

溶胶-凝胶法制备 LiMnPO_4/C 正极材料及其电化学性能

汪燕鸣, 王 飞, 王广健

(淮北师范大学 化学与材料科学学院, 淮北 235000)

摘 要: 以月桂酸为碳源, 磷酸三丁酯为反应物和络合剂, 采用溶胶-凝胶法合成了 LiMnPO_4/C 锂离子电池复合正极材料。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对其晶体结构和微观形貌进行表征。结果表明, 在 700°C 下焙烧制备的材料为结晶良好的纯相橄榄石结构; 具有类球形微米级大颗粒形貌, 由粒径 $50\sim 100\text{ nm}$ 的小颗粒堆积而成, 小颗粒表面包覆一层较均匀的碳层。循环伏安曲线和充放电测试表明, LiMnPO_4/C 复合材料具有优良的电化学性能。在室温 0.05C 和 0.5C 倍率下, 首次放电容量分别为 141 和 113 mAh/g , 并具有良好的循环稳定性和高低温充放电性能。

关 键 词: 锂离子电池; 磷酸锰锂; 溶胶-凝胶法; 磷酸三丁酯; 月桂酸

中图分类号: TM912 文献标识码: A

Sol-Gel Synthesis and Electrochemical Performance of LiMnPO_4/C Cathode Material

WANG Yan-Ming, WANG Fei, WANG Guang-Jian

(School of Chemistry and Materials Science, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

Abstract: LiMnPO_4/C composite as a cathode material for lithium ion batteries was synthesized via a Sol-Gel method using tributyl phosphate as both chelating agent and phosphor source while lauric acid as a carbon source. Crystalline structure and morphology of the composite were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results indicate that the LiMnPO_4/C composite is well crystallized as an olivine structure without any detectable impurity phase at annealing temperature of 700°C . The spherical-like LiMnPO_4/C microparticles are composed of large numbers of nanoparticles with the size ranging from 50 nm to 100 nm , which are covered with a thin carbon layer. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests reveal that LiMnPO_4/C composite has superior electrochemical performance. The initial discharge capacities of LiMnPO_4/C are 141 and 113 mAh/g at rates of 0.05C and 0.5C under room temperature, respectively, along with high cyclic stability and good charge-discharge performances under high and low temperatures.

Key words: lithium ion batteries; LiMnPO_4 ; Sol-Gel method; tributyl phosphate; lauric acid

锂离子电池在商业化的二次电池中具有最高的能量密度, 已成为未来电动汽车和混合动力汽车的首选动力电源。具有高容量和高电压的正极材料是

锂离子电池获得高能量密度的关键。近年来, 相比商业化的层状 LiCoO_2 , 具有橄榄石结构的 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 正极材料, 因具有成

收稿日期: 2012-04-26; 收到修改稿日期: 2012-05-28

基金项目: 安徽省优秀青年人才基金(2012SQRL226ZD); 淮北师范大学青年科研资助项目(201132)

Special Foundation for Outstanding Young Scientists of Anhui Province (2012SQRL226ZD); Youth Research Program of Huaibei Normal University (201132)

作者简介: 汪燕鸣(1979-), 女, 讲师. E-mail: wangyanming66@126.com

通讯作者: 王 飞, 副教授. E-mail: wangfeichem@126.com

本低、环境友好、热稳定性高,循环性能好等优点受到广泛的关注和研究^[1-2]。其中, LiFePO_4 已成功应用在电动汽车上,但纳米 LiFePO_4 颗粒振实密度较小以及相对较低的放电电压(3.4 V)使其难以满足高能量动力电池的要求^[3]。虽然 LiCoPO_4 和 LiNiPO_4 具有大于 4.8 V 的电压平台^[4],但目前的有机电解液在高电压下会发生氧化分解。 LiMnPO_4 相对于 Li^+/Li 的电极电势为 4.1 V,适用于现有电解液体系,其理论能量密度($701 \text{ Wh/kg} = 171 \text{ mAh/g} \times 4.1 \text{ V}$)比 LiFePO_4 ($578 \text{ Wh/kg} = 170 \text{ mAh/g} \times 3.4 \text{ V}$)高出约 20%,使其在动力电源领域具有极大的市场前景。然而 LiMnPO_4 电化学性能较差,只有在很小的充放电电流条件下才能获得较高的可逆容量^[5];主要原因可能是:极低的电子和离子电导率,严重的极化, Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变,充放电过程中较大的体积效应等^[6]。

为了提高 LiMnPO_4 的电化学活性,目前主要通过均匀碳包覆提高材料的电子电导率^[7],减小颗粒尺寸以缩短 Li^+ 离子的扩散距离并增大电极/电解液反应界面^[8],掺杂金属离子改善充放电过程反应动力学特征^[9],从而提高材料的可逆容量和倍率性能。Hu 等^[10]发现 Mn 位被 Fe 和 Mg 部分取代后,在 0.2C 倍率下 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 的放电容量是纯相 LiMnPO_4 的 1.8 倍。Oh 等^[11]通过喷雾热分解法制备了粒径小于 50 nm 的 LiMnPO_4 材料,发现与 30% 的乙炔黑球磨后具有最大的放电容量。Yoo 等^[12]采用模板法制备了三维多孔蜂窝状 LiMnPO_4/C 材料,在 10C 倍率下放电容量可达 110 mAh/g,但直径较大的孔道结构势必会大大降低材料的体积比能量。Choi 等^[13]以油酸做表面活性剂在石蜡中制备了 50 nm 厚的 LiMnPO_4 片,混合 20% 的碳黑后,在 0.04C 的倍率下最大容量可达 168 mAh/g,但制备方法较复杂。通过以上讨论可知,控制颗粒大小在纳米尺寸范围并进行均匀的碳包覆是提高纯相 LiMnPO_4 可逆容量和倍率性能的有效方法。

使用纳米尺寸的粒子固然可以极大地提高 LiMnPO_4 材料的离子导电性,但纳米粉末会降低振实密度导致低的体积能量密度。而由一次纳米颗粒组装成的二次微米球结构则是既能提高材料的电化学性能又能提高振实密度的理想形貌之一。本工作通过简单的溶胶-凝胶法以磷酸三丁酯为多功能反应物,以月桂酸为碳源,制备了多孔类球形 LiMnPO_4/C 复合正极材料,并对其物理结构和电化学性能进行了表征。

1 实验

1.1 原料和试剂

实验所用的原料为硝酸锂(LiNO_3 , 99%, Aladdin), 乙酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%, Aladdin), 磷酸三丁酯(TBP, 98.5%, Aladdin), 月桂酸($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 99%, Aladdin), 无水乙醇(国药集团)。

1.2 材料合成

采用简便的溶胶-凝胶法合成 LiMnPO_4/C 复合材料。准确称取 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol)、 LiNO_3 (0.01 mol)、TBP (0.01 mol) 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (0.025 mol) 溶于 40 mL 无水乙醇中,搅拌均匀形成透明溶液,在 90℃ 下蒸发得到粘稠状前驱体。将前驱体在鼓风干燥箱中烘干后放入程序控温的管式炉中,在氩气氛保护下 350℃ 焙烧 2 h,然后升温至 700℃,恒温 10 h 后自然冷却,得到 LiMnPO_4/C 材料。

1.3 物理表征

采用日本 Rigaku 公司 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪测定材料的晶体结构($\text{Cu K}\alpha$ 射线,电压为 40 kV,电流为 30 mA)。采用日本 JEOL 公司 JSM-7401F 型扫描电镜和 JEM-2100 型透射电镜观察材料的微观形貌。使用美国 PE 2400II 型元素分析仪测试材料中的碳含量。用丹东市百特仪器有限公司生产的 BT-1000 型粉体综合特性测试仪测试样品的振实密度。

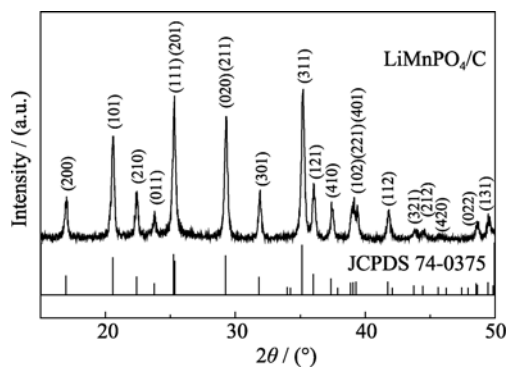
1.4 电化学性能测试

将 LiMnPO_4/C 、Super P 碳黑和聚偏氟乙烯粘结剂按质量比 70:20:10 混合,加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌均匀,得到的浆料均匀涂覆在铝箔集流体上,在 80℃ 下干燥后加工成直径为 12 mm 的圆片,加压定型后,在 120℃ 下真空干燥 8 h,得到正极片。电解液为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比 1:1),负极为锂片, Celgard 2400 微孔聚丙烯膜为隔膜,在充满氩气的手套箱中组装成 2016 型扣式电池。在不同温度下使用 CT2001A 型 LAND 电池测试系统进行充放电测试,充电时先恒流充至 4.5 V,再恒压充至电流为 0.01C,放电采用恒流放电至 2.5 V。循环伏安测试在 CHI 660C 电化学工作站(上海辰华)上进行,电压范围为 2.5~4.9 V,扫描速率为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为采用溶胶-凝胶法制备的 LiMnPO_4/C 复合材料的 XRD 图谱。从图谱中可以看出,所有的衍

图1 LiMnPO_4/C 复合材料的 XRD 图谱Fig. 1 XRD pattern of the LiMnPO_4/C composite

射峰与纯相橄榄石结构 LiMnPO_4 (JCPDS 74-0375) 特征峰对应一致, 属于 Pnmb 空间群, 无其他杂质峰存在。由图谱计算得到样品的晶胞参数为 $a = 1.04402 \text{ nm}$, $b = 0.60985 \text{ nm}$, $c = 0.47435 \text{ nm}$, 与标准 PDF 卡片(74-0375)中的晶胞参数值($a = 1.0460 \text{ nm}$, $b = 0.6100 \text{ nm}$, $c = 0.4744 \text{ nm}$)相似。材料的衍射峰尖锐且对称, 具有良好的结晶性能。图谱中未见单质碳的衍射峰, 表明材料中的碳可能以无定形存在。

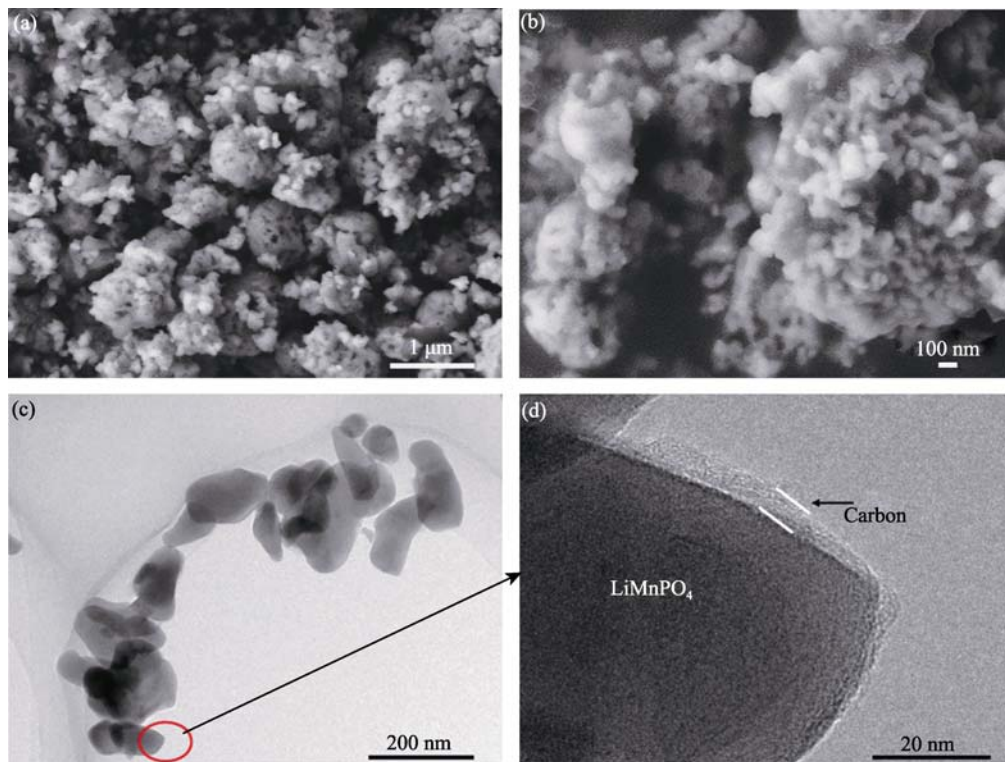
2.2 SEM 和 TEM 观察

图 2(a)和(b)为 LiMnPO_4/C 复合材料的 SEM 照片。从图 2(a)可以看出, 通过溶胶-凝胶法制备的复合材料具有类球形大颗粒形貌, 颗粒粒径分布在几

百纳米到一微米左右。较小的颗粒可以填充在较大的颗粒之间的空隙中, 提高材料的填充率。实验测得材料的振实密度达到 1.32 g/cm^3 。图 2(b)为大颗粒的高分辨 SEM 照片。由图可知, 大颗粒由粒径为 $50\sim 100 \text{ nm}$ 左右的均匀小颗粒堆积而成, 颗粒之间存有孔隙。这种由一次纳米颗粒团聚成的二次微米级多孔结构, 有利于活性物质和电解质溶液的充分接触, 增大电极/电解液反应界面, 缩短 Li^+ 的扩散距离。图 2(c)和(d)为 LiMnPO_4/C 复合材料纳米颗粒的 TEM 照片。由图 2(d)可见, LiMnPO_4 表面包覆了一层由月桂酸分解所得到的较均匀的碳层, 厚度约为 4 nm 。元素分析测试表明, 材料中碳含量为 $5.8\text{wt}\%$ 。TBP 在反应中除了作为反应物之外还起到了络合剂的作用, 通过磷氧基中的氧原子与金属离子配位^[14], 使反应物达到分子水平上的均匀混合。月桂酸分解生成的包覆碳层不但使材料颗粒之间形成较好的导电网络以提高材料电导率, 而且可以有效抑制 LiMnPO_4 晶粒的持续生长和团聚, 得到颗粒细小的 LiMnPO_4/C 复合材料。

2.3 电化学性能

图 3 为 LiMnPO_4/C 复合材料的首次和第二次循环伏安曲线。图 3 中显示, 材料在 4.1 V 附近出现一对比较对称的氧化还原峰, 对应于 Li^+ 脱嵌时 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原反应, 表现出典型的两相反

图2 LiMnPO_4/C 复合材料的 SEM(a,b)和 TEM(c,d)照片Fig. 2 SEM (a,b) and TEM (c,d) images of the LiMnPO_4/C composite

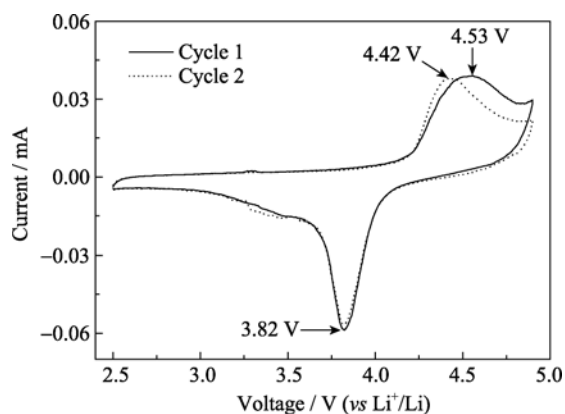


图 3 LiMnPO_4/C 复合材料的首次和第二次循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms of the LiMnPO_4/C composite at the first and second cycles

应特征。首次和第二次循环的氧化峰电位分别为 4.53 和 4.42 V, 而还原峰电位均为 3.82 V, LiMnPO_4/C 材料经过一次循环活化后峰电位差减小, 电极反应极化降低, 表现出稳定的 Li^+ 脱嵌可逆性。

图 4 为 LiMnPO_4/C 复合材料在不同温度下的首次充放电曲线。电池在 0.05C 倍率下恒流充电至 4.5 V 后再恒压充至电流降到 0.01C ($1\text{C} = 170\text{ mA/g}$), 然后再以 0.05C 恒流放电至 2.5 V。在 25 °C 和 55 °C 时均在 4.1 V 附近出现可逆的电压平台, 放电容量分别为 141 和 157 mAh/g, 首次效率达到 87% 和 84%。当温度降至 -10 °C 时, 电极反应极化增大, 放电电压降至 3.7 V 以下, 电压平台不明显, 放电曲线变成一斜线, 但放电容量仍有 90 mAh/g。以上结果表明, 通过溶胶-凝胶法制备的 LiMnPO_4/C 材料具有优异的电化学活性和较高的高低温度放电比容量。

图 5 比较了 LiMnPO_4/C 复合材料在不同温度下的循环稳定性。从循环性能曲线中可以看出, 材料

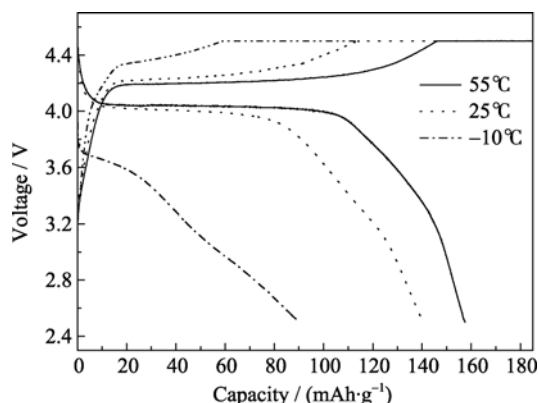


图 4 不同温度下, LiMnPO_4/C 复合材料在 0.05C 倍率下首次循环的充放电曲线
Fig. 4 The initial charge/discharge profiles of the LiMnPO_4/C composite at 0.05C rate under different temperatures

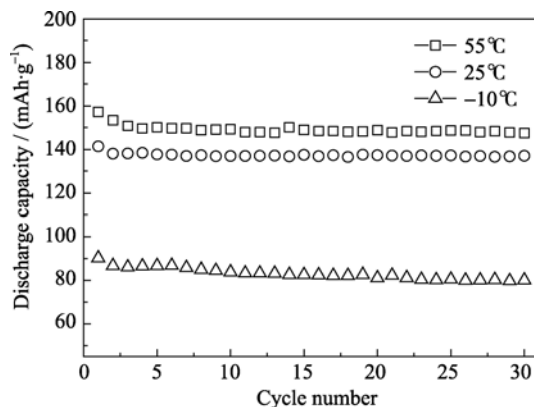


图 5 不同温度下, LiMnPO_4/C 复合材料在 0.05C 倍率下的循环性能

Fig. 5 Cycling performances of the LiMnPO_4/C composite at 0.05C rate under different temperatures

在经过 3 次充放电循环后, 性能即变得比较稳定。在 55 °C、25 °C 和 -10 °C 的温度下, 第 30 次循环时的放电容量分别为 146、137 和 80 mAh/g, 容量保持率分别达到 93%、97% 和 89%。在室温下 LiMnPO_4/C 具有最好的循环性能。在 55 °C 下材料具有最高的放电容量, 这是因为高温下电化学反应速度加快, Li^+ 扩散能力提高; 但高温下的循环性能却比常温下稍差, 这可能与电解液在高温下稳定性下降有关。由于 LiPF_6 高温不稳定, 容易分解, 生成的 HF 腐蚀活性材料, 使材料中部分 Mn 溶解在电解液中造成不可逆容量的损失^[11]。在 -10 °C 的低温条件下, Li^+ 在 LiMnPO_4 材料以及电解液中的扩散速率都大幅降低, 电化学反应电阻增大, 导致充放电过程中极化增大, 充放电平台电压差升高, 可逆容量和循环性能下降。

图 6 为 LiMnPO_4/C 复合材料在不同倍率下的放电曲线和循环性能。由图 6(a) 可知, LiMnPO_4/C 在 0.1、0.2、0.5 和 1C 倍率下的放电容量分别为 135、124、113 和 98 mAh/g。1C 放电倍率下, 容量保持了 0.05C 时的 70%, 和文献报道的同类材料相比^[15-16], 表现出更优异的倍率性能。前驱体材料在高温热处理时, TBP 和月桂酸分解在材料颗粒间形成空隙, 同时分解剩余的碳均匀包覆在材料颗粒表面, 形成由导电碳连接的三维多孔结构。纳米尺寸的 LiMnPO_4 颗粒缩短了 Li^+ 的固相扩散路径, 有利于提高材料的大电流充放电性能; 颗粒表面包覆的导电碳层极大地提高了电子传输能力; 颗粒之间的空隙利于电解液的渗透和 Li^+ 的快速扩散, 增大了材料反应活性面积, 有效提高了材料的利用率^[17-18]; 因而本研究采用溶胶-凝胶法制备的 LiMnPO_4/C 多

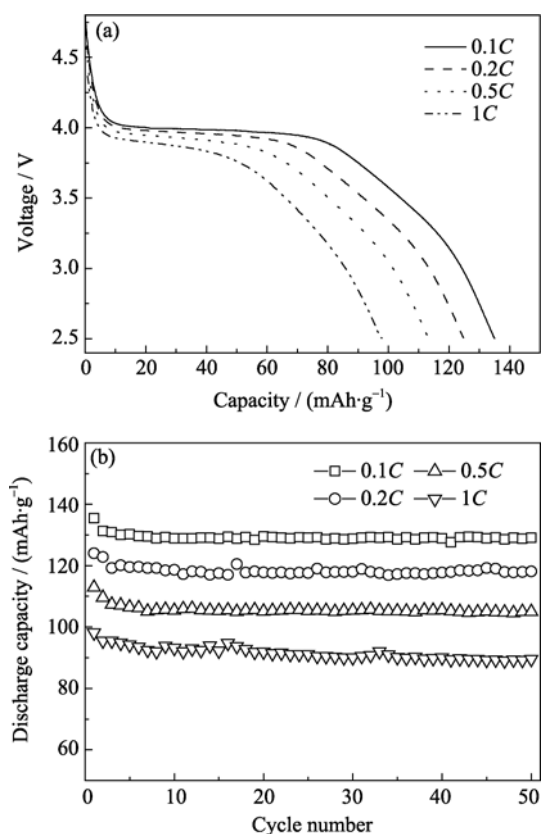


图6 室温下, LiMnPO_4/C 复合材料在不同倍率下的放电曲线(a)和循环性能(b)

Fig. 6 The discharge profiles (a) and cycling performances (b) of the LiMnPO_4/C composite at various rates under room temperature

孔复合材料, 同时具有较高的电子和离子导通能力, 表现出较高的可逆容量和良好的倍率放电性能。图6(b)给出了 LiMnPO_4/C 在不同放电倍率下的循环性能曲线。在 0.1、0.2、0.5 和 1C 倍率下循环 50 次后, 容量保持率分别为 95%、95%、93% 和 92%, 说明材料具有优异的电化学反应可逆性和结构稳定性。

3 结论

采用溶胶-凝胶法, 利用磷酸三丁酯作为反应物和络合剂成功制备了 LiMnPO_4/C 复合正极材料。材料具有一次纳米颗粒堆积而成的二次多孔类球形大颗粒形貌, 有利于提高材料的振实密度并增大电极/电解液反应界面, 提高材料利用率。月桂酸分解后可在 LiMnPO_4 颗粒表面形成有效碳包覆。在室温 0.1C 倍率下放电容量为 135 mAh/g , 50 次循环后容量保持 95%; 1C 倍率下放电容量达到 0.1C 时的 73%。在高温 55℃ 和低温 -10℃ 条件下也具有较高的放电容量和优良的循环稳定性。本文报道的复合材料制备方法简便、高效, 为工业规模化生产以及合成其他高性能正极材料提供了一条新的思路。

参考文献:

- [1] Vadivel Murugan A, Muraliganth T, Manthiram A. One-pot microwave-hydrothermal synthesis and characterization of carbon-coated LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe and Co}$) cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(2): A79–A83.
- [2] 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 等. 锂离子电池—应用与实践. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1–2.
- [3] Chen H, Gong W Q, Liu Y L, *et al.* Characterization and electrochemical properties of LiFePO_4/C composite with carbon core structure. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25**(5): 480–484.
- [4] Zhou F, Cococcioni M, Kang K, *et al.* The Li intercalation potential of LiMPO_4 and LiMSiO_4 olivines with $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$. *Electrochem. Commun.*, 2004, **6**(11): 1144–1148.
- [5] Wang D, Buqa H, Crouzet M, *et al.* High-performance, nano-structured LiMnPO_4 synthesized via a polyol method. *J. Power Sources*, 2009, **189**(1): 624–628.
- [6] Kang B, Ceder G. Electrochemical performance of LiMnPO_4 synthesized with off-stoichiometry. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(7): A808–A811.
- [7] Kumar P R, Venkateswarlu M, Misra M, *et al.* Carbon coated LiMnPO_4 nanorods for lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**(3): A227–A230.
- [8] Drezen T, Kwon N H, Bowen P, *et al.* Effect of particle size on LiMnPO_4 cathodes. *J. Power Sources*, 2007, **174**(2): 949–953.
- [9] Yang G, Ni H, Liu H, *et al.* The doping effect on the crystal structure and electrochemical properties of $\text{LiMn}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ ($M = \text{Mg, V, Fe, Co, Gd}$). *J. Power Sources*, 2011, **196**(10): 4747–4755.
- [10] Hu C, Yi H, Fang H, *et al.* Improving the electrochemical activity of LiMnPO_4 via Mn-site co-substitution with Fe and Mg. *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**(12): 1784–1787.
- [11] Oh S M, Oh S W, Yoon C S, *et al.* High-performance carbon- LiMnPO_4 nanocomposite cathode for lithium batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**(19): 3260–3265.
- [12] Yoo H, Jo M, Jin B S, *et al.* Flexible morphology design of 3D-macroporous LiMnPO_4 cathode materials for Li secondary batteries: ball to flake. *Adv. Energy Mater.*, 2011, **1**(3): 347–351.
- [13] Choi D, Wang D, Bae I T, *et al.* LiMnPO_4 nanoplate grown via solid-state reaction in molten hydrocarbon for Li-ion battery cathode. *Nano Lett.*, 2010, **10**(8): 2799–2805.
- [14] Xu L, Xu Z H, Lai Q Y, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of LiFePO_4 prepared by using tri-n-butyl phosphate as a multi-function agent. *J. Funct. Mater.*, 2010, **38**(8): 1316–1319.
- [15] Ni P, Shen L F, Chen L, *et al.* Sol-Gel synthesis and electrochemical performance of porous $\text{LiMnPO}_4/\text{MWCNT}$ composites. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2011, **27**(9): 2123–2128.
- [16] Wang Y R, Yang Y F, Shao Y B, *et al.* Enhanced electrochemical performance of unique morphological cathode material prepared by solvothermal method. *Solid State Commun.*, 2010, **150**(1/2): 81–85.
- [17] Fu L J, Yang L C, Shi Y, *et al.* Synthesis of carbon coated nanoporous microcomposite and its rate capability for lithium ion battery. *Micro. Meso. Mater.*, 2009, **117**(1/2): 515–518.
- [18] Fu L J, Liu H, Zhang H P, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of novel core/shell structured nanocomposites. *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**(1): 1–4.