

溶剂热法合成纳米磷酸钴锰锂正极材料 及其电化学性能研究

汪燕鸣 朱 波 刘晓玉 陈 盛 王 飞*

(淮北师范大学化学与材料科学学院, 淮北 235000)

摘 要 采用溶剂热法合成了纳米尺寸棒状磷酸钴锰锂($\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 锂离子电池固溶体正极材料。研究了锰(Mn)含量对磷酸钴锂(LiCoPO_4)晶体结构、颗粒尺寸和电化学行为的影响。研究结果表明:随固溶体中 Mn 含量的增加,材料颗粒尺寸逐渐减小,充放电容量逐渐升高,在 Mn 含量为 0.5% (wt, 质量分数) 条件下制得的磷酸钴锰锂/碳($\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$)表现出最好的电化学性能,在 0.1C、1.0C 倍率下的放电容量分别达到 137、118mAh/g, 具有较好的倍率充放电性能。

关键词 锂离子电池, 正极材料, 纳米棒, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$

Study on electrochemical performance of nanosized $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ anode material synthesized via solvothermal method

Wang Yanming Zhu Bo Liu Xiaoyu Chen Sheng Wang Fei

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

Abstract $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) nanorods as anode material for lithium ion battery was synthesized by a solvothermal method. The effect of Mn content on crystalline structure, particle size and electrochemical behavior of LiCoPO_4 were investigated. The test results indicated that the particle size gradually decreased and the reversible capacity gradually increased with rising Mn content. The $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ synthesized with Mn content of 0.5wt% showed the highest electrochemical activity and delivered the discharge capacity of 137mAh/g and 118mAh/g at 0.1C and 1.0C, respectively, illustrating good rate charge/discharge performance.

Key words lithium ion battery, anode material, nanorod, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$

锂离子电池作为一种化学电源在小型电子设备和大型动力设备上获得越来越广泛的应用。迫于电池安全性和能量密度的要求,橄榄石结构的磷酸钴锂(LiCoPO_4)由于存在稳定的 P—O 共价键和约 800Wh/kg 的能量密度,成为一种极有应用前景的高能电极材料^[1]。然而, LiCoPO_4 电子和离子电导率较低,导致其电化学活性不高,可逆容量远低于理论容量(167mAh/g)。此外,高电压下充放电时,钴离子(Co^{3+})对电解液的分解反应具有催化作用,恶化了电极/电解液界面结构稳定性,导致容量快速衰减,高的能量密度难以发挥^[2]。

为了解决 LiCoPO_4 电极材料存在的问题,研究者尝试各种方法以提高其电化学活性,包括导电碳包覆、颗粒纳米化和金属离子掺杂/替代等^[3-8]。研

究表明,在 Co 位替代部分铁(Fe)和锰(Mn)能够显著改善 LiCoPO_4 的电化学性能。 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的氧化还原电位分别为 4.1V 和 3.5V,因此磷酸钴锰锂($\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$)固溶体比磷酸钴铁锂($\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$)具有更高的能量密度。Ni 等^[9-10]采用水热法制备了 Mn 含量为 0.5(wt, 质量分数,下同)的磷酸钴锰锂/碳($\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$)和磷酸钴锰锂/碳/碳纳米管($\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}/\text{CNT}$)材料,在 0.05C 倍率下放电容量分别为 126mAh/g 和 151mAh/g。Li 等^[11]通过水热法制备的 Mn 含量为 0.25%的磷酸钴锰锂/碳($\text{LiCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4/\text{C}$)材料在 0.2C 倍率下的放电容量达到 104mAh/g。本研究以水和乙二醇为混合溶剂,通过一步溶剂热法制备纳米尺寸的 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.1, 0.2,$

基金项目:国家自然科学基金(21401061);安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2016111)

作者简介:汪燕鸣(1979-),女,硕士,副教授,主要从事锂离子电池研究。

联系人:王飞(1981-),男,博士,副教授,主要从事化学电源研究。

0.3, 0.4, 0.5) 固溶体正极材料, 考察不同 Mn 含量对 LiCoPO_4 微结构和电化学活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化锂 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、磷酸 (H_3PO_4)、硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、蔗糖、乙二醇, 均为分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

粉末 X 射线衍射仪 (XRD, X'pert Pro 型), 荷兰帕纳科公司; 扫描电子显微镜 (SEM, SU8020 型), 日本日立公司; 透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100 型), 日本电子株式会社; 元素分析仪 (Vario EL Cube 型), 德国艾力蒙塔公司; 蓝电电池测试系统 (CT2001 型), 武汉市蓝电电子股份有限公司。

1.2 样品制备

采用溶剂热法合成 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 固溶体材料。以乙二醇: 水 (体积配合比为 20:1) 混合物为溶剂热介质。称取一定量的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 依次溶入上述混合溶剂中, 其中 $\text{Li}:(\text{Co}+\text{Mn}):\text{P}$ 的摩尔配合比为 3:1:1:1。将得到的悬浊液在 80°C 下搅拌 0.5 h 后转入 100 mL 有不锈钢外套的聚四氟乙烯反应釜中, 采用真空干燥箱 (DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司) 180°C 反应 10 h。采用高速离心机 (TGL-16G 型, 上海安亭科学仪器有限公司) 将产物离心分离, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤得到 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 粉体。为了提高材料的电子导电性, 混合适量蔗糖在 650°C , 氩气气氛中热处理 5 h, 制得不同 Mn 含量的 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 复合正极材料, 样品中残留碳含量约 5% (wt, 质量分数)。

1.3 电化学性能测试

将 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 活性材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量配合比为 70:20:10 与适量 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂混合, 搅拌均匀后刮涂在铝箔上。干燥后切成直径为 12 mm 厚 0.5 mm 的圆形正极片, 采用真空干燥箱 (DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司) 110°C 干燥 12 h。以金属锂片为负极, Celgard 2400 为隔膜, 将 1 mol/L 六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶于碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) (EC:DMC 的体积配合比为 1:1) 作为电解液, 在充满氩气的手套箱 (Upure 型, 上海米开罗那机电技术有限公司) 中组装成扣式电池。正极片

上 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 活性材料的负载量约 $1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。电池充放电电压为 2.5~5.0 V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, 对比 LiCoPO_4 标准谱图 (JCPDS No. 32-0552) 和 LiMnPO_4 标准谱图 (JCPDS No. 74-0375), 所有 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 样品的衍射峰均对应 LiCoPO_4 正交晶系 *Pnmb* 空间群结构; 随着 Mn 含量的增加, 样品衍射峰逐渐向 2θ 减小的方向移动, 表明 Mn^{2+} 成功替代部分 Co^{2+} , 形成固溶体结构, 所有样品的衍射峰均尖锐对称, 无杂质峰, 说明制得的 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 具有较高的结晶度和纯度。

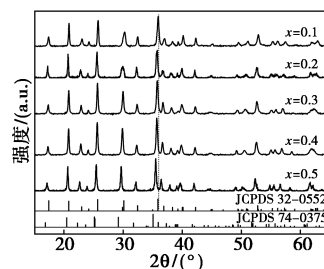


图 1 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

$\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的 SEM 图见图 2。从图可以

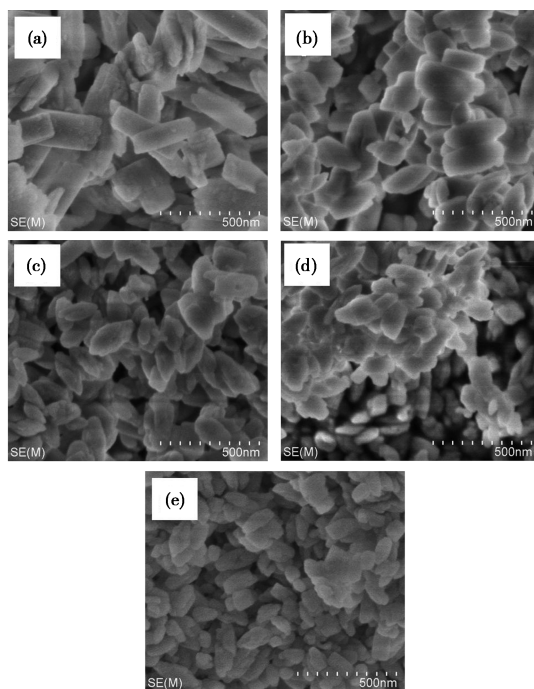


图 2 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的 SEM 图

[(a) $x=0.1$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.3$; (d) $x=0.4$; (e) $x=0.5$]

看出,所有 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 均具有单分散纳米棒形貌,随着 Mn 含量的增加,纳米棒长度逐渐变短,直径逐渐变小,不同 Mn 含量 ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 制得的 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 纳米棒长度分别为 $3004 \sim 00\text{nm}$ 、 $200 \sim 350\text{nm}$ 、 $150 \sim 200\text{nm}$ 、 $100 \sim 150\text{nm}$ 和 $70 \sim 150\text{nm}$; 直径分别约 140 、 120 、 100 、 70 和 70nm 。 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 固溶体中 Mn 的含量不仅影响材料的晶体结构而且影响材料的颗粒尺寸, Mn 含量越高材料颗粒尺寸越小,能够缩短锂离子的固相扩散路程,有利于提高材料的倍率充放电性能。

2.3 TEM 分析

$\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 TEM 图见图 3。从图可以看出, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 表面被一层导电碳均匀包覆,有利于材料颗粒表面及颗粒间的电子传输。

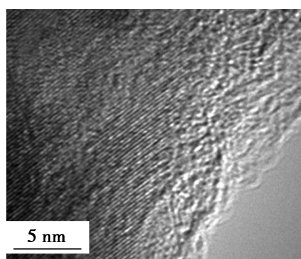


图3 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 TEM 图

2.4 电化学性能分析

在 0.1C 倍率条件下, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 首次充放电曲线见图 4。从图可以看出,所有样品均在 4.3V 和 4.8V 附近呈现两对可逆的充放电电压平台,分别对应 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 电对的氧化还原反应;在充电时,随着 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 固溶体中 Mn 含量的增加, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的充电电压平台均逐渐降低,极化减小,表明 LiCoPO_4 中部分 Co 被 Mn 替代后,材料的电化学活性得到明显提升,然而在放电时,随着 Mn 含量的增加, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的放电电压平台缓慢下降,尤其 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 最为明显,其放电电压平台比其他样品下降约 0.1V ,这表明 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 固溶体中过高的 Mn 含量会拉低 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的放电电压,引起材料能量密度明显下降; $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 和 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 的放电容量分别达到 97 、 123 、 126 、 135 和 137mAh/g 。

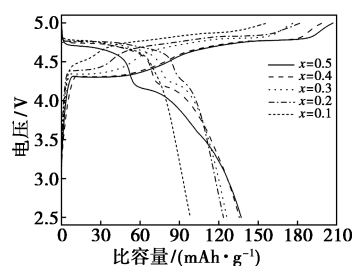


图4 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线图

$\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 不同倍率放电性能图见图 5。从图可以看出, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的大电流放电性能随着固溶体中 Mn 含量的增大而增强,其中 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品在各倍率下放电容量最高,在 0.1C 、 0.5C 、 1.0C 和 2.0C 倍率下的放电容量分别为 137 、 126 、 118 和 108mAh/g ;而 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品在同等倍率下的放电容量分别为 95 、 87 、 80 和 71mAh/g ; $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 在 2C 倍率下放电容量能够保持 0.1C 倍率下容量的 78.8% ,表现出较好的倍率充放电性能,这与 Mn 替代改善了材料体相电子和离子传输动力学有关,同时 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 比其他样品具有更小的颗粒尺寸,有效缩短了锂离子的体相扩散距离,表现出最好的电化学性能。

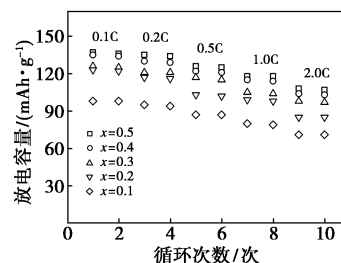


图5 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 在不同倍率下的放电性能图

3 结论

通过溶剂热法在乙二醇/水混合溶剂介质中 180°C 反应 10h 制得纳米棒状 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 固溶体材料。 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 纳米棒的长度和直径随着 Mn 含量的增加而逐渐减小,颗粒均具有高度分散性。其中 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品在各倍率下放电容量最高, 0.1C 倍率下的放电容量达到 137mAh/g ,是相同条件下 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品容量的 1.44 倍。 Mn 的替代能够减小 LiCoPO_4 颗粒尺寸,且修饰 LiCoPO_4 晶体结构,有效提高电极反应可逆性。

(下转第 182 页)