

锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 的制备、表征及电化学过程研究

戴仲霞

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要 采用溶剂热法制备了 Mg 掺杂的磷酸铁锰锂 ($\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$) 正极材料。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、恒流充放电等手段对合成样品的结构、形貌及电化学性能进行了测试与表征。结果表明, 所制样品为具有良好橄榄石型结构的纳米颗粒。Mg 的掺入提升了材料中 Mn 和 Fe 的容量发挥率, 0.1C 倍率下材料的容量提升率达 23.2%, 1C 倍率时循环 100 周后材料比容量为 110.1 mAh/g, 容量保持率高于 94%。

关键词 锂离子电池, $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$, 电化学过程

Synthesis, characterization and electrochemical process of $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ anode material for lithium ion battery

Dai Zhongjia

(Sinopec Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ anode material was synthesized by the solvothermal method. The structure, morphology and electrochemical properties of as-prepared samples were characterized by XRD, SEM and galvanostatic charge and discharge process. The results showed that samples were nano particles with olivine-type structure. Mg doping improved capacity rate of Mn and Fe, promoted by 23.2% at 0.1C. Specific capacity after 100 cycles at 1 C was 110.1 mAh/g with retention rate of more than 94%.

Key words lithium ion battery, $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$, electrochemical process

橄榄石型磷酸铁锂 (LiFePO_4) 正极材料自 1997 年由 Goodenough 团队首次研究报道后^[1], 以比容量高、安全性好、价格便宜、环境友好等优点, 逐步占领了动力锂离子电池正极材料的主要市场, 在储能系统和智能电网中也得到了广泛应用^[2-4]。但是, LiFePO_4 材料本身的压实密度和能量密度较低, 对其商业化应用带来诸多不利影响。因此, 提高 LiFePO_4 的能量密度是提升其在动力电池市场竞争力的重要手段, 也是近年来的热点研究方向。而磷酸锰锂 (LiMnPO_4) 正极材料的理论能量密度高达 697 Wh/kg, 高出 LiFePO_4 近 20%, 成为近几年的研究热点^[5-6]。但 Mn^{3+} 在充放电过程中存在 Jahn-Teller 效应, 导致晶格的扭曲, 降低了材料的结构稳定性^[7]。同时, LiMnPO_4 的锂离子扩散速率和电子电导率极低, 也阻碍了其推广应用。

磷酸铁锰锂 ($\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$) 复合材料集能量密度高、结构稳定、循环性能好等诸多优点于一

体, 是最有望替代 LiFePO_4 成为新型高比能量动力电池正极材料的材料之一^[8-10]。研究表明, 混合过渡金属橄榄石型材料在特定的性能方面均优于 LiMnPO_4 和 LiFePO_4 。Fe 的存在可减少材料的晶格缺陷, 提升 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 材料的容量, 缩小 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 的固溶体区, 改善 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 的动力学性能^[11]。但是, $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 材料同样有电子电导率和离子电导率低的缺点。金属离子掺杂作为 LiFePO_4 材料改性的重要方法, 在同样为橄榄石型结构的 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 材料上也得到了广泛的关注和研究。金属离子掺杂对 LiMPO_4 的改性主要体现在阳离子混排^[12]、晶胞参数^[13]、键能^[14]等方面优化, 从而提高材料的电化学性能。常见掺杂离子有 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 、 V^{3+} 、 Mg^{2+} 等^[15-17]。 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等离子半径过大, 而 Co^{2+} 、 V^{3+} 等毒性较大。本研究选取安全稳定、成本低廉、离子半径小的

Mg²⁺ 作为掺杂离子,对磷酸铁锰锂 LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ 材料进行溶剂热掺杂改性,研究了 Mg²⁺ 掺杂对其电化学性能的影响,并对其电化学过程机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 材料制备

以下化学试剂无特殊说明均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

以乙二醇和去离子水为混合溶剂,一水合硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和七水合硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)为溶质,配制金属离子总浓度为 0.4mol/L 的混合溶液 A,一水合氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)为溶质配制溶液 B。将质量分数为 85% 的浓磷酸滴加到溶液 A 中,不断搅拌,再向溶液 A 中滴加溶液 B,制备出前驱体混合液,其中各物质的摩尔比为 $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Fe}+\text{Mg}):\text{P}=2.7:1:1$ 。将前驱体混合液移入溶剂热反应釜中, 180°C 下反应 12h ,待反应釜冷却至室温后,取出釜内产物,用无水乙醇和去离子水洗涤 $3\sim 5$ 次。然后将产物置于 60°C 烘箱中干燥过夜,制备出掺杂 Mg (质量分数 5%) 的磷酸铁锰锂 $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 材料,其中铁锰元素比例变量 $x=0, 0.025, 0.05$ 。对材料进行包碳处理,称取碳质量分数为 5% 的蔗糖,与材料充分混合后置于管式炉中,氮气气氛下在 650°C 恒温 5h ,得到碳包覆的 $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料。

1.2 结构表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance 型, 德国 Bruker 公司) 对材料的物相进行分析。使用 Fullprof 软件对材料的 XRD 图谱进行 Rietveld 全谱拟合, 扫描范围 $10 \sim 130^\circ$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° 。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5600LV 型, 日本电子株式会社) 对材料的形貌进行表征。

1.3 电化学性能测试

制作电极时,采用水系粘结剂聚四氟乙烯(PTFE),乙炔黑为导电剂。活性物质、乙炔黑、粘结剂的质量比为 8:1:1。将正极浆料研磨均匀后滚压至薄片,冲压成直径 8mm 的极片,在 120℃烘箱中处理 12h。实验中组装的电池均为 LIR2032 纽扣半电池,对电极为金属锂片,隔膜为 Celgard2400 聚丙烯微孔膜,电解液中溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)体积比为 1:1:1

的混合溶液,锂盐为六氟磷酸锂(LiPF_6),其浓度为 1 mol/L 。所有电池均在电池测试系统(CT2001A型,武汉蓝电电子股份有限公司)进行充放电测试。充放电方式为恒流充放,电压范围 $2.5\sim 4.5\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构与形貌

图1为Mg掺杂的 $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 材料与未掺杂Mg的 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ (记为LMFP)的XRD图谱。与 LiMnPO_4 的PDF # 74-0375标准卡片对照可以看出,所有样品均为纯相橄榄石结构,空间点群为Pnmb。在相对峰强和峰高上都非常一致,并且峰形尖锐,无任何杂相峰,说明Mg离子掺杂之后,没有影响 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 的晶型结构。

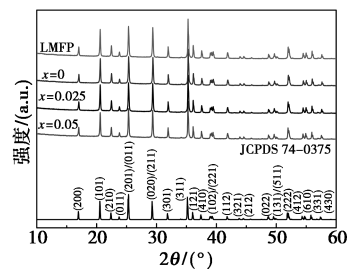


图 1 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 及 $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图

利用 Rietveld 全谱拟合对样品的 XRD 图谱进行精修, 计算各样品晶胞参数值及阳离子混排度, 结果如表 1 所示。掺杂 Mg 离子之后, $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 材料的晶胞参数和晶胞体积均有减小, 且随着 Mn 含量的降低、Fe 含量的增加呈现递减趋势。这与 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 的离子半径 (分别为 0.080, 0.076, 0.065nm) 有直接关系。而掺杂后样品中, Mn 位掺杂的样品 $\text{LiMn}_{0.775}\text{Fe}_{0.175}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 及 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 的阳离子混排度, 相较未掺杂和无 Mn 位掺杂样品有明显提升。所有样品的阳离子混排度都低于 1%, 此时, 低程度的离子混排不会对材料的性能带来负面影响, 反而

表 1 Rietveld 精修样品的晶胞参数及阳离子混排度

样品	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	$M_{\text{Li}}/\%$
LMFP	1.0423	0.6085	0.4735	0.3003	0.09
$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	1.0415	0.6080	0.4735	0.2999	0.06
$\text{LiMn}_{0.775}\text{Fe}_{0.175}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$	1.0411	0.6076	0.4733	0.2994	0.38
$\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$	1.0410	0.6075	0.4732	0.2993	0.46

注: a 、 b 、 c 均为晶胞参数; V 为晶胞体积; M_{Li} 为 Li 离子与其他阳离子的混排度。

混排度的增加可以带来适度的晶格缺陷,提高材料的导电性。

不同样品的 SEM 图如图 2 所示。从图可以看出, $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 及 $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 均为纳米颗粒状形貌, Mg 掺杂不会对材料的形貌造成影响。研究表明, 橄榄石型正极材料颗粒纳米化, 是提高锂扩散效率的有效手段, 通过缩短 Li^+ 扩散通道, 加快 Li^+ 的脱嵌效率, 从本质上提升橄榄石型磷酸盐材料的电化学性能^[18]。

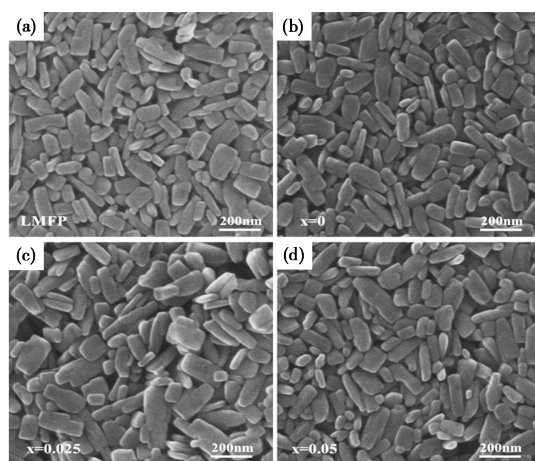


图 2 样品的 SEM 图

[(a) LMFP; (b) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$;

(c) $\text{LiMn}_{0.775}\text{Fe}_{0.175}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$; (d) $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$]

2.2 材料的电化学性能

图 3 为 Mg 掺杂样品在 1C 倍率时的循环性能曲线。由于 Mg 离子是惰性的, 不参与充放电过程中的电化学反应, 因此材料的理论比容量会降低。但是从图中可以看出, 掺杂 Mg 之后, 材料的比容量反而有所提高, 循环稳定性也有提升, 尤其是 Mn 位掺杂的情况, 如图 3 中 $x=0.025$ 和 $x=0.05$ 的曲线所示, $\text{LiMn}_{0.775}\text{Fe}_{0.175}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 的首次放电容量分别为 104.5, 110.1 mAh/g, 容量提升率达 16.7% 和 23.2%。循环 100 次后, 材料的容量保持率均在 94% 以上。

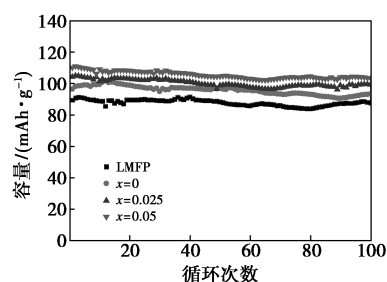


图 3 1C 倍率条件下 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 及 $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 的循环性能

掺 Mg 前后样品在 0.1C 倍率的首次充放电曲线如图 4 所示。从图可知, 在 0.1C 倍率时, 所有样品的首次充放电曲线都有 2 个明显的充放电平台, 分别在 4.1V 左右对应 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、3.5V 左右对应 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 。放电平台的长短与材料中 Mn 和 Fe 的相对比例有关。不同的 Mg 其掺杂方式影响了 Mn 和 Fe 的容量发挥情况。将放电时的容量发挥情况进行对比, 如表 2 所示。从表 2 可以看到, 掺 Mg 后, 样品的高压段比容量 C_H 与 Mn 的理论比容量 C_{Mn} 的比值升高, Mn 的容量发挥效率提高。但是, 所有样品在低压段的放电比容量 C_L 比 Fe 在材料中的理论容量 C_{Fe} 还要高。低压段放电容量中除了包含 Fe 贡献的实际容量外, 多出的部分应该是由 Mn 提供的。这说明在实际充放电过程中, $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 材料的放电过程并不是两段完全的两相反应过程。

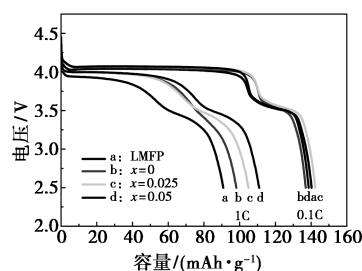


图 4 不同倍率下 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 及 $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 的首次放电曲线图

表 2 掺 Mg 前后样品在 0.1C 倍率放电曲线高压段和低压段的容量发挥情况

项目	样品			
	LMFP	$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	$\text{LiMn}_{0.775}\text{Fe}_{0.175}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$	$\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$
Mn 理论比容量 $C_{Mn}/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	136	136	131.8	127.5
高压段比容量 $C_H/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	104	110	110	104
C_H/C_{Mn}	0.765	0.809	0.835	0.816
Fe 理论比容量 $C_{Fe}/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	34	25.5	29.7	34
低压段比容量 $C_L/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	37	27	33	35
C_L/C_{Fe}	1.088	1.059	1.111	1.029

对 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 的放电过程进行分析。从图5可以看出,在高压段, Li^+ 嵌入到 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 晶格中,大部分 Mn^{3+} 在高压放电平台处被还原为 Mn^{2+} , 为嵌锂化的磷酸铁锰 ($\text{Li}_{x-\delta}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$) (δ 为嵌锂化程度变量) 与磷酸铁锰 ($\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$) 两相之间的反应。接着, 经历一段单相反应过程, Li^+ 嵌入到 $\text{Li}_{x-\delta}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 晶格中, 电压降至低压放电平台处。然后大部分 Fe^{3+} 在低压放电平台被还原为 Fe^{2+} , 为 $\text{Li}_{x-\delta}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 与去锂化的磷酸铁锰锂 ($\text{Li}_{1-\epsilon}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$) (ϵ 为去锂化程度变量) 两相之间的反应。随着电压的继续降低, 放电过程再进入到单相反应区, Li^+ 嵌入到 $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 固溶体相中, 直至放电结束, 得到 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 相。单相反应区的大小取决于 δ 和 ϵ 的大小。若 δ 和 ϵ 为零, 则为理想状态下的放电过程, 只有两段两相反应过程。随着放电倍率的提高, 单相反应区变大, 图4中1C倍率放电条件下材料的放电平台明显缩短, 单相反应区变长。在大电流下, Mg 的掺入可以更加明显提高材料的容量保持率, 降低电化学反应过程中单相反应发生的程度, 缩短单相反应区间, 起到材料改性的作用。

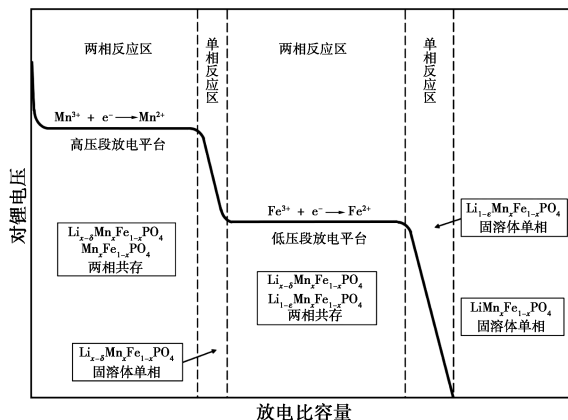


图5 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 材料的放电相变过程解析

3 结论

采用溶剂热法合成 Mg 掺杂的 $\text{LiMn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.15+x}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 。研究结果表明, Mg 离子掺杂能减小材料晶胞参数, 缩小充放电过程中体积变化, 提高了材料的结构稳定性, 提升了材料中 Mn 和 Fe 的容量发挥率。 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 在 1C 倍率时的首次放电比容量为 110.1 mAh/g, 容量提升率为 23.2%。

参考文献

[1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithi-

um batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.

[2] Yang S, Zavalij P Y, Stanley Whittingham M. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3(9): 505-508.

[3] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.

[4] Tajimi S, Ikeda Y, Uematsu K, et al. Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4 prepared by hydrothermal reaction[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1/2/3/4): 287-290.

[5] Zhou F, Cococcioni M, Kang K, et al. The Li intercalation potential of LiMPO_4 and LiSiO_4 olivines with $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(11): 1144-1148.

[6] Wang D, Buqa H, Crouzet M, et al. High-performance, nanostructured LiMnPO_4 synthesized via a polyol method[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 624-628.

[7] Bramnik N N, Nikolowski K, Baecht C, et al. Phase transitions occurring upon lithium insertion-extraction of LiCoPO_4 [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(4): 908-915.

[8] Saravanan K, Vittal J, Reddy M V, et al. Storage performance of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ nanoplates ($x = 0, 0.5$, and 1)[J]. J Solid State Electrochem, 2010, 14(10): 1755-1760.

[9] Saravanan K, Ramar V, Balaya P, et al. $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0.5, 0.75$ and 1) nanoplates for lithium storage application[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(38): 14925-14935.

[10] Wang H, Yang Y, Liang Y, et al. $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ nanorods grown on graphene sheets for ultrahigh-rate-performance lithium ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(32): 7364-7368.

[11] Martha S K, Grinblat J, Haik O, et al. $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$: an advanced cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(45): 8559-8563.

[12] Fisher C A J, Hart Prieto V M, Islam M S. Lithium battery materials LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$): insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(18): 5907-5915.

[13] Lu Q, Hutchings G S, Zhou Y, et al. Nanostructured flexible Mg-modified LiMnPO_4 matrix as high-rate cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Material Chemistry A, 2014, 2(18): 6368-6373.

[14] Gao H, Jiao L, Yang J, et al. High rate capability of Co-doped LiFePO_4/C [J]. Electrochimica Acta, 2013, 97: 143-149.

[15] Li C, Zhang S, Cheng F, et al. Porous $\text{LiFePO}_4/\text{NiP}$ composite nanospheres as the cathode materials in rechargeable lithium-ion batteries[J]. Nano Research, 2008, 1(3): 242-248.

[16] 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]. Journal of Power Sources, 2011, 196(10): 4747-4755.

[17] Harrison K L, Bridges C A, Paranthaman M P, et al. Temperature dependence of aliovalent-vanadium doping in LiFePO_4 cathodes[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(5): 768-781.

[18] 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[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(3): 347-351.

收稿日期: 2017-05-24

修稿日期: 2018-05-03