

镁离子电池正极材料 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的合成及温度的影响

杨雷雷^{1,2} 李法强¹ 向 容^{1,2} 朱朝梁^{1,2} 贾国凤¹ 彭正军¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法合成了镁离子电池 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 正极材料, 并考查了合成温度对产物结构及电化学性能的影响。利用热重-差热重量分析法(TG-DTG)、X 射线衍射法(XRD)、扫描电镜(SEM)等对样品进行了表征和分析。结果表明当煅烧温度为 900 °C 时, 所得样品为纯相的 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 样品。在 0.3 ~ 2.1 V 电压范围内, 以 0.025 mA 为充放电电流时, 首次放电比容量为 150.6 mAh/g。

关键词: 镁电池; 正极材料; $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)02-0031-04

1 引 言

镁是轻金属, 密度为 $1.74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 熔点为 714 °C, 沸点为 1 412 °C。镁的位置与锂相邻, 在元素周期表中处在锂的对角线上, 标准电极电位为 -2.36 V (vs SHE), 理论比容量高达 $2.22 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在常见的金属中仅比锂 ($3.68 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、铝 ($2.98 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 小, 远大于锌 ($0.82 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) [1]。随着人们对高性能、环境友好的新型电化学体系越来越感兴趣, 镁成为了一种吸引人们的电极材料。

镁电池是以镁材为主要原料的新型电池产品, 最早由以色列科学家开发研制。镁电池的设计并不是为了在小尺寸的设备上与锂电池进行竞争, 而是由于其安全、价格、环保等因素在大负荷用途方面具有潜在优势, 被认为是有望适用于电动汽车的一种新型绿色电池系统, 因此镁电池的研究具有十分重要的意义 [2-4]。2000 年, Aurbach [5] 等研制出较完整的镁二次电池体系, 使镁二次电池的研究得到了突破性的进展。我国镁资源非常丰富, 储量居世界首

位, 具有开发镁电池的优势; 另外镁电池具有低成本、无毒害、高功率、高能量密度等特点, 因而受到重视。目前镁电池的研究重点是寻找合适的正极材料。本文中应用溶胶-凝胶法合成镁离子电池正极材料 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, 考查了不同煅烧温度对产物结构的影响, 并研究了其作为镁离子电池正极材料的电化学性能。

2 实验部分

2.1 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的制备

将 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$) 按物质的量之比 ($n(\text{Mg}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Ni}) = 1 : 1.6 : 0.4$, $n(\text{柠檬酸}) : n(\text{金属离子}) = 2 : 1$), 先后溶于去离子水, 得深青色溶液; 用氨水 (15%) 调节 pH 值至 8, 得到蓝青色溶液; 在 75 °C 油浴条件下剧烈搅拌, 使其脱水生成天青色凝胶, 于 100 °C 下烘干得到干凝胶。将干凝胶在玛瑙研钵中研磨, 即得合成材料的前驱体, 将前驱体放入马弗炉中分别

收稿日期: 2012-01-10; 修回日期: 2012-02-28

作者简介: 杨雷雷 (1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为盐湖资源化学、化工。E-mail: yangleilei5250@126.com。

通信作者: 李法强。E-mail: lithii@isl.ac.cn。

在 500 ℃、600 ℃、700 ℃、800 ℃、900 ℃、1 000 ℃下煅烧 12 h,即得所需材料。

2.2 结构、形貌表征

用 X'Pert PRO 型自动 X 射线衍射仪(荷兰)分析合成材料的物相,Cu 靶($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$),管压 20 kV,管流 40 mA。TG-DTG 采用美国 TA 公司生产的 SDT Q600,温度从 50 ℃升温至 1 000 ℃,升温速率为 10 ℃/min。用 JSM-5610LV 型低真空扫描电子显微镜观察产物的形貌。

2.3 电池组装及性能测试

将制得的样品与乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)按 75:15:10 的质量比混合并研磨均匀,加入适量的有机溶剂 NMP(N-甲基吡咯烷酮),研磨成均匀糊状物后,均匀涂覆于正极圆片上,在 95 ℃下真空干燥 4 h 得到正极片。在充满高纯氩的手套箱内,以金属镁片为负极,微孔聚丙烯膜 Celgard 2400 为隔膜,以 0.25 mol/L $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ 的 THF 溶液为电解液,组装成实验电池。使用 CT2001A 电池测试系统对 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 电池进行恒流充放电性能测试,测试电压为 0.3~2.1 V。

3 结果与讨论

3.1 前驱体的 TG-DTG 测试结果分析

图 1 是煅烧样凝胶前驱体的 TG-DTG 曲

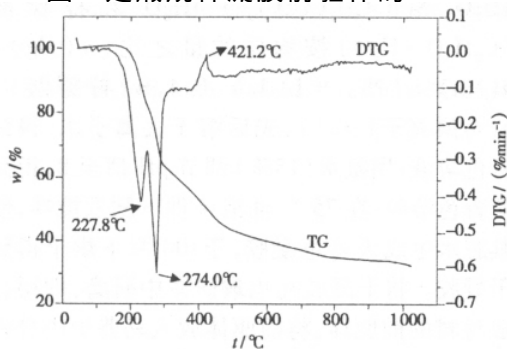


图 1 前驱体的热重分析图

Fig.1 TG-DTG analysis for the precursor

线,由图可以看出,在 180~490 ℃温度区间内 TG 曲线有两次明显失重,DTG 曲线上出现一大一小两个吸热峰,峰温分别为 227.8 ℃、274.0 ℃,这是由于前驱体结晶水的失去以及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 、 CH_3COO^- 的分解所造成的;在 421.2 ℃左右时,DTG 曲线上出现一个放热峰,在此温度之后 TG 曲线没有出现明显失重现象,这说明 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 晶相开始形成。

3.2 样品的 XRD 分析

实验表明,该前驱体于不同温度下煅烧得到的都是 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体。图 2 为 500 ℃、700 ℃、800 ℃、900 ℃、1 000 ℃下煅烧 12 h 合成材料的 XRD 图谱。对照 JCPDS 卡片(PDF#47-0572)可知,5 组样品的主要衍射峰与标准图谱吻合,表明生成产物为单一晶相的 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 。500 ℃时,材料各个主要衍射峰已出现,但该衍射峰的峰形较宽,表明产物中非晶相成分较多,结晶不完整。随着合成温度的升高,衍射峰峰宽变窄,峰形变的尖锐,峰强逐渐增强,说明煅烧温度升高,样品晶粒长成,晶化程度更高。

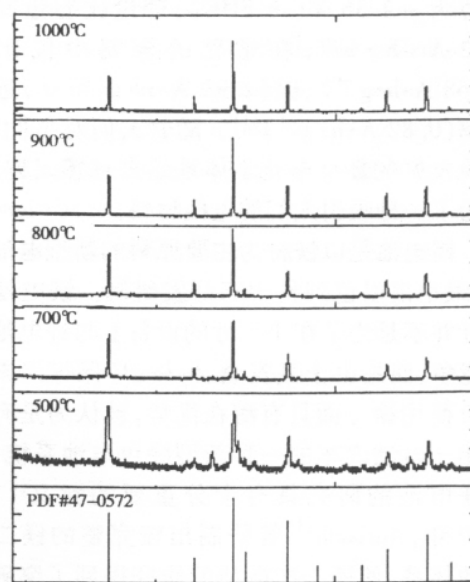


图 2 不同温度下合成产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples synthesized at different

temperatures

3.3 样品形貌 SEM 分析

为了了解煅烧温度对所得材料的表面形貌以及颗粒分布的影响,对不同温度下煅烧所得正极材料 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体进行了电镜扫描。图3(a)~(d)分别为700℃、800℃、900℃、1000℃下煅烧12h合成材料的SEM图。由图可知,样品晶粒随着温度的升高而增大,这可能由于高温煅烧时晶粒具有更快的生长速度,因而

会导致相对较大的晶粒尺寸。当煅烧温度达到900℃时,颗粒分布比较均匀,晶型发育完好。当温度继续升高到1000℃时,产物出现了一定的团聚现象。因为高温粒子容易形成团聚体,导致镁离子在固相中的扩散距离增加,粒子中心的部分活性物质难以发生电化学反应,造成不可逆容量损失。因此从晶体的表面形貌及颗粒分布情况来看,900℃下合成的 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 正极材料形貌较好,颗粒分布较均匀。

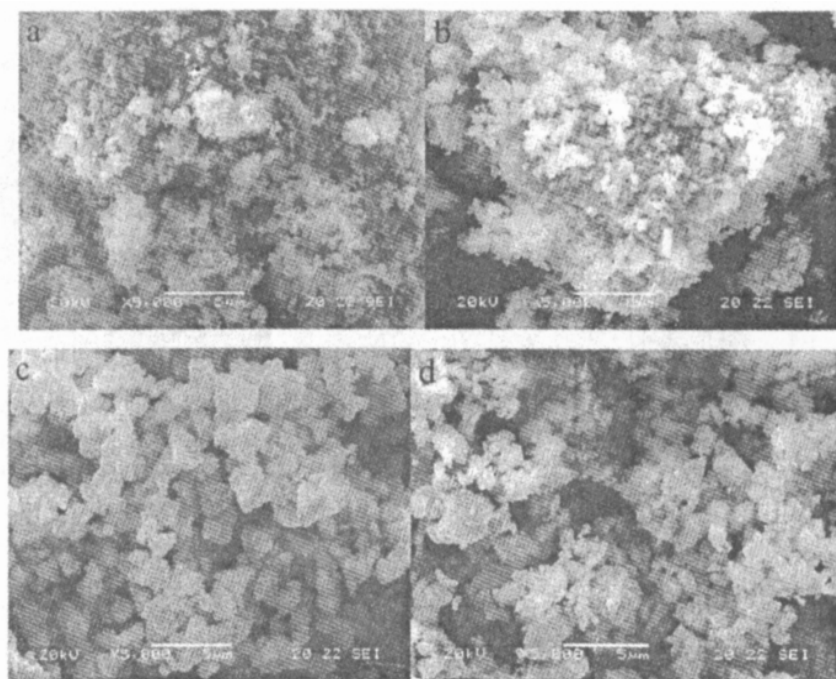


图3 合成材料的SEM图

Fig. 3 SEM images of the samples

3.4 组装电池电化学性能测试

图4给出了不同温度下 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4/\text{Mg}$ 实验半电池在0.025mA、0.3~2.1V电压区间样品的恒流放电曲线,合成温度对样品的恒流放电比容量有很大影响。由图可以看出900℃下煅烧材料的放电平台最高,首次放电比容量最高(150.6mAh/g),1000℃的首次放电比容量(107.3mAh/g)次之,700℃及800℃下煅烧的材料首次放电比容量较差,可能因为900℃下的材料晶型完整且晶粒均匀,比表面积大,有利于 Mg^{2+} 的扩散;700℃及800℃下的材料晶型不完整,故首次放电比容量小;1000℃下的

材料因产物的晶粒度变大,发生团聚, Mg^{2+} 的扩散受阻,从而使其比容量降低。此外,900℃下合成的样品较1000℃下合成样品的放电性能好,也可能是由于低温合成的样品结晶度差,其晶体取向也差,存在较多的缺陷和空位,有利于 Mg^{2+} 在其中的嵌入与脱嵌。

通过以上分析方法对合成温度的考查,可以得出最佳的合成材料的温度为900℃。

图5为900℃下煅烧材料经2~6个循环的充放电曲线,如图可见,在0.25mol/L $\text{Mg}(\text{AlBu}_2\text{Cl}_2)_2/\text{THF}$ 电解液体系中, $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 具有较好的循环性能,2~6个循环电池的充放电容量基本维持恒定。

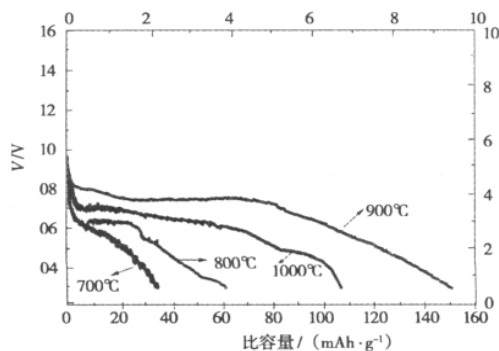


图 4 不同温度条件下 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4/\text{Mg}$ 在 0.025 mA 下首次放电曲线

Fig. 4 The first charge curves of $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4/\text{Mg}$ batteries at different synthesis temperatures (under 0.025 mA)

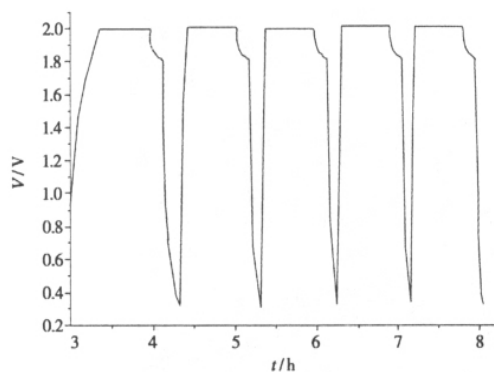


图 5 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 2~6 个循环的充放电曲线

Fig. 5 Charge and discharge curve of the $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ at 2~6 cycles

4 结 论

通过溶胶-凝胶法成功地合成了镁离子电池正极材料 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, 所合成的样品 $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 为单一的尖晶石相。900℃ 下煅烧材料具有较好的形貌; 在以 0.025 mA 为充放电电流时, 900℃ 下的样品首次放电比容量为 150.6 mAh/g, 具有相对较好的首次放电性能, 由充放电曲线可以得出 900℃ 下煅烧的材料有良好的循环性能。

参考文献:

- [1] 袁华堂, 吴峰, 武绪丽, 等. 可充镁电池的研究和发展趋势[J]. 电池, 2002, 32: 14-17.
- [2] 张海朗, 王文继. 镁二次电池研究评述[J]. 现代化工, 2002, 22(11): 13-15.
- [3] 冯真真. 镁二次电池材料制备及电化学性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [4] 李吉刚, 孙杰. 镁二次电池的国内外研究现状[C]. 第二届中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会. 成都: 中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会, 2007.
- [5] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, et al. Prototype system for rechargeable magnesium batteries[J]. Nature, 2000, 407(6805): 724-727.

Synthesis of and Temperatures influence on the $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ as Cathode Material for Magnesium-ion Battery

YANG Lei-lei^{1,2}, LI Fa-qiang¹, XIANG Rong^{1,2}, ZHU Chao-liang^{1,2}, JIA Guo-feng¹, PENG Zheng-jun¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The cathode materials were synthesized by Sol-gel method. The influence of temperatures on the crystal structure and electrochemical properties were explored. Characterization and analysis of the samples were examined by TG-DTG, XRD and SEM. The results indicate pure $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ with good morphology structure were successfully prepared. When calcining temperature is 900℃, the samples present initial discharge capacity of 150.6 mAh/g at 0.025 mA current in the voltage range of 0.3~2.1 V, and exhibiting better electrochemical property.

Key words: Magnesium battery; Cathode material; $\text{MgNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$; Sol-gel method