

文章编号:1673-9981(2014)02-0083-05

高温固相法制备 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料及其性能研究*

王英,王海霞,肖志平,肖方明,唐仁衡

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)稀有金属研究所,广东 广州 510650

摘要:采用高温固相法制备了 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料,通过 XRD, SEM, 恒流充放电和循环伏安等测试方法,研究了在不同煅烧温度下合成的 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的结构和电化学性能. 结果表明:在 700~850 °C 温度范围内,煅烧时间为 10 h 的条件下,获得的材料均具有单一相橄榄石型结构. 随着煅烧温度的升高,颗粒尺寸变大,形貌改变,且发生团聚. 经 750 °C 处理的材料具有较好的综合电化学性能,放电平台较高,以 0.05 C 电流充放,放电比容量可以达到 100 mA·h/g, 30 次循环后,容量保持率为 73%.

关键词:锂离子电池; LiMnPO_4 ; 碳包覆; 镁掺杂; 高温固相法

中图分类号: TM912.9; TM531

文献标识码: A

具有橄榄石结构的 LiMnPO_4 是近年来出现的一种新型高嵌锂电位正极材料,以此材料组装的锂离子电池具有较高的能量密度和较好的安全性能,因而受到人们的广泛关注. 由于纯 LiMnPO_4 材料的电导率仅为 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ S/cm, 远低于 LiFePO_4 材料的电导率,故这种材料本身的电化学性能较差,例如,放电比容量远远小于其理论值,循环性能和大电流放电性能也较差. 为使该材料能够得到实际应用,必须对其进行表面包覆^[1-3]和离子掺杂改性^[4-5]等处理,提高材料的导电性能,从而改善材料的电化学性能. 除此之外,通过控制 LiMnPO_4 材料的颗粒大小和形貌也是较为有效的措施. 汪燕鸣等人^[6]采用水热法及化学气相沉积碳层工艺制备了 LiMnPO_4/C 材料,颗粒尺寸小于 100 nm, 0.1C 放电比容量达到 124 mA·h/g, 经过 100 次循环后,容量保持率达到 96%, 还具有较好的高倍率放电性能. The Nam Long Doan 等人^[7]在 H_2 和 N_2 混合气体气氛中通过喷雾热解、煅烧获得的球形 LiMnPO_4/C 材料,二次

颗粒平均粒径为 1 μm , 是由许多颗粒尺寸为 40~250 nm 的一次颗粒组成的, 0.1C 放电比容量可以达到 145 mA·h/g, 特别是以 10C 倍率放电, 比容量还能达到 145 mA·h/g, 具有良好的循环稳定性. 本文采用高温固相法合成了复合材料 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$, 并考察了煅烧温度对材料的结构、形貌及电化学性能的影响.

1 实验部分

1.1 材料制备

以 Li_2CO_3 , MnCO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料. 按化学式 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 称取一定量的上述原料, 其中葡萄糖的量占其他原料总量质量分数的 40%. 将称好的原料依次放入球磨罐中混合 24 h, 球料质量比为 3:1. 混匀之后, 将原料置于通有氩气气氛的热处理炉中, 分别在 700, 750, 800 和 850 °C 下煅烧 10 h,

收稿日期:2014-01-20

* 基金项目:广州市应用基础重点项目专项资金(12C54041653)

作者简介:王英(1971-),女,山西太原人,教授级高工,硕士.

煅烧结束后随炉冷却到 100 °C 以下,二次球磨 3 h,筛分,最后得到 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料。

1.2 性能表征

采用日本理学 RINT-1100 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$),测试 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 的晶体结构;采用日本电子株式会社 JSM-6380LA 型扫描电子显微镜,测试材料颗粒形貌。

材料的电化学性能是采用模拟电池来测试的。模拟电池的组装按以下步骤进行:按质量比 80:10:10 分别称量活性物质、导电乙炔黑和聚偏聚乙烯 (PVDF),先将活性物质与导电乙炔黑混合并研磨均匀,同时将 PVDF 溶解在适量的分散剂甲基二吡咯烷酮(NMP)中,然后将混合物放入 NMP 中,搅拌均匀,制成一定粘度的浆料,均匀地涂在铝箔基体上,干燥后压实,再次干燥后进行称量,放入真空手套箱中,即制成模拟电池的正极。负极为金属锂片,电解液为 1 mol/L 的 LiPF_6 、碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC),体积比为 1:1:1,隔膜为 Celgard 2500 隔膜。所组装的电池为 2032 型扣式模拟电池,经注液、真空静置、搁置,用于电性能测试。测试仪器为武汉市蓝电电子有限公司生产的 Land 充放电测

试系统。电极的循环伏安性能测试是在美国阿美特克有限公司的 PARSTAT2273 电化学工作站进行的。电压范围为 2~4.5 V,扫描速率为 0.1 mV/s 和 0.5 mV/s。

2 结果及讨论

2.1 结构和形貌

图 1 为在不同的煅烧温度下合成的 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出,在 700~850 °C 的温度范围内,得到的 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料与纯 LiMnPO_4 标准图谱 (JCPDF74-0375) 基本一致,为单一相的橄榄石型结构。 Mg^{2+} 完全进入材料的晶格中,没有形成任何杂质相。此外,碳的衍射峰也同样没有出现。随着煅烧温度的升高,合成材料的衍射峰强度逐渐增强,且变得更加尖锐,意味着材料结晶度的不断提高^[8]。经 850 °C 煅烧合成的材料最强特征峰为 (101),而标准图谱以及其他材料的最强特征峰为 (311)。这可能与材料晶体沿着 (101) 晶面择优取向生长有关。

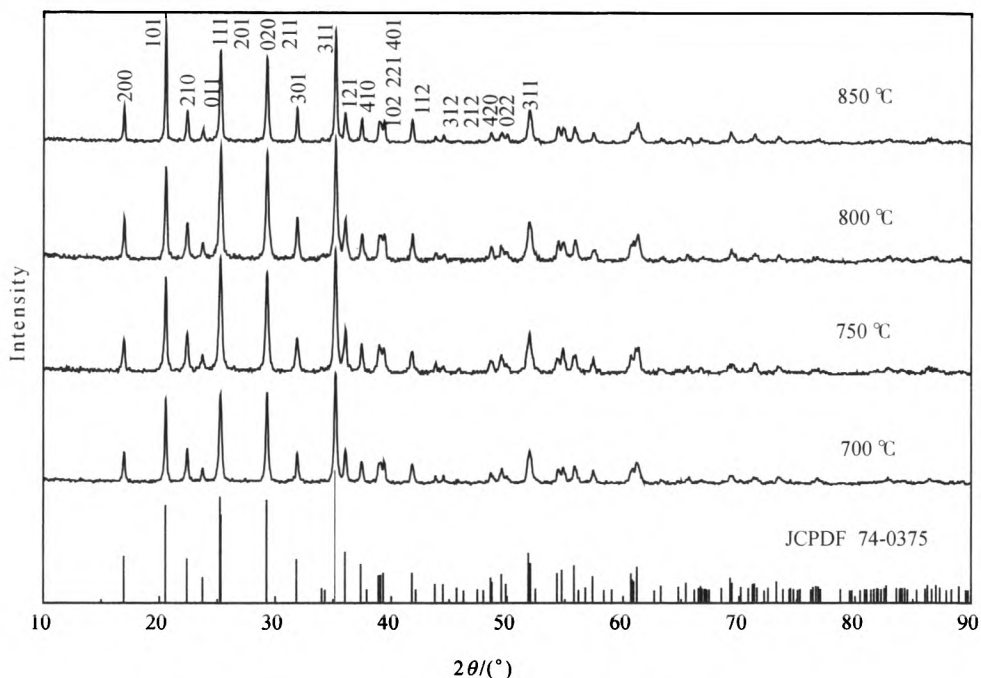


图 1 不同煅烧温度合成 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ synthesized by different temperatures

图 2 为在不同煅烧温度下合成的 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的 SEM 图谱。从图 2 中可以看

出,随着煅烧温度的升高,材料的颗粒尺寸不断增大,并且发生了团聚现象,其中在 850 °C 下合成的材

料团聚较为严重,具有不规则形貌的大颗粒是由许多类球状小颗粒紧密堆积在一起形成的.当煅烧温

度低于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,颗粒尺寸相对较小,且分布较为均匀,颗粒形貌近似于球状.

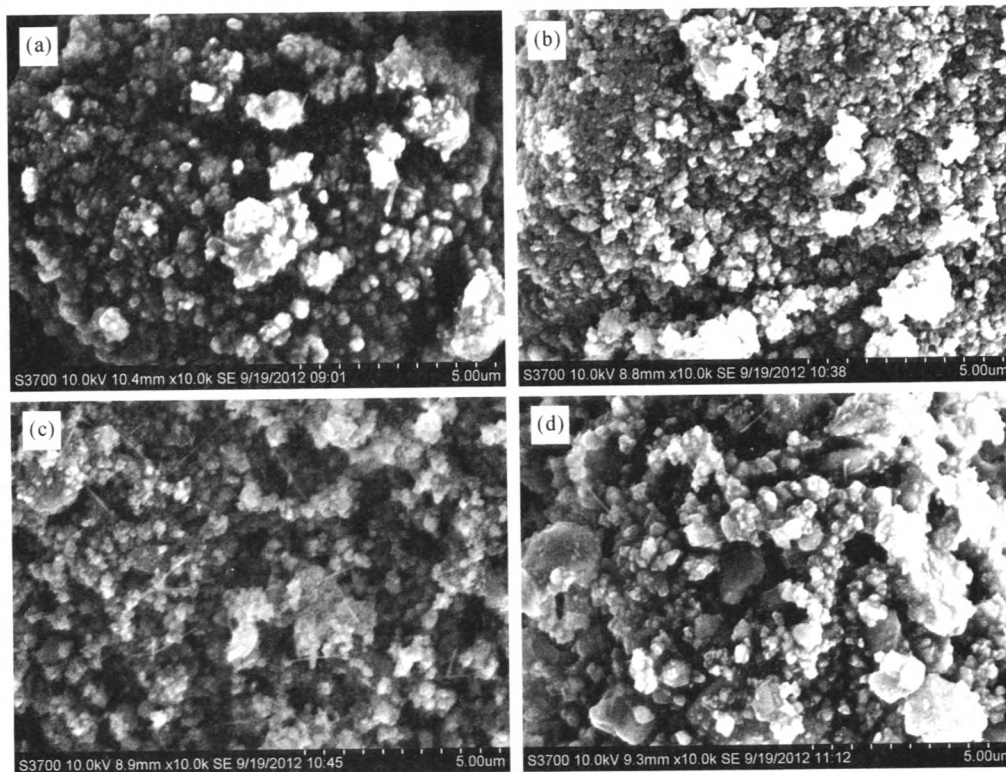


图 2 不同煅烧温度合成 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的 SEM 图谱
(a) $700\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $750\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $800\text{ }^\circ\text{C}$; (d) $850\text{ }^\circ\text{C}$

Fig.2 SEM patterns of $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4$ synthesized by different temperatures

2.2 电化学容量

图 3 为 0.05C 下各 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的首次放电曲线.从图 3 中可以看出,经不同煅烧温度合成的材料,电压平台均位于 4.1 V 左右,其中在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的材料的电压平台略高,平台较长,首次放电比容量达到 $100\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$.而在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的材料首次放电比容量为 $77\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,这可归因于较低的煅烧温度使得到的材料的结晶性能要差一些,晶体结构尚不完整,在一定程度上阻碍了锂离子的扩散.提高煅烧温度有利于促进材料晶体结构的完整,以及改善材料的结晶性能.但过高的煅烧温度反而会让材料的电化学容量大大下降,在本实验中,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的材料的放电比容量仅为 $25\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,从图 2 的 SEM 分析可知,一方面随煅烧温度的升高,材料的单一颗粒尺寸不断增大;另一方面由于颗粒间的相互作用,使颗粒发生团聚,团聚现象也随煅烧温度的升高而加剧.对 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料本身而言,颗粒尺寸的

变大,意味着 Li^+ 扩散路程变长,单位时间内 Li^+ 的固相扩散数量减少,模拟电池的内阻变大,直接造成了材料电化学容量的降低.

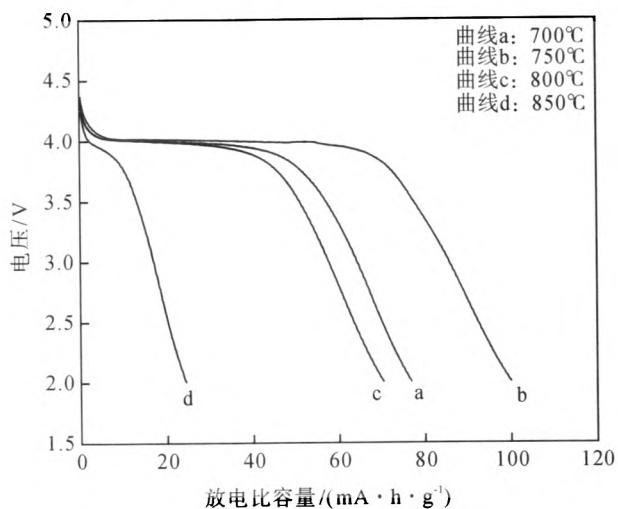


图 3 0.05C 下 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 的首次放电曲线
Fig.3 The first discharge curves of $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4$ at 0.05C

2.3 循环性能

图4为0.05C倍率下 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的循环性能曲线.从图4中可以看出,在700℃和800℃下合成的材料循环30次后,虽然容量损失接近15%,但较低的电化学容量使得其实用价值不大.750℃合成的材料经过30次循环后,容量损失略高一些,超过20%,容量保持率为73%.学者们普遍认为,材料具有良好的循环稳定性与许多因素有关,如活性物质的颗粒度、导电碳的均匀包覆和金属离子掺杂等.在本实验中,由于没有对前驱物进行特殊处理,其颗粒大小和粒度分布主要取决于初始原料,经过较高温度和较长时间的煅烧后,得到的 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 颗粒尺寸较大.虽然对煅烧后的材料进行了二次球磨,有效地降低了颗粒尺寸,但相对于液相法制备的材料,其颗粒尺寸仍然很大.另外,实验选用的碳源葡萄糖具有一定的粘性,在混合过程中,与其它原料颗粒的接触不充分,导致其分解之后包覆在材料颗粒表面的C层不均匀,这些都有可能造成材料的循环稳定性较差.在前驱物进行煅烧之前,通过喷雾干燥来控制前驱物一次颗粒的粒度和形貌,可以获得颗粒细小,形貌较好的材料,有助于改善材料的循环稳定性^[9].

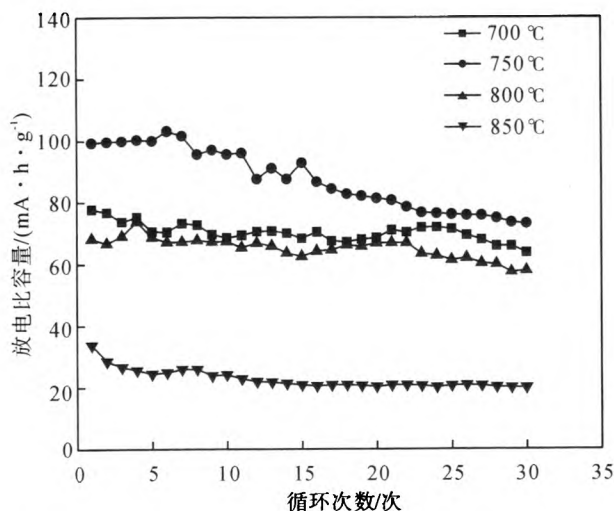


图4 0.05C倍率下 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的循环容量曲线
Fig.4 The cycling curves of $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4$ at 0.05C

2.4 循环伏安性能

图5为在750℃下合成的 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4$ 材料的循环伏安曲线,扫描速率分别为0.1 mV/s和0.5 mV/s.由图5可以看出,在不同扫描速率的图中均出现了一对氧化峰和还原峰.当扫描速率为

0.1 mV/s时,氧化峰位于4.38 V处,对应着 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{3+} 的过程;还原峰位于3.79 V处,伴随着 Mn^{3+} 的还原过程,氧化还原峰之间的电位差为0.59 V.随着扫描速率的增大,氧化峰位置正移,表明模拟电池的内阻增大.同时,氧化还原峰之间的电位差变大,电极的可逆性变差.

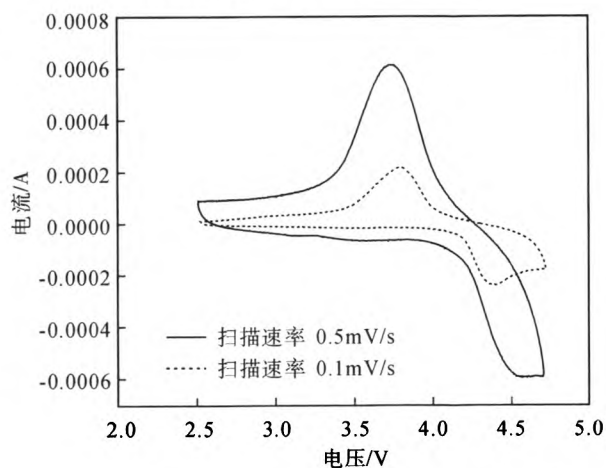


图5 不同扫描速率下 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4$ 电极的循环伏安曲线

Fig.5 CV curves of $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4$ electrode at different scanning rate

3 结论

在不同温度下合成了 $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料.随着煅烧温度的升高,材料的衍射峰变得尖锐,且峰的强度增大,材料的结晶性能及晶体结构的完整性得到改善.但煅烧温度的升高,会促使颗粒的长大,颗粒间发生团聚.当煅烧温度为750℃时,制备的材料具有较高的放电平台,以0.05C电流充放,放电比容量为100 mA·h/g,30次循环后,容量保持率为73%,其循环性能有待进一步改善.

参考文献:

- [1] 尚伟丽,黄永侃,陈玲震,等.共沉淀法合成正极材料 LiMnPO_4/C [J].电池,2013,43(4):227-228.
- [2] 汪燕鸣,王飞,王广健.溶胶-凝胶法制备 LiMnPO_4/C 正极材料及其电化学性能[J].无机材料学报,2013,28(4):415-419.
- [3] 杨新,刘学武,刘贵昌,等.锂离子电池正极材料 LiMnPO_4/C 的合成研究[J].电化学,2011,17(3):306-311.
- [4] LEE J W, PARK M S, ANASS B, et al. Electrochemical lithiation and delithiation of LiMnPO_4 : Effect of cation

- substitution[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 4162-4169.
- [5] TOMOYUKI S, SHIGETO O, TAKAYUKI D, et al. Cathodic performance of $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mg}$ and Zr) annealed in an inert atmosphere[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 3145-3151.
- [6] 汪燕鸣, 王飞, 朱丽丽, 等. 纳米 LiMnPO_4/C 复合材料的制备及其电化学性能研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(6): 36-38.
- [7] DOAN T N L, TANIGUCHI I. Cathode performance of LiMnPO_4/C nanocomposites prepared by a combination of spray pyrolysis and wet ball-milling followed by heat treatment[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 1399-1408.
- [8] DOAN T N L, BAKENOV Z, TANIGUCHI I. Preparation of carbon coated LiMnPO_4 powders by combination of spray pyrolysis with dry ball-milling followed by heat treatment[J]. *Advanced Powder Technology*, 2010, 21: 187-196.
- [9] 魏增福, 苏伟, 刘世念. 一种球形锂离子电池正极材料磷酸锰锂/碳的制备方法: 中国, 201210265983. 2 [P]. 2012-07-30.

Properties of $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ synthesized by high temperature solid phase method

WANG Ying, WANG Haixia, XIAO Zhiping, XIAO Fangming, TANG Renheng

Research Institute of Rare Metal, Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ materials were synthesized by high temperature solid phase method. The phase structures and electrochemical performances of $\text{LiMn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ during different calcining temperature was studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), constant current charge-discharge and cyclic voltammogram (CV) tests. The results showed these materials with a single phase olivine type structure were obtained when calcining temperature was from 700 to 850 °C and calcining time was for 10h. With the calcining temperature increasing, the grain size becomes larger, morphology changes and aggregation appear. After 750 °C calcining, this material has good overall electrochemical properties, such as high discharge platform, the discharge specific capacity can reach 100 mA · h/g at 0.05C current. after 30 cycles, the capacity retention was 73%.

Key words: lithium batteries; LiMnPO_4 ; carbon-coated; Mg-doping; high temperature solid phase method