

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1006-6543.20180079

燃烧合成 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 正极材料的研究

李 航¹, 陈秀娟^{1,2}, 张鹏林¹

(1. 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050;

2. 兰州理工大学机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 以 MnCO_3 为 Mn 源, 采用热爆工艺合成 LiFePO_4 , 研究不同添加量的 MnCO_3 对 LiFePO_4 性能的影响。结果表明, 掺杂量 $x=0.05$ 时 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ 衍射峰峰强和半高宽为最佳; SEM 测试显示, 掺杂产物的颗粒分散最好, 颗粒均匀; 掺杂产物在 0.1 C 倍率下的首次充放电比容量分别为 154.9 mAh/g 和 138.5 mAh/g, 较纯 LiFePO_4 的首次充放电比容量有较大提高; 在经过 50 次循环后放电比容量保持率为 86.45%, 在 0.2 C、0.5 C 和 1 C 倍率下的首次放电比容量分别为 129 mAh/g、109.4 mAh/g 和 86.9 mAh/g。

关键词: 热爆; 掺杂; $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$; 电化学

文献标志码: A 文章编号: 1006-6543(2020)01-0007-05

Research on the $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ by self-propagating combustion synthesis

LI Hang¹, CHEN Xiu-juan^{1,2}, ZHANG Peng-lin¹

(1. Province-Ministry Funded State Key Lab on New Materials of Nonferrous Metals in Gansu Province, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: LiFePO_4 was synthesized by thermal explosion with MnCO_3 as Mn source. The effect of different amount of MnCO_3 on the performance of LiFePO_4 was studied. The results show that the peak intensity and half width of $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ diffraction peak are the best when the doping amount is $x=0.05$; SEM test shows that the particles of the doping product are dispersed best and the particles are uniform; the first charge discharge specific capacity of the doping product at 0.1 C is 154.9 mAh/g and 138.5 mAh/g respectively, which is higher than the first charge discharge specific capacity of pure LiFePO_4 ; after 50 cycles, the discharge specific capacity is greatly improved. The first discharge specific capacity is 129 mAh/g, 109.4 mAh/g and 86.9 mAh/g at 0.2 C, 0.5 C and 1 C, respectively.

Key words: thermal explosion; doping; $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$; electrochemical

1997 年 Padhi 和 Goodenough J B 等^[1]研究发现 LiFePO_4 具有有序橄榄石结构, 能够在过充和过放时依然保持结构稳定性; 同时该材料具有较高的理论放电比容量(170 mAh/g), 稳定的放电电压(3.4 V), 良好的循环性能, 工作温度范围宽, 原材料价格低廉, 环境相容性好等优点, 被视为极具应用潜力的

锂离子电池正极材料^[2-3], 但在动力型汽车等大功率电池中的应用受到限制, 主要原因是倍性能差, 即在大电流密度下充放电时容量衰减很快^[4]。这主要是因为纯相 LiFePO_4 材料的晶体结构中, 不连续的 FeO_6 共边八面体网络使其不能形成电子导电; 同时在八面体间的 PO_4 四面体还会限制晶格体积的变

基金项目: 国家自然科学基金资助(51161012); 甘肃省重点研发项目(17YF1GA020)

作者简介: 李 航(1992—), 男, 硕士生, 主要研究方向为功能材料。

通讯作者: 陈秀娟(1965—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为功能材料。

收稿时间: 2018-06-02

化,使 Li^+ 的嵌入和脱出受到了很大的影响,造成 LiFePO_4 的电子电导率较低(室温下仅为 $10^{-7}\sim 10^{-9}\text{ S/cm}$)、 Li^+ 扩散系数较小(约为 $10^{-11}\sim 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$)和材料振实密度较低(3.6 g/cm^3)^[5-6],也导致 LiFePO_4 在高倍率下的放电性能和低温性能较差,阻碍了其实用化的进程。锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的合成方法主要有固相合成法^[7-8]、水热法^[9-10]、溶胶-凝胶法^[11-12]、共沉淀法^[13]等,与这些传统合成方法相比,燃烧合成工艺^[14-16]具有能耗低、生产周期短、产物纯度高等优点。燃烧合成反应按其点燃方式的不同分为自蔓延燃烧合成模式^[17-18]和热爆合成模式。热爆模式将反应物在加热容器内整体加热,加热至点燃温度时,马上引发试样整体的燃烧,使合成过程在一瞬间完成,而不会存在燃烧波的蔓延。为了保证反应物在很短的时间里发生剧烈的化学反应,热爆反应的加热设备必须具有很大的升温速率,同时需要助燃剂为反应补充能量,这种模式主要适用于生成焓比较低的弱放热反应体系^[19]。本文以 MnCO_3 为Mn源,通过添加不同量的 MnCO_3 ,利用燃烧合成技术中的热爆模式制备 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.08$)复合材料,确定 MnCO_3 的最佳添加量,并测试合成产物的电化学性能^[20-21]。

1 实验

按 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.08$)化学计量比分别称取 $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、C和 MnCO_3 ,以 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$ 作为助燃剂,装入密封的不锈钢钢罐中,以不锈钢钢珠为研磨体,球料比为2:1(质量比),在QM-ISP4行星式球磨机上球磨,使原料充分混合。将充分混匀的原料放入模具中,在Shimadzu AG-10TA压力机上120 MPa的压力下,压制成 $\phi 19\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的圆柱形压坯。将压坯放入真空烧结炉(JNL-17ZK真空烧结炉)中,抽真空至0.01 MPa,然后以 $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热炉膛至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,使其完成热爆反应,再在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理2 h,随炉冷却至室温,制备出 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.08$)。

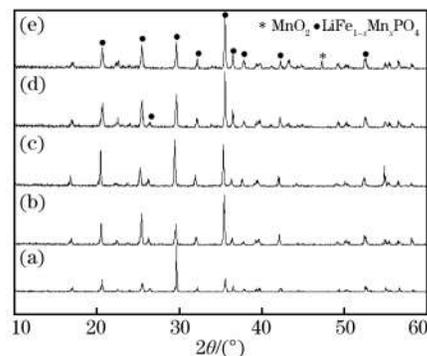
采用德国(D/Max-2400, Cu, Ka)衍射仪进行物相分析表征,采用冷场发射扫描电子显微镜(JSM-6701)观察合成样品的组织形貌,采用场发射透射电子显微镜(TECNAI G²)对合成样品的表面形貌和元素组成进行分析;选用热爆合成的样品进行电池组装,用LandCT2001A电池测试系统(武汉金

诺电子)对装配好的电池在室温下进行恒流充放电测试。

2 结果与分析

2.1 MnCO_3 添加量对 LiFePO_4 的影响

图1为不同掺杂量下的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.08$)的XRD图谱。图1(a)为纯相 LiFePO_4 的XRD图谱,在图1(b)、(c)和(d)中所有的衍射峰与图1(a)中的衍射峰基本一一对应,且不同 Mn^{2+} 掺杂量的试样,衍射峰均能与具有斜方晶系橄榄石型结构的 LiFePO_4 的衍射峰(JCPDS(40-1499)标准卡片)一一对应,图谱中没有明显的杂质峰,衍射峰峰形均比较尖锐,说明少量 Mn^{2+} 掺杂并未改变 LiFePO_4 的晶体结构,掺杂样品是单一的橄榄石型晶体结构,样品中不含有其他的杂相。在八面体配位中, Mn^{2+} 更倾向于占据Fe位,且随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加,图中样品的衍射峰峰强逐渐增大,半峰高变小,在 $x=0.05$ 时达到最佳。图1(e)中衍射峰强度较图1(d)中衍射峰强度有所减弱,半高宽较大,可能是因为 $\text{LiFe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{PO}_4$ 试样中存在一定量的 MnO_2 杂质,掺杂试样的结晶度较差,晶体中出现较多缺陷。当 $x=0.08$ 时,在衍射角 47° 附近出现了 MnO_2 的特征峰,表明样品中的 Mn^{2+} 未进入 LiFePO_4 的晶格之中,由于掺杂 Mn^{2+} 的离子半径比 Fe^{2+} 的离子半径大,在掺杂以后,使得Fe、Li和O原子的位置及其原子间距发生了变化,晶胞参数及晶胞体积都增大。



(a) $x=0$; (b) $x=0.01$; (c) $x=0.02$;
(d) $x=0.05$; (e) $x=0.08$ 。

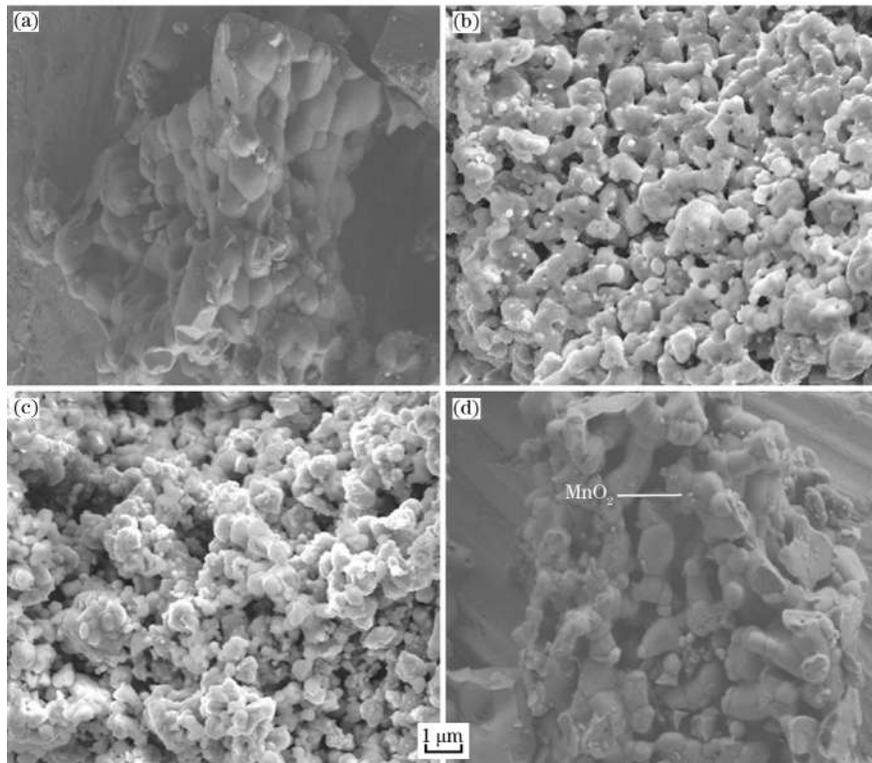
图1 Mn^{2+} 掺杂样品的XRD图谱

2.2 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.01, 0.02, 0.05, 0.08$)的微观表征

图2为 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.01, 0.02, 0.05, 0.08$)

复合材料的扫描电镜照片。当 Mn^{2+} 的掺杂量较少时,随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加,在一定程度上可起到细化晶粒的作用,使得颗粒分布较为均匀,形成的掺杂产物的形貌打破了 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的近球形结构,颗粒较细,直径大多在微米级以下。由图2(a)、(b)和(c)可知,当掺杂量低于 $x=0.05$ 时,随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加,颗粒直径不断减小,且分布越来越均匀,这是由于掺入的 Mn^{2+} 进入 Fe^{2+} 的位置,引起晶格畸变,降低了 LiFePO_4 晶体表面能,减小了晶体生长的驱动力,从而抑制了晶粒的生长,掺入量越

多,抑制能力就越大,从而使得颗粒的粒径越小,增大了其比表面积。而当掺入量 $x=0.08$ 时,由图1(e)可知,过量的 Mn^{2+} 会形成 MnO_2 杂质,抑制颗粒长大的作用也相对减弱,形成的试样颗粒粒径变大,这是由于当掺入量过多时,多余的表面能驱动力变大,烧结过程中产生的点缺陷增多,从而使得掺杂产物在烧结过程中生成的大颗粒出现的几率就越大,导致了颗粒的粒径增大;在图2(d)中,掺杂试样的表面上存在少量的 MnO_2 杂质,该杂质的颗粒粒径相对试样颗粒粒径较小,比较容易辨认。



(a) $x=0.01$; (b) $x=0.02$; (c) $x=0.05$; (d) $x=0.08$ 。

图2 Mn^{2+} 掺杂试样的SEM照片

图3为类球形 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ 的局部的TEM明场相。由图3(a)可知,试样 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ 的单个颗粒基本上呈类球形,颗粒直径小于 $1\ \mu\text{m}$ 。图3(b)为试样局部颗粒的分布情况,可观察到,有些位置颜色较浅,说明在该位置的类球形分布叠加较少,有些位置颜色较深,说明在该位置处互相叠加较多,与图2(d)中 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ 晶体的微观形貌相符。

2.3 掺杂试样的电化学性能

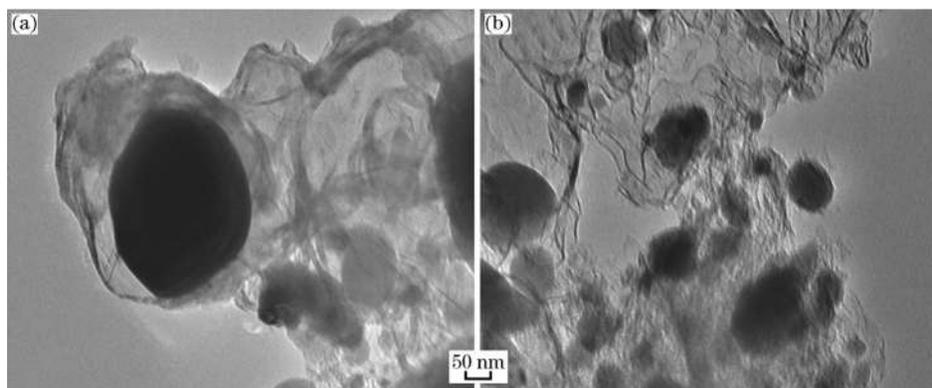
图4为掺杂量 $x=0$ 时所制备的纯相 LiFePO_4 试

样在 $0.1\ \text{C}$ 倍率下、不同循环次数的充放电曲线。由图可知,试样首次充放电比容量分别为 $135.4\ \text{mAh/g}$ 和 $117\ \text{mAh/g}$,经过10次充放电后,其充放电比容量具有一定程度的增加,可能是因为经过首次充放电后,电池中的电解液逐渐渗透到活性材料内部,形成了比较稳定的活性膜。在经过20次充放电循环后,该试样的放电比容量为 $116\ \text{mAh/g}$ 。

图5为 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ 样品在 $0.1\ \text{C}$ 倍率下不同循环次数的充放电曲线。由图可知,掺杂量 $x=0.05$ 时试样 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ 的首次充放电比容量分别

达到 154.9 mAh/g 和 138.5 mAh/g, 较未掺杂 Mn^{2+} 的样品有较大提高, 主要是因为掺杂 Mn^{2+} 使得 Fe、Li 和 O 原子的位置及原子间距发生了变化, 改变了 $LiFePO_4$ 的晶体生长方向, 增大了易于 Li^+ 进出的晶面, 降低了 Li^+ 脱出所需要的活化能^[22], 使 Li^+ 的嵌入和脱出更加容易; 还可以使晶格产

生畸变, Li^+ 的扩散通道变得更多或者更宽敞, 从而提高材料的导电性。且该材料在 3.4~3.5 V 之间存在一个非常明显的充放电平台, 经过 20 次充放电循环后, 其放电比容量为 136.2 mAh/g, 放电平台较首次放电平台变化较小, 说明该材料具有很好的循环稳定性。



(a) 单个颗粒; (b) 整体。

图3 $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$ 样品的TEM照片

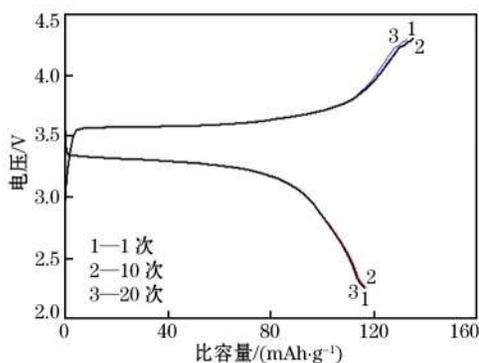


图4 $LiFePO_4$ 样品在0.1 C倍率下不同循环次数的充放电曲线

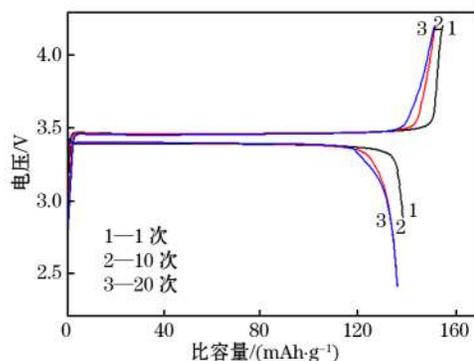


图5 $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$ 样品在0.1 C倍率下不同循环次数的充放电曲线

图6为掺杂量 $x=0.05$ 时 $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$ 复合材料在电流密度为 17 mA/g (0.1 C), 电压范围为

2.3~4.3 V 时去除首次充放电曲线后的循环稳定性性能曲线。由图可知, 试样在 0.1 C 倍率下的充放电比容量曲线较为平滑, 基本呈直线, 说明其充放电比容量比较平稳, 在经过 50 次的循环充放电后, 该材料的充放电比容量分别是 150.6 mAh/g 和 130.2 mAh/g, 放电比容量保持率为 86.45%, 说明 $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$ 材料在 0.1 C 的倍率下具有良好的循环稳定性, 主要是因为 Mn^{2+} 的掺杂未改变 $LiFePO_4$ 的橄榄石型晶体结构, 保持了晶体结构的稳定性, 在经过充放电循环后, $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$ 材料的晶体结构未发生较大变化。

图7为掺杂量 $x=0.05$ 时 $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$ 复合材料在不同倍率下的放电比容量曲线。由图可知, $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$ 样品在 0.1 C 倍率时的放电比容量集中在 138.5 mAh/g 附近, 在 0.2 C、0.5 C 和 1 C 不同倍率的充放电以后, 该材料的首次放电比容量分别是 129 mAh/g、109.4 mAh/g 和 86.9 mAh/g, 经过 5 次充放电循环以后, 比容量在不同倍率下的保持率分别是 94%、88.3% 和 89.4%。当电流密度再次回到 17 mA/g (0.1 C) 时, 其放电比容量为 130.1 mAh/g, 基本与初始时保持一致。这是因为当掺杂量为 $x=0.05$ 时, 没有杂质的出现, 同时适量的 Mn 有效的抑制了材料晶粒的不断长大, 增加了比表面积, 材料与电解液之间的接触面积增大, 这有利于 Li^+ 在材料中

的嵌入与脱出,因此其电化学性能较纯 LiFePO_4 材料的电化学性能优异。可见,通过掺杂 Mn^{2+} 可以有效的提高 LiFePO_4 材料的电化学性能,当离子掺杂量为 $x=0.05$ 时,对 LiFePO_4 材料电化学性能的提高最为显著,所以最佳的离子掺杂量为 $x=0.05$ 。

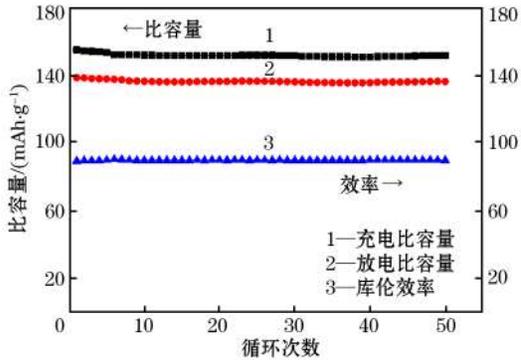


图6 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ 样品在0.1 C倍率下的循环稳定性和库伦效率

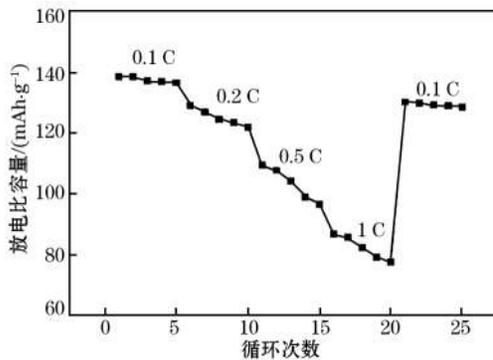


图7 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ 材料在不同倍率下的放电比容量

3 结论

(1) 制备了具有优良性能的 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ 复合材料,通过对XRD和SEM的测试结果分析可知,当掺杂量为 $x=0.05$ 时,所得样品的粒径最小,颗粒分布较为均匀。

(2) 当 Mn^{2+} 掺杂量为 $x=0.05$ 时,所制备材料的首次充放电比容量分别是 154.9 mAh/g 和 138.5 mAh/g ,较纯 LiFePO_4 材料的首次充放电比容量均有较大提高。在经过50次充放电循环以后,其充放电比容量分别是 150.6 mAh/g 和 130.2 mAh/g ,放电比容量保持率是86.45%。经过0.2 C、0.5 C和1 C不同倍率进行充放电以后,其首次放电比容量分别是 129 mAh/g 、 109.4 mAh/g 和 86.9 mAh/g ,经过5次循环以后,不同倍率下的放电比容量保持率分别是94%、88.3%和89.4%。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K, Goodenough J B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188.
- [2] WANG G X, Bewlaya S L, Konstantinov K, et al. Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes [J]. Electrochemical Acta, 2004, 50(2-3): 443.
- [3] Prosini P P, Lisi M, Zane D, et al. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 45.
- [4] 郭志猛, 杨薇薇, 曹慧钦. 粉末冶金技术在新能源材料中的应用[J]. 粉末冶金工业, 2013, 23(3): 10.
- [5] 周文彩, 李金洪, 姜晓谦. 磷酸铁锂制备工艺及研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2010(1): 133.
- [6] 许寒, 郭西凤, 桑俊利. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂研究现状[J]. 无机盐工业, 2009, 41(3): 5.
- [7] Mich H, CAO G S, ZHAO X B. Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated LiFePO_4 cathode[J]. Materials Letters, 2005, 59: 127.
- [8] HU Y, Doeff M M, Kostecki R, et al. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO_4 in lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(8): A1279.
- [9] 宫方方, 李继文, 魏世忠, 等. 水热合成法制备六方相三氧化钼(h-MoO_3)及其电化学性能[J]. 粉末冶金工业, 2013, 23(1): 22.
- [10] 卢俊彪, 张中太, 唐子龙, 等. 一种新型的锂离子电池正极材料 LiFePO_4 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(7): 679.
- [11] 唐致远, 韩彬, 王健英, 等. 锂离子蓄电池新型正极材料 LiFePO_4 的研究进展[J]. 电源技术, 2005, 29(8): 556.
- [12] CHEN X J, PENG X, ZHANG P L, et al. Thermal explosion synthesis of LiFePO_4 as a cathode material for lithium ion batteries[J]. Research on Chemical Intermediates, 2017, 43(01): 1.
- [13] 杨威, 传堂, 曹传宝. 共沉淀法制备锂离子电池正极材料 LiFePO_4 及其性能研究[J]. 材料工程, 2005, 6: 36.
- [14] 孙冰雪, 陈秀娟, 马晓杰. 自蔓延高温合成正极材料 LiCoO_2 的工艺研究[J]. 粉末冶金工业, 2015, 25(6): 40.
- [15] 王志伟. 自蔓延高温合成技术研究与应用的最新进展[J]. 化工进展, 2002, 21(3): 175.
- [16] S h. Javaherian, H. Aghajani, P. Mehdizadeh. Cu-TiO₂ Composite as fabricated by SHS Method[J]. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2014, 23(1): 47.
- [17] 王声宏. 自蔓延高温合成(SHS)技术的最新进展[J]. 粉末冶金工业, 2011, 11(2): 26.
- [18] 王正军, 李金富, 燕东明, 等. SHS工艺参数对制备氮化硅粉体的影响[J]. 粉末冶金工业, 2006, 16(6): 23.
- [19] 穆柏春, 郝德中, 周旭, 等. 成分比对自蔓延高温合成Ni-Al化合物的影响[J]. 粉末冶金工业, 2006, 16(1): 4.
- [20] 张宝, 苗萌, 朱晓辉. 正极片的搁置时间对锂离子电池平均内阻影响研究[J]. 金属功能材料, 2016, 23(1): 39.
- [21] 徐兴无, 张良新, 李磊, 等. 不同辊压厚度正极片对锂离子电池内阻影响研究[J]. 金属功能材料, 2015, 22(4): 31.
- [22] 庄大高. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的合成及电化学性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.