

水热法制备锂电池正极材料 o -LiMnO₂ 及其碳纳米管改性

刘立虎 陈述林 刘 凡 向全军 冯雄汉 邱国红*

(华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要: MnCl₂、LiOH、EDTA 和 NaClO 混合溶液一步水热反应合成锂离子电池正极材料正交 LiMnO₂(o -LiMnO₂), 进一步在反应体系中添加碳纳米管(CNTs)制备碳纳米管改性的 o -LiMnO₂(o -LiMnO₂/CNTs 复合材料)。采用 X-射线衍射和扫描/透射电镜表征产物的晶体结构、微观形貌, 循环伏安法和恒流充放电测试得活性材料电化学性能。结果表明, 体系中 $n_{\text{Li}}:n_{\text{Mn}}$ 控制为 8:1, 在 180 °C 反应 24 h 得到目标产物; 反应体系中添加 CNTs 形成复合材料可降低 o -LiMnO₂ 颗粒粒径、提高导电率。 o -LiMnO₂ 首次放电容量为 76.0 mAh·g⁻¹, 100 周后容量保持为 124.1 mAh·g⁻¹; o -LiMnO₂/CNTs 复合材料首次及 100 周放电容量 (基于 o -LiMnO₂/CNTs 的质量) 分别高达 94.1 和 159.8 mAh·g⁻¹。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 正交 LiMnO₂; 水热法; 碳纳米管

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)04-0703-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.100

Hydrothermal Preparation and Carbon Nanotube Modification of o -LiMnO₂ Cathode Materials for Lithium Battery

LIU Li-Hu CHEN Shu-Lin LIU Fan XIANG Quan-Jun FENG Xiong-Han QIU Guo-Hong*

(College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Hubei Province, Wuhan, 430070, China)

Abstract: Rechargeable lithium battery cathode materials orthorhombic LiMnO₂(o -LiMnO₂) was directly synthesized using hydrothermal reaction of MnCl₂, LiOH, EDTA and NaClO solutions, and carbon nanotube modified o -LiMnO₂(o -LiMnO₂/CNTs composite) was further obtained by adding CNTs into the reaction system. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffractometer and SEM/TEM, and their electrochemical performance was tested using constant current charge/discharge experiment and cyclic voltammetry. o -LiMnO₂ was formed when hydrothermal reaction was performed at 180 °C for 24 h with LiOH/MnCl₂ molar ratio as low as 8:1. o -LiMnO₂ exhibited the initial discharge capacity of 76.0 mAh·g⁻¹, and cycling capacity of 124.1 mAh·g⁻¹ after 100 cycles. The formation of o -LiMnO₂/CNTs composite decreased the particle size and electrochemical resistivity of single o -LiMnO₂. The initial discharge capacity was 94.1 mAh·g⁻¹, and increased and then kept stable after 45 cycles, and the cycling capacity was 159.8 mAh·g⁻¹ after 100 cycles. This work facilitates the preparation and electrochemical performance improvement of o -LiMnO₂ cathode materials for rechargeable lithium batteries.

Key words: lithium battery; cathode material; orthorhombic LiMnO₂; hydrothermal reaction; carbon nanotube

收稿日期: 2014-09-30。收修改稿日期: 2014-12-29。

基金项目: 国家自然科学基金(Nos.41171375, 20807019)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No.NCET-12-0862)、霍英东教育基金会高等院校青年教师基金(No.141024)、湖北省杰出青年人才基金(No. 2012FFA031)和中央高校基本科研业务费专项资金(Nos. 2013PY029、2011PY030)。

*通讯联系人。E-mail: qiugh@mail.hzau.edu.cn

锂离子电池以其高电压、高容量等优点而备受关注,在电动汽车、电子设备、军事和太空等领域有着广泛应用^[1]。层状结构的正交 LiMnO_2 和尖晶石型 LiMn_2O_4 具有资源丰富、成本低、环境友好和高倍率容量等特性,有望成为二次锂电池新一代正极材料,而前者理论容量近乎后者的 2 倍,且循环稳定性好而更具发展潜力。目前,制备 $o\text{-LiMnO}_2$ 的方法主要有高温固相法^[2-5]、溶胶-凝胶法^[6]、离子交换法^[7]和水热法^[8-10]等。上述方法多为先合成不同微结构的前驱体,如 Mn_2O_3 、 MnCO_3 、 NaMnO_2 和 $\gamma\text{-MnOOH}$ 等,进一步转化生成 $o\text{-LiMnO}_2$ ^[2-5,8-10]。 Mn_2O_3 可采用高温固相分解 MnCO_3 或纯相二氧化锰而得到,制备过程需惰性气体保护^[3,5],而多步及高温反应增加了能耗与成本。近来,采用 KMnO_4 、 MnCl_2 和 LiOH 溶液一步水热反应制备得到 $o\text{-LiMnO}_2$ 纳米颗粒,反应体系中 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$ 高达 30,锂源消耗量大^[11]。以 Mn_2O_3 为前驱体的水热反应体系中添加有机溶剂延缓反应速度,可有效降低 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$ 而制备 $o\text{-LiMnO}_2$ ^[12]。如能降低反应速率,则可望用低浓度 LiOH 一步水热反应制备 $o\text{-LiMnO}_2$,更能有效简化工序和降低生产成本。

一步水热反应难以合成 $o\text{-LiMnO}_2$,主要原因可能为其进一步氧化生成高价态锰氧化物,如 Li_2MnO_3 ,因而氧化剂的选择较为重要^[13]。我们前期研究发现, NaClO 作为氧化剂可生成不同价态的锰(Mn(IV/III/II))矿物,如红磷锰矿和 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[14-15];在反应体系中添加配位剂可有效降低 Mn(II) 氧化速率^[16]。基于此,本工作采用 NaClO 为氧化剂,以 MnCl_2 和 LiOH 分别为二价锰源和锂源,添加乙二胺四乙酸四钠(EDTA)为配体,一步水热合成 $o\text{-LiMnO}_2$;进一步在反应体系中添加碳纳米管,形成 $o\text{-LiMnO}_2/\text{CNTs}$ 复合材料;对所得产物晶体结构和形貌等理化性质进行表征,并对其电化学储锂性能进行了比较。

1 实验方法

1.1 $o\text{-LiMnO}_2$ 的制备

称取 0.989 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR)、2.259 g EDTA(AR),溶解于一定量二次蒸馏水中;称取 1.678 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR)溶解于 7.5 mL NaClO 溶液(有效氯含量不小于 5.2%)。将两溶液快速混合,去离子水调节总体积为 50 mL,然后转入有聚四氟乙烯内衬的高压釜中在 180 °C 反应 24 h。所得悬浊液离心分离,直至上清液电导约为 $20 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,再经无水乙醇超

声分散后再次离心分离固相产物,最后 60 °C 干燥 24 h,得到 $o\text{-LiMnO}_2$ 。

在上述 MnCl_2 与 EDTA 的混合溶液中加入 0.1 g 碳纳米管(管径:30~50 nm),其他条件不变,得到 $o\text{-LiMnO}_2/\text{CNTs}$ 复合材料。

1.2 理化性质表征

粉末 X-射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE)分析产物晶体结构,采用 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.154\ 06\ \text{nm})$,管压 40 kV,管流 40 mA,步长 0.02° ,扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet Avatar 300)解析碳纳米管及合成产物的特征官能团。热重分析(TG, Diamond TG, PerkinElmer Instruments)测定产物碳含量,测试条件为空气氛围,升温速率为 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。透射电镜(TEM, H-7650, Hitachi)和扫描电镜(SEM, JSM-6390/LV, 日本电子)表征产物微观形貌。

1.3 电化学性能测试

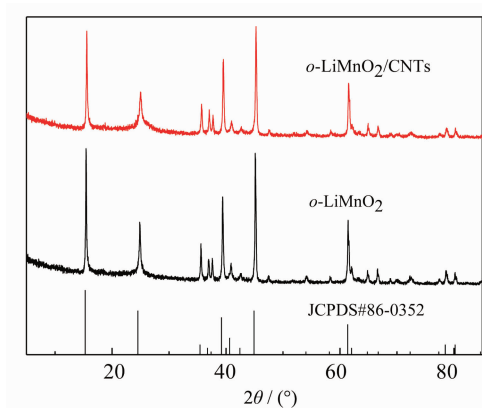
经 120 °C 热处理 12 h 后的活性物质、导电剂乙炔黑和 PTFE 乳液(60%)按质量比 75:15:10 称量,活性物质和乙炔黑研磨 30 min 使之充分混合均匀后转移至小烧杯中,加入 PTFE 乳液,用异丙醇分散,搅拌混合均匀后,擀制成厚度约 0.1 mm 薄膜,在 110 °C 下真空干燥 12 h 后切制成 $0.4\ \text{cm}^2$ 的圆形膜片($\sim 3\ \text{mg}$),膜片压在铝网制成电池正极片。对电极与参比电极均为金属锂片。电解液为 $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC}$ (体积比为 1:1:1),隔膜为 Celgard 2300 聚丙烯微孔膜。在氩气气氛的手套箱中组装 2032 扣式电池,以电流密度为 $100\ \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$,电位窗口为 2.4~4.3 V(vs. Li^+/Li)进行恒流充放电测试(高精度电池测试仪,深圳新威尔电子有限公司)。采用电化学工作站 CHI660B(上海辰华仪器有限公司)表征活性物质的循环伏安行为(扫速为 $0.1\ \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)和反应过程交流阻抗分析。

2 结果与讨论

2.1 $o\text{-LiMnO}_2$ 的制备及改性

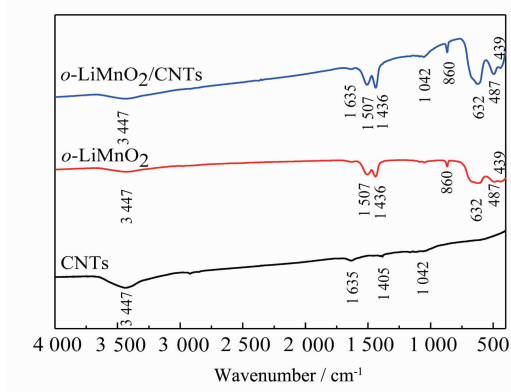
图 1 所示为 $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{MnCl}_2$ 、 $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{EDTA}$ 、 $0.8\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{LiOH}$ 和 7.5 mL NaClO 溶液在 180 °C 水热反应 24 h 所得产物 XRD 图,结果表明,产物为纯相 $o\text{-LiMnO}_2$ (JCPDS: 86-0352)。本方法一步合成目标产物,较先前报道合成锰氧化物中间体的工艺更为简单^[3-5,8-9,12]。在合成实验中,系统考察了 EDTA 和温度对产物组分的影响。

在此反应过程中,添加剂 EDTA 与 MnCl_2 先反

图1 *o*-LiMnO₂ 和 *o*-LiMnO₂/CNTs 复合材料 XRD 图Fig.1 XRD patterns of *o*-LiMnO₂ and *o*-LiMnO₂/CNTs

应,形成配合态 Mn^{2+} , 利于生成 *o*-LiMnO₂。为证实配位剂在反应中的作用,在水热体系中不添加 EDTA, 相同条件下所得产物为 Mn_3O_4 、 Li_2MnO_3 和 *o*-LiMnO₂ 混合物。纯相目标产物难以得到,可能是强碱溶液中形成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀转化为 Mn_3O_4 ,在热液条件下,在其表面生成 LiMnO_2 和 *o*-LiMnO₂, 阻碍了反应的进一步发生;而添加 EDTA,可有效降低生成 Mn_3O_4 的速度,利于形成目标产物。在制备不同结晶度锰钾矿过程中,不同碳链长度的配位剂可有效调控水热反应速率^[16]。降低反应温度,主要得到 Li_2MnO_3 、 LiMn_2O_4 和 *o*-LiMnO₂ 的混合物。前期研究结果也表明,添加剂 EDTA 和适当提高温度是合成 *o*-LiMnO₂ 关键^[17]。

为证实所得产物为纯相 *o*-LiMnO₂ 和 *o*-LiMnO₂/CNTs 复合材料,对所得产物及商业化碳纳米管进行傅里叶变换红外光谱分析。如图 2 所示,吸收峰波段

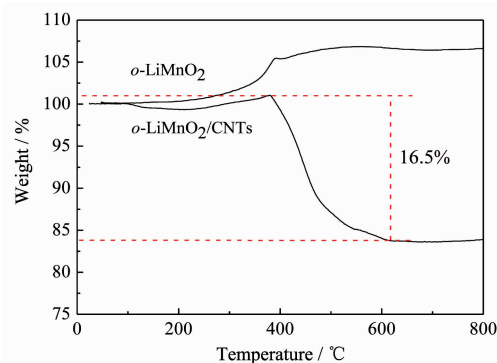
图2 *o*-LiMnO₂、CNTs 和 *o*-LiMnO₂/CNTs 复合材料红外谱图Fig.2 FTIR patterns of CNTs, *o*-LiMnO₂, and *o*-LiMnO₂/CNTs composite

为 3 447 和 1 635 cm^{-1} 分别为羟基伸缩振动和 O-H 面内弯曲振动吸收峰,也即商业化碳纳米管和合成的 *o*-LiMnO₂ 及其改性产物均存在表面吸附水。吸收峰 1 405 和 1 042 cm^{-1} 为碳纳米管表面不同化学环境中 C-O 键吸收峰,与文献报道碳纳米管红外谱峰基本一致^[18]。

吸收谱峰 487 和 632 cm^{-1} 分别为 *o*-LiMnO₂ 晶体结构中 Mn-O 键非对称和对称伸缩振动吸收峰^[2]。在 439 cm^{-1} 处有小的吸收峰主要归属为 LiO_6 八面体^[19-20], 1 507、1 436 和 860 cm^{-1} 处为 Li_2CO_3 吸收峰,原因可能为 LiOH 与 CO_2 反应生成^[21],也有可能为少量 EDTA 被 NaClO 被氧化生成 CO_3^{2-} 。其含量低, XRD 未能检测,此工作中未考虑杂相对电化学性能的影响。在 *o*-LiMnO₂/CNTs 复合材料的红外谱图中,出现了商业碳纳米管和纯相 *o*-LiMnO₂ 特征吸收峰,进一步说明所得复合材料兼有 *o*-LiMnO₂ 和 CNTs 两相组分。

为确定电极材料 *o*-LiMnO₂/CNTs 中 *o*-LiMnO₂ 的含量,对产物进行热重分析,如图 3 所示,在 200~375 $^{\circ}\text{C}$ 区间 *o*-LiMnO₂ 的 TG 曲线上升 6.7%,经计算是因为 *o*-LiMnO₂ 与空气中氧气反应生成 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (理论上升 6.3%),这与先前报道一致^[22],在 375~600 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品失重为碳纳米管的完全氧化,由此可知, *o*-LiMnO₂/CNTs 中 *o*-LiMnO₂ 的含量为 83.5%。

图 4a、b 所示为 *o*-LiMnO₂ 和 *o*-LiMnO₂/CNTs 复合材料的扫描电镜照片,可见, *o*-LiMnO₂ 的粒径分布主要为 50~200 nm, *o*-LiMnO₂/CNTs 复合材料中 CNTs 均匀分布;从透射电镜也可以看出(图 4c) *o*-LiMnO₂ 与碳纳米管结合较为紧密,且颗粒粒径有减小的趋势;而仅掺混的产物碳纳米管与 *o*-LiMnO₂ 颗

图3 *o*-LiMnO₂ 和 *o*-LiMnO₂/CNTs 复合材料的热重曲线Fig.3 TG curves of *o*-LiMnO₂ and *o*-LiMnO₂/CNTs composite

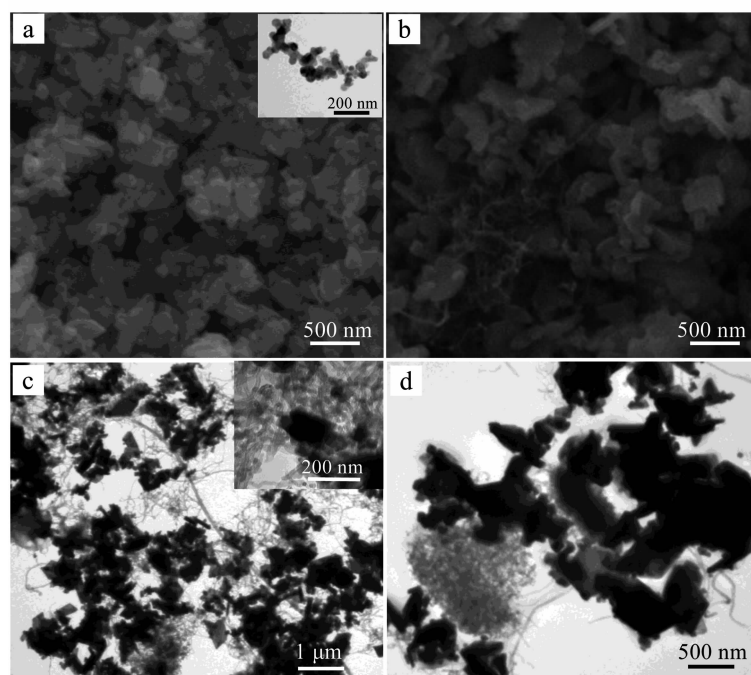


图 4 o -LiMnO₂(a) o -LiMnO₂/CNTs 复合材料(b)SEM 照片及 o -LiMnO₂/CNTs 复合材料(c) o -LiMnO₂ 掺混 CNTs(d)TEM 照片
Fig.4 SEM images of o -LiMnO₂ (a) and o -LiMnO₂/CNTs (b), and TEM images of o -LiMnO₂/CNTs (c) and o -LiMnO₂ mixed with CNTs (d)

粒分布不均,且较为松散(图 4d)。另外掺混的产物 o -LiMnO₂ 大颗粒粒径主要在 200~400 nm 范围,采用水热法制备得到碳纳米管负载的 o -LiMnO₂ 200~400 nm 的大颗粒变少,100~200 nm 的颗粒增多,这与 XRD 图谱中 o -LiMnO₂/CNTs 较纯相 o -LiMnO₂ 衍射峰强有减弱趋势相一致。

2.2 电化学性能

图 5a 所示为 o -LiMnO₂ 和 o -LiMnO₂/CNTs 复合材料的充放电循环稳定性曲线。纯相 o -LiMnO₂ 首次

放电容量为 $76.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环至 25 周后出现最大值为 $139.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而后趋于稳定,100 周循环容量保持为 $124.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 o -LiMnO₂/CNTs 复合材料首次放电容量增加至 $94.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环至 45 周后出现最大值为 $181.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,100 周循环容量保持为 $159.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比可见,碳纳米管改性能显著提高 o -LiMnO₂/CNTs 放电容量,主要原因为 o -LiMnO₂ 颗粒间表面电阻降低,图 5b 为 o -LiMnO₂/CNTs 的充放电的库伦效率图,第 1 周效率远低于 100%,说明充

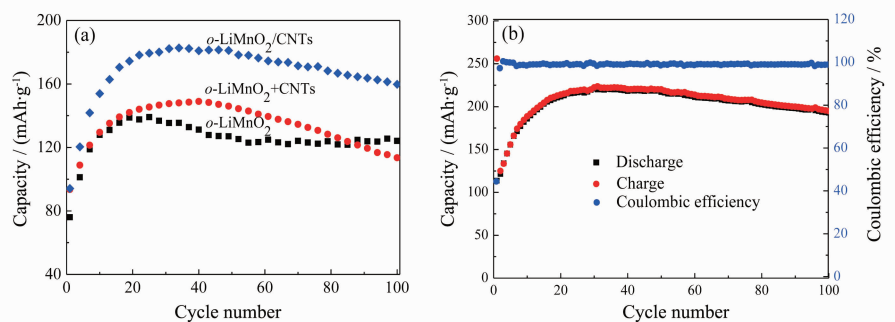


图 5 o -LiMnO₂、 o -LiMnO₂/CNTs 复合材料及 o -LiMnO₂ 与 CNTs 混合物(o -LiMnO₂+CNTs)前 100 次放电容量图(a)和 o -LiMnO₂/CNTs 的库伦效率图(b)

Fig.5 (a) The discharge capacity of o -LiMnO₂, o -LiMnO₂/CNTs composite, and a mixture of o -LiMnO₂ and CNTs during 100 cycles, and (b) the coulombic efficiency of o -LiMnO₂/CNTs composite at $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in the voltage range of 2.4~4.3 V (vs. Li⁺/Li)

电过程脱出的锂在放电过程中没有完全嵌入,这是 *o*-LiMnO₂ 由斜方结构向尖晶石结构转变,阻碍了锂离子的扩散路径所致。随着循环的进行,相变逐渐完成,锂离子的传输路径重新恢复,与之对应的比容量也逐渐增加^[23],从图 8 中充放电后的 XRD 图谱也可以看出尖晶石相 Li₂Mn₂O₄ 的存在。

为比较碳纳米管改性对提高 *o*-LiMnO₂ 电化学性能的效果及影响机制按照上述配比,称取一定量水热制备的 *o*-LiMnO₂ 和商业化 CNTs 研磨充分混合,按相同工序制成电池正极(*o*-LiMnO₂+CNTs)并组装成模拟电池,其循环稳定性如图 5a 所示。研磨混有 CNTs 后,*o*-LiMnO₂ 电化学储锂性能得以改善,首次放电容量可达 93.5 mAh·g⁻¹,40 周后增加至 148.9 mAhg⁻¹,循环 100 周后为 113.5 mAh·g⁻¹,但从 40 周开始比容量逐渐降低,且降低速度较 *o*-LiMnO₂/CNTs 明显。可见,直接掺混碳纳米管虽可提高 *o*-LiMnO₂ 放电容量,但是循环稳定性没有水热反应直接形成的 *o*-LiMnO₂/CNTs 复合材料好。

图 6 为 *o*-LiMnO₂ 和 *o*-LiMnO₂/CNTs 复合材料不同周次充放电曲线。*o*-LiMnO₂ 在充电过程中相变过程为:*o*-LiMnO₂→无序化岩盐结构→尖晶石结构,*o*-LiMnO₂ 自身电化学活性较差,但其发生相变后生成的岩盐结构和尖晶石结构活性较好^[24]。2 种材料

首周充电曲线有明显差异,*o*-LiMnO₂ 在 3.2 V 附近出现较短的充电平台,也有类似的报道^[25],可能原因是此方法合成的 *o*-LiMnO₂ 导电性较差,首周活化过程中,相变较 *o*-LiMnO₂/CNTs 慢。*o*-LiMnO₂ 在 4.3~3.6 V 无显著放电平台,经多周活化后,在 3.8 V 出现新的放电平台,而主要放电平台为 2.7 V 左右^[17]。经过 CNTs 改性后形成的复合材料,活化 5 周后,在 4.1 和 3.95 V 出现放电平台,而主要放电平台电压也增加至 2.8 V。

o-LiMnO₂ 放电总容量由两部分贡献,也即锂嵌入 LiMn₂O₄ 八面体空穴(图 6b 中 3.2~4.3 V 区间)和四面体空穴的过程^[26](图 6b 中 2.4~3.2 V 区间)。为进一步理解碳纳米管在 *o*-LiMnO₂ 充放电中的作用,将不同周次的放电容量分为两部分(表 1),从表中可看出,*o*-LiMnO₂ 与 *o*-LiMnO₂/CNTs 在 2.4~3.2 V 区间放电比容量相差不大,而在 3.2~4.3 V 区间,*o*-LiMnO₂/CNTs 相比 *o*-LiMnO₂ 比容量有明显提高,可见 CNTs 改性可使锂更快捷嵌入 LiMn₂O₄ 的八面体空穴,提高其放电比容量。

2.3 *o*-LiMnO₂ 充放电过程

图 7 为 *o*-LiMnO₂ 和 *o*-LiMnO₂/CNTs 复合材料的循环伏安曲线。氧化还原电流峰 a/a'(3.9 V)和 b/b'(4.1 V)分别为 LiMn₂O₄⇌MnO₂ 相互转化过程中锂离子

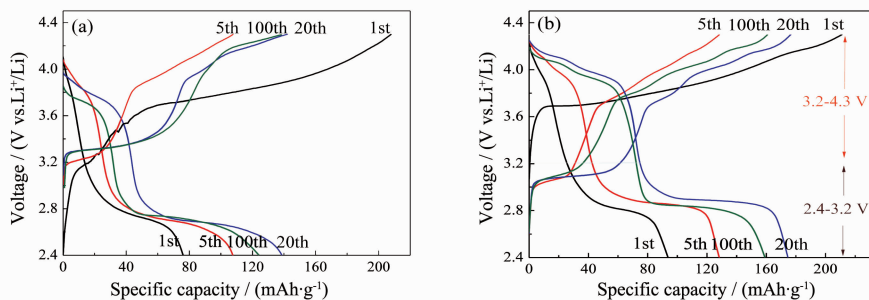


图 6 *o*-LiMnO₂(a)和 *o*-LiMnO₂/CNTs(b)复合材料不同周次充放电曲线

Fig.6 Charge /discharge profiles of *o*-LiMnO₂(a) and *o*-LiMnO₂/CNTs(b) composite at different cycles

表 1 不同样品在 2.4~3.2 V 与 3.2~4.3 V 区间放电比容量贡献

Table 1 Capacity contributions from 2.4~3.2 V and 3.2~4.3 V regions for different samples

Cycle number	Discharge capacities / (mAh·g ⁻¹)			
	<i>o</i> -LiMnO ₂	<i>o</i> -LiMnO ₂ /CNTs		
	3.2~4.3 V	2.4~3.2 V	3.2~4.3 V	2.4~3.2 V
5	25.0	82.6	42.7	5.6
20	3.4	95.4	75.3	9.3
100	31.7	92.5	72.3	6.8

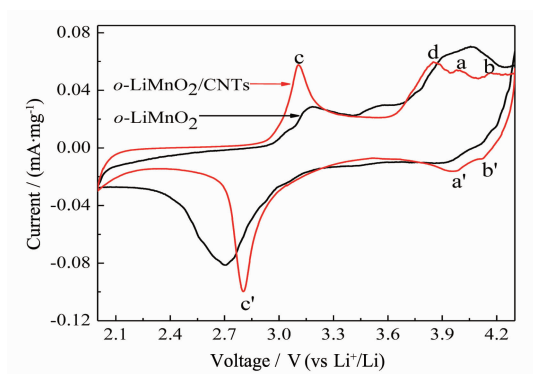


图 7 o -LiMnO₂ 和 o -LiMnO₂/CNTs 复合材料循环伏安曲线

Fig.7 CV curves of o -LiMnO₂ and o -LiMnO₂/CNTs composite at scan rate of 0.1 mV·s⁻¹

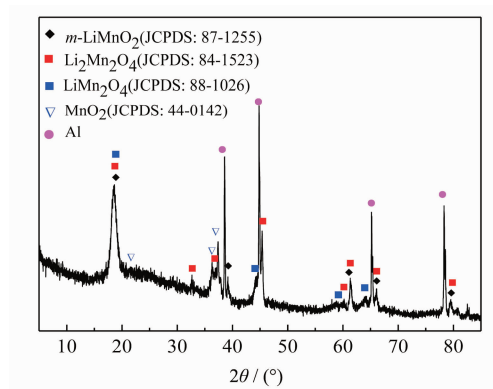


图 8 o -LiMnO₂ 电极充放电 100 周后产物 XRD 谱图

Fig.8 XRD patterns of intermediate product after 100 cycles charge-discharge test of o -LiMnO₂

子可逆的脱出和嵌入行为,氧化还原电流峰 c/c' (3.2 V/2.7 V) 主要为 $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相互转化过程中锂离子的嵌入和脱出过程^[27-28]。这与 XRD(图 8)结果一致。比较发现, o -LiMnO₂/CNTs 复合材料氧化电位发生负移及还原电位正移,该结果与充放电容量及平台变化规律一致,进一步说明经过碳纳米管改性后电阻降低,电化学活性增强。

图 9 所示为不同活性电极材料组装电池交流阻抗谱图。可见,形成 o -LiMnO₂/CNTs 复合材料后, o -LiMnO₂ 反应电阻由约 260 Ω 降低至近 210 Ω。该结果进一步明确 CNTs 改性可降低反应电阻并提高相应电化学容量和稳定性。掺杂金属离子 Co、Cr、Al 可改变 LiMnO₂ 晶粒形貌和晶胞参数,进而改善放电容量和循环稳定性^[29],而本实验中通过碳纳米管改性也可有效提高 o -LiMnO₂ 电化学储锂容量和循环稳定性。

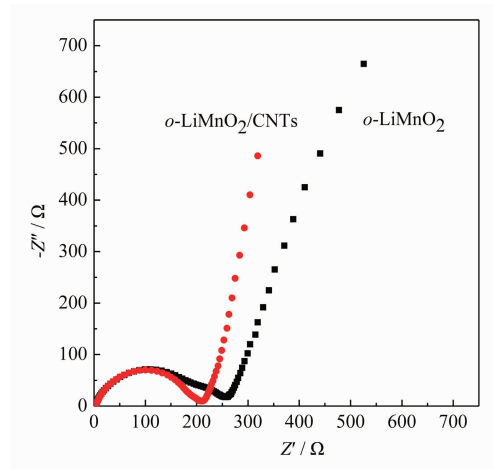


图 9 o -LiMnO₂ 和 o -LiMnO₂/CNTs 电极材料 Nyquist 曲线

Fig.9 Nyquist curves of o -LiMnO₂ and o -LiMnO₂/CNTs composite

3 结论

采用水热法一步合成锂离子电池正极材料 o -LiMnO₂ 及其碳纳米管改性的 o -LiMnO₂/CNTs 复合材料。在水热体系中 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}$ 可降低至 8:1,经 180 °C 反应 24 h 得到目标产物。反应体系中添加 EDTA、提高水热温度有利于生成目标产物。充放电过程中, o -LiMnO₂ 可转化生成 m -LiMnO₂、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 MnO_2 混合物。研磨掺混碳纳米管能提高 o -LiMnO₂ 电化学性能,而水热改性形成的 o -LiMnO₂/CNTs 复合材料增强 o -LiMnO₂ 电导,颗粒尺寸也变小,相应充放电容量和循环稳定性增加,首次放电容量为 94.1 mAh·g⁻¹,经 20 周循环后趋于稳定,100 周后容量保持为 159.8 mAh·g⁻¹。

参考文献:

- [1] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**,**451**(7179):652-657
- [2] Liu C, Nan J M, Zuo X X, et al. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**,**7**(8):7152-7164
- [3] FAN Guang-Xin(范广新), ZENG Yue-Wu(曾跃武), CHEN Rong-Sheng(陈荣升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(6):963-968
- [4] LI Yi-Bing(李义兵), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), HU Yong-Jun(胡拥军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(6):983-987
- [5] SU Zhi(栗智), YE Shi-Hai(叶世海), WANG Yong-Long(王永龙). *Chemistry*(化学通报), **2009**,**72**(11):993-997
- [6] Guo Z P, Konstantinov K, Wang G X, et al. *J. Power*

- Sources, **2003**,**119-121**(1/2):221-225
- [7] Bruce P G, Armstrong A R, Gitzendanner P L. *J. Mater. Chem.*, **1999**,**9**(1):193-198
- [8] Xiao X L, Wang L, Wang D S, et al. *Nano Res.*, **2009**,**2**(12): 923-930
- [9] Ji H M, Yang G, Miao X W, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**(9):3392-3397
- [10] JIA Chun-Hui(家春晖), LU Dao-Rong(鲁道荣), HU De-Peng(胡德鹏). *Metallic Funct. Mater.*(金属功能材料), **2012**, **19**(2):26-30
- [11] Xie J L, Huang X, Zhu Z B, et al. *Ceram. Int.*, **2011**,**37**(1): 419-421
- [12] He Y, Feng Q, Zhang S Q, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2013**,**1**(6):570-573
- [13] Huang X K, Zhang Q S, Chang H T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**,**156**(3):A162-A168
- [14] Qiu G H, Gao Z Y, Yin H, et al. *Solid State Sci.*, **2010**,**12** (5):808-813
- [15] Yin H, Liu F, Chen X H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**153**:115-123
- [16] Qiu G H, Huang H, Dharmarathna S, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**(17):3892-3901
- [17] Chen S L, Cao F F, Liu F, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(26): 13693-13703
- [18] Stobinski L, Lesiak B, Kover L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**501**(1):77-84
- [19] Riley L A, Atta S V, Cavanagh A S, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(6):3317-3324
- [20] Chitra S, Kalyani P, Mohan T, et al. *J. Electroceram.*, **1999**,**3**(4):433-441
- [21] Croguennec L, Deniard P, Brec R, et al. *J. Mater. Chem.*, **1995**,**5**(11):1919-1925
- [22] WANG Lu(王禄), MA Wei(马伟), HAN Mei(韩梅), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2007**,**65**(12):1135-1139
- [23] Yi J, Huang B Y, Wang H F, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**:3217-3223
- [24] FAN Guang-Xi(范广新), ZENG Yue-Wu(曾跃武), CHEN Rong-Sheng(陈荣升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(6):944-949
- [25] Ji H M, Yang G, Miao X W, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**:3392-3397
- [26] Nagasubramanian A, Yu D Y W, Hoster H, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2014**,**18**:1915-1922
- [27] Cook J B, Kim C J, Xu L P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2013**,**160**(1):A46-A52
- [28] Wu C, Wang Z X, Wu F, et al. *Solid State Ionics*, **2001**, **144**(3/4):277-285
- [29] CHEN Shang(陈上), WU Xian-Ming(吴显明), LIU Jian-Ben(刘建本), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2009**,**12**(40): 1964-1966