

2005-08-28

Effect of Sintering Temperatures on Synthesis of MgCo_(0.4)Mn_(1.6)O₍₄₎ Positive Materials in Magnesium Ion Battery

Xiu-ling GAO

Li-fang JIAO

Hua-tang Yuan

Recommended Citation

Xiu-ling GAO, Li-fang JIAO, Hua-tang Yuan. Effect of Sintering Temperatures on Synthesis of MgCo_(0.4)Mn_(1.6)O₍₄₎ Positive Materials in Magnesium Ion Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005, 11(3): 337-340.

DOI: 10.61558/2993-074X.1665

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss3/19>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2005) 03- 0337-04

合成温度对镁离子电池正极材料 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的影响

高秀玲, 焦丽芳, 袁华堂*, 曹建胜, 赵 明, 李海霞, 王永梅

(南开大学新能源材料化学研究所, 南开 - 天津大学联合研究院, 天津 300071)

摘要: 应用溶胶-凝胶法合成镁离子电池正极材料 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, TG-DTA 和 XRD 测试表明所得 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体表现为单一的尖晶石相. 以该材料作镁离子电池正极, 其电化学性能与 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体的煅烧温度有关, 其中于 700 °C 下煅烧制备的样品表现出相对较好的电化学行为.

关键词: 镁离子电池; $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O 646

文献标识码: A

锂离子电池因其具有较高的电位和高能量密度而得到广泛的实际应用. 从周期表看, 镁和锂具有许多相似性. 例如, 二价镁离子的半径与锂离子的半径相近, 因此许多允许锂离子嵌入和脱嵌的物质也适宜于镁离子嵌入和脱嵌. 另外镁还有资源丰富、价格低廉、比能量高、无毒和处理方便等优点, 因而有关镁离子电池的研究近年来也成为一个新领域^[1~3]. 1990 年, Gregory^[4] 试图构造一个以 MgCoO_2 为正极嵌入材料的镁离子电池. 2000 年, Aurbach 等^[5] 在 Nature 杂志上报道了该作者组装的镁离子电池. 作为镁离子电池正极材料, 无机过渡金属氧化物、硫化物、硼化物以及磷酸盐均被认为是可嵌镁的化合物^[6~8]. 本文应用溶胶-凝胶法合成镁离子电池正极材料 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, 考察不同煅烧温度对产物结构的影响, 并研究其作为镁离子电池正极材料的电化学性能.

1 实验部分

1.1 材料的合成

将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 按给定摩尔比 ($\text{Mg}:\text{Mn}:\text{Co} = 1:1.6:0.4$, 柠檬酸 $\text{M} = 2:1$, M 为金属离子) 先后溶于去离子水, 用

氨水 (14%) 调节体系的 pH 值至 6 左右, 得到紫红色溶胶, 然后于 50 °C ~ 70 °C 水浴加热下, 强烈搅拌使其脱水生成紫红色凝胶, 再于 105 °C 进一步脱水制得干凝胶. 将所得干凝胶于玛瑙研钵中研细后, 在马弗炉中分别于 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C 下煅烧 12 h, 得到黑色粉体样品.

1.2 电极的制作

以上述自制的 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 作镁离子电池正极活性物质, 按正极活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 为 85:10:5 的质量比称样. 于坩埚中混合均匀, 以无水乙醇作分散剂, 碾压成膜, 在一定压力下压于铝网上. 制成正极片. 在 100 °C 的真空干燥箱中, 干燥 4 h 后备用.

1.3 电化学性能测试

以经过打磨抛光的金属镁分别作负极和参比电极, 饱和的 $\text{Mg}(\text{ABu}_2\text{Cl})_2/\text{THF}$ 溶液作电解液, 在无水惰性气体的手套箱中组装模拟电池.

充放电测试使用 LAND 电池测试仪, 放电制度为: 充放电电流 0.02 mA, 在 0.2 ~ 2.0 V 之间作充放电测试.

循环伏安测试使用的 CHI-660 电化学工作站 (美国 CH 公司). 三电极体系: 工作电极是含有

$\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 活性物质的微电极,对电极和参比电极分别是镁带和镁丝,电解液为 $\text{Mg}(\text{ABu}_2\text{Cl})_2/\text{THF}$ 电位扫速为 1mV/s

2 结果与讨论

2.1 前驱体的 TG-DTA 测试结果分析

图 1 示出煅烧样凝胶前驱体的 TG-DTA 曲线. 由图可见,在 $180\sim 420^\circ\text{C}$ 温度区间内 TG 曲线出现两次明显失重,对应于前驱体结晶水的失去以及 NO_3^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 、 AC^- 的分解;在 422°C 左右 DTA 曲线出现一个明显的放热峰,而此后 TG 曲线无出现失重现象,这说明 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 相开始形成,反应大量放热.

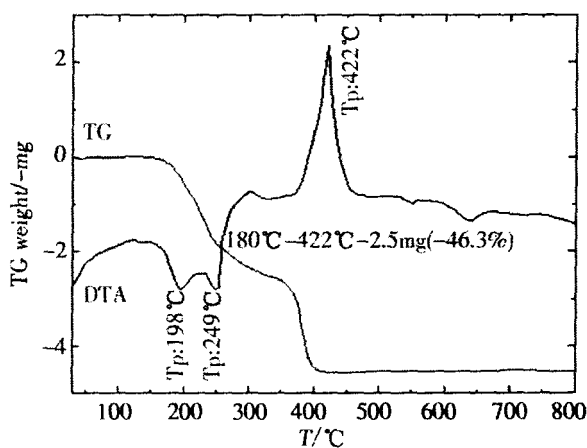


图 1 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig 1 TG-DTA curves of the $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ precursor

2.2 煅烧样的 XRD 分析

实验表明,该前驱体于不同温度下煅烧得到的都是 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体. 从图 2 可见,在 2θ 角各为 18.26° 、 30.14° 、 35.52° 、 43.24° 、 57.14° 和 62.72° 处分别出现较强衍射峰,依次对应于衍射指标 (111), (220), (311), (004), (511) 及 (440),与标准 JCPDS 粉末衍射卡片对照,确知该粉末是单相产物,属四方晶系尖晶石结构. 图中, 500°C 的煅烧样已出现 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的特征衍射峰,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. 随着煅烧温度的升高, Co^{2+} 、 Mn^{2+} 充分氧化成 Co^{3+} 、 Mn^{3+} , $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的特征衍射峰强度增大,衍射峰变锐,说明煅烧温度升高,样品晶粒长成,晶化程度更高.

2.3 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 正极材料电化学性能测试

表 1 比较了不同温度下煅烧所得正极材料

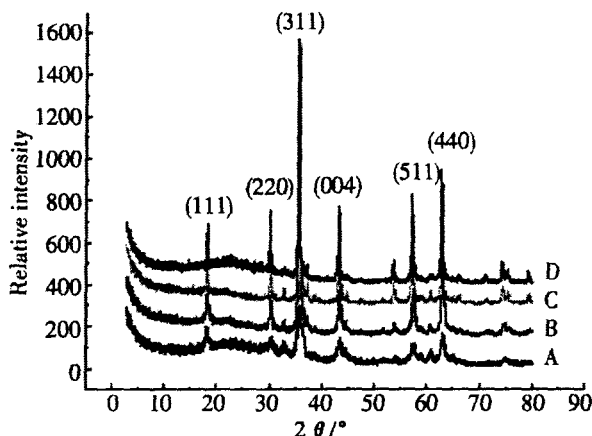


图 2 由前驱体于不同煅烧温度下制备的 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of the $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ obtained from precursor with different annealing temperatures

A) 500°C , B) 600°C , C) 700°C , D) 800°C

$\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的初始放电比容量;可见在 700°C 下煅烧的样品其放电比容量相对最大,达到 60.7mAh/g ,较之文献曾经报道的以 $\text{Mn}_{2.15}\text{Co}_{0.37}\text{O}_4$ 为正极材料时的容量高^[9]. 这可能是:尽管 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 主相在 420°C 左右煅烧时已经开始形成,但分解反应并未完全,使得产物的放电比容量偏低. 随着煅烧温度的逐渐升高,所得产物的放电比容量也随之增加,至 700°C 达到最大,此表明在 700°C 下煅烧的样品其晶粒已经相当完整且晶粒度较小,比表面积大,有利于 Mg^{2+} 的扩散. 倘如继续提高煅烧温度 (如 800°C),反会造成产物的晶粒度过大,有效比表面积减小, Mg^{2+} 的扩散受阻,从而比容量降低^[10].

图 3 为 700°C 下煅烧的 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 正极材料经 2~4 周的充放电曲线,如图可见,在饱和 $\text{Mg}(\text{ABu}_2\text{Cl})_2/\text{THF}$ 电解质体系中, $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 具有较好的循环性能,2~4 周电池的充放电容量基本维持恒定. 图 4 示出 700°C 下煅烧的 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 正极材料的循环伏安曲线. 图中,在 $0.85\text{V}\sim 0.95\text{V}$ 和 $1.05\text{V}\sim 1.15\text{V}$ 处呈现明显的镁离子嵌入峰和脱出峰,且嵌入和脱出两峰的电位差较小,这说明镁离子的嵌入和脱嵌具有较好的可逆性,同时该峰大小和形状也表明以 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 为正极材料的镁离子电池具有较好循环性能.

表 1 不同煅烧温度下 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 正极材料的放电性能

Tab 1 Discharge behaviors of the $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ obtained from different annealing temperatures

Annealing temperature/°C	500	600	700	800
Discharge capacity/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	41.3	50.6	60.7	57.9

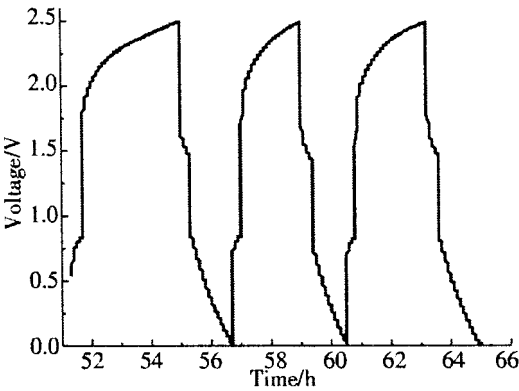


图 3 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 2~4 周的充放电曲线
Fig 3 Charge and discharge curves of the $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ at the 2~4 cycles

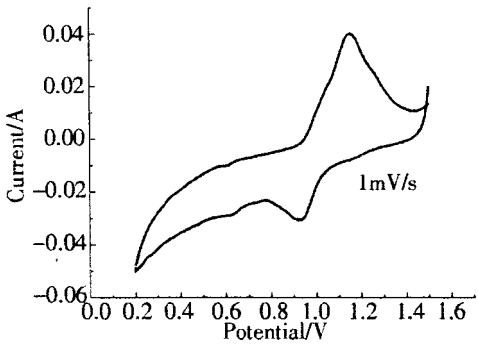


图 4 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 微电极的循环伏安曲线
Fig 4 Cyclic voltammogram of the $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ microelectrode

3 结 论

初步研究表明以溶胶-凝胶法 700℃下煅烧合成的 $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体作镁离子电池正极活性

材料,具有较好的初始放电容量和循环性能.

参考文献 (References):

[1] Yuan H T (袁华堂), Cao J S (曹建胜), Zhou Y (周勇), et al Study onelectrochemical behavior of the positive electrode $\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ in magnesium ion battery[J]. Chemical Journal of Chinese University, 2002, 23 (10, Supplement): 16~17.

[2] Bumey H S, Taalbo J B. Report of the electrolytic industries for the year 1990 [J]. J. Electrochem. Soc , 1991, 138 (10): 3 140~3 172

[3] Yuan H T (袁华堂), Wu F (吴锋), Wu X L (武绪丽), et al Study and development of rechargeable magnesium battery. [J]. Battery B monthly, 2002, 32: 14~17.

[4] Gregory T D, Hoffman R J, Winteron R C. Nonaqueous electrochemistry of magnesium [J]. J. Electrochem. Soc , 1990, 137: 775~780.

[5] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, et al Prototype systems for rechargeable magnesium batteries[J]. Nature, 2000, 407: 724~727.

[6] Koji Makino, Yasushi Katayama, Takashi Miura. Prepa-

ration and electrochemical magnesium insertion behaviors of $\text{Mg}_{0.5+y}(\text{Me}_y\text{Ti}_{1-y})_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Journal of Power Sources, 2002, 112: 85~89.

[7] Aurbach D, Gofer Y, Lu Z, et al. A short review on the comparison between Li battery systems and rechargeable magnesium battery technology [J]. J. Power Source, 2001, 28: 97~98

[8] Petr Novak, Johann Desilvestra. Electrochemical insertion of magnesium in metal oxides and Sulfides from aprotic electrolytes[J]. J. Electrochem. Soc , 1993, 1: 140~144

[9] Luis Sánchez, Jean-Pierre Pereira-Ramos. Electrochemical insertion of magnesium in a mixed manganese-cobalt oxide[J]. J. Mater. Chem. , 1997, 7 (3): 471~473

[10] Liu S Q (刘素琴), Huang K L (黄可龙), Lei L (雷磊), et al Property of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ Synthesized at low temperature for lithium secondary battery[J]. J. Appl Chem. , 2000, 17 (4): 383~386

Effect of Sintering Temperatures on Synthesis of $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ Positive Materials in Magnesium Ion Battery

GAO Xiu-ling, JIAO Li-fang, Yuan Hua-tang^{*}, CAO Jian-sheng,
ZHAO Ming, Li Hai-xia, WANG Yong-mei

(*Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University
United Academy of Nankai & Tianjin University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: The cathode material $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ for magnesium ion battery was synthesized by sol-gel method. The TG-DTA and XRD analyses showed that the prepared samples have simple spinel structure. Effect of annealing temperature on electrochemical properties was researched. The result shows that the sample sintered at 700°C has the best electrochemical properties.

Key words: Magnesium ion battery, $\text{MgCo}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, Sol-gel method

www.cnki.net