

碳包覆锂锰钒氧纳米材料的制备及其电化学性能

崔朝军^{1,2}, 段林波², 李现常², 高倩倩², 戴玉强²

(1. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海 200092; 2. 安阳工学院 数理学院, 河南 安阳 455000)

摘要: 以醋酸锂、醋酸锰、五氧化二钒、过氧化氢为原料, 葡萄糖作碳源, 采用溶胶-凝胶法结合水热合成技术制备了不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料 LiMnVO_4/C 。利用 SEM、TEM、XRD、Raman、EDS、TG 对其形貌和结构进行了表征。结果表明, 所制备的纳米材料呈立方晶系结构, 经碳包覆后的复合纳米材料的颗粒分散性较好。电化学测试结果表明, 在相同的测试条件(充放电电压为 0.01~3.00 V, 充放电电流密度为 100 mA/g)下, 碳质量分数为 0%、5%、10% 和 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的首次充电比容量分别为 682、686、696 和 580 mA·h/g, 60 次循环后的充电比容量分别为 226、336、513 和 440 mA·h/g。因此, 碳质量分数为 10% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料具有较好的循环稳定性和较高的充电比容量。合适的碳包覆质量分数不仅能提高纳米电极材料的界面稳定性, 抑制晶粒的长大和团聚, 而且能改善复合电极材料的电子导电性。

关键词: 碳包覆; 锂锰钒氧; 负极材料; 锂离子电池; 功能材料

中图分类号: O611 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 07-1144-06

Synthesis and Electrochemical Performance of Carbon-coated LiMnVO_4 Nanomaterials

CUI Chao-jun^{1,2}, DUAN Lin-bo², LI Xian-chang², GAO Qian-qian², DAI Yu-qiang²

(1. School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Mathematics and Physics, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, Henan, China)

Abstract: Carbon-coated LiMnVO_4 nanomaterials (LiMnVO_4/C) with different carbon mass fraction were synthesized by a combined sol-gel method and hydrothermal process, using lithium acetate, manganese acetate, vanadium pentoxide and hydrogen peroxide as raw materials and glucose as carbon source. The as-prepared samples were characterized by SEM, TEM, XRD, Raman, EDS and TG. The results indicated that the nanomaterials presented cubic crystal structure, and had good dispersibility. Electrochemical measurement results confirmed that carbon-coated LiMnVO_4 nanomaterials with different carbon mass fraction (0%, 5%, 10% and 15%) as anode materials for lithium-ion-batteries delivered initial reversible capacities of 682, 686, 696 and 580 mA·h/g under the same conditions (0.01~3.00 V, 100 mA/g), while the corresponding reversible capacities remained 226, 336, 513 and 440 mA·h/g after 60 cycles. Carbon-coated LiMnVO_4 nanomaterial with 10% carbon mass fraction had better cycling stability and higher reversible capacity. This was mainly due to the fact that the appropriate amount of carbon not only increased the interface stability of nanomaterials, inhibited the growth and agglomeration of grains, but also improved the electronic conductivity of composite electrode materials.

Key words: carbon-coated; LiMnVO_4 ; anode materials; lithium-ion batteries; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (51472182); Anyang Municipal Scientific and Technological Project (2015045038); National College Students' Innovation Entrepreneurship Training Program (201611330020); Foundation of Anyang Institute of Technology (YJJ2018002)

收稿日期: 2017-11-02; 定用日期: 2018-03-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170899

基金项目: 国家自然科学基金(51472182); 安阳市科技攻关项目(2015045038); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201611330020); 安阳工学院校基金(YJJ2018002)

作者简介: 崔朝军(1974—), 男, 副教授, E-mail: cuichaojun@163.com。

随着经济社会的快速发展, 能源问题和环境问题日趋严重。因此, 清洁、高效、安全、可再生能源的研发和应用已迫在眉睫。锂离子电池作为一种储能器件具有能量密度高、输出功率大、自放电小、寿命长、环境友好等优点, 被广泛应用于手机、笔记本电脑、数码相机等便携式电子器件中^[1-3]。近年来, 为解决能源和环境问题, 世界各国都在大力研发和推广新能源电动汽车, 而新能源电动汽车对动力电池的电化学性能也提出了更高的要求, 容量高、倍率大、寿命长以及安全环保的高性能动力储能电池的出现是新能源电动汽车快速普及的重要前提^[3-5]。

在制约锂离子电池电化学性能的多个关键因素中, 负极材料的电化学性能至关重要^[6]。目前, 商业化的锂离子电池负极材料仍以碳基材料为主。但是, 碳基负极材料由于理论比容量较低, 限制了其在动力储能电池中的应用。硅基负极材料具有较高的理论比容量, 但其在充放电过程中体积变化较大所导致的比容量衰减, 严重影响了硅基负极材料的循环性能。氧化钒基纳米材料具有价态丰富、层状结构、比容量高、可逆性及倍率性能好等优点, 因而引起了国内外电极材料研究者的广泛关注^[7-10]。具有反尖晶石结构的 LiMVO_4 ($M=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}$) 作为锂离子电池负极材料时, 具有较高的比容量 (约 $800 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$), 是一种非常有应用前景的电极材料^[7-8, 11-14]。

LiMnVO_4 作为锂离子电池负极材料, 尽管首次比容量较高, 但由于电导率低、比容量衰减严重等原因, 很难满足新能源电动汽车动力储能电池的需求^[13-14]。最新研究表明^[15-20], 通过离子掺杂和表面修饰不但能够提高材料的导电性能, 而且还能稳定材料的结构。其中, 碳包覆被认为是最普遍、最有效的一种表面修饰方法。通过碳包覆不仅能提高纳米电极材料的界面稳定性, 抑制晶粒的长大和团聚, 而且能改善复合电极材料的电子导电性, 从而提高纳米电极材料的循环稳定性和倍率性能。史楠楠^[17]等通过球磨辅助高温固相法, 合成了氮掺杂碳包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 电化学性能测试表明, 该法极大地提高了电极材料的倍率性能和循环稳定性。姬晓旭^[18]等以葡萄糖为碳源, 利用简单的水热法成功制备了碳包覆的 Zn_2SnO_4 纳米颗粒, 其电化学性能明显优于未包覆的 Zn_2SnO_4 纳米颗粒。

LiMVO_4 的制备主要采用固相法、溶胶-凝胶法和水热法。相比传统的固相法, 溶胶-凝胶法和水热法具有合成温度低、反应时间短、易于合成、形貌均一等优点。本文利用溶胶-凝胶法结合水热合成技术制备了不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料, 并在形貌、结构及电化学性能方面进行了考察,

以期获得电化学性能较佳的动力电池负极材料, 为进一步提高储能材料的电化学性能提供新材料。

1 实验部分

1.1 主要试剂

五氧化二钒, AR, 上海科丰实业有限公司; 过氧化氢 (质量分数 30%), AR, 洛阳市化学试剂厂; 醋酸锂、醋酸锰, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 葡萄糖, AR, 天津市光复科技发展有限公司; 1-甲基-2-吡咯烷酮, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 乙炔黑、聚偏氟乙烯、 LiPF_6 电解液, 电池级, 苏州乾民化学试剂有限公司。

1.2 制备

根据前期的工作, 再结合相关文献, 本文设计了一条制备方法简单、成本低廉的合成路线^[10-14, 18]。

首先, 将 0.91 g 五氧化二钒缓慢加入到 40 mL 过氧化氢中, 充分搅拌后得到均匀透明的五氧化二钒水溶胶。将 1.02 g 醋酸锂缓慢加入到五氧化二钒水溶胶中, 搅拌均匀后再将 2.45 g 醋酸锰缓慢加入到上述溶液中, 保持 $n(\text{Li}) : n(\text{Mn}) : n(\text{V}) = 1 : 1 : 1$, 搅拌均匀后得到锂锰钒氧化物前驱体。

其次, 将一定质量的葡萄糖作为碳源加入到上述前驱体中, 搅拌均匀后移入水热釜中, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温反应 12 h , 自然冷却至室温, 所得产物用去离子水和无水乙醇洗涤数次后放入真空干燥箱中 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 最后获得碳包覆的锂锰钒氧纳米材料。为了优化碳包覆锂锰钒氧纳米材料的电化学性能, 分别制备了碳质量分数为 0% 、 5% 、 10% 和 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料。

1.3 电极材料的制备及电池组装

将上述制备的样品作为活性材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯按质量比 $8 : 1 : 1$ 溶于 1 mL 1-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中, 搅拌均匀后涂在铜箔上, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中热处理 12 h 后取出, 剪裁成圆片作负极材料, 锂片作对电极, Celgard 2500 复合膜作隔膜, 1 mol/L 的 LiPF_6 碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸二乙酯 (DMC)/甲基碳酸乙烯酯 (EMC) (体积比 $1 : 1 : 1$) 溶液作电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 2025 型纽扣电池^[10]。

1.4 表征

样品的微观形貌采用 Merlin 型场发射扫描电子显微镜 (德国 Zeiss 公司) 和 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜 (日本 JEOL) 观察; 样品的元素分析采用 X 射线能谱仪 (英国 Oxford Instruments, X-MaxN) 测试; 样品的 XRD 测试在德国 Bruker AXS D8 X 射线衍射仪上进行; 样品的拉曼光谱采用法国 Horiba 公司的 LabRAM HR Evolution 测试; 样品的

热重分析采用 TGAQ50 型热重分析仪 (美国 TA 公司) 在空气气氛中进行, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测温范围 $50\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。电池的 electrochemical performance 测试在武汉蓝电 LANDCT2001A 测试系统和上海辰华 CHI660C 型电化学工作站上进行。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的 SEM 照片见图 1。图 1a 是未包覆碳的锂锰钒氧纳米材料。可以看出, 锂锰钒氧纳米材料团聚非常严重, 几乎看不到分散的纳米颗粒。图 1b 是碳质量分数为 5% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料。从图 1b 可以看出, 经碳包覆后的锂锰钒氧纳米材料由许多纳米颗粒组成。图 1c 是碳质量分数为 10% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料, 从图 1c 可看出, 样品是由许多纳米颗粒组成的珊瑚状三维网络结构。图 1d 是碳质量分数为 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料, 可以看出, 纳米材料粒径大小不一。与图 1a 相比, 经碳包覆后的复合纳米材料分散性较好。

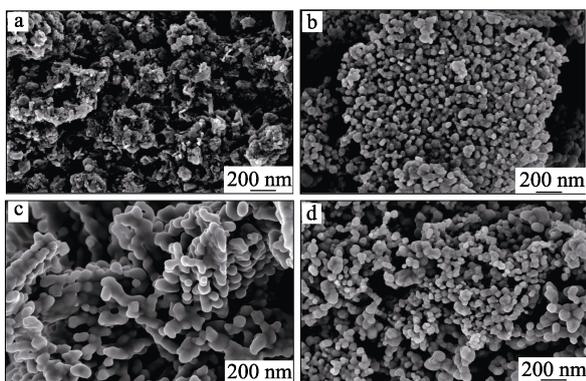


图 1 不同碳质量分数的碳包覆 LiMnVO_4 纳米材料的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of the carbon-coated LiMnVO_4 nanomaterials with different carbon mass fractions

2.2 结构分析

碳质量分数分别为 0%、5%、10% 和 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的 XRD 谱图见图 2a。从图 2a 可以看出, 位于 $2\theta = 17.9^{\circ}$ 、 29.5° 、 34.8° 、 42.3° 、 52.4° 、 56.1° 、 61.5° 的特征衍射峰分别对应立方晶系 LiMnVO_4 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面, 与标准卡片 (ICSD 24139) 一致, 属于 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群, 该结果与文献[14]结果相吻合。由碳包覆后的 XRD 谱图可以看出, 随着碳含量的增加, 在 $2\theta = 22^{\circ}\sim 27^{\circ}$ 处出现了一个宽且低的峰, 对应无定型碳的特征峰。碳质量分数分别为 0%、5%、10% 和 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的拉曼光谱图见图 2b。可知, 在 $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处较强的振

动峰为钒基化合物的特征振动峰^[21], 在 1340 和 1590 cm^{-1} 处出现的振动峰分别对应碳材料的 D 峰和 G 峰^[16-18]。随着碳质量分数的增加, 对应碳拉曼特征峰的相对强度有所增强, 这进一步证明了复合材料中碳含量的不同。相对于尖而高的 G 峰, D 峰的峰面积较大并且峰比较宽, 说明样品中的碳材料是部分石墨化的^[18]。

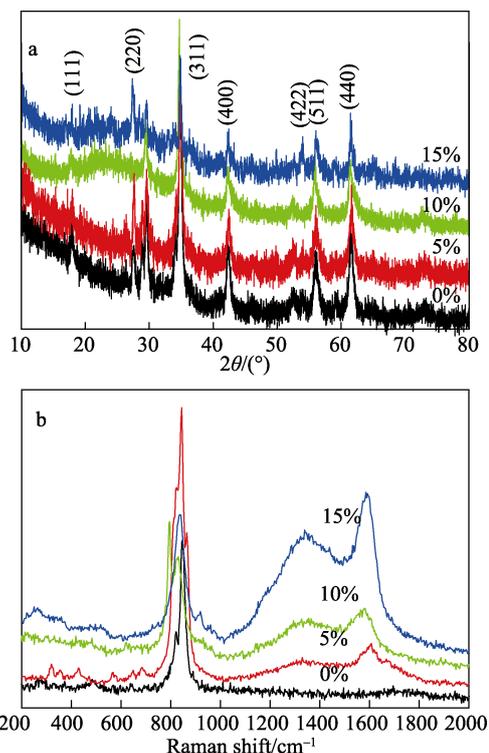


图 2 不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的 XRD 谱图(a)和 Raman 谱图(b)

Fig. 2 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of the as-prepared samples with different carbon mass fractions

2.3 电化学性能分析

图 3a、b、c 和 d 分别对应碳质量分数为 0%、5%、10% 和 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料前 5 次的充放电曲线。电化学测试在室温下进行, 充放电电压范围为 $0.01\sim 3.00\text{ V}$, 充放电电流密度为 $100\text{ mA}/\text{g}$ 。图 3 结果显示, 碳质量分数为 0%、5%、10% 和 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的首次放电和充电比容量分别为 1155 和 $682\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 1150 和 $686\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 1148 和 $696\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 1028 和 $580\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 对应的首次充放电效率分别是 59%、60%、61% 和 56%。比较接下来的 4 次放电和充电比容量发现, 碳质量分数为 0%、5% 和 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的充放电比容量随着循环次数的增加均减少, 唯有碳质量分数为 10% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的充放电比容量略有增加。以上分析表明, 碳质量分数为 10% 时, 碳包覆锂锰钒氧纳米材料的电化学性能较好。

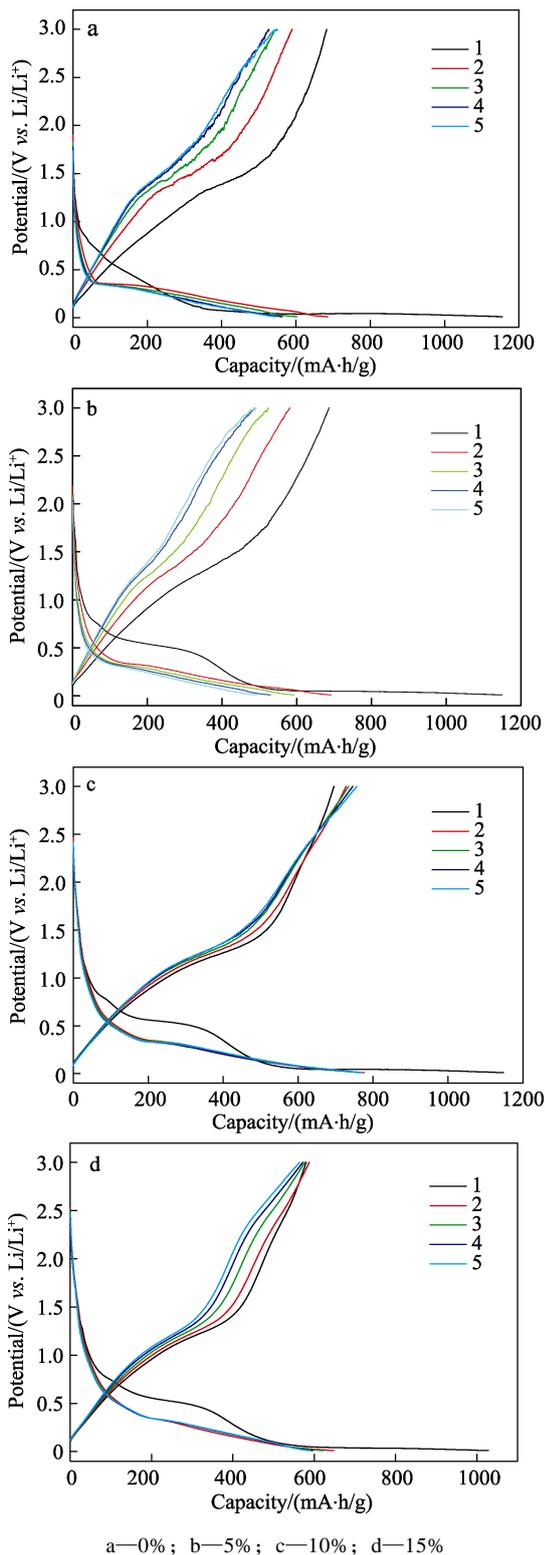


图 3 不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的前 5 次充放电曲线

Fig. 3 Initial five charge-discharge curves of the as-prepared samples with different carbon mass fractions

不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的循环性能见图 4a。从图 4a 可以看出, 不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的比容量都有衰减现象。衰减的原因是: 一方面, 充放电过程中形成了

不可逆的锂, 以 Li_2CO_3 、 LiF 的形式存在; 另一方面, 在充放电过程中形成了固体电解质界面膜 (SEI 膜), SEI 膜的形成会消耗部分锂离子, 使充电比容量降低^[8]。经过 60 次恒流充放电测试后, 碳质量分数为 0%、5%、10% 和 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的放电和充电比容量分别为 228 和 226 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 、339 和 336 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 、516 和 513 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 以及 446 和 440 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。可以看出, 经碳包覆后的锂锰钒氧纳米材料的电化学性能均有明显提高。当碳质量分数为 10% 时, 碳包覆锂锰钒氧纳米材料的电化学性能最佳。

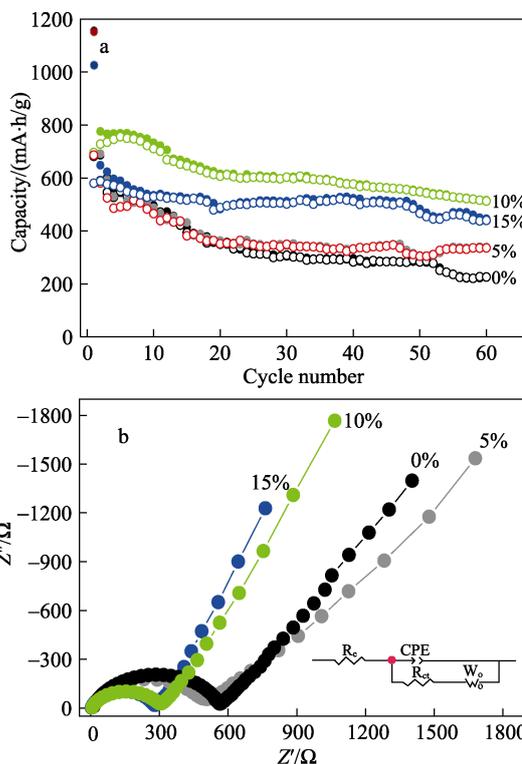


图 4 不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的循环性能曲线 (a) 和交流阻抗谱图 (b)

Fig.4 (a) Cycling performance and (b) AC impedance plots of the as-prepared samples with different carbon mass fractions

不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的交流阻抗谱图见图 4b。扫描频率范围为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$, 交流扰动电压为 5 mV。图中插入了等效模拟电路。其中, R_e 代表电解液电阻, R_{ct} 对应电荷转移电阻, CPE 代表常相位角元件, W_0 对应锂离子在电极材料中的扩散速率。根据文献报道^[22-24], 通常锂离子电池电极材料的交流阻抗谱由高中频区的一个半圆弧和低频区的一条斜线组成, 半圆弧直径对应的是电荷转移电阻, 倾斜的直线斜率对应锂离子在电极材料中的扩散速率。从交流阻抗图谱中可以发现, 锂锰钒氧电极材料的半圆弧直径对应

的电阻约为 570 Ω，经碳包覆后锂锰钒氧电极材料的半圆弧直径均有所减小。其中，碳质量分数为 5%、10% 和 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的电阻分别约为 500、300 和 280 Ω。可以看出，随着碳质量分数的增加，碳包覆复合电极材料的导电性能越来越好。但是，碳质量分数为 10% 和 15% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的导电性能差别不大。结合前面的充放电循环性能结果可知，碳质量分数为 10% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的电化学性能较好。原因是：当碳质量分数增加到一定程度时，材料表面包覆较好，颗粒间导电性能较好，因此，充放电比容量和循环性能均有提高。当碳质量分数继续增加到 15% 时，会使锂锰钒氧纳米材料的含量降低，导致复合材料整体比容量降低^[25]。

2.4 TEM 及组成分析

为了进一步证实碳质量分数为 10% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的形貌、元素组成及碳质量分数，分别测得了样品的高分辨 TEM、EDS 和热重曲线。碳质量分数为 10% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的 TEM 照片见图 5a、b。可以看出，碳包覆锂锰钒氧纳米材料呈三维网络结构，高分辨 TEM 照片显示，锂锰钒氧纳米材料的周边包覆着厚度约 10 nm 的碳层。碳包覆层的形成不但能减少颗粒团聚，稳定纳米材料结构，而且在样品表面形成了导电网络，更加有利于锂离子、电子在活性物质和电解液界面的传输^[17-20]。碳质量分数为 10% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的 EDS 谱图见图 5c。可以看出，所制备的复合纳米材料主要由 C、Mn、V、O 元素组成，而且碳质量分数也与理论计算基本吻合。碳质量分数分别为 0% 和 10% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的热重曲线见图 5d。其中，400 °C 之前的质量损失主要归因于材料中的吸附水和结晶水的脱去；400~650 °C 的质量损失是由于碳包覆锂锰钒氧纳米材料中的碳与空气中氧气反应生成一氧化碳和二氧化碳所致^[18]。由碳包覆前、后锂锰钒氧纳米材料的热重曲线可以看出，碳包覆锂锰钒氧复合材料中失去的碳约为复合材料总质量的 11%，表明碳包覆锂锰钒氧纳米材料中碳质量分数约为 11%，这也与 EDS 中的碳质量分数基本一致。

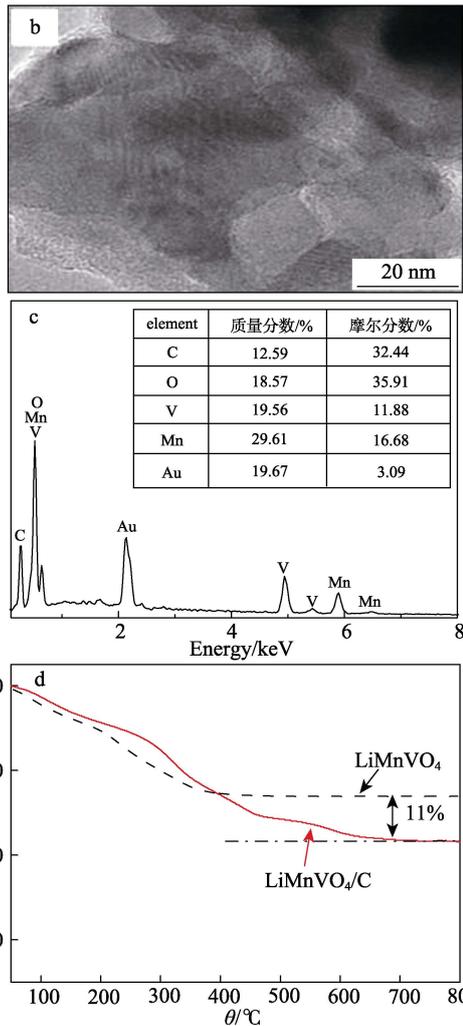


图 5 碳质量分数为 10% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的 TEM 照片 (a、b)、EDS 谱图 (c) 和 TG 曲线 (d)
Fig. 5 (a, b) TEM images, (c) EDS spectrum and (d) TG curves of carbon-coated LiMnVO4 with 10% carbon mass fractions

3 结论

采用溶胶-凝胶法结合水热合成技术制备了不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料 LiMnVO₄/C，并测试了不同碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的电化学性能。电化学测试结果表明，碳质量分数为 10% 的碳包覆锂锰钒氧纳米材料的首次充放电效率为 61%，60 次充放电后的充电比容量为 513 mA·h/g，容量保持率为 73.7%，表现出较好的循环稳定性和较高的充电比容量。合适碳质量分数的碳包覆锂锰钒氧纳米材料作为锂离子电池负极材料具有更加优异的电化学性能，碳材料包覆是改善电极材料电化学性能的一种非常有效的方法。经过进一步优化制备条件，有望获得电化学性能较佳的新型储能材料。

(下转第 1155 页)

