xMnO_2 具有较为稳定的结构和良好的电化学循环性能, 因为 O2 型 Li_xMnO_2 中的氧原子排布与尖晶石

结构中 O 原子排布不同, 由 O2 型 Li_xMnO_2 到尖晶石结构 LiMn_2O_4 的转化只能通过氧晶格的重组来实现, 而这就要求破坏 Mn-O 键, 但室温条件下根本不能达到这种要求, 故 O2 型 Li_xMnO_2 在充放电过程中, 不会向尖晶石结构转换, 显示出良好的循环稳定性。采用一步合成法很难制备 O2 型 Li_xMnO_2 , 一般采用“软化学”方法即离子交换法: 先经高温固相反应制备 P2 型层状钠锰青铜前驱体 Na_xMnO_2 , 再经离子交换反应得到最终 O2 型 Li_xMnO_2 产物。故前驱体钠锰青铜-离子交换法被认为是目前合成 O2 型最为有效的技术路线^[7-9]。最常见的方法是用 LiBr -正己醇在 140~180 °C 下回流 16~24 h 进行离子交换而制得^[10,11]。该法实验条件苛刻, 离子交换不易进行完全。我们曾用熔融盐 LiNO_3 作为离子交换剂, 通过离子交换法制备出了具有 O2 型结构特征的掺镍型 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 正极材料^[12,13], 具有较好的电化学性能。目前对层状 Li_xMnO_2 合成中相关离子交换的方式和规律研究较少。本文在制备 O2 型 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 正极材料的基础上, 进一步研究不同离子交换方式对 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 晶体结构及其电化学性能的影响, 特别是 LiNiO_3 熔融状态条件下进行离子交换对所得 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 材料结构与性能的影响。

收稿日期: 2003-09-16。收修改稿日期: 2003-12-05。

* 通讯联系人。E-mail: zhongh@lib.cdut.edu.cn

第一作者: 钟 辉, 男, 44 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 能源材料。

1 实验部分

1.1 前驱体 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的制备

以 NaOH 为沉淀剂, 用分析纯 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 按 $\text{Ni}:\text{Mn}=3:7$ (物质的量之比) 在水溶液中由共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$, 于 200~300 °C 煅烧 24~36 h 后, 再加入 Na_2CO_3 (A.R.) 按 $\text{Na}:(\text{Mn}+\text{Ni})=0.8:1.0$ (物质的量之比) 混合, 在空气中 800 °C 煅烧 24 h, 取出研磨, 用冰水急冷后干燥研磨, 得到 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 前驱体。

1.2 正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的制备

取一定量碾细的 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 分别在不同介质中进行离子交换反应 ($\text{Li}:\text{Na}=10:1$): (A) 在熔融状态的硝酸锂中 (300 °C), 离子交换 1~12 h; (B) 在熔融状态的 LiNO_3 和 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (质量比 88:12) 的混合熔盐中 (300 °C), 离子交换 4 h; (C) 在 5 mol·L⁻¹ 的 $\text{LiBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 正己醇溶液中沸腾回流 (150 °C), 离子交换 16 h; (D) 在 5 mol·L⁻¹ $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (物质的量之比 3:1) 的沸腾水溶液中 (105 °C), 离子交换 24 h。将离子交换过滤后的产物用蒸馏水洗涤数遍, 80 °C 真空干燥 12 h 以上, 即合成出正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 化合物。

1.3 材料的组成分析与表征

用国产 GGX698 型塞曼火焰原子吸收仪进行组成分析。荷兰 Philips X' Pert Pro MPD 粉末 X 射线衍射仪上进行 XRD 分析, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 石墨单色器, 40 kV, 100 mA。SEM 观察在 AMRAY-1000B 型扫描电镜上进行, 加速电压 40 kV。国产 JL-1155 型激光粒度仪进行粒度分析, 以水为分散剂, 超声波分散 5 min。

1.4 电化学性能测试

将制备好的正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 与乙炔黑、粘结剂 (PTFE) 按质量比 84:8:8 混合, 加入适量有机溶剂后, 搅拌为均匀糊状, 均匀涂在铝箔集流体上, 压制 0.635 cm² 的圆形电极片, 经 120 °C 真空干燥后作为正极; 以金属锂为负极, 电解液为 1 mol·L⁻¹ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$ 溶液, Celgard 2400 为隔膜, 装配成扣式模拟电池, 用武汉蓝电电池测试仪进行充放电测试, 充放电电流密度为 0.25 mA·cm⁻², 充放电电压控制在 2.50~4.20 V。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的合成与表征

图 1 为按上述方法合成出的 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 前驱体样品的 XRD 图。从图 1 可见, 本样品的 XRD 与文献^[8]P2 型 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 的 XRD 极为相似, 在 $2\theta=15.9^\circ$ 时, 出现 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 的特征峰 002 (空间群 $C2/m$), 同为六角层状结构, 从而表明形成了具有 P2 型特征的层状 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 结构, 其氧的堆垛顺序为 ABBAAB...。在图 1 中未发现 Ni 的特征峰, 可见 Ni 均能完全进入层状结构中, 但受掺杂 Ni 的影响, 所有特征峰均发生微小偏移。进一步计算, 本样品的 $a=0.2887$ nm, $c=1.114$ nm, $c/a=3.8547$, 而 $\alpha\text{-Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05}$ 的标准值为: $a=0.2876$, $c=1.112$, $c/a=3.8665$, 本样品的 a 值明显偏大, 说明 Ni 的加入会引起 Mn、Ni 层晶格尺寸 a 的增大, 而对于层间距的影响并不大。

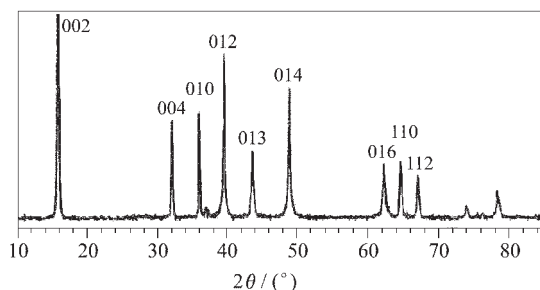


图 1 前驱体 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the precursor $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$

图 2 前驱体 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的扫描电镜 SEM 照片 (5 000 倍)。图 2 显示, 目标正极材料的前驱体颗粒呈球形, 分布均匀, 表面较光滑、清晰, 颗粒间有轻微团聚, 其平均粒径为 2.5~3.5 μm。图 3 是前驱体 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的粒度分布图。由图 3 可见, 目标正极材料及其前驱体粒度基本呈正态分布, D_{50} 为 3.71 μm, 略大于 SEM 分析结果, 且粒度分布中存在有少量在 SEM 图片中未观察到的大粒径颗粒, 这表明材料仍存在部分团聚现象。

2.2 不同的离子交换方式对材料性能的影响

图 4 是将制备出的前驱体按前述方法在不同介质、不同温度下交换一定时间后产物的 XRD 谱图 (* 为前驱体的衍射峰)。其中 (A) 是 LiNO_3 熔盐中 300 °C 交换 4 h 所得样品的 XRD 图, 该图中前驱体 002 特征峰 ($2\theta=15.9^\circ$) 基本消失, 而产物 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的特征峰 ($2\theta=18.1^\circ$) 很强, 表明离子交换基

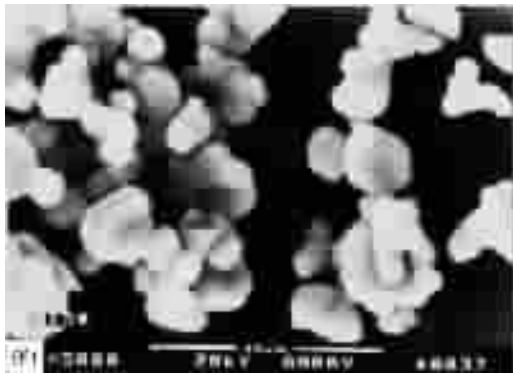


图 2 前驱体 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的 SEM 图

Fig.2 SEM photo of the precursor $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$

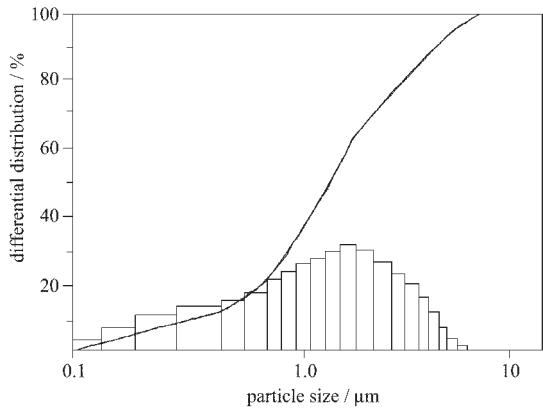


图 3 前驱体 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的粒度分布曲线

Fig.3 Particle-size-distribution curve of the precursor $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$

本完全。(B)是在 LiNO_3 和 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合熔融盐 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 交换 4 h 所得样品的 XRD 图,该图中前驱体 002 特征峰很弱,而产物 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的特征峰很强,表明离子交换进行较完全;(C)是前驱体在 LiBr -正己醇溶液中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 交换 8 h 后产物的 XRD 图,该图中 002 特征峰仍然存在,但强度相对较弱,表明交换反应并不完全,仍有部分 Na^+ 未被 Li^+ 交换。(D)为前驱体在 LiCl/LiOH 沸腾溶液中经 24 h 离子交换后产物的 XRD 图,可以看出该图中前驱体 002 特征峰强度最高,而 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的特征峰较弱,表明

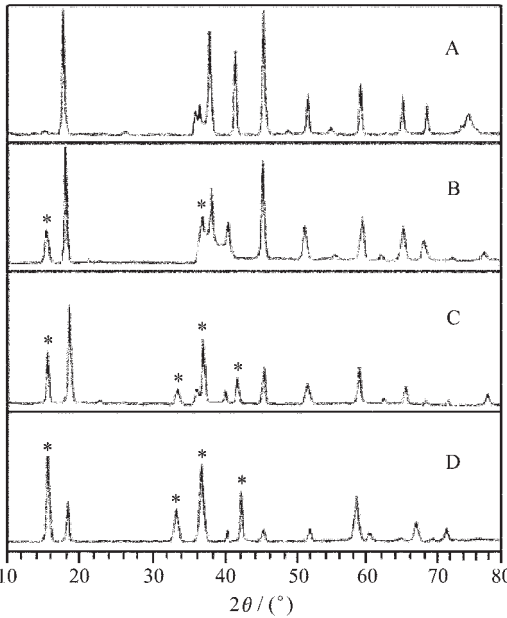


图 4 不同离子交换方式所得样品 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的 XRD

Fig.4 XRD patterns of the products $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ at different ion-exchange conditions

A: molten salt (LiNiO_3), $300\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h ; B: mixed molten salt ($0.88\text{LiNiO}_3 + 0.12\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$), $300\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h ;
C: hexanol (LiBr , $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $150\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h ;
D: water ($0.75\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O} + 0.25\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $105\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h

离子交换进行得程度较低,绝大部分仍保留原前驱体结构。通过对比这 4 种不同的离子交换条件,如果忽略介质的影响,温度是影响离子交换反应速率的主要因素。温度越高,离子交换反应速率越快,在较短的时间就能反应完全,温度越低,离子交换速率越慢,在较长时间内离子交换程度仍然很低。

表 1 列出了由不同离子交换条件所得产物的化学组成以及该样品的首次放电容量。由表 1 可见,化学成分的分析结果与 XRD 分析结果基本一致。方法 A 即 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 熔盐 LiNO_3 作为交换介质时,离子交换产物中钠的残余量最低,98% 的 Na^+ 被交换出来,表明离子交换反应基本进行完全;方法 B 由 LiNO_3 和

表 1 离子交换产物组成及其首次放电容量

Table 1 Composition of the Ion-exchange Products and Their First Discharge Capacity

number	ion-exchange conditions	samples composition	exchange efficiency / %	first discharge capacity / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)
A	molten salt, $300\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h	$\text{Li}_{0.67}\text{Na}_{0.013}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$	98.03	168
B	mixed molten salt, $300\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h	$\text{Li}_{0.66}\text{Na}_{0.019}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2\text{Cl}_{0.011}$	97.12	147
C	hexanol, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h	$\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.098}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$	85.15	142
D	water, $105\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h	$\text{Li}_{0.36}\text{Na}_{0.334}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$	49.39	117

$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合熔融盐作交换介质时离子交换也进行得较完全, 但材料的组成中仍残存有少量的 Cl^- 。由 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (物质的量之比 3:1) 的沸腾水溶液 (105 $^{\circ}\text{C}$) 作为交换介质进行离子交换的效果最差, 长达 24 h 的离子交换时间只有约 50% 的 Na^+ 被交换出来; 但由该体系进行离子交换的产物中却没有发现 Cl^- , 这可能是因为该离子交换反应温度较低, Cl^- 未进入晶体内部, 较易洗脱所致。同时由表 1 还可看出, 离子交换前前驱体的组成为 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$, 离子交换后的产物中碱金属含量明显高于前驱体中碱金属含量。段雪等^[14]认为这是由于在前驱体中层间存在一定的碱金属空位, 离子交换过程不仅是 Li^+ 与 Na^+ 置换的过程, 而且存在 Li^+ 占据碱金属层间空位的过程。在本实验中, 离子交换温度的升高, 不仅能提高 Li^+ 和 Na^+ 的交换速度, 还可使 Li^+ 占据层间碱金属空位的速率提高, 使得产物中 Li^+ 的含量提高。从表 1 中材料的首次放电容量可见, 采用方法 A, 材料的首次放电容量最高, 而 D 方法的最差, 首次放电容量仅 $117 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 5 是不同离子交换条件下所得产物的放电比容量与循环性能的关系。由图 5 可见, 不同的离子交换方式对样品的放电容量及循环性能影响很大。由方法 A 所得的产物不仅具有较高的放电容量 (首次放电容量 $168 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 循环性能也较好, 第 20 次的放电容量保持率达 94%, 说明产物的层状结构基本完善, 300 $^{\circ}\text{C}$ 高温的离子交换条件有利于其电化学稳定性。方法 B 产物尽管 Li^+ 化学计量数与方法 A 产物相当, 但材料的首次放电容量相差较大, 仅 147

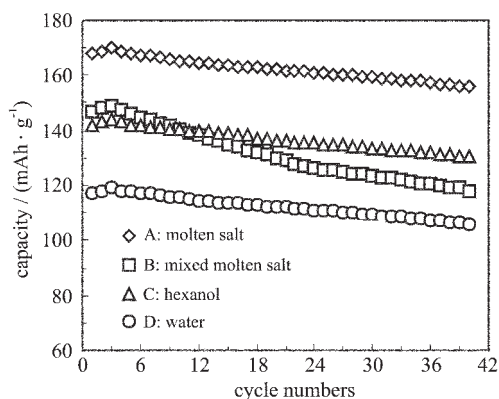


图 5 不同离子交换方式所得样品的循环次数与稳定性的关系曲线

Fig.5 Curves of cycle number vs cyclic stability of the samples at different ion-exchange conditions

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且材料的循环性能也较差, 是 4 个样品中衰减最快的, 第 20 次的放电容量仅有 $117 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 每次衰减 $1.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这可能是材料中残存的少量 Cl^- 对材料的电化学性能有极为不利的影响。其他两个样品虽然放电容量较低, 但材料的循环性能较好, 这可能是由于反应温度不高, 离子交换不够完全, 但原层状结构仍然保持较好, 因而其电化学稳定性较好。

2.3 熔融盐中离子交换时间对材料性能的影响

实验研究了在 300 $^{\circ}\text{C}$ LiNO_3 熔融盐中不同交换时间 (分别为 1 h、4 h、8 h、12 h) 对产物性能的影响。图 6 是前驱体由不同离子交换时间所得产物的 XRD 图 (* 为前驱体衍射峰, Δ 为尖晶石相的衍射峰)。由图 6 可见, 1 h 所得产物离子交换程度较低, 前驱体 002 特征峰仍然很强, 而产物的特征峰强度很弱 (见图 6A), 交换 4 h 所得产物的特征峰很明显且较强, 为 O2 型层状结构, 前驱体中的 002 特征峰基本消失 (见图 6B); 当交换时间达到 8 h 时, 前驱体的衍射峰完全消失, 但也出现了尖晶石 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的衍射峰 (见图 6C)。随着交换时间的增长, 生成的尖晶石相 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 继续增多, 当交换时间达到 12 h 时, 从图 (图 6D) 可见主要是尖晶石 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的衍射峰, 层状产物的衍射峰较弱。

图 7 是 300 $^{\circ}\text{C}$ LiNO_3 熔融盐中不同交换时间得

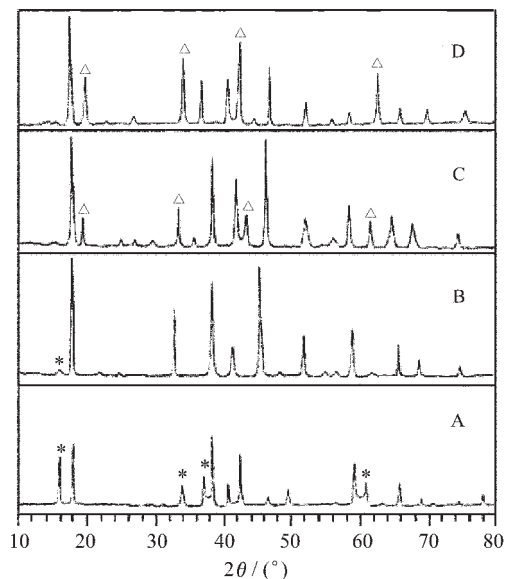


图 6 熔融 LiNO_3 中不同交换时间所得样品的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the samples at different ion-exchange time in molten salt LiNO_3

A: 1 h; B: 4 h; C: 8 h; D: 12 h

到的各样品放电容量和循环次数的关系。图 8 为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ LiNO_3 熔融盐中离子交换 4 h 和 12 h 所得材料的充放电曲线。由图 7 可见,不同的交换时间对材料的放电容量及循环性能均有较大影响。交换时间为 1 h 时,离子交换反应的程度低,材料的放电容量较低,只有 $135\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;且可能由于产物中仍有前驱体相,材料的循环性能较差,20 次的放电容量衰减了 15%。交换时间为 4 h 时,产物基本上是 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$,材料的放电容量较高,放电容量可达 $168\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 20 次后放电容量衰减 6%;且材料的充放电曲线平滑,如图 8(A)所示,在 2.6~2.9 V 存在唯一的充放电平台,显示出层状结构的充放电特征。当离子交换时间为 8 h 时,离子交换较完全,产物的初始放电容量较高,初始放电容量可达 $160\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,但因有尖晶石相出现,材料的循环性能较差,循环 20 次后的放电容量仅 $131\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而交换 12 h 时产物的首次放电容量仍可达 $158\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,但材料的放电容量极剧下降,循环 20 次后的放电容量仅 $110\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,40 次的放电容量只有 $90\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 8(B)为交换时间为 12 h 所得样品的充放电曲线。由图 8(B)可见,该样品充放电曲线的形状与图 8(A)层状 Li_xMnO_2 的充放电曲线有显著区别,图中出现了两个充电平台(分别在 3.0 V 和 3.7 V)和两个放电平台(分别在 3.7 V 和 2.9 V),且 3.7 V 左右处的放电平台非常明显,显示出典型的尖晶石型 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的充放电特征,也表明材料主要为尖晶石结构。

上述实验结果表明,离子交换时间增长,可有利

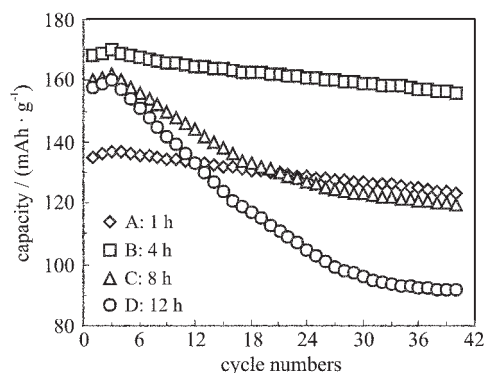


图 7 熔融 LiNO_3 中不同交换时间所得样品的循环次数与稳定性的关系曲线

Fig.7 Curves of cycle number vs cyclic stability of the samples at different ion-exchanging time in molted salt LiNO_3

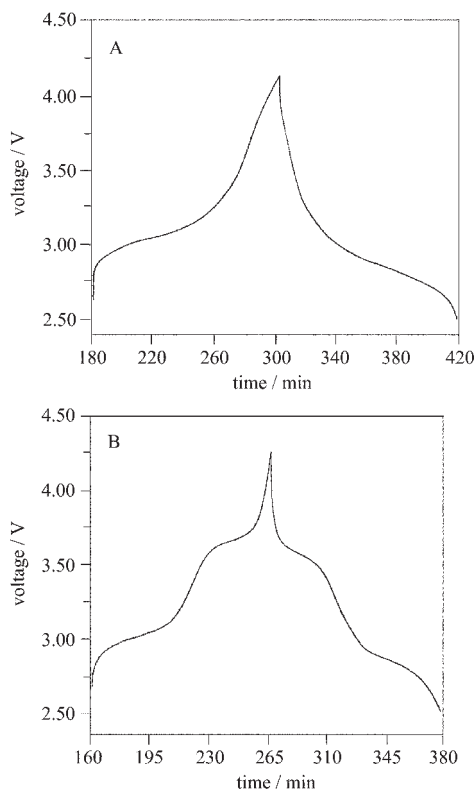
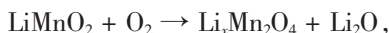


图 8 熔融 LiNO_3 中不同交换时间所得样品的充放电曲线

Fig.8 Charge and discharge curves of the samples at different ion-exchange time in molted salt LiNO_3

A: 4 h; B: 12 h

于离子交换反应进行,提高目标正极材料的充放电容量。但交换时间过长会促进新相的生成,可能是由于发生了反应:



使层状 LiMnO_2 转化为尖晶石相 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。

3 结 论

(1) 通过共沉淀法于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 在空气气氛中煅烧 24 h 合成出具有 P2 型结构特征的碱锰青铜前驱体 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 。

(2) 通过对比 4 种不同离子交换条件下的结果,以熔融 LiNO_3 介质进行离子交换效果最好,离子交换率可达 98%。如果忽略介质的影响,温度是影响目标材料结构和电化学性能的主要因素。温度越高,离子交换反应速率越快,在较短的时间内反应完全,所得产物具有较好的电化学性能。

(3) 熔融盐 LiNO_3 中离子交换时间以 4 h 为最好,目标正极材料具有较完善的 O2 型层状结构,仅

有 2.6~2.9 V 唯一的充放电平台,放电容量可达 168 mAh·g⁻¹, 20 次循环容量损失 6 %; 长时间进行离子交换导致目标正极材料出现尖晶石 Li_xMn₂O₄ 相, 严重影响材料的放电容量和循环稳定性。

参 考 文 献

- [1] Terada N., Yanagi T., Arai S. et al *J. Power Sources*, **2001**, **100**, 80.
- [2] Shaju K. M., Sabba Rao G. V., Chowdari B. V. R. *Electrochemistry Communications*, **2002**, **4**, 633.
- [3] Brouns S. *Electrochim. Acta*, **2000**, **46**(8), 2 461.
- [4] Guo Z. P., Konstantinov K., Wang G. X. et al *J. Power Sources*, **2003**, **119**~**121**, 221.
- [5] Nitta Y., Nagayama M., Miyake H. et al *J. Power Sources*, **1999**, **81**~**82**, 49.
- [6] Armstrong A. R., Bruce P. G. *Nature*, **1996**, **381**, 499.
- [7] Paulsen J. M., Thomas C. L., Dahn J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(3), 861.
- [8] Paulsen J. M., Dahn J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(7), 2 478.
- [9] Paulsen J. M., Dahn J. R. *Solid State Ionics*, **1999**, **126**(1), 3.
- [10] Paulsen J. M., Thomas C. L., Dahn J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(10), 3 560.
- [11] LU Yan-Luo(路艳罗), WEI Ming(卫 敏), YANG Wen-Sheng(杨文胜) et al *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2002**, **19**(11), 1 043.
- [12] ZHONG Hui(钟 辉), XU Hui(许 惠), WANG Wen-Cheng(汪文成) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2003**, **61**(4), 510.
- [13] ZHONG Hui(钟 辉), XU Hui(许 惠), WANG Wen-Cheng(汪文成) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2003**, **19**(4), 441.
- [14] LU Yan-Luo(路艳罗), WEI Ming(卫 敏), YANG Wen-Sheng(杨文胜) et al *Gaodeng Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2002**, **23**(11), 2 021.

Studies on the Influence of Ion-exchange Conditions of Li_xNi_{0.3}Mn_{0.7}O₂ for Rechargeable Lithium Batteries: Structure, Composition and Properties

ZHONG Hui^{*,1,2} XU Hui¹ ZHOU Yan-Fang³

(¹Department of Material and Bioengineering of Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

(²Leili High-Tech. Development Co., Ltd., Chengdu 610045)

(³Department of Material Science and Engineering of Southwest University of Science and Technology, Mianyan 621010)

Layered sodium manganese bronze Na_{0.66}Ni_{0.3}Mn_{0.7}O₂ with a P2-structure as the precursor has been synthesized in atmosphere by coprecipitation method. The influence on the structure and electrochemical properties of the aimed materials Li_xNi_{0.3}Mn_{0.7}O₂ caused by ion exchange of Na⁺ by Li⁺ at four different ion-exchange conditions have been investigated. XRD analysis, SEM and electrochemical tests were used to study the physical and electrochemical performances of the precursor and the products. The sample exchanged by molten salt LiNO₃ for 4 h shows the best electrochemical properties, which has an O2 structure and only one charge-discharge potential stage of 2.8 V when cycled between 2.5~4.2 V. Its initial discharge capacity is 168 mAh·g⁻¹ and the 40th discharge capacity remains 156 mAh·g⁻¹. But when the ion-exchange time become longer in molten salt LiNO₃, the sample would turn to spinel phase Li_xMn₂O₄.

Keywords: lithium-ion battery cathode material ion exchange Li_xNi_{0.3}Mn_{0.7}O₂