

# 锂离子电池 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ( $0 < x < 1$ ) 正极材料的制备及性能研究\*

彭薇<sup>1)2)</sup> 岳敏<sup>2)</sup> 梁奇<sup>2)</sup> 胡社军<sup>1)</sup> 侯贤华<sup>1)2)†</sup>

1) (华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510006)

2) (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司, 深圳 518057)

(2010年4月8日收到; 2010年5月19日收到修改稿)

本文采用固相法制备了纯相  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6$ ) 正极材料, 并用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 进行表征, 用高精度电池测试系统进行充放电和循环伏安测试. 结果表明不同 Mn 和 Fe 原子比的电极材料具有很大的性能差异, 其中当  $x=0.4$  时, 材料具有优异的循环稳定性和较高的可逆容量. 首次充电容量和放电容量分别达到 141.5 mAh/g 和 125.7 mAh/g, 库仑效率高达 88.8%, 经 25 次循环后, 该电极的放电容量为 125.5 mAh/g, 容量保持率为 99.8%.

**关键词:** 锂离子电池, 固相法,  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ , 正极材料

**PACS:** 82.47. Aa, 81.10. Jt

## 1. 引言

锂离子电池因具有电压高、比能量高、工作温度范围宽、环境友好等优点, 而被广泛应用于各种便携式电子产品<sup>[1-5]</sup>, 如手机、数码相机、笔记本电脑和电动工具等, 并有望成为未来混合动力汽车和纯动力汽车的能源供给之一<sup>[6]</sup>. 正极材料是决定锂离子电池综合性能优劣的关键因素之一, 目前商业化正极材料主要是  $\text{LiCoO}_2$ <sup>[7-9]</sup>, 因钴为战略资源, 由此导致电池的成本较高 (目前在整个电池成本中, 正极材料成本占 35%), 且  $\text{LiCoO}_2$  安全性较差, 因而限制了其使用范围.  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{LiMnPO}_4$  都具有稳定的橄榄石结构, 理论容量都约为 170 mAh/g<sup>[10,11]</sup>, 但是  $\text{LiFePO}_4$  相对于  $\text{Li}^+/\text{Li}$  的电极电势约为 3.4 V, 而  $\text{LiMnPO}_4$  相对于  $\text{Li}^+/\text{Li}$  的电极电势约为 4.1 V<sup>[12-14]</sup>, 具有能量密度高的优势. 本文采用高温固相法, 通过 Fe 元素逐步取代  $\text{LiMnPO}_4$  中的 Mn 位置, 而合成  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6$ ). 最后采用有机碳源进行包覆处理得到工作电极材料. 并研究了掺杂比例对其电化学性能的影响规律.

## 2. 实验方法

按组成为  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6$ ) 的化学计量比分别称取  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{Ac})_2$  和  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ , 将其溶于适量去离子水中, 接着把形成的悬浊液置入行星式球磨机球磨 24 h 后, 用喷雾干燥法将其干燥, 得到  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  前驱体, 然后与一定量的葡萄糖和碳纳米管均匀混合, 进行碳包覆处理, 最后在  $\text{N}_2$  气氛保护下于 650 °C 烧结 10 h, 冷却至室温, 即得到样品.

将  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ , Super-P 和 PVDF (聚偏二氟乙烯) 按质量比 9:0.5:0.5 在适量 NMP (*N*-甲基吡咯烷酮) 中混合, 搅拌均匀后, 将制得的浆料均匀涂布于铝箔上, 在 100 °C 下真空干燥 10 h, 得到电极片. 然后以所得电极片作为工作电极, 以金属锂片作为对电极, UBE 微孔聚丙烯膜为隔膜, 以组分为 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6 + \text{EC}/\text{EMC}/\text{DMC}$  (体积比 1:1:1) 的混合溶剂为电解液, 在充满氩气的手套箱中装配成 CR2025 型扣式电池. 电池静置 12 h 后在蓝电电池测试系统 (LAND CT2001C) 上进行充放电性能测试, 电压范围为 2.5—4.5 V, 以 0.2C 进行充放电.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50771046) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: houhx5697@163.com

循环伏安测试在 Solartron1470E 型多通道电化学工作站上完成,扫速为 0.2 mV/s. 测试温度均为室温.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 物相组成和形貌分析

图 1 为  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  [(a)  $x = 0.2$ , (b)  $x = 0.4$ , (c)  $x = 0.6$ ] 的 XRD 图谱. 从图中可以看出,所有不同比例的样品,其 XRD 衍射峰均和标准图谱(卡片号为 13-0336)的  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  完全符合,属于  $P_{mnb}$  空间群,无任何其他杂质峰. 此外,从图 1 中虚线区域(即  $20\text{--}25^\circ$  范围内)的放大图可以明显看出,随着铁含量的增加,所有峰位均向高角度偏移,根据布拉格方程  $d = n\lambda/2\sin\theta$ ,表明  $d$  值随着铁含量的增加而逐渐减小,这主要是因为亚铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )的半径为 0.074 nm,亚锰离子( $\text{Mn}^{2+}$ )的半径为 0.08 nm,随着掺铁元素的增加,即铁元素逐渐取代了锰元素的位置,导致其整体晶胞收缩,而晶格常数略有变小,该研究现象与文献报道一致<sup>[15-17]</sup>.

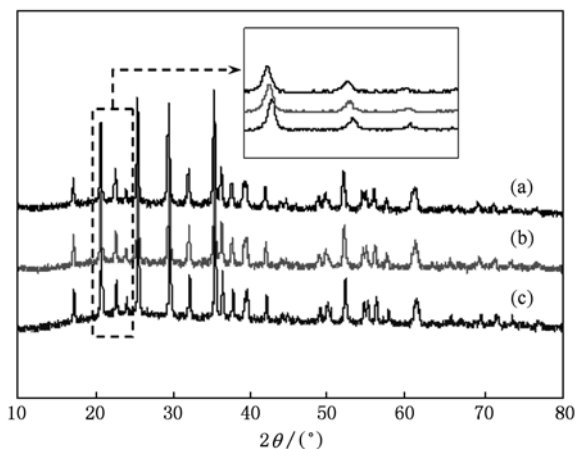


图 1  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6$ ) 的 XRD 图谱 (a)  $x = 0.2$ ; (b)  $x = 0.4$ ; (c)  $x = 0.6$

为了进一步验证所合成的  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  是纯相(即 Fe 替代了 Mn 的位置),而非  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  的混合物,用同样的方法合成了纯相  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$ ,按摩尔比 6:4 均匀混合  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  得到混合物(d),对比  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  的 XRD(衍射峰见图 2 虚线框的放大部分)可以明显看出,混合物(d)衍射峰是由  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  的衍射峰的共同叠加. 而  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  的所有衍射峰均未出现分裂,所以由图 1 和图 2

的 XRD 结果说明该方法合成的  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  是 Fe 元素替代 Mn 元素位置的纯相结构,并非  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  机械混合.

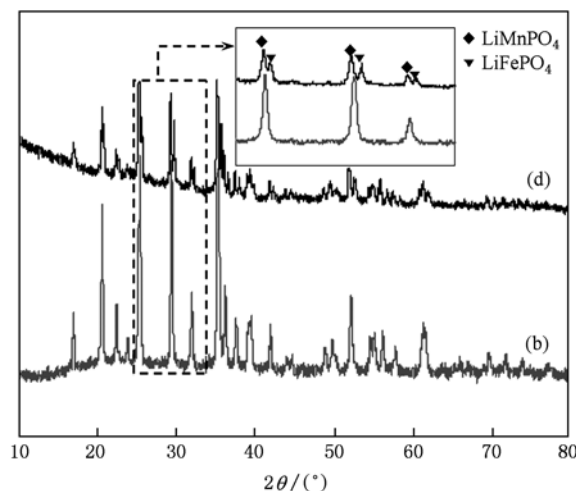


图 2  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  (b) 与  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  混合物(d)的 XRD 图谱

图 3 为  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  [(a)  $x = 0.2$ , (b)  $x = 0.4$ , (c)  $x = 0.6$ ] 的 SEM 图. 从图中可以看出, (a)  $x = 0.2$  时,表面形貌出现团聚结块现象; (c)  $x = 0.6$  时,颗粒细小而致密,这两种样品对活性锂离子的首次损耗较大,都将不同程度的影响锂离子的可逆脱嵌;而(b)  $x = 0.4$  时,材料表面结构疏松,为锂离子的脱嵌提供了顺畅通道,是一种有利的孔隙结构.

#### 3.2. 材料的电化学性能分析

图 4 是  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  [(a)  $x = 0.2$ , (b)  $x = 0.4$ , (c)  $x = 0.6$ , (d)  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  按质量比 6:4 两相机械混合]材料的首次充放电曲线,锰和铁的理论放电平台分别为 4.1 V 和 3.4 V. 由图 4 和表 1 可知,当  $x = 0.2$  时,样品  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  中锰的平台容量约占首次放电总容量的 70%,材料的能量密度为 398.6 Wh/kg; 当  $x = 0.6$  时,样品  $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$  中锰的高电压平台较短,约占样品首次放电总容量的 30% 左右,即大约 30 mAh/g,此时主要为  $\text{Fe}^{2+}$  贡献容量,且平均电位较低,3.5 V 左右,其能量密度仅为 370.7 Wh/kg; 当  $x = 0.4$  时,样品  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  中锰的放电平台容量约占首次放电总容量的 55%,约 69.1 mAh/g,居于(a)和(b)两者之间,此时样品的首次放电容量最高,平均电压约为 3.75 V,能量密度为 471.4 Wh/kg; 同样将

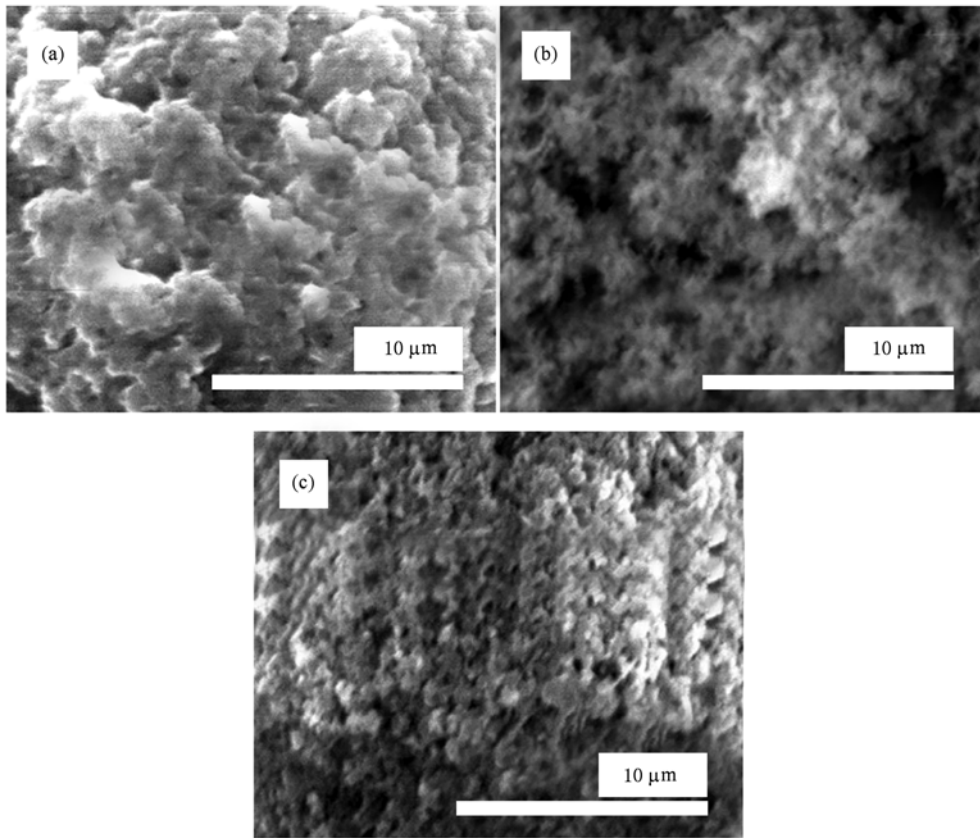


图3  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6$ ) 的 SEM 图 (a)  $x=0.2$ ; (b)  $x=0.4$ ; (c)  $x=0.6$

$\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  两种独立的正极材料按质量比 6:4 两相进行机械混合作为工作电极时, 平均电压约为 3.43 V, 能量密度为 407.8 Wh/kg. 其电化学特性与单相  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  比较存在很大差异, 混合物 (d) 中锰的电压平台比单相物质 (b) 短, 而混合物中

铁电压平台比单相物质要长, 这可能是由于混合物的电化学特性完全来自二者独立特性的线性叠加, 而单相物质的电化学特性来自晶体结构中锰与铁原子的相互关联作用. 根据图 4 曲线和表 1 测试数据综合可以得出  $x=0.4$  时形成的单相物质  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  具有最优异的电化学性能. 根据文献 [17], 这也可能是由于  $x=0.4$  时, 在脱锂过程中  $\text{Mn}^{3+}$  处于高自旋转变临界值, 即从高自旋态 ( $S=2$ ) 转向低自旋态 ( $S=1$ ).

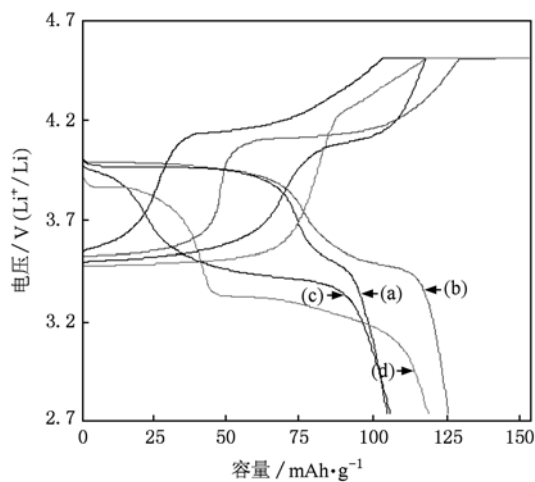


图4  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6$ ) 材料的首次充放电曲线 (a)  $x=0.2$ ; (b)  $x=0.4$ ; (c)  $x=0.6$ ; (d)  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  按质量比 6:4 两相机械混合

表1  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  [(a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.4$ , (c)  $x=0.6$ , (d)  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  按质量比 6:4 两相机械混合] 材料的首次充放电性能

样品序号	充电容量 / (mAh/g)	放电容量 / (mAh/g)	效率 / %	平均电压/V	能量密度 / (Wh/kg)
(a) $x=0.2$	122.2	104.9	85.5	3.8	398.6
(b) $x=0.4$	141.5	125.7	88.8	3.75	471.4
(c) $x=0.6$	133.7	105.9	79.2	3.5	370.7
(d) 混合物	153.6	118.9	77.4	3.43	407.8

图5 为  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  材料的循环性能曲线, 前 25 周放电容量保持率高达 99.8%, 循环稳定性

很好,综合了  $\text{LiMnPO}_4$  的电位优势和  $\text{LiFePO}_4$  的容量优势互补,该原子配比表现出最佳的电化学稳定性,这主要与其橄榄石型的结构有关<sup>[17,18]</sup>.

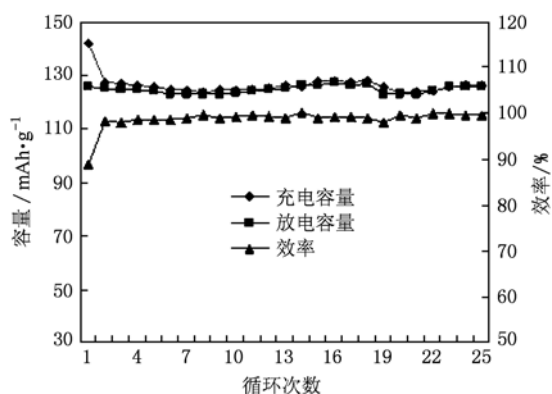


图5  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  材料的循环性能曲线

图6是  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  材料的循环伏安曲线.从图中可以看到两对氧化-还原峰,其中,3.55 V 的氧化峰(1)与3.4 V 的还原峰(3)对应于  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的可逆充放电反应,4.2 V 的氧化峰(2)与4 V 的还原峰(4)对应于  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  电对的可逆充放电反应,材料具有较好的循环可逆性;从图中还可以看到,除首次循环外,其循环曲线具有很好的重叠性,表明本文制得的材料具有良好的循环稳定性,这与前述的充放电曲线具有一致的结果.同时由于充电过程和放电过程的滞后原因,则存在一定的极化现象,但随着循环次数的增加极化存在逐步减少的趋势.

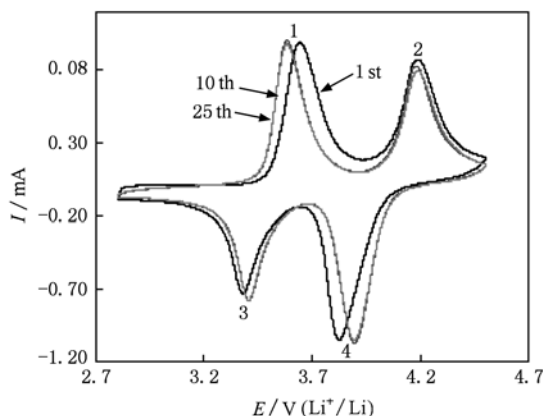


图6  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  材料的循环伏安曲线

#### 4. 结 论

本文采用固相法制备了纯相  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6$ ) 正极材料,经研究表明,当 Mn 与 Fe 的原子比为 6:4 时,材料有较高的比容量、首次循环效率和最佳的循环稳定性,首次充电容量和放电容量分别达到 141.5 mAh/g 和 125.7 mAh/g,首次库伦效率高达 88.8%,经 25 次循环后,该电极的放电容量为 125.5 mAh/g,容量保持率为 99.8%. 同时所制得的材料也存在一定的极化问题,使得其比容量仅为理论容量的 73.5%,因此还有待提高材料的电导率来降低极化,进而提高材料的比容量,以期达到更好的循环稳定性和更高的可逆容量.

[1] Wang Z Y, Li F, Ergang N S, Stein A 2008 *Carbon* **46** 1702  
 [2] Lee J H, Lee H Y, Ohb S M, Lee S J, Lee K Y, Lee S M 2007 *J. Power Sources* **166** 250  
 [3] Shi S L, Liu Y G, Zhang J Y, Wang T H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4564  
 [4] Kang K, Meng Y S, Breger J, Grey C P, Ceder G 2006 *Science* **311** 977  
 [5] Zhong Z Y, Nie Z X, Du Y L, Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2492  
 [6] Hou X H, Hu S J, Shi L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2109 (in Chinese) [侯贤华, 胡社军, 石璐 2010 物理学报 **59** 2109]  
 [7] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P C, Goodenough J B 1980 *Res. Bull* **15** 783  
 [8] Yamada A, Kudo Y, Liu K Y 2001 *J. The Electrochemical Society* **148** A747  
 [9] Li J, Yang C Z, Zhang X G, Zhang J, Xia B J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6573 (in Chinese) [李佳, 杨传铮, 张熙贵, 张建, 夏保佳 2009 物理学报 **58** 6573]  
 [10] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B 1987 *J. Electrochem. Soc.* **144** 1188  
 [11] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A224  
 [12] Amine K, Yasuda H, Yanachi M 2000 *Solid State Lett.* **3** 178  
 [13] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 1188  
 [14] Yamada A, Hosoya M, Chung S C, Kudo Y, Hinokuma K, Liu K Y, Nishi Y. 2003 *J. Power Sources* **119-121** 232  
 [15] Yamada A, Takei Y, Koizumi H, Sonoyama N, Kanno R 2006 *Chem. Mater* **18** 804  
 [16] Yao J, Bewlay S, Konstantinov K, Drozd V A, Liu R S, Wang X L, Liu H K, Wang G X 2006 *J. Alloys and Compounds* **425** 362  
 [17] Kopeç M, Yamada A, Kobayashi G, Nishimura S, Kanno R, Mauger A, Gendron F, Julien C M 2009 *J Power Sources* **189** 1154  
 [18] Andersson A S, Thomas J O, Kalska B, Häggström L 2000 *Electrochemical and Solid-State Letters* **3** 66

# Preparation and characterization of positive materials $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ( $0 < x < 1$ ) for lithium ion batteries\*

Peng Wei<sup>1)2)</sup> Yue Min<sup>2)</sup> Liang Qi<sup>2)</sup> Hu She-Jun<sup>1)</sup> Hou Xian-Hua<sup>1)2)†</sup>

1) (School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

2) (BTR New Energy Materials Inc, Shenzhen 518057, China)

(Received 8 April 2010; revised manuscript received 19 May 2010)

## Abstract

In this study, a series of phase-pure  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6$ ) cathode materials were successfully synthesized by solid-state method. The structure, particle size, surface morphology and electrochemical properties of these cathode active materials were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electrochemical model cell and cyclic voltammograms (CV). The results indicated that the different atom ratio of Mn/Fe affected its electrochemical performance. A lithium battery using  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  as the active materials of the positive electrode exhibits a high initial charge capacity and discharge capacity of  $141.5 \text{ mAh g}^{-1}$  and  $125.7 \text{ mAh g}^{-1}$ , respectively, and the initial coulombic efficiency is 88.8%. After 25 cycles, it retains 99.8% of the initial discharge capacity at 0.2C rate, showing perfect cyclic property.

**Keywords:** lithium, solid-state reaction,  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ , cathode material

**PACS:** 82.47. Aa, 81.10. Jt

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50771046).

† Corresponding author. E-mail: houxh5697@163.com