

高能量密度 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的制备及其电化学性能

尚伟丽^{1,2} 孔令涌^{*,1,2} 陈玲震¹ 黄少真¹ 唐 远¹ 任 诚²

(¹ 深圳市德方纳米科技股份有限公司, 深圳 518052)

(² 佛山市德方纳米科技有限公司, 佛山 528000)

摘要: 以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原材料, 采用改进的溶胶凝胶法制备了具有高能量密度的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料。该方法通过金属和多种配体配位构筑的框架, 把得到的一次纳米颗粒构筑为类球形的二次颗粒, 即发挥了纳米材料优异的电化学性能, 又提高了材料的压实密度, 电池的能量密度可提升约 30%。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、交流阻抗谱(EIS)、振实密度、粒度以及电化学测试等表征手段对材料的晶体结构、形貌和电化学性能进行了较系统的研究, 结果表明此方法制备的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料不仅具有较高的振实密度和电压平台, 还具有优异的电化学性能; 振实密度为 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 且在 1C 倍率下, 放电中值电压为 3.85 V, 100 次循环后, 比容量仍有 $142.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 99.4%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 高能量密度; $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)03-0485-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.062

Preparation and Electrochemical Performance of $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ with High Energy Density

SHANG Wei-Li^{1,2} KONG Ling-Yong^{*,1,2} CHEN Ling-Zhen¹

HUANG Shao-Zhen¹ TANG Yuan¹ REN Cheng²

(¹Shenzhen Dynanonic Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong 518052, China)

(²Foshan Dynanonic Co., Ltd., Foshan, Guangdong 528000, China)

Abstract: The $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ materials with high energy density have been prepared successfully by improved sol-gel method, using $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ as main raw materials. The primary nanoparticles were constructed into secondary particles by the framework of metal and ligand complexes, and the obtained cathode materials showed excellent electrochemical performance and rather high energy density. The energy density of batteries could be increased by 30%. The crystal structure, morphology and electrochemical performance of the materials were systematically characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), tap density, particle size and electrochemical tests. The results showed that $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ not only has high tap density and median voltage, but also has excellent electrochemical performances. The tap density was $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. The median voltage of discharge was 3.85 V at 1C, the capacity still achieved $142.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 100 cycles.

Keywords: lithium ion battery; cathode material; high energy density; $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$

收稿日期: 2018-11-08。收修稿日期: 2018-12-22。

广东省特支计划项目(No.2016TX03N212)和深圳市技术攻关项目(No.JSGG20170414170905038)资助。

*通信联系人。E-mail: kly2008@126.com, shangweili1012@126.com

0 引言

随着全球能源和环境问题的日益恶化,锂离子电池作为能源转化与储存系统成为发展新能源领域的关键环节,而锂离子电池正极材料是构成锂离子电池的核心关键部分,其性能对锂离子电池造成较大的影响。正极材料的合理选择能够显著改善锂离子电池的容量、循环稳定性及倍率性能,并能促进其能量密度和功率密度的提升,对锂离子电池更为广泛的应用产生深远影响。

近几年,随着新能源汽车产业的迅猛发展,3.4 V 低电压平台的 LiFePO_4 已经不能满足市场对高比能量、高比功率等新型电池的需求。具有橄榄石型结构的 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$) 是近年来出现的一款新型的锂离子电池正极材料,因其集 LiMnPO_4 和 LiFePO_4 材料的优点于一体,是目前的研究热点之一。 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 依靠 Mn 和 Fe 的协同效应,分别利用 LiMnPO_4 能量密度高和 LiFePO_4 电导率相对较高的优点来提高自身电化学性能,因此被寄予厚望^[1]。但由于其电子电导率低、锂离子扩散速率慢及高倍率充放电容量损失严重等问题^[2],目前的研究主要还是侧重于通过颗粒的纳米化,结合表面包覆导电材料和离子掺杂等手段来提高材料的电化学性能^[3-7],然而,在实际应用中,纳米结构的电极材料极低的振实密度和压实密度限制了电池整体的能量密度提升。因此开发一种高能量密度、高性能的 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 材料显得尤为迫切^[8]。

制备高压实密度材料的传统方法多采用材料微米化、外界造粒或多段煅烧的方式。通过这种方式虽可以提高高压实密度,但材料因颗粒变大、加压团聚或晶格烧结过于完整,而严重影响其电化学性能的发挥,所以整体的能量密度未得到很好的提升。

常规的溶胶凝胶法虽然能够使原材料在分子水平上实现均匀混合,得到粒径较小、电化学性能好的材料,但是在合成前驱体时也存在一些问题。首先在形成溶胶的过程中有部分原材料溶解度不大,未完全溶解,导致形成的溶胶不均匀;其次是形成凝胶后的干燥过程比较耗时,同时还要防止金属元素在干燥过程中被氧化,这些均影响材料电化学性能的发挥。

我们选取 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 为研究对象,通过改进的溶胶凝胶法,制备了一种具有高振实密度、高电压、较优电化学性能的锂离子电池正极材料,并详

细分析了产物的微观结构和形貌及电化学性能。改进的溶胶凝胶法主要体现在以下两方面,一是通过引入乙二胺四乙酸和乳酸作为添加剂,葡萄糖和柠檬酸作为碳源和配位剂, HNO_3 作为助溶剂可以使原材料完全溶解,且多种配位剂的存在增大了溶胶的形成速率。二是省去了凝胶在鼓风干燥箱中干燥这一步骤,直接将凝胶在氮气气氛下,以较小的升温速率,慢慢升温至 400 °C 后煅烧,一方面节省了凝胶干燥的时间且可防止金属被氧化,另一方面凝胶在干燥过程中达到一定温度后直接分解,避免干燥导致的团聚现象发生,从而得到粒径均匀的纳米颗粒。

我们通过有机物构筑的骨架化合物对前驱体纳米颗粒进行前期造粒,造粒后的前驱体通过煅烧后得到二次颗粒,颗粒呈球形或类球形,粒径大小不一,但呈正态分布,材料的振实密度和压实密度均较高。

1 实验部分

1.1 材料制备

使用 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (分析纯,西陇化工股份有限公司)、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)为原料,葡萄糖和柠檬酸(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)为碳源和配位剂,乙二胺四乙酸和乳酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)为添加剂,其中 $n_{\text{Mn}}:n_{\text{Fe}}:n_{\text{P}}:n_{\text{Li}}=0.6:0.4:1:1.05$,葡萄糖和柠檬酸用量分别为目标产物质量的 10% 和 5%,乙二胺四乙酸和乳酸用量分别为目标产物质量的 3% 和 5%。

将上述原料依次加入水(去离子水,自制)溶液中,搅拌过程中,加入 HNO_3 (分析纯,天津市大茂化学试剂厂), HNO_3 用量为目标产物质量的 9%,加热搅拌使其全部溶解,常温搅拌 2 h 后形成溶胶,在 80 °C 下加热搅拌,形成凝胶,将凝胶在氮气气氛下,以 $2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 400 °C 煅烧 2 h,自然降温至室温,得半成品 A。将半成品破碎后,过 100 目筛网,在氮气气氛下,以 $5\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 700 °C 后保温 6 h,自然降温至室温得 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$,采用喷雾干燥机进行干燥,产品标记为 LMFP-1。

用常规的溶胶凝胶法制得 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 产品标记为 LMFP-2。LMFP-2 制备过程与 LMFP-1 不

同之处是:一是未引入乙二胺四乙酸和乳酸作为添加剂和 HNO_3 作为助溶剂;二是凝胶在空气中干燥后再煅烧。

1.2 物性表征

将制备的材料进行物性表征,X射线衍射(XRD)测试采用德国 BRUKER 公司生产的 Bruker D8 ADVANCE-X 射线衍射仪,测试条件为:Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源,管压 40 kV,管流 40 mA,波长 0.154 18 nm,样品扫描范围 $5^\circ\sim 90^\circ$ 。拉曼光谱(RS)测试采用法国 HJY 公司的 LabRAM Aramis 型显微激光拉曼光谱仪,记录范围为 $0\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$,激光波长为 532.8 nm,光栅 $1\,200\text{ g}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。采用日本日立公司生产的 S-4800 冷场扫描电镜 (SEM) 观测样品表面形貌,测试颗粒的粒径,测试管电压为 30 kV。采用日本电子公司 JEM-2100UHR 型透射电镜(TEM)进行样品晶体结构的电子衍射分析和高分辨像分析(HRTEM),测试管电压为 200 kV。采用 LS603 激光粒度分析仪测试二次颗粒的粒径分布。采用上海德凯仪器有限公司 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测试材料中的碳含量。采用 FZS4-4B 型振实密度仪测试材料的振实密度。采用 Tristar II3020 比表面积分析仪(美国麦克仪器公司)测试材料的比表面积。用 RTS-8 型四探针测试仪(广州四探针科技有限公司)测试材料的电阻率。

1.3 电池的组装与电化学性能测试

通过 CR2032 型扣式电池测试材料的电化学性能,LMFP-1 和 LMFP-2 分别作为正极活性物质,乙炔黑(电池级,天津星龙泰炭黑有限公司)为导电剂,聚偏氟乙烯(PVDF)(电池级,法国阿科玛)为粘结剂,三者质量比为 8:1:1,混合均匀后,加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)(电池级,濮阳迈奇科技有限公司),进一步研磨,将混合物涂在铝箔(电池级,上海力拓实业发展有限公司)上,于 120°C 真空干燥后作为电池的正极,锂片(电池级,天津中能锂业有限公司)作为负极,聚乙烯微孔膜 Celgard 2400 为隔膜(电池级,美国 Celgard 公司),电解液采用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DMC})$ (即碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC),其体积比为 1:1)(电池级,北京化学试剂研究所),调节氧气和水分含量,在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池,静置 10 h 后进行电化学性能测试。

采用充放电测试仪 CT2001A (武汉蓝电电子股份有限公司)对电池进行容量、倍率和循环性能测

试,充放电电压范围为 2.0~4.5 V,电流密度 $1\text{C}=170\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用 Autolab PGSTA 302N(瑞士万通中国有限公司)电化学综合测试仪进行交流阻抗测试,频率范围为 $10^5\sim 0.01\text{ Hz}$,交流信号振幅为 5 mV。

为进一步验证材料在实际应用中的倍率性能,制作了以 LMFP-1 和商业化普通 LiFePO_4 (常规型,深圳市德方纳米科技股份有限公司)为正极,人造石墨(湖州创亚动力电池材料有限公司)为负极的软包型电池,在 2.0~4.3 V 电压范围内,使用 Neware 5V30A 电池测试系统(深圳市新威新能源技术有限公司)测试全电池的倍率性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图 1 为材料 LMFP-1 和 LMFP-2 的 XRD 图,可以看出图中各特征衍射峰的位置,与 LiMnPO_4 的标准卡片(PDF No.33-0803)和 LiFePO_4 的标准卡片(PDF No.83-2092)相吻合,说明 2 种方法均合成了具有单一橄榄石结构的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 材料,此材料是固溶体,而不是 LiMnPO_4 和 LiFePO_4 材料的混合物,这与文献^[9]报道相一致。从图上可知,没有发现杂峰和碳的衍射峰,说明形成的碳含量很少,这与 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测试 LMFP-1 和 LMFP-2 的碳含量分别为 1.12%和 1.20%(w/w)一致,同时也说明 LMFP-1 中引入的配位剂和添加剂对 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 晶格的形成没有产生影响。

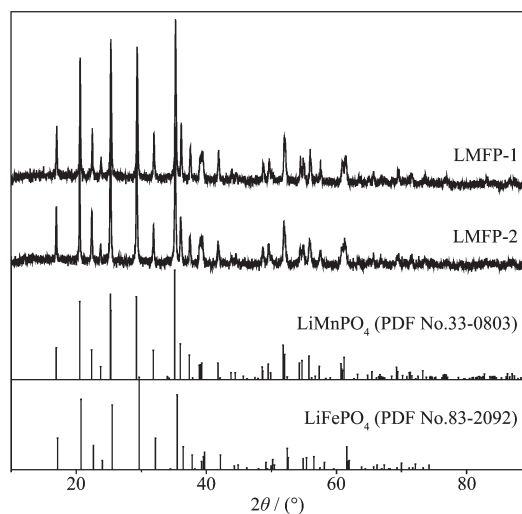


图1 LMFP-1 和 LMFP-2 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of LMFP-1 and LMFP-2

2.2 SEM 和 TEM 表征

图 2 分别为 LMFP-1 和 LMFP-2 半成品的 SEM

图,图 2(a,b)的 LMFP-1 半成品的 SEM 图表明,通过改进的溶胶凝胶法和低温焙烧法,获得的 LMFP-1 未完全形成晶格的一次颗粒前驱体,此前驱体由直径为 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 的构筑单元组成,每个构筑单元由纳米级的一次颗粒胚胎通过添加的有机物和金属之间的配位和协同作用,形成了二次颗粒的构筑骨架,这为产品的二次造粒奠定了基础。而图 2(c,d)为 LMFP-2 半成品的 SEM 图,由图可知,常规的溶胶凝胶法制备的前驱体中,一次颗粒为纳米级的细小颗粒且有明显的团聚现象,说明得到的具有一定结构的凝胶经过低温煅烧后,骨架已分解,从而得到纳米级的一次颗粒。

成品 LMFP-1 的 SEM 图表明其颗粒表面光滑,呈球形或椭圆形,粒度分布小,在 $50\sim 200\ \text{nm}$ 范围内(图 3(a~d)),这表明添加的乙二胺四乙酸和乳酸与柠檬酸组成的复合酸,形成的协同效应能够增强空间位阻效应,从而有效控制颗粒的生长^[10],缩短锂离子的扩散路径。另一方面加入的复合碳源在煅烧时有利于形成多种导电碳链骨架^[11],该碳链骨架不仅附着在颗粒表面可抑制颗粒的长大,而且大大提高了材料的导电性。图 3(c,d)表明一次颗粒构筑成了类球形的二次颗粒,且颗粒的粒径分布较大,在 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 之间,这主要是由于此制备方法得到的半成品已形成包含纳米胚胎的二次颗粒骨架,随着焙烧温度和时间的延长,一次纳米胚胎开始慢慢生长

成完整晶格,其周边的有机构筑骨架开始分解,分解过程中的化学键相互协同作用,从而形成了图 3(d)的二次类球形结构^[10]。

图 3(e,f)为产品 LMFP-2 的 SEM 图。材料的一次颗粒大小不均,且有明显的团聚现象(图 3(e)),这主要是因为常规溶胶凝胶法中,使用柠檬酸作为单一的配位剂和碳源,在形成溶胶时,柠檬酸分子之间形成比较大的空隙,增大了原材料反应物的扩散路径,导致颗粒高温反应过程中长大。另一方面,一种长度的碳链骨架不利于抑制颗粒的生长,从而导致部分颗粒团聚,这将增大锂离子的扩散路径,影响材料电化学性能的发挥^[12]。由图 3(f)可知,一次颗粒团聚在一起,形成尺寸不一,形状不规则的二次团聚体。这 2 种材料二次颗粒粒度分布如图 4 所示,LMFP-1 的二次颗粒的 D_{10} (粒径小于它的颗粒占 10%)约为 $6\ \mu\text{m}$, D_{50} (粒径小于它的颗粒占 50%,也叫中位径或中值粒径)约为 $10\ \mu\text{m}$, D_{99} (粒径小于它的颗粒占 99%)约为 $15\ \mu\text{m}$,呈较优的正态分布状态,这有利于提高材料的振实密度,且与 FZS4-4B 型振实密度仪测试材料的振实密度为 $1.3\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 相吻合。而 LMFP-2 的二次颗粒的 D_{10} 约为 $1.53\ \mu\text{m}$, D_{50} 约为 $2.87\ \mu\text{m}$, D_{99} 约为 $6.42\ \mu\text{m}$,颗粒分布范围窄,不利于提高材料的振实密度,且振实密度测试值为 $0.96\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。LMFP-1 的振实密度较 LMFP-2 提高了约 35%,这为制备高能量密度的电池提供了高

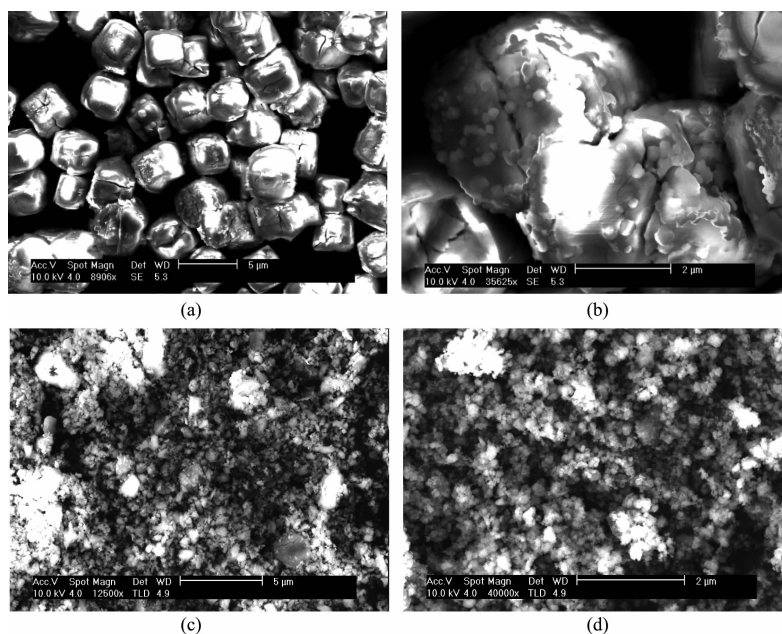


图 2 (a, b) LMFP-1 半成品和(c, d) LMFP-2 半成品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of LMFP-1 (a, b) and LMFP-2 (c, d)

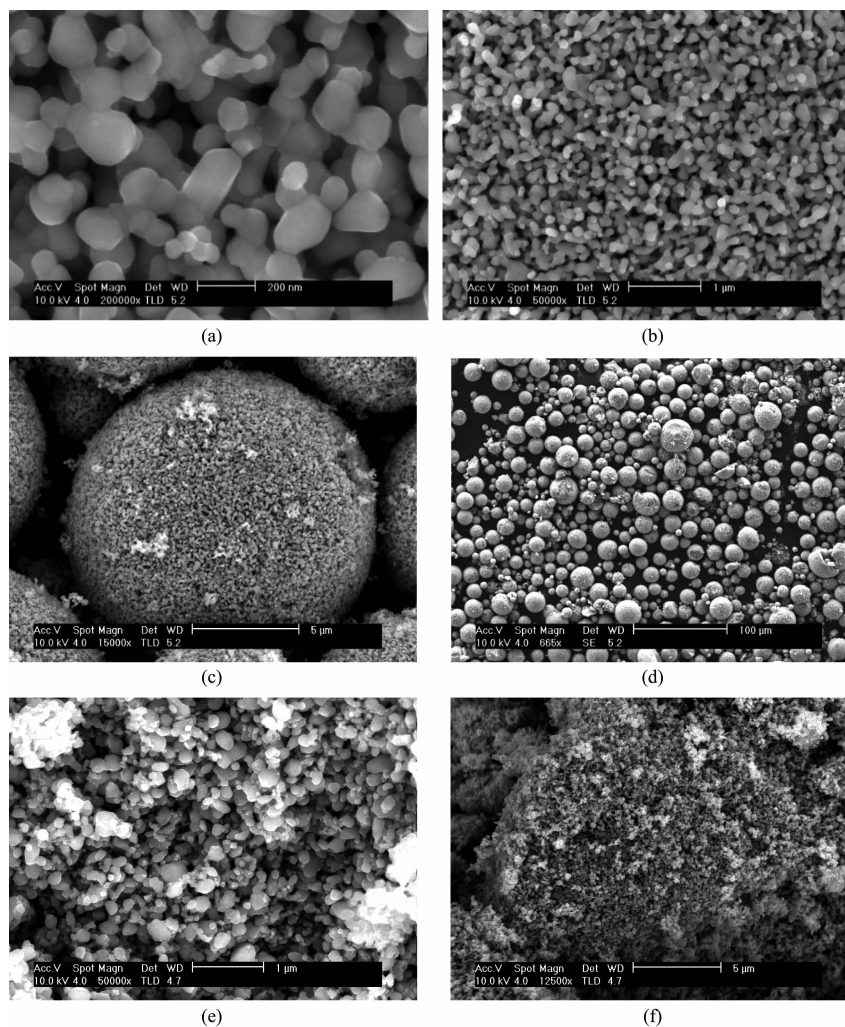


图 3 (a~d) LMFP-1 成品和(e, f) LMFP-2 成品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of LMFP-1 (a~d) and of LMFP-2 (e, f)

压实密度的正极材料。

图 5(a,b)为 LMFP-1 和 LMFP-2 的 TEM 图。LMFP-1 材料的一次颗粒粒径在 100 nm 以内,形貌不规则,每个颗粒的表面均包覆一层厚度均匀的碳

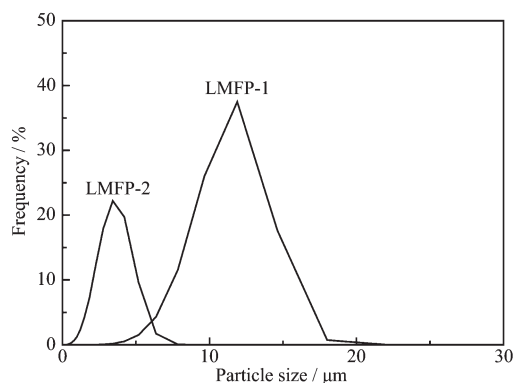


图 4 LMFP-1 和 LMFP-2 的二次颗粒粒径分布图

Fig.4 Particle size distribution diagram of LMFP-1 and LMFP-2

层(图 5(a)),这为构筑成的二次颗粒内部提供了多维的导电网络,有利于提高材料的电化学性能。而图 5 (b) 中 LMFP-2 材料的颗粒表面的碳层厚度不均,且部分区域有大量碳的沉积,这将严重影响电子和离子的迁移速率,进而影响材料电化学性能的发挥。这与四探针法测试材料的粉体电阻率一致,LMFP-1

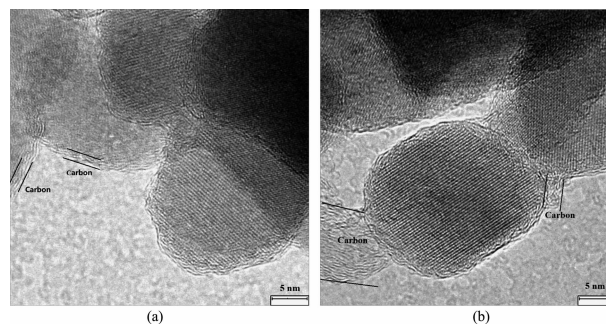


图 5 LMFP-1 (a)和 LMFP-2 (b)的 HRTEM 图

Fig.5 HRTEM images of LMFP-1 (a) 和 LMFP-2 (b)

和 LMFP-2 的电阻率分别为 85.2 和 120.6 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.3 材料的电化学性能

图 6 和图 7 分别为 LMFP-1 和 LMFP-2 成品作为正极材料的 CR2032 型扣式电池在不同倍率下的曲线和性能表征图。图 6(a) 表明在 0.2C 倍率下的充放电曲线均有 2 个位于 3.4 和 4.1 V 的明显平台, 分别对应于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原过程, 这说明 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 同时具有 LiMnPO_4 和 LiFePO_4 材料的电化学性能, 且 2 个平台的长度符合锰铁的含量比。LMFP-1 材料在 0.2C 倍率下, 充电克容量达到 153 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电克容量达到 150 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次效率为 98%。LMFP-2 材料在 0.2C 倍率下, 充电克容量达到 153 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电克容量达到 146 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次效率为 95%。且由图可知, LMFP-1 的 Mn 放电平台大于 LMFP-2, 根据中值电压的计算公式(放电容量为总放电容量的 50% 时, 对应的电压值即为中值电压)得出 LMFP-1 和 LMFP-2 在 0.2C 倍率下, 放电中值电压分别为 3.89 和 3.74 V。从以上数据可知, 2 种材料的充电容量一

致, 但放电容量相差 4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且放电中值电压相差 0.15 V, 说明 LMFP-1 的倍率性能优于 LMFP-2, 这与材料的一次颗粒大小及碳是否均匀包覆有直接关系。

图 6(b) 为 LMFP-1 与 LiFePO_4 在 1C 倍率下的充放电曲线对比图。由图可知, 当充放电倍率增大至 1C 时, LMFP-1 充电和放电克容量分别达到 149 和 143 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与 LiFePO_4 的 1C 充电容量一致, 放电容量接近 (LiFePO_4 的 1C 充电克容量 150 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电克容量 145 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。当电池的放电电流增大 5 倍时(从 0.2C 到 1C), 放电容量保持率达 95%。由此表明, 因材料的结构较为稳定, 且具有良好的离子和电子导电性, 随着放电倍率的增大, 电池的极化较小, Li^+ 脱嵌较为容易, LMFP-1 表现了较优的电化学性能。而且图 6 (b) 表明 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ (LMFP-1) 的 1C 放电曲线的中值电压为 3.85 V, LiFePO_4 的中值电压为 3.35 V, 在放电容量一致的情况下, 电压高出 0.5 V。

LMFP-1 和 LMFP-2 的倍率性能测试如图 7(a)

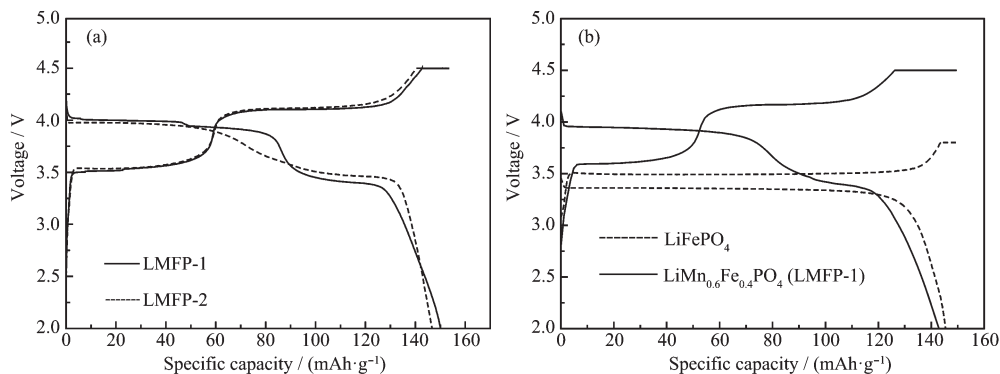


图 6 (a) LMFP-1 和 LMFP-2 在 0.2C 下的充放电曲线; (b) LMFP-1 和 LiFePO_4 在 1C 下的充放电曲线

Fig.6 Charge/discharge profiles of (a) LMFP-1 and LMFP-2 at 0.2C; (b) Charge/discharge profiles of LMFP-1 and LiFePO_4 at 1C

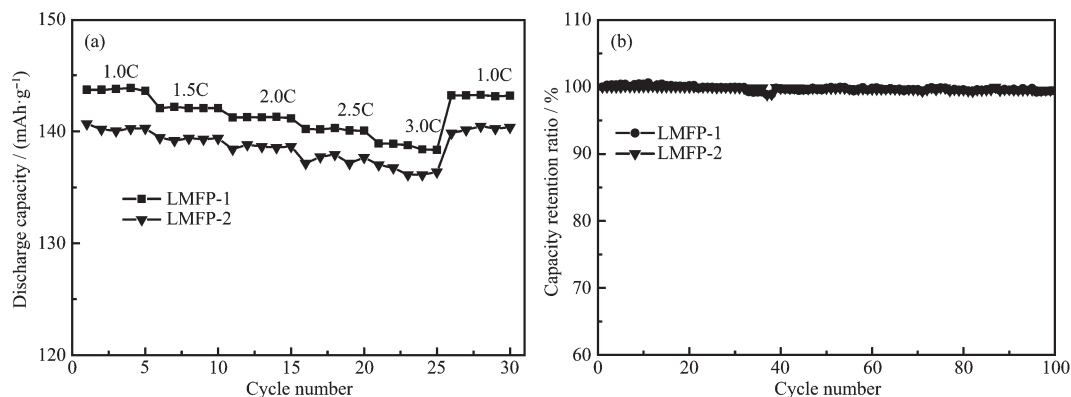


图 7 LMFP-1 和 LMFP-2 的(a) 倍率和(b) 循环性能

Fig.7 (a) Rate and (b) cycle performance of LMFP-1 and LMFP-2

所示,在 1C、1.5C、2C、2.5C、3C 倍率下分别进行 5 次循环测试。随着倍率的增大,LMFP-1 的容量衰减缓慢,当放电倍率增大至 3C 时,容量降为 $138 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,5 次循环容量几乎不变。

材料放电比容量缓慢下降的主要原因是电极材料在高倍率电流下放电时,电化学极化程度增大,锂离子传输速率下降,导致的容量降低。但 LMFP-1 在 3C 倍率时的容量为 1C 时的 96.5%,当放电倍率恢复至 1C 时,容量又增至 $143 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,恢复率为 100%。LMFP-2 因其首次容量较 LMFP-1 偏低,所以在不同倍率循环时,比容量低于 LMFP-1,但不同倍率下的容量保持率与 LMFP-1 保持一致,说明材料具有很好的锂离子的可逆脱嵌能力,拥有较好的倍率性能和循环稳定性,这与材料的一次颗粒小、碳均匀包覆和比表面积较大(为 $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)有关。较小的一次颗粒和较大的比表面积有助于增大材料和电解液接触面积,从而改善 Li^+ 扩散动力学,提升材料的倍率性能。

图 7(b)为样品 LMFP-1 和 LMFP-2 在 1C 倍率下的循环性能保持率曲线图。2 种材料在 1C 倍率下循环 100 次后,放电容量保持率分别为 99.4% 和 99.5%,均表现出优异的循环稳定性,说明此方法制备的材料是稳定的固溶体系^[13]。

图 8 为 LMFP-1 和 LiFePO_4 成品作为正极材料的软包电池在 1C 和 10C 倍率下的放电曲线图。由图可知,当放电电流增大 10 倍后,LMFP-1 和 LiFePO_4 的容量保持率分别为 86% 和 88%,LMFP-1 仍具有和 LiFePO_4 几乎一样优异的电化学性能。结

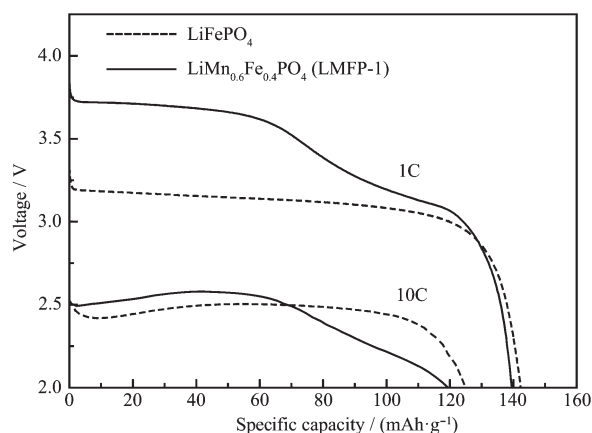


图 8 LMFP-1 和 LiFePO_4 在 1C 和 10C 倍率下的放电曲线图

Fig.8 Rate performance of LMFP-1 and LiFePO_4 at 1C and 10C

合材料的压实密度数据,根据电池体积能量密度的计算公式(电池体积能量密度是电池容量和放电平台的乘积与电池体积的比值),LMFP-1 电池体积能量密度为 $816 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$,较文献^[14]中报道的提高约 30%。

Li^+ 在充放电过程中的迁移运动主要包括在活性颗粒内部的扩散和电荷转移、在电极与电解液界面的传递以及在电解液中的离子迁移,这些过程都会影响到其迁移动力学。电化学交流阻抗谱(EIS)由高频区的圆弧和低频区的直线 2 个部分组成。高频区的圆弧对应的是电荷传递阻抗,半圆弧的直径大小反应了电荷传递阻抗的大小,低频区的直线对应的是 Li^+ 在固体电极中的扩散阻抗^[15]。从图 9 可知,LMFP-1 和 LMFP-2 的欧姆电阻分别为 3.5 和 5.4 Ω ,电荷转移电阻分别为 12 和 14.3 Ω ,远小于文献中报道的数值^[16-17],且 LMFP-1 的电阻小于 LMFP-2,这与制备 LMFP-1 时使用葡萄糖和柠檬酸作为复合碳源和配位剂,乙二胺四乙酸和乳酸为添加剂有关。复合碳源可以形成多种导电碳链骨架,也可以阻止颗粒团聚,使一次颗粒的表面均匀包覆碳层,大大提高了材料的电子和离子导电性。同时也表明,一次纳米颗粒通过二次造粒后,未影响其电化学性能的发挥,这与电化学性能测试结果一致。

$$D_{\text{Li}} = R^2 T^2 / (2 A^2 n^4 F^4 C \sigma^2) \quad (1)$$

其中: A 是电极的有效面积; C 是 Li^+ 浓度; F 是法拉第常数; R 是气体常数; T 是测试时的开氏温度; n 是转移的电子数; σ 是直线斜率; D_{Li} 是 Li^+ 的扩散系数。

根据公式(1)计算得到 LMFP-1 和 LMFP-2 电极中锂离子的扩散系数分别为 1.61×10^{-12} 和 $1.53 \times$

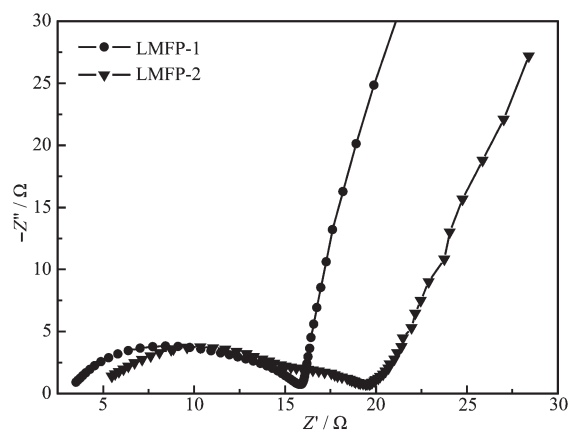


图 9 LMFP-1 和 LMFP-2 的 Nyquist 图

Fig.9 Nyquist diagrams of LMFP-1 and LMFP-2

$10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 表明二次造粒后的材料 LMFP-1 对锂离子的扩散阻抗有一定的影响, 但从扩散系数和电化学性能数据的评估来看影响非常小。

3 结 论

采用改进的溶胶凝胶法, 以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原材料, 葡萄糖和柠檬酸为复合碳源和配位剂, 乙二醇四乙酸和乳酸为添加剂, 合成了具有高能量密度的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料, 材料的一次颗粒为纳米级, 通过造粒后形成类球形的二次颗粒, 颗粒直径在 $5 \sim 20 \mu\text{m}$, 呈正态分布, 材料的振实密度达 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 较公开报道的平均值提高了 30%, 且材料的中值电压达到 3.85 V, 较 LiFePO_4/C 提高了 0.5 V, 与高镍的三元正极材料一致。通过电化学性能表征, 1C 倍率下放电容量为 $143 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后容量保持率为 99.4%, 表明材料不仅具有高能量密度所必备的高振实密度和高电压平台外, 还具有优异的电化学性能, 可广泛应用于大功率锂离子电池。

参考文献:

- [1] Hong J, Wang F, Wang X L, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**(7):3659-3663
- [2] Wang H Q, Zhang X H, Zheng F H, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2015**, **19**(1):187-194
- [3] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, **4**(2):269-284
- [4] Yang Z, Yu H M, Wu C Y, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2012**, **28**(9):823-827
- [5] Hong Y, Tang Z L, Hong Z J, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **248**:655-659
- [6] Zuo D, Ting G, Li X, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**, **706**:24-40
- [7] Shang W L, Kong L Y, Ji X W. *J. Solid State Sci.*, **2014**, **38**:79-84
- [8] Xu C C, Li L, Qiu F Y, et al. *J. Energy Chem.*, **2014**, **23**(3):397-402
- [9] WU Yu-Rong(吴玉荣), LIU Si-Yuan(刘思远), YUE Cai-Bo(岳彩波), et al. *Nonferrous Metals Engineering*(有色金属工程), **2018**, **8**(3):7-11
- [10] Zheng F H, Ou X, Pan Q C, et al. *J. Power Sources*, **2017**, **346**:31-39
- [11] ZHANG Qing-Yong(张青勇). *Thesis for the Master of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学硕士论文). **2016**.
- [12] Zhou X, Xie Y, Deng Y F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(3):996-1004
- [13] Yamada A, Chung S C. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(8):A960-A967
- [14] LUO Liang(罗亮), CAO Yan-Bing(曹雁冰), DU Ke(杜柯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(9):2000-2005
- [15] Zhao R R, Lan B Y, Chen H Y, et al. *Ionics*, **2012**, **18**(9):873-879
- [16] LI Wei(李威), ZHANG Yuan-Jie(张远杰), WANG Xuan-Peng(王选朋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **32**(5):476-482
- [17] Zhang H, Wei Z K, Jiang J J, et al. *J. Energy Chem.*, **2018**, **27**:544-551