

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0203- 06

化学锂化二氧化锰的高温电化学嵌锂行为^①

李志友, 曲选辉, 黄伯云, 刘志坚

(中南工业大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 用 X 射线衍射仪检测不同锂含量的二氧化锰高温化学及随后的电化学锂化过程中的晶体结构的变化; 模拟锂硼合金阳极的热电池分析其阴极放电性能。410 ℃化学锂化时, 随 Li, Mn 原子比的提高, β 相结构的二氧化锰经层状的锂化二氧化锰结构, 转向尖晶石型结构; 750 ℃长时间保温, 锂化二氧化锰转变成 LiMn_2O_4 尖晶石和 Mn_2O_3 。500 ℃电化学嵌锂时, 也生成过渡相 Li_xMnO_2 和最终相 LiMn_2O_4 尖晶石, 其阴极放电电压与锰的初始价态不敏感, 过电位主要取决于晶体结构中锂离子的扩散通道。

关键词: 二氧化锰; 含锂合金; 热电池

中图分类号: TM911.16

文献标识码: A

层状结构的过渡族金属的二硫化物是锂合金负极的熔盐热电池最常用的正极材料, 它们具有较高的比容量和稳定的放电电压^[1], 但是放电电压较低, 如以二硫化铁为正极, 以 Li-Al , Li-Si , Li-B 合金为负极的电对的稳态电压只有 1.75, 1.9 和 2.0 V 左右^[2~5], 这有损于电池的比能量。开发出电压高、阻抗低、热稳定性良好的正极材料来发挥锂合金负极的潜在优势, 提高热电池的比功率和比能量是较迫切的极具应用价值的工作。

用于室温的高电压氧化物正极材料, 如 MnO_2 , V_2O_5 等, 在热电池的工作温度下(400~ 550 ℃), 又有热稳定性差、易与熔融的电解质反应等缺点, 而且大多数金属氧化物的电子导电性差, 需添加石墨, 这有损于比容量。锂化的金属氧化物不仅具有热稳定性高和电子导电性好的结构, 而且在阴极还原中可以进一步接纳锂离子形成 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ^[6,7], $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ ^[8,9], Li_xCoO_2 ^[10~12] 等, 由此可见, 锂化处理可以克服氧化物的某些缺点。

在常温锂离子二次电池的阴极材料嵌锂氧化物的研究中发现, 不论是层状结构的 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , 还是尖晶石型结构的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, 其电压随 Li 含量的降低而升高^[6~13]。然而伴随 Li 的脱出, 大量点缺陷(空位)的出现将会导致晶体结构的变化, 温度较高时, 还会出现氧以分子形式逃逸而失重的现象^[14,15], 因此, 高电压(低 Li 含量)和稳定性之间的协调是热电池氧化物正极材料必须面对的问题。本文对 MnO_2 不同化学

锂化程度下的结构及高温(500 ℃)进一步电化学嵌锂反应进行初步探讨。

1 实验方法

1.1 锂化处理过程

将化学纯 MnO_2 和 LiNO_3 (均从试剂店购得)分别经 400 ℃和 200 ℃干燥处理 4 h 后, 以 Li/Mn(原子比, 下同)分别为 1/4, 1/3, 1/2 的比例研磨混料, 在 200 MPa 压力下将混合料压块。(室温下的处理均在干燥空气手套箱内进行, 相对湿度 < 2%)。对含 LiNO_3 的坯料, 根据其与 MnO_2 的反应过程^[15]在井式电阻炉内、空气气氛中, 分 3 步热处理: LiNO_3 向 MnO_2 基体内熔渗(270 ℃保温 5 h); 锂化反应(410 ℃保温 6 h); 结构稳定化处理(750 ℃保温 36 h)。所有样品均采用随炉冷却的方式降至室温。着重对 MnO_2 与不同含量的 LiNO_3 反应的产物经 410 ℃或 750 ℃处理后的晶体结构进行 X 射线衍射结构分析。

1.2 高温阴极放电试验

模拟 Li-B/LiCl-KCl/ 锂化氧化物的片型单电池在 400 ℃或 500 ℃以及不同电流密度下的放电试验, 用 X-Y 记录仪监测电压随时间的变化曲线(设备自行组装)。含 Li 67%(质量分数, 下同)的 Li-B 合金是 Li_7B_6 和 Li 的两相材料(本实验室自制, 厚度 0.4 mm), 电解质隔离层(厚度 0.8 mm)是含 45% 的轻质 MgO 粘结剂的 LiCl-KCl 低共熔盐(45:

① 收稿日期: 1999- 07- 17; 修订日期: 1999- 10- 26

作者简介: 李志友(1968-), 男, 讲师, 博士研究生

55, 熔点 352 °C), 为改善待测氧化物阴极的导电性能, 掺入 30% 的 LiCl-KCl 或 40% 的 LiCl-KCl+10% 石墨粉, 再在空气中 410 °C 保温 1 h, 让 LiCl-KCl 被均匀吸附, 电极片直径 17.5 mm, 正极片重 0.4 g, 集电片为 1.0 mm 厚的纯镍片。放电前, 保温 1 min 让电池各组件达到实验温度。部分经放电的阴极材料清洗干燥后, 取样进行 X 射线衍射试验, 分析嵌锂过程中晶体结构的变化。

2 实验结果与分析

2.1 化学锂化的结构变化

图 1 是不同 Li/Mn 比的试样经 410 °C 保温处理后的 X 射线衍射谱, 由图可以看出预处理后的 β - MnO_2 和 LiNO_3 的混合物经 LiNO_3 (熔点 264 °C) 向基体 MnO_2 熔渗和 410 °C 保温处理, 晶体结构发生了改变, 其中 Li/Mn 为 1/4 和 1/3 的试样, 衍射图谱没有明显差异, 峰线较宽, 可与 Li_2MnO_3 谱线 (卡片号 27-1252) 对应; Li/Mn 为 1/2 时, 转变为尖晶石结构的 LiMn_2O_4 (卡号 18-736), 谱线仍较

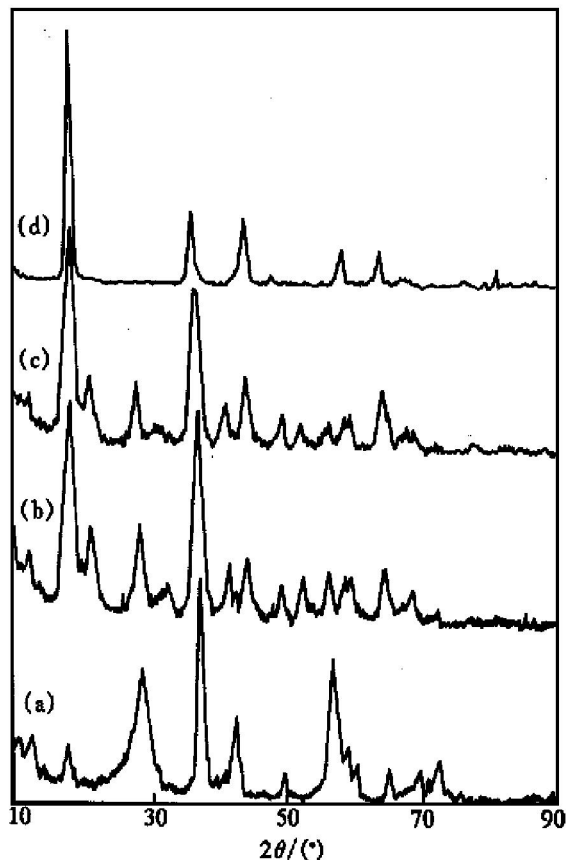


图 1 410 °C 处理的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns for specimens heat treated at 410 °C with Li/Mn atomic ratios
(a) —Li/Mn= 0; (b) —Li/Mn= 1/4;
(c) —Li/Mn= 1/3; (d) —Li/Mn= 1/2

宽。经 750 °C 保温 36 h 后, Li/Mn 值 1/4 和 1/3 的试样为 LiMn_2O_4 和 Mn_2O_3 两相, 而比值为 1/2 的试样, 谱线变细, 如图 2 示。

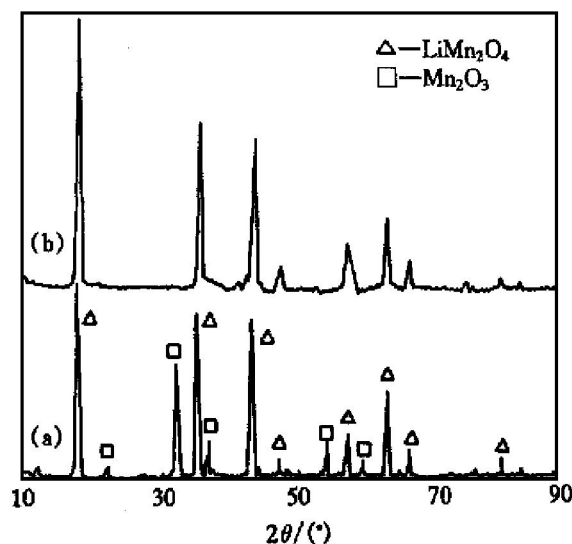
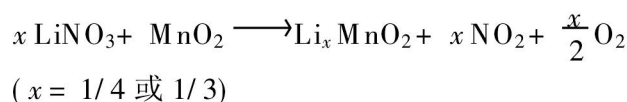


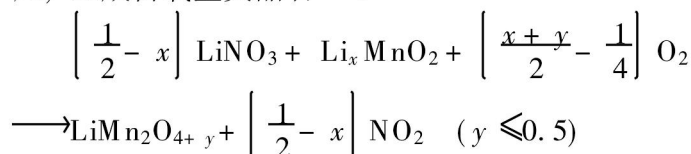
图 2 750 °C 处理的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns for specimens heat treated at 750 °C with different Li/Mn atomic ratios
(a) —Li/Mn= 1/3; (b) —Li/Mn= 1/2

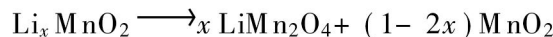
410 °C 时, LiNO_3 可与 MnO_2 发生以下反应, 生成锂化二氧化锰:



当 LiNO_3 充足时, 可以与锂化二氧化锰进一步反应, 生成富氧型尖晶石^[15]:



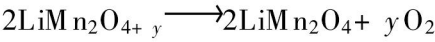
锂化二氧化锰 Li_xMnO_2 虽具有与 Li_2MnO_3 一致的晶体结构, 但完整结晶的 Li/Mn 值为 2/1, 由于锂不足, 晶体中存在大量的点缺陷 (空位), 点阵发生畸变, 这可从宽化的谱线上反映出来。由于大量点缺陷的存在和点阵畸变, 使晶体处于高能态, 有降低能量的趋势, 向较低能态的尖晶石型结构转变:



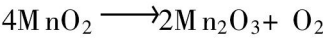
我们知道, 任何一个组元成分发生变化的反应, 需要一定的成分起伏 (结构起伏) 和能量起伏才能进行。对于 Li/Mn 为 1/2 的样品, Li 含量正好是完整 LiMn_2O_4 晶体中的 Li 含量, 无需成分起伏, 结构转变较 1/4 和 1/3 的体系易进行, 故 410 °C 保温时就可转变尖晶石结构。而低 Li/Mn 值的需要更高的温度来加快晶体中点阵原子 (离子) 的振动或扩散运动的速度以完成上述起伏。值得注意的是,

Li_xMnO_2 和 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4+y}$ 中 Mn 的平均价态大于完整尖晶石型结构中的 3.5 价, 在氧的点阵网络未受破坏时存在大量的空位, 可以进一步吸纳锂离子, 这在随后的电化学嵌锂的容量计算中可得到证实。

经 750 °C 长时间保温, Li_xMnO_2 的晶体转变较彻底, 同时富氧型的 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4+y}$ 晶体失去部分氧, 晶体结构更完整:



另一方面, 失锂的 Li_xMnO_2 (即 MnO_2) 当温度高于 530 °C 时, 进一步脱氧, 转变为 Mn_2O_3 :



2.2 阴极放电特征和反应机理

模拟热电池在 400 °C 和 500 °C 下的放电曲线形状基本相同, 但 400 °C 时, 内阻较大, 可能是电解质离子导电性能差的缘故, 为了排除电解质层的干扰, 更好地反映阴极材料的真实特征, 试验温度以选择 500 °C 为宜。图 3 是经 410 °C 处理的不同 Li/Mn 的样品在 5 A/dm² 下的放电电压与容量曲线, 开路电压 2.45 V, 与初始 Li/Mn 无关, 除 Li/Mn 为 0 的曲线不明显外, 其余曲线均由 3 段组成, 即两段斜率不等的下降直线和一个电压平台, 即阴极材料在放电过程中先经历一个放电容量与初始锂含量有关的单相嵌锂反应, 然而进入两相区。将 V-C 曲线按图 4 所示的外延处理得交点 A, B, 计算交点处的平均容量, 见表 1。

B 点附近取样的 X 射线衍射分析表明, 初始 Li, Mn 比为 0, 1/4, 1/3 的样品有 LiMn_2O_4 , 石墨和较弱的 Li_xMnO_2 与 Mn_2O_3 的谱线; 而比值为 1/2 的样品只有 LiMn_2O_4 和石墨的谱线, 如图 5 示。石墨的出现是因为制作电极时添加的石墨没有被清

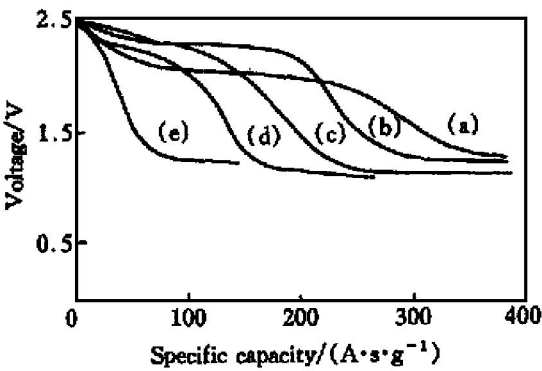


图 3 5 A/dm² 的放电曲线

Fig. 3 Discharge curves at 5 A/dm² for specimens with Li/Mn, initial atomic ratios, of (a) 0; (b) 1/4; (c) 1/3; (d) 1/2, after heat-treated at 410 °C and (e) 750 °C; discharging condition: 500 °C, Li-B anode and LiCFKCl electrolyte

表 1 5 A/dm² 放电性能指标

Table 1 Discharge properties at 5 A/dm ²				
Initial atomic ratios of Li/Mn	Specific capacity at A / (A·s·g ⁻¹)	Specific capacity at B / (A·s·g ⁻¹)	Value of x in Li _x Mn ₂ O ₄ for	
			A	B
1/4	232	300	0.93	1.06
1/3	149	210	0.94	1.07
1/2, 410 °C	108	150	1.21	1.30
1/2, 750 °C	14	54	1.025	1.101

Note: specific capacity is the discharge capacity for per unit of initial $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

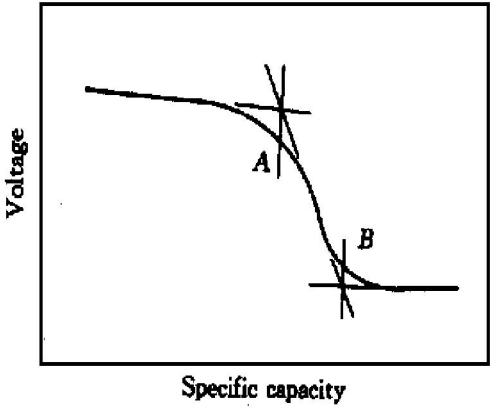


图 4 曲线外延处理示意图

Fig. 4 Schematic drawing of discharge curve's epitaxial treatment

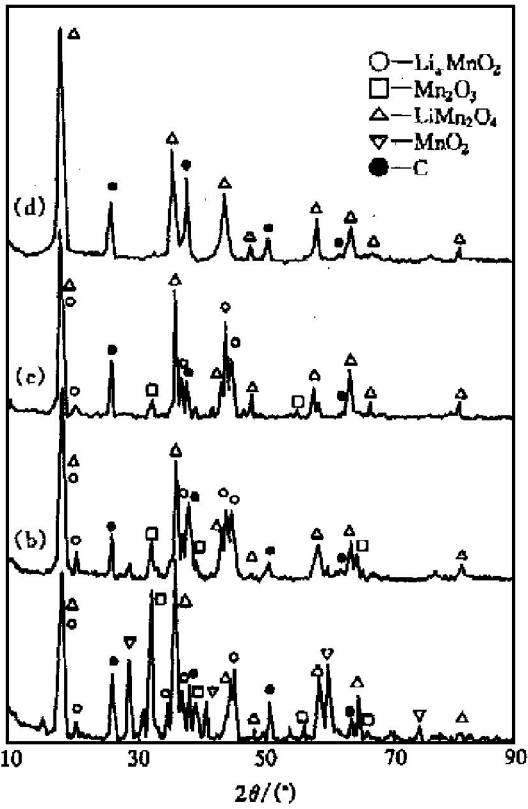


图 5 放电后的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD spectra for discharged specimens with Li/Mn (initial atomic ratios) of (a) 0; (b) 1/4; (c) 1/3; (d) 1/2, treated at 410 °C

洗掉。少量 Mn_2O_3 的产生有两种可能：一是压制电极前 410°C 保温 1 h 使电解质分布均匀的处理过程中，部分 MnO_2 被石墨还原成 Mn_2O_3 ，这可降低 A 、 B 两处所对应的容量；二是放电过程中 MnO_2 或 Li_xMnO_2 因电化学还原生成了 Mn 为 3 价的 Mn_2O_3 ，而不是 3.5 价的 LiMn_2O_4 ，这可提高 A 、 B 两点成分表示式 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中 x 的数值。实际上， Li/Mn 为 $1/4$ 的 Mn_2O_3 谱线较 $1/3$ 的强，而 x 的数值相应较小，表明 Mn_2O_3 的出现是石墨将少量 MnO_2 或 Li_xMnO_2 还原的结果，谱线相对强弱表明，这种还原随 Mn 的价态的下降而减弱。 Li_xMnO_2 相的出现，尤其在 $\beta\text{-MnO}_2$ 中，表明电化学锂化时，先生成层状的 Li_xMnO_2 结构，在高温及锂离子的冲击下再转变为尖晶石结构的 LiMn_2O_4 ，这一结果与化学锂化一致。

常温电化学嵌/脱锂反应的研究表明，当 $0 \leq x \leq 1$ 时， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 处于单相区，脱/嵌锂电压 4V； $1 < x \leq 2$ 时为 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 两相，电压 3V^[6,7]。通常，电池并不在真正热力学平衡条件下放电，相变的发生难以觉察，脉冲放电曲线表明，如图 6 示，尽管放电电压随时间(嵌锂量)的增长而下降，但开路时电压几乎可以回复到初始电压值，尤其在 B 点以前。由此可以判定， A 点以前，锂嵌入 MnO_2 ， Li_xMnO_2 或富空位的 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4+y}$ ，向形成较完整结晶的尖晶石晶体方向发展； B 点以后，随着嵌锂进行，大部分的 LiMn_2O_4 晶粒向 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 转化，但仍有少数晶粒内 Li/Mn 值小于 $1/2$ ； AB 之间，单相嵌锂、 LiMn_2O_4 转变 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的反应同时存在。 B 点附近 X 射线衍射试验没有

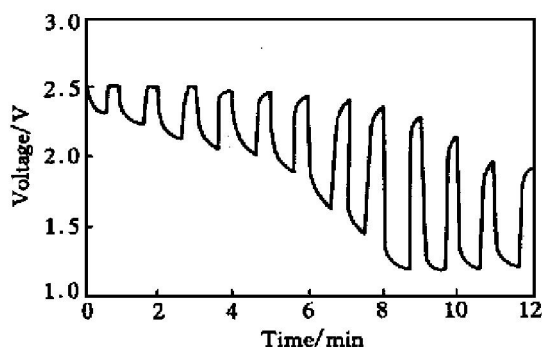


图 6 富空位尖晶石脉冲放电曲线

Fig. 6 Pulse discharge curve for vacancy-rich spinel specimen with Li/Mn initial value of $1/3$, cyclically loaded with $5\text{ A}/\text{dm}^2$ for 40 s and out of load for 20 s; discharging condition: 500°C , Li-B anode, LiCl-KCl electrolyte

出现 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的峰线，可能是其含量太少或谱线被其它物相的谱线掩盖的缘故。

Li/Mn 值为 $1/2$ 的 MnO_2 和 LiNO_3 的混合物 410°C 和 750°C 处理后虽具有相同的晶体结构，但只经 410°C 处理的产物有较高的电化学单相嵌锂容量，这表明其晶体中有较高的可容纳锂离子的空位浓度，晶体结构有 3 种理想状态： $(\text{Li}_{1-x}\square_x)_{8a}(\text{Mn}_{2-2x}\square_{2x})_{16d}\text{O}_4$ ， $(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)_{8a}(\text{Mn}_{2-2x}\square_{3x})_{16d}\text{O}_4$ 或 $(\text{Li}_{1-3x}\square_{3x})_{8a}(\text{Mn}_{2-2x}\text{Li}_{2x})_{16d}\text{O}_4$ 。（“ $\square$ ”表四面体的 $8a$ 或八面体的 $16d$ 阵点为空位。）从能量的角度分析，3 个结构中只有一种能态最低，结构相对稳定，但是由于材料没有处于一种真正热力学平衡状态，而且温度较高，离子或空位运动较快、较频繁，笔者认为，这 3 种状态均可出现。如果两种空位在放电过程都被锂离子填充并生成完整的尖晶石晶体的话，容量取 A 、 B 两点的平均值，那么经 410°C 和 750°C 处理后每个 LiMn_2O_4 单元内的空位数约为 0.26 和 0.063 个，上述表达式的 x 值约 0.087 和 0.021。

2.3 结构与锂离子的扩散

热电池利用熔盐高的离子导电性来大电流放电是其优势之一，这要求阴极材料具有 Li^+ 快速扩散的通道，这也是氧化物电极必须解决的问题。在低电流密度下，电压的 3 段较明显，在 $20\text{ A}/\text{dm}^2$ 下，除有明显的电压平台外，看不到较平坦的嵌锂区，而且进入平台前所嵌锂的量明显低于 $5\text{ A}/\text{dm}^2$ 条件下的，如图 3、7 所示，这不完全是与电流成线性关系的欧姆内阻起作用的缘故，同时也不是电解质层离子扩散困难所引起的。

另外， MnO_2 中 Mn 的价态高于 Li_xMnO_2 ，

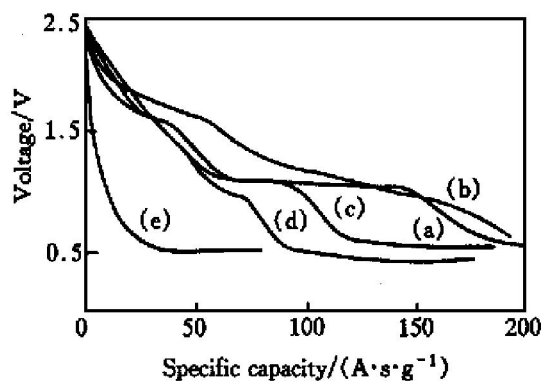


图 7 $20\text{ A}/\text{dm}^2$ 的放电曲线

Fig. 7 Discharge curves at $20\text{ A}/\text{dm}^2$ for specimens with Li/Mn (initial atomic ratios) of (a) 0; (b) $1/4$; (c) $1/3$; (d) $1/2$, after treated at 410°C and (e) $1/2$, after 750°C ; discharging condition: 500°C , Li-B anode and LiCl-KCl electrolyte

$\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}$ 晶体中 Mn 的平均价态, 但其开路电压均为 2.45V。5 A/dm² 下单相嵌锂时, $\beta\text{-MnO}_2$ 的电压最低, 尖晶石晶体次之, 见图 3; 20 A/dm² 时 MnO_2 进入平台区的比容量低于初始 Li/Mn 为 1/4 的样品。这一切表明放电过程中存在一个不可忽视的动力学问题, 即电极晶体中 Li^+ 扩散问题。

密排六方结构的 $\beta\text{-MnO}_2$ 晶体是以八面体 (MnO_6) 为单元的单链结构, 隧道截面积较小, Li^+ 扩散较困难, 且易被电解质中半径较大的 K^+ 所阻塞, 由于 Li^+ 扩散通道不畅, 聚集在晶体表面的 Li^+ 被迫进入氧的四面体点阵中, 在嵌入四面体的 Li^+ 与共面的八面体的 Mn^{4+} 的静电作用下, 氧点阵切变成立方密排结构 (ccp), 即形成尖晶石结构的 LiMn_2O_4 ^[7]。同时, Li^+ 在表面的聚集带来的扩散极化以过电位较大的结果表现出来。因为 Li^+ 难以扩散到晶粒内部, 大电流下, 外部区可能已转变为 LiMn_2O_4 甚至是 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, 而内部仍为 MnO_2 , 未锂化成 Li_xMnO_2 , 于是在放电曲线上呈现出单相区与两相区之间的过渡不明显, 且进入两相区时的实验容量低于理论容量的特征。

Li/Mn 为 1/4 和 1/3 的试样 410 °C 生成的 Li_xMnO_2 是 LiCoO_2 型层状结构的变种, 氧面切变使锰离子仍处在 (MnO_6) 八面体中, 锂离子所处的四面体转变为三棱柱^[7, 13]。一方面, 由于 Li 的不足, Li 层中有大截面积的空隙, 为放电时 Li^+ 扩散提供了快速通道, 过电位相对较小; 另一方面, 这种堆垛是一种亚稳结构, 在进一步嵌锂或高温下的结构起伏的诱导下, 可转变成稳定的尖晶石型结构。

Li/Mn 为 1/2 的试样 410 °C 保温处理时, 若层状结构向尖晶石型结构转变不彻底, 就会出现两者的杂化结构, 层状结构的 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ 中锂面仍有一半未填充, 可作放电时 Li^+ 的扩散通道。即使已转变为尖晶石结构, 由于富氧, 部分 Li 进入 Mn 阵点形成的 ($\text{MnLi})_2\text{O}_4$ 网络结构, 仍存在 Li^+ 扩散的三维通道^[6, 7]。可见, Li^+ 最易扩散的结构是缺 Li 的 Li_xMnO_2 层状结构, 最难扩散的是 $\beta\text{-MnO}_2$ 结构, 这可由图 3 中的电压变化反映。另外, 在大电流下晶粒外部区迅速转变结晶较完整的 LiMn_2O_4 相封闭了通道是制约 Li^+ 扩散的主要因素, 电压曲线没有反映结构与过电位 (Li^+ 扩散) 的真实关系。

一个意外的实验发现表明, 可不改变成份、只进行适应的热处理达到改变晶体结构、降低极化的目的。经 750 °C 保温 36 h 的 Li/Mn 为 1/4 的产物, 混合 LiCl-KCl 和石墨, 410 °C 在空气中保温 1.5 h,

大电流放电较只经 410 °C 要平稳得多, 如图 8 示; 放电时没有出现锂化二氧化锰, 如图 9 示。可能是 750 °C 处理后的 Mn_2O_3 晶粒较细小, 410 °C 被空气氧化时, 沿 LiMn_2O_4 的某晶面生成共格的 MnO_2 , 它具有完全脱锂的 LiMn_2O_4 的网络结构 $\square\text{Mn}_2\text{O}_4$, 其三维通道有利于 Li^+ 扩散的缘故。

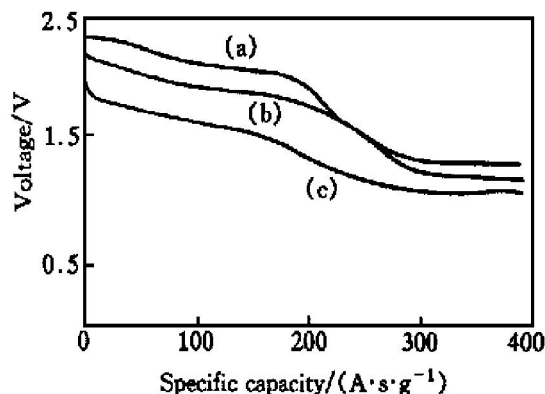


图 8 特殊处理 Li/Mn 比为 1/4 产物的放电曲线

Fig. 8 Discharge curves for specially treated product with Li/Mn of 1/4 at current density of (a) 5; (b) 10 and (c) 20 A/dm²; discharging condition: 500 °C, Li-B anode and LiCl-KCl electrolyte

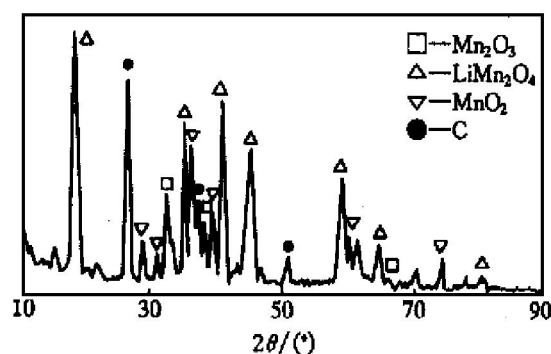


图 9 特殊处理 Li/Mn 比为 1/4 产物的放电后的 X 射线衍射图

Fig. 9 XRD pattern for specially treated specimen with Li/Mn ratio of 1/4 after discharged

3 结论

1) 二氧化锰 410 °C 化学锂化时, 随锂含量的增加, 产物的晶体结构由 β 相, 经锂化二氧化锰, 转变为尖晶石型结构; 750 °C 长时间保温后, Li/Mn 为 1/4 和 1/3 的产物为 Mn_2O_3 和 LiMn_2O_4 , 比值为 1/2 的试样, 尖晶石结构更完整。

2) 化学锂化产物 500 °C 阴极放电时, 均生成完整结晶的 LiMn_2O_4 相; 单相嵌锂容量取决于初始锂含量或热处理工艺; β 相电化学锂化时结构变化与

化学锂化一致。

3) 模拟热电池的放电电压主要取决于阴极材料的晶体结构中锂离子的扩散通道, 开路电压与结构及锰的初始价态不敏感。

REFERENCES

- [1] Guicotti R A, Reinhardt F W. Lithiation of FeS_2 for use in thermal batteries [R]. SAND-86-2, 1986.
- [2] Gay E C, Vissers D R, Martino F J, et al. Performance characteristics of solid lithium-aluminum alloy electrodes [J]. J Electrochem Soc, 1976, 123(11): 1591~ 1596.
- [3] Sharma R A, Seefurth R N. Thermodynamic properties of the lithium-silicon system [J]. J Electrochem Soc, 1976, 123(12): 1763~ 1768.
- [4] James S and Devries L E. Structure and anodic discharge behavior of lithium-boron alloys in the LiCl-KCl eutectic melt [J]. J Electrochem Soc, 1976, 123(3): 321~ 327.
- [5] Sanchez P, Belin C, Crepy G, et al. Preparation and characterization of lithium-boron alloys [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 240~ 246.
- [6] Aydinol M K and Ceder G. First-principles prediction of insertion potentials in LiMn oxides for secondary Li batteries [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(11): 3832~ 3835.
- [7] Thackeray M M. Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(8): 2558~ 2563.
- [8] Pistoia G, Pasquali M, Wang G, et al. $\text{Li/Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ secondary batteries: synthesis and characterization of an amorphous form of the cathode [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(8): 2365~ 2370.
- [9] Dai J, Li S, Gao Z, et al. Low-temperature synthesized LiV_3O_8 as a cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(9): 3057~ 3062.
- [10] Wolverton C, Zunger A. Prediction of Li intercalation and batteries voltages in layered vs. Cubic Li_xCoO_2 [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(7): 2424~ 2431.
- [11] Ven A V D, Aydinol M K, Ceder G. First-principles evidence for stage ordering in Li_xCoO_2 [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(6): 2149~ 2155.
- [12] Li W, Currie J C. Morphology effects on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(8): 2773~ 2779.
- [13] Vitins G and West K. Lithium intercalation into layered LiMnO_2 [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(8): 2587~ 2592.
- [14] Arai H, Okada S, Sakurai Y, et al. Electrochemical and thermal behavior of $\text{LiNi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti}$) [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(9): 3117~ 3125.
- [15] Xia Y, Yoshio M. Optimization of spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ as a 4V Li cell cathode in terms of a Li-Mn-O phase diagram [J]. J Electrochem Soc, 1977, 144(12): 4186~ 4194.

Electrochemical intercalation performance of chemically lithiated manganese dioxide at high temperature

LI Zhiyou, QU Xuanhui, HUANG Baiyun, LIU Zhijian

State Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha, 410083, P. R. China

Abstract: Changes of crystal structure of manganese dioxide during chemical and following electrochemical lithiation at high temperatures were determined using X-ray diffractometer, and the cathodical discharge properties of the compounds were analysed by simulating thermal batteries with a lithium-boron alloy anode. After chemically lithiated at 410°C , with the increase of Li/Mn molar ratio, $\beta\text{-MnO}_2$ turns to spinel structure compounds through layered lithiated manganese dioxide which can change to spinel compounds and Mn_2O_3 if long-time exposed at 750°C . Intermediate phase Li_xMnO_2 and final spinel phase LiMn_2O_4 also occurred if MnO_2 or Li_xMnO_2 were electrochemically lithiated at 500°C . The voltage of chemically lithiated compounds was not sensitive to Mn's initial valence when they were cathodically discharged, while over-potential was dependent mainly on the channels in which lithium-ions can diffuse inside the crystals.

Key words: manganese dioxide; lithium alloys; thermal battery

(编辑 朱忠国)