

锂离子电池橄榄石结构正极材料 LiMnPO_4 的合成与性能

王志兴, 李向群, 常晓燕, 郭华军, 彭文杰, 李新海, 陈启元

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用固相反应法合成掺碳锂离子电池正极材料 LiMnPO_4 。利用 XRD、SEM 和充放电测试表征 LiMnPO_4 的结构、形貌与充放电性能, 并研究 LiMnPO_4 电极的交流阻抗和锂离子的扩散行为。研究表明: 适当提高合成温度与延长反应时间有利于促进晶体结构的完整, 提高材料的放电平台和放电容量, 改善电极反应表面电荷传递和材料中的锂离子扩散特性。在 600 °C 烧结时间为 24 h 的条件下可合成出一次颗粒大小为 0.1~0.3 μm 的纯相 LiMnPO_4 , 样品容量达到 95 mA·h/g, 充电态下锂离子的扩散速度为 $5.65 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

关键词: LiMnPO_4 ; 锂离子电池; 橄榄石; 正极材料

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

Synthesis and characterization of olivine type positive material LiMnPO_4 for lithium ion batteries

WANG Zhi-xing, LI Xiang-qun, CHANG Xiao-yan, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, LI Xin-hai, CHEN Qi-yuan

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Carbon-containing LiMnPO_4 was synthesized by solid-state reaction. The structure, surface morphology and charge-discharge performance of LiMnPO_4 were characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and electrochemical measurement respectively. The AC impedance and diffusion coefficient of lithium ion for LiMnPO_4 were also studied. The results show that proper increase of temperature and sintering time improve the crystal structure, increase the discharge voltage plateau and capacity, and enhance the transfer of surface electrons and lithium ion diffusion. Good samples with pure phase and primary particle size of 0.1~0.3 μm can be prepared at 600 °C for 24 h. These samples possess capacity of 95 mA·h/g and lithium ion diffusion coefficient of $5.65 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Key words: LiMnPO_4 ; lithium ion batteries; olivine; cathode materials

在锂离子电池正极材料中,层状 LiCoO_2 已经获得商业使用。然而,钴资源的稀少和高昂的价格导致锂离子电池生产成本高,限制其使用范围。1997 年, PADHI 等^[1]首次发现具有橄榄石结构的 LiFePO_4 能够可逆充放电,继而引发对这类材料的研究^[2-10]。 LiFePO_4 的理论容量约为 170 mA·h/g,然而其相对于 Li^+/Li 的电极电势仅为 3.4 V。研究者进行理论计算发现, LiMnPO_4 相对于 Li^+/Li 的电极电势为 4.1 V^[11],位于现有电解液体系的稳定电化学窗口,这种材料具有潜在的高能密度的优点。另外,合成 LiMnPO_4 成本低、

对环境友好。然而,合成能够可逆充放电的 LiMnPO_4 非常困难。YAMADA 等^[12]采用第一原理对电子能级进行计算得出,电子在 LiFePO_4 中发生跃迁的能隙为 0.3 eV,有半导体特征,而 LiMnPO_4 为 2 eV,电子导电性极差,属绝缘体。LI 等^[13]对可充放电的 LiMnPO_4 进行了报道,通过掺入导电碳黑获得了较高容量的 LiMnPO_4 材料。TARASCON^[14]通过一步低温(373 K)法合成 LiMnPO_4 纯相,但可逆容量仅 70 mA·h/g。本文作者对 LiMnPO_4 的合成与掺杂进行深入研究,并获得可逆容量超过 90 mA·h/g 的掺碳锂离子正极材料

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613607)

收稿日期: 2007-07-23; 修订日期: 2007-12-18

通讯作者: 王志兴, 教授, 博士; 电话: 0731-8836633; E-mail: zxwang@mail.csu.edu.cn

LiMnPO_4 ^[15-16]。

为了合成具有较高容量的 LiMnPO_4 , 本文作者通过掺碳并结合球磨混料的方法, 用固相反应法合成了 LiMnPO_4 纯相, 并对影响 LiMnPO_4 电化学性能的因素进行系统研究, 为固相合成 LiMnPO_4 奠定基础。

1 实验

按组成 LiMnPO_4 的化学计量比称取 Li_2CO_3 (99.9%, 新余市赣丰锂业有限公司)、 MnCO_3 (分析纯, 广东台山化工厂)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99.5%, 河南焦作市化工三厂), 并与适量的碳黑(电池级, 广东省化工进出口公司)混合, 碳在产物中的理论质量比含量为 10%(采用德国 Eltar 公司 CS800 红外碳硫检测仪测得最终样品中碳的实际含量为 8.59%)。将反应物进行球磨(ND6-2L 行星式球磨机, 南京南大天尊电子有限公司), 在 N_2 气氛下 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 3 h, 得到中间产物。将其取出进行第二次球磨, 在 N_2 气氛下于一定温度进行烧结, 冷却至室温, 得到产物。

采用 X 射线衍射仪(Rigaku 公司, 日本)对合成的材料进行物相分析, 以 Cu K_α 靶作为辐射源, 电压 40 kV, 电流 50 mA, 步宽 0.02° , 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 衍射角的扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。用 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对材料的表面形貌进行观察。

通过 2025 型扣式电池测试材料的电化学性能。 LiMnPO_4 、乙炔黑(电池级, 广东省化工进出口公司)和 PVDF(聚偏二氟乙烯, 电池级, 法国阿托化学)按质量比 8:1:1 混合并研磨均匀后, 加入适量有机溶剂 NMP(N-甲基吡咯烷酮, 99.9%, 南京京龙化工厂), 研磨成均匀糊状物后, 涂于铝箔上, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h, 制作成正极片。以金属锂片作为负极, Celgard2400 微孔聚丙烯膜(Celgard Inc. USA)为隔膜, 以溶于体积比 1:1:1 的 EC(碳酸乙烯酯)/DMC(1, 2-二甲氧碳酸酯)/EMC(碳酸甲乙酯)混合溶剂的 1 mol/L LiPF_6 为电解液(三菱化学), 组装成 2025 型扣式电池, 在 BTS-51 二次电池性能检测仪(深圳新威尔多电子有限公司)上测试样品的充放电性能。充放电电流为 0.1C , 充放电电压为 2.75~4.5 V, 测试温度为 $(25 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 。

交流阻抗测试采用三电极体系, 辅助电极和参比电极均为金属锂片, 测试仪器为美国 CHI660 电化学工作站。过电势为 5 mV, 测量频率范围 0.01 Hz~100 kHz。

采用恒电位阶跃法测定 LiMnPO_4 电极中的锂离子扩散系数, 测定体系采用三电极。电极在某种荷电状态下稳定至电位每小时变化不超过 1 mV 时, 认为电极电位达到准平衡状态, 此时施加一阶跃幅度为 200 mV 的电位, 在此阶跃电位下, 由于液相中的扩散系数远大于固相中的扩散系数, 电极反应受固相中锂离子扩散控制, 此时测得的扩散系数为锂离子在 LiMnPO_4 晶格中的扩散系数。扩散系数的计算公式参见文献[17]。

2 结果与讨论

2.1 LiMnPO_4 的物理特性

图 1 所示为不同温度合成 LiMnPO_4 的 XRD 谱。由图中可以看出, 合成的 LiMnPO_4 均具有明显的衍射峰。对照标准图谱(卡片号 PDF33-0804)可以看出, 样品为橄榄石结构 LiMnPO_4 , 空间点群属 Pnmb。其中, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的样品其晶格常数为 $a=0.609\text{ }77\text{ nm}$, $b=1.049\text{ }94\text{ nm}$, $c=0.475\text{ }13\text{ nm}$, 与标准 LiMnPO_4 相符合。 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的样品衍射峰最弱, 随着温度的升高, 衍射峰变尖锐, 强度明显增大, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的 LiMnPO_4 样品衍射峰最强。说明升高温度在很大程度上促进晶粒的长大, 有利于晶体结构更完整。

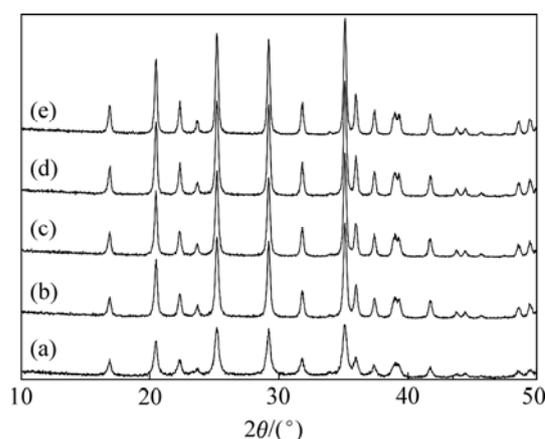


图 1 不同条件下合成 LiMnPO_4 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of LiMnPO_4 synthesized under different conditions: (a) $300\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h; (b) $500\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h; (c) $550\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h; (d) $600\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h; (e) $650\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h

图 2 所示为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时烧结不同时间合成样品的 XRD 谱。从图中可以看出, 合成的样品均为 LiMnPO_4 纯相。其中, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 合成样品的衍射峰强度明显低于其它几个样品, 说明一定温度下, 适当延长烧

结时间有助于形成较完整的晶型结构。烧结 12、24 和 48 h 的样品晶型结构均比较完整, 随着烧结时间的延长, 衍射峰只轻微升高。表明烧结时间达到一定程度以后, 晶粒的生长变得缓慢。

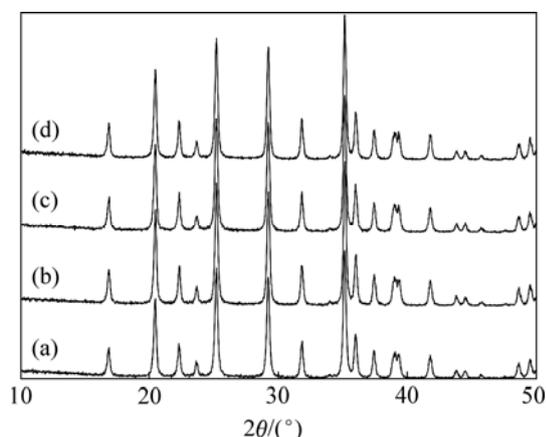


图2 600 °C 烧结不同时间合成 LiMnPO₄ 的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of LiMnPO₄ synthesized at 600 °C for different sintering times: (a) 2 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h

图3所示为不同温度下合成 LiMnPO₄ 的 SEM 像。从图中可以看出, 300 °C 合成的样品由分散均匀的单一小颗粒组成, 颗粒间无明显团聚现象。随着合成温

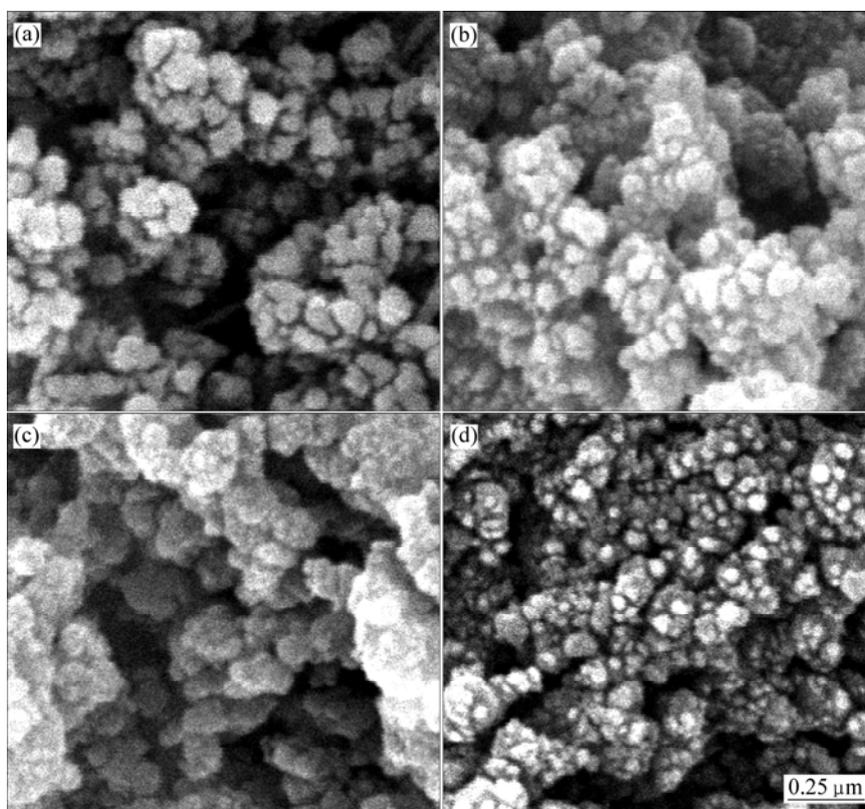


图3 不同温度合成 LiMnPO₄ 的 SEM 像

Fig.3 SEM micrographs of LiMnPO₄ synthesized at different temperatures: (a) 300 °C; (b) 500 °C; (c) 550 °C; (d) 650 °C

度的升高, 样品颗粒越来越圆润, 粒度有增大趋势, 且团聚现象越来越明显, 表明温度的升高有助于样品晶粒的完整。

图4所示为 600 °C 烧结不同时间合成 LiMnPO₄ 的 SEM 像。由图可见, 各个样品的形貌差别很小, 一次颗粒大小为 0.1~0.3 μm。随着烧结时间的延长, 样品颗粒呈现轻微的增大趋势, 且小颗粒间的结合变得紧密。说明烧结时间能从一定程度上促进颗粒的生长, 晶型更完整。

2.2 LiMnPO₄ 的充放电性能

对不同温度下合成的样品进行充放电测试, 其结果如图5所示。由图可以看出, 较低温度下合成的样品充放电性能较差。其中 300 °C 合成的样品仅为 37 mA·h/g, 500 °C 合成的样品只有 55 mA·h/g, 其原因是合成温度太低, 样品晶体形成不完整, 锂离子扩散通道未完全形成, 造成锂离子扩散难以进行。而较高温度下合成的样品均具有较好的电化学活性, 容量较高。550、600 和 650 °C 合成样品的放电容量分别为 95、93 和 88 mA·h/g。其原因可能是晶粒形成比较完整。从电位的高低来看, 650 °C 合成的样品具有最接近 4 V 的平台, 说明晶体生长完整, 从一定程度上减小了电化学极化。

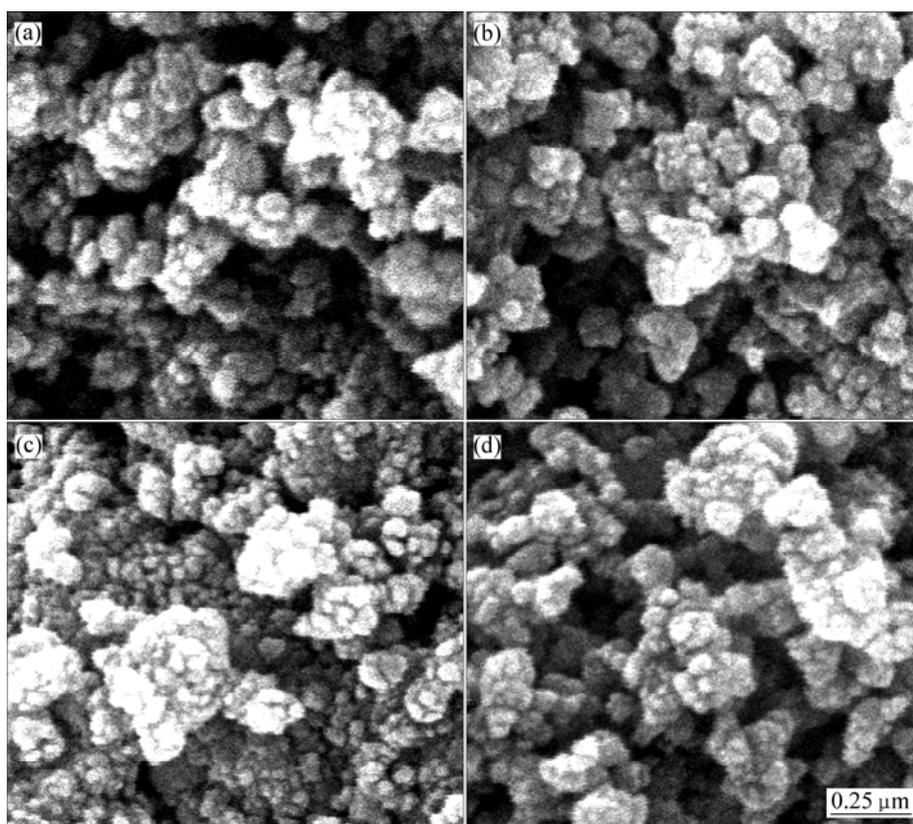


图 4 600 °C 烧结不同时间合成 LiMnPO_4 的 SEM 像

Fig.4 SEM micrographs of LiMnPO_4 synthesized at 600 °C for different sintering times: (a) 2 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h

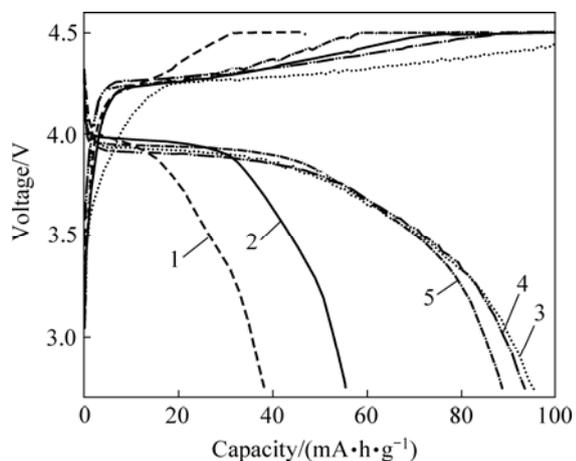


图 5 不同条件下合成 LiMnPO_4 的充放电曲线

Fig.5 Charge-discharge curves of LiMnPO_4 synthesized at different temperatures: 1—300 °C, 3 h; 2—500 °C, 24 h; 3—550 °C, 24 h; 4—600 °C, 24 h; 5—650 °C, 24 h

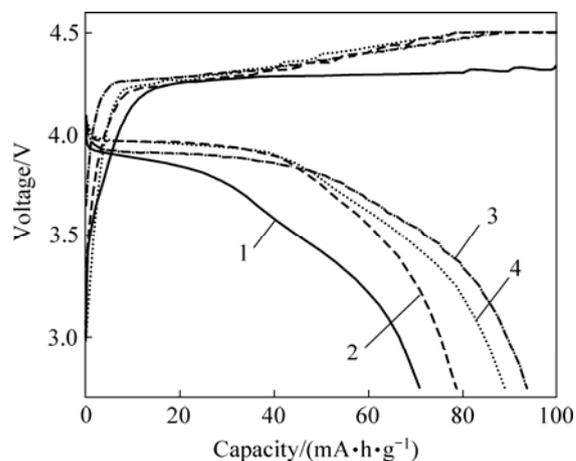


图 6 600 °C 烧结不同时间合成 LiMnPO_4 充放电曲线

Fig.6 Charge-discharge curves of LiMnPO_4 synthesized at 600 °C for different sintering times: 1—2 h; 2—12 h; 3—24 h; 4—48 h

图 6 所示为 600 °C 烧结不同时间合成产物的充放电曲线。从图中可以看出, 样品均有着较高的放电容量。烧结 2、12、24 和 48 h 合成样品的容量分别为 71、78、93 和 88 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 可见随着烧结时间的延长, 容量呈现上升趋势。从图中还可以看出, 随着时间的延

长, 放电平台也同样呈现上升趋势。结合 XRD 和 SEM 分析可知, 随着烧结时间的延长, 晶型趋于完整, 在一定程度上减小了充放电过程中电化学反应极化, 使得充放电更容易进行, 容量上升。

图 7 所示为不同温度下合成的样品的循环性能。从

图中可以看出, 550 和 600 °C 得到的样品首次放电容量虽然达到 95 mA·h/g, 但循环衰减较大, 30 次后容量损失约为 36.8%。而 300 和 500 °C 合成的样品容量较低, 衰减也较大, 500 °C 合成样品在 30 次循环后容量容量损失为 25.5%, 300 °C 合成样品容量损失约为 30%。而 650 °C 合成的样品, 首次放电容量约为 85 mA·h/g, 随着循环的进行, 容量不断上升, 最高容量超过 100 mA·h/g, 到 25 周期后放电容量呈平稳趋势, 维持在 100 mA·h/g。可见, 650 °C 合成的样品具有优良的循环性能和高的可逆容量。结合 XRD 谱和 SEM 分析可知, 650 °C 合成的样品晶型完整, 粒度小, 且分布很均匀, 晶粒细小降低了锂离子的扩散距离。可见适当提高温度能够改善材料的循环性能。

图 8 所示为不同烧结时间合成产物的循环性能比较图。从图中可以看出, 烧结 2 h 和 12 h 的样品循环

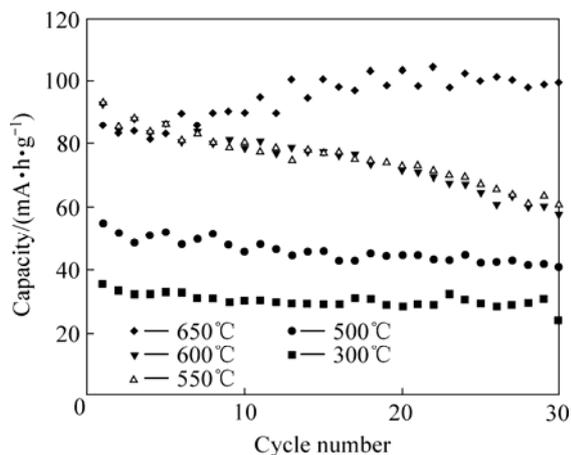


图 7 不同温度合成 LiMnPO₄ 的循环性能

Fig.7 Cycling performances of LiMnPO₄ synthesized at different temperatures

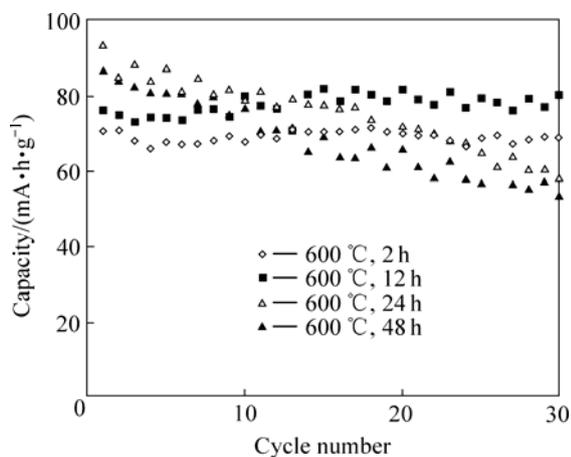


图 8 600 °C 烧结不同时间合成 LiMnPO₄ 的循环性能

Fig.8 Cycling performances of LiMnPO₄ synthesized at 600 °C for different sintering times

性能较好, 循环 30 次后容量几乎不变。而烧结 24 h 和 48 h 合成的样品循环性能较差, 随着循环的进行, 放电容量下降很快, 循环 30 次后其容量分别下降 37.6% 和 36.8%。可见, 烧结时间的延长虽然有利于 LiMnPO₄ 样品容量的发挥, 但是过长的烧结时间会严重影响材料的循环性能。本实验条件下, 烧结 12 h 合成的样品其循环性能最好。

2.3 LiMnPO₄ 的交流阻抗谱

图 9 所示为烧结温度对合成材料的电极阻抗的影响(电极为充电态)。从图中可以看出, 曲线由高频区的半圆和低频区的直线组成。比较不同温度合成的材料的电化学反应阻抗发现, 随着温度的升高, 电化学反应阻抗呈现下降趋势, 但温度升高到 650 °C 时阻抗有所上升。表明较高温合成的样品具有较大的表面电荷传递速度, 从而有利于提高材料的倍率性能。

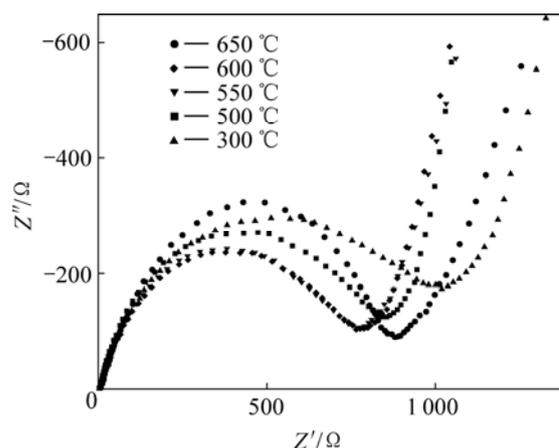


图 9 不同温度合成 LiMnPO₄ 的交流阻抗图谱(充电态)

Fig.9 Impedance spectrum of LiMnPO₄ synthesized at different temperatures (charged)

2.4 Li⁺ 在 LiMnPO₄ 晶格中的扩散

为了深入研究 LiMnPO₄ 的动力学特征, 对合成的材料进行了扩散系数测定, 结果如表 1 所列。从表 1 可以看出, 材料在不同的状态下锂离子的扩散系数存在很大的差别, 充电态的扩散系数最大, 而放电态的扩散系数最小。对比充电态不同温度合成材料中的锂离子扩散系数发现, 300 °C 合成的材料具有最小的锂离子扩散系数, 其充电态扩散系数仅为 1.02×10^{-16} cm²/s, 600、650 °C 合成的材料中锂离子扩散系数提高约 3 个数量级。这些结果表明, 如果合成温度太低, 晶型不完整, 锂离子扩散通道形成不完全, 会导致锂离子在材料中的扩散速度缓慢。对比充电态在 600 °C 烧结不同时间合成样品的扩散系数发现, 烧结 2、12、24 h 合成的样品锂离子扩散系数均在同一个数量级,

表1 锂离子在 LiMnPO₄ 中的扩散系数Table 1 Diffusion coefficient of Li⁺ ion for LiMnPO₄

Condition	Diffusion coefficient/(cm ² ·s ⁻¹)	
	Full charged	Full discharged
300 °C, 3 h	1.02×10 ⁻¹⁶	2.88×10 ⁻¹⁷
500 °C, 24 h	1.22×10 ⁻¹⁵	4.36×10 ⁻¹⁷
550 °C, 24 h	3.75×10 ⁻¹⁴	1.27×10 ⁻¹⁶
650 °C, 24 h	4.32×10 ⁻¹³	2.40×10 ⁻¹⁵
600 °C, 24 h	5.65×10 ⁻¹³	3.69×10 ⁻¹⁵
600 °C, 2 h	3.18×10 ⁻¹³	1.86×10 ⁻¹⁵
600 °C, 12 h	2.40×10 ⁻¹³	2.50×10 ⁻¹⁵
600 °C, 48 h	2.45×10 ⁻¹⁴	3.12×10 ⁻¹⁶

而烧结 48 h 合成的样品中锂离子扩散系数降低一个数量级。表明烧结时间过长, 对锂离子的扩散不利。

3 结论

1) 适当地提高合成温度与延长反应时间有利于促进晶体结构的完整, 提高材料的放电平台和放电容量, 改善电极反应表面电荷传递和材料中的锂离子扩散特性。

2) 在 600 °C 烧结 24 h 的条件下可合成出一次颗粒大小为 0.1~0.3 μm 的纯相 LiMnPO₄, 样品容量达到 95 mA·h/g, 充电态下锂离子的扩散速度为 5.65×10⁻¹³ cm²/s。

REFERENCES

- [1] PADHI A K, NAJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] ZHU B Q, LI X H, WANG Z X, GUO H J. Novel synthesis of LiFePO₄ by aqueous precipitation and carbothermal reduction[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98(2/3): 373-376.
- [3] PADHI A K, NAJUNDASWAMY K S, MASQUELIER C, OKADA S, GOODENOUGH J B. Effect of structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple in iron phosphates[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(5): 1609-1613.
- [4] AMINE K, YASUDA H, YAMACHI M. Olivine LiCoPO₄ as 4.8 V electrode material for lithium batteries[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2000, 3(4): 178-179.
- [5] YANG J, XU J. Synthesis and characterization of carbon-coated lithium transition metal phosphates LiMPO₄ (M=Fe, Mn, Co, Ni) prepared via a nonaqueous sol-gel route[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(4): A716-723.
- [6] ZHANG S S, ALLEN J L, XU K, JOW T R. Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO₄-C composite cathodes[J]. *J Power Sources*, 2005, 147: 234-240.
- [7] 王晓琼, 李新海, 王志兴, 郭华军, 彭文杰, 刘凤举. 锂离子电池正极材料 LiFe_{0.9}Ni_{0.1}PO₄ 的合成与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(4): 739-745.
WANG Xiao-qiong, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, LI Feng-ju. Synthesis and performance of LiFe_{0.9}Ni_{0.1}PO₄ as cathode material in lithium-ion battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(4): 739-745.
- [8] CHUNG S C, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 123-128.
- [9] PROSINI P P, LISI M, ZANE D, PASQUALI M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(1/2): 45-51.
- [10] HUANG H, YIN S C, NAZAR L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4(10): A170-172.
- [11] WAKIHARA M, YAMAMOFO O. Lithium ion batteries[M]. Tokyo: Kodansha Ltd., 1998.
- [12] YAMADA A, HOSOYA M, CHUNG S C, KUDO Y, HINOKUMA K, KUANG Y L, NISHI Y. Olivine-type cathodes achievements and problems[J]. *J Power Sources*, 2003, 119: 232.
- [13] LI G H, AZUMA H, TOHDA M. LiMnPO₄ as the cathode for lithium batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(6): A135-A137.
- [14] DELACOURT C, POIZOT P, MORCRETTE M, TARASCON J M, MASQUELIER C. One step low-temperature route for the preparation of electrochemically active LiMnPO₄ powders[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(1): 93.
- [15] 常晓燕, 王志兴, 李新海, 匡琼, 彭文杰, 郭华军, 张云河. 锂离子电池正极材料 LiMnPO₄ 的合成与性能[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(10): 1249-1252.
CHANG Xiao-yan, WANG Zhi-xing, LI Xing-hai, KUANG Qiong, PENG Wen-jie, GUO Hua-jun, ZHANG Yun-he. Synthesis and performance of LiMnPO₄ used as cathode material for lithium ion batteries[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2004, 20(10): 1249-1254.
- [16] CHANG X Y, WANG Z X, LI X H, ZHANG L, GUO H J, PENG W J. Synthesis and performance of LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ cathode material for lithium ion batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(9): 1513-1520.
- [17] WANG Z X, LI X H, CHEN Q Y, PENG W J, GUO H J. Study on diffusion of hydrogen in AB₅ non-stoichiometric hydrogen absorbing alloys[J]. *Journal of Rare Earths*, 2003, 21(6): 657-759.

(编辑 龙怀中)