

进料顺序对磷酸锰锂正极材料的 电化学性能影响研究

何泓江,张永强,路晓晨,刘松涛,赫文秀*

(内蒙古科技大学化学与化工学院,内蒙古 包头 014000)

摘要:磷酸锰锂(LiMnPO₄)是一种极具潜力的高效正极材料,其锂离子的低电子导电性和单一的扩散通道要求该材料在合成过程中具有良好的颗粒尺寸和形状控制。通过改变溶剂热法原料进料顺序合成了不同形貌的LiMnPO₄/C材料,结果表明, LiMnPO₄/C材料的电化学性能与粒度有显著的关系。通过应用Mn-P-Li序列制备的LiMnPO₄/C纳米棒表现出更优异的电化学性能,在0.1 C下放电容量可达155 mAh/g,且在0.5 C下循环100次后仍有96.9%的容量保持率。

关键词:磷酸锰锂;进料顺序;锂离子电池;溶剂热法;纳米化

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0197-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.039

Effect of charging sequence on electrochemical performance of lithium manganese phosphate cathode material

HE Hong-jiang, ZHANG Yong-qiang, LU Xiao-chen, LIU Song-tao, HE Wen-xiu*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology,
Baotou 014000, China)

Abstract: Lithium manganese phosphate (LiMnPO₄) is a potential positive electrode material with high efficiency. However, the low electronic conductivity of lithium ions and the single diffusion channel require good particle size and shape control during the synthesis of the material. LiMnPO₄/C materials with different morphologies are synthesized by changing the feed sequence of raw materials in solvothermal method. It is found that the electrochemical performance of the corresponding LiMnPO₄/C materials is significantly related to the particle size. LiMnPO₄/C nanorods prepared by Mn-P-Li sequence show better electrochemical performance, with a discharging capacity of 155 mAh·g⁻¹ at 0.1 C and a capacity retention rate of 96.9% after 100 cycles at 0.5 C.

Key words: LiMnPO₄; charging sequence; lithium-ion battery; solvothermal method; nanosizing

自从橄榄石结构LiMPO₄(M为Fe、Mn、Co和Ni)被发现以来, LiFePO₄因其理论比容量高(170 mAh/g)、成本低、安全性高、使用寿命长而成为研究人员的热门课题^[1-2]。与LiFePO₄相比, LiMnPO₄具有更高的工作电压(4.1 V)和能量密度(684 Wh/kg),因此, LiMnPO₄被认为是新一代锂离子动力电池的理想材料。然而, LiMnPO₄本身极低的电子导电性(<10⁻¹⁰ S/cm)和Li⁺的扩散性(<10⁻¹⁶ cm²/S)成为限制其发展的主要因素^[3]。其次,由于Mn³⁺的Jahn-Teller效应导致Mn³⁺在正离子表面富集,使得晶体结构扭曲、结构稳定性降低,抑制了Li⁺的运动,极大地限制了材料的电化学性能^[4-5]。

在过去的10年中,溶剂热方法已成功应用于可控合成各种形态的LiMnPO₄材料^[6]。研究者通过改变合成参数或使用不同的反应物和溶剂调控其形貌^[7-9]。LiMnPO₄的形成可以表达为“溶解-成核-结晶”机制^[10]。以往文献报道中,在水热/溶剂热反应过程中,进料顺序往往显著影响橄榄石型材料的成核速率,故反应物的进料顺序被认为是决定LiMnPO₄材料晶体形态的关键因素^[11-13]。然而,进料顺序在溶剂热合成LiMnPO₄中所起的作用很少被报道。因此,笔者通过溶剂热法采取不同进料顺序合成LiMnPO₄,考察了进料顺序对LiMnPO₄的影响。

收稿日期:2023-03-14;修回日期:2023-06-20

基金项目:内蒙古科技计划项目(2020GG0151)

作者简介:何泓江(1998-),男,硕士生,研究方向为锂离子电池,2904918416@qq.com;赫文秀(1971-),女,博士,教授,研究方向为石墨烯及石墨烯复合材料和生物质催化转化液体燃料,通讯联系人,wenxiu_he@foxmail.com。

1 实验部分

1.1 实验试剂

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，麦克林试剂有限公司生产； H_3PO_4 ，阿拉丁试剂有限公司生产； $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，国药集团化学试剂有限公司生产；无水乙醇，天津市风船化学试剂科技有限公司生产。所有实验药品均为分析纯，可直接使用。

1.2 材料合成与制备

将 1.258 g LiOH 和 1.265 g H_3PO_4 分别溶解在 25 mL 和 15 mL EG 中。同时，将 1.69 g MnSO_4 溶解在 5 mL H_2O 和 15 mL EG 混合溶剂中。在混合上述溶液时，进行了 2 种不同的进料顺序：一种是 Li-P-Mn 序列，即将 H_3PO_4 溶液缓慢加入 LiOH 溶液中，剧烈搅拌 15 min，然后再缓慢引入 MnSO_4 溶液；另一种是 Mn-P-Li 序列，即在 MnSO_4 - H_3PO_4 预混溶液中缓慢加入 LiOH 溶液。之后，将混合物转移到水热反应釜中，在 180℃ 下反应 10 h，然后用去离子水和乙醇清洗产品，在 80℃ 下干燥。

将制备好的粉末与葡萄糖球磨，然后在管式炉中在 600℃ 的 H_2/Ar 气氛下加热 4 h，得到 LiMnPO_4 电极材料（进料顺序为 Li-P-Mn，记为 L-1；进料顺序为 Mn-P-Li，记为 M-1）

1.3 材料表征

利用德国 Bruker 生产的 D8 advance 型 X-射线衍射仪对样品的晶相进行分析，其射线源是 Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)。利用 SEM Carl sigma 500AMCS 型扫描电子显微镜对样品表面形貌进行观测。

1.4 电化学性能测试

将不同进料顺序的 LiMnPO_4 系列样品与导电剂乙炔黑、粘结剂 PVDF 按照质量比 8:1:1 在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液中混合均匀，涂覆在铝箔上，再经过 120℃ 干燥。以所制备的电极片作为正极，金属锂片作为负极，隔膜采用 Celgard 2400，电解液为 1 mol/L LiPF_6 ，溶剂为体积比为 1:1:1 的 EC/DMC/EMC 混合溶液，在充满氩气气氛的手套箱中组装 CR2025 扣式电池。采用 Land CT2001A 电池测试系统研究电池的电化学性能。测试的电压范围为 2.5~4.5 V，充电过程采用先恒流后恒压的模式，放电过程采用恒流模式，且充放电所采用的倍率相同 (1 C = 170 mA/g)。

利用上海辰华仪器有限公司生产的 ZAHNER

ZENNIUME 型电化学工作站进行循环伏安 (CV) 和电化学阻抗谱 (EIS) 性能测试，CV 测试扫描电压区间为 3~4.5 V，扫描速率为 0.1 mV/s。阻抗测试频率为 0.1 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

LiMnPO_4 不同进料顺序下的样品 SEM 图如图 1 所示。

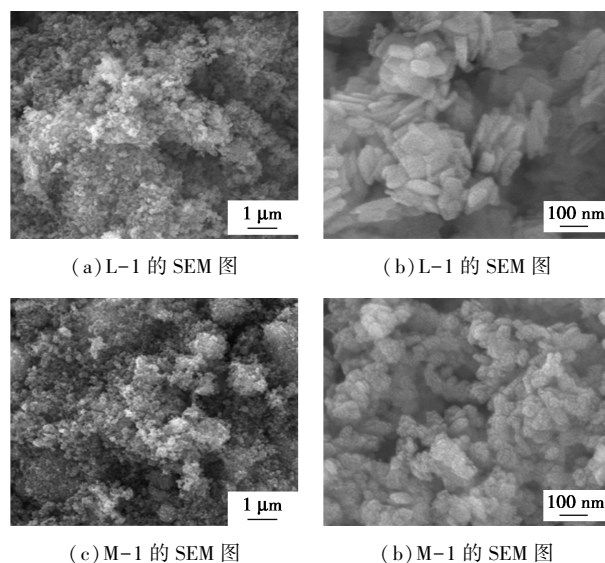
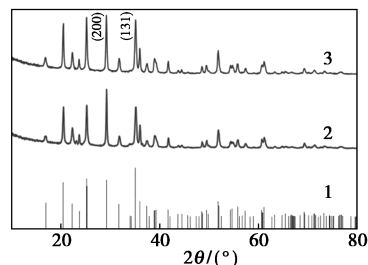


图 1 L-1 和 M-1 样品的 SEM 图

从图 1(a)、图 1(b) 中可以看出，L-1 具有典型的纳米片状形貌，长度、宽度和厚度分别为 90~150、80~110 nm 和 18~30 nm。从图 1(c)、图 1(d) 中可以看出，M-1 尺寸明显变小，为长 100~170 nm、宽 40~80 nm 棒状结构。

L-1 和 M-1 样品的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—JCPDS 074-0375; 2—L-1; 3—M-1

图 2 L-1 和 M-1 样品的 X 射线衍射图谱

从图 2 中可以看出，2 个样品的主峰与标准卡 (JCPDS 074-0375) 的特征峰吻合良好^[14]，表明溶剂热法制备的 2 种 LiMnPO_4 样品均具有较高的纯度，碳包层不影响 LiMnPO_4 的相结构^[15]。L-1 的样

品 $I(200)/I(131)$ 的峰强度比值大于 M-1, 这符合 L-1 的 SEM 测试结果, 纳米片状结构有较高的 (100) 晶面暴露, 这种晶面取向有助于缩短锂离子脱嵌距离^[16]。M-1 纳米棒则是以 (100) 和 (010) 为主要暴露面, 沿其 [001] 轴生长成棒状结构。说明不同进料顺序对 LiMnPO_4 的形貌、尺寸以及晶面取向均有显著影响。

2.2 电化学性能

L-1 和 M-1 的电化学性能测试结果如图 3 所示。

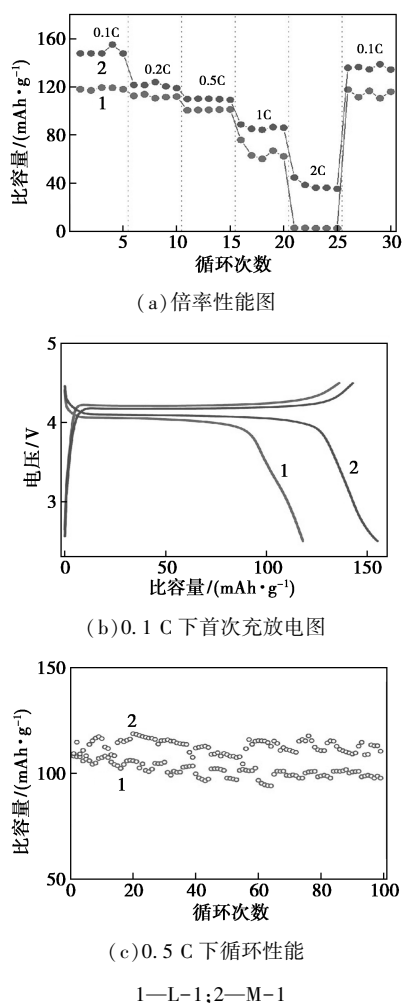


图3 L1 和 M-1 的电化学性能测试图

从图 3(a)、图 3(c) 中可以看出, L-1 样品在 0.1 C、1 C 下的比容量分别可达 119.4、75.9 mAh/g, 且在 0.5 C 下 100 次循环后, 容量保持率为 90.3%。M-1 样品倍率性能明显好于 L-1 样品, 在 0.1 C、1 C 下的比容量分别可达 155、88.7 mAh/g, 且在 0.5 C 下 100 次循环后, 仍有 96.9% 的容量保持率。从图 3(b) 可知, M-1 样品的充放电平台明显好于 L-1 样品。表明材料尺寸对电池性能影响比暴露更

多最佳活性晶面的影响更大, 能更显著地提高 LiMnPO_4 电化学性能。

L-1 和 M-1 在扫描速率为 0.1 mV/s 的 CV 曲线及交流阻抗图如图 4 所示。

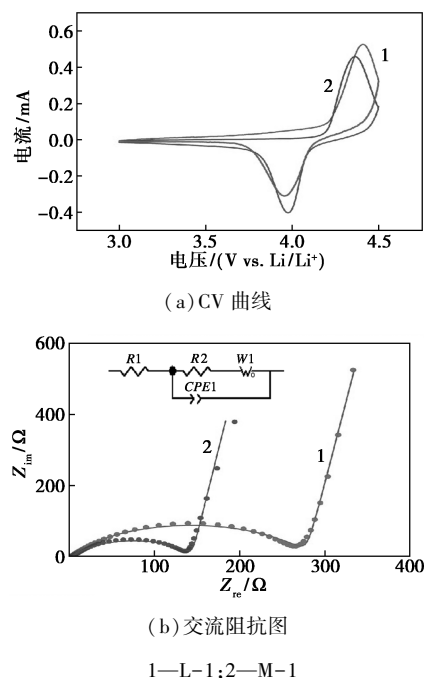


图4 L-1 和 M-1 在扫描速率为 0.1 mV/s 的 CV 曲线及交流阻抗图

从图 4(a) 中可以看出, 在 4.05 V、4.31 V 处有 1 对对称的氧化还原峰, 为典型的 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原峰^[17]。与 L-1 相比, M-1 的氧化还原峰对称性增强。此外, 氧化还原峰之间的电位间隙减小, 表明 M-1 样品具有更好的电子导电性和更快的锂离子扩散速率。

从图 4(b) 中可以看出, Nyquist 图由中高频区电荷转移阻抗对应的半圆和低频区扩散阻抗对应的对角线组成^[18]。样品 L-1 与 M-1 的 R_e 分别为 2.463 Ω 及 3.713 Ω , R_{ct} 分别为 279.2 Ω 和 142.9 Ω 。结果与之前电化学性能的研究结果一致。

虽然还需要进一步地研究来获得定量的理解, 但上述结果表明, 在 LiMnPO_4 形成和晶体生长过程中, 2 个主要的差异是由 1 个简单的进料顺序的改变引起的。第 1 个是前驱体的固体部分。溶剂热法形成 LiMnPO_4 晶体的机理是“溶解-成核-结晶”^[12]。 Li_3PO_4 的 K_{sp} 为 3.2×10^{-9} , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 K_{sp} 为 1×10^{-27} 。 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 Li_3PO_4 溶度积的差异导致成核速度的不同^[19]。由于水热条件下晶体的成核和生长主要受离子浓度和动力学因素的控制,

在较低浓度的溶液中溶解的离子量不足,导致晶核不足,晶体生长速度缓慢。 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 Li_3PO_4 在溶剂热反应过程中溶解速率不同,溶度积小的物质很难溶解生成离子,在相对较低的离子浓度下,结晶过程受到限制。第 2 个区别是前驱体液体部分的主要阳离子,M-1 的沉淀主要由 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 组成,说明溶液含有大量 Mn^{2+} ,L-1 的沉淀主要由 Li_3PO_4 组成,说明溶液含有大量 Li^+ 。电荷数高的阳离子一般在晶核上吸附较强,其作为模板影响不同晶面的生长速度^[20]。因此 L-1 和 M-1 由于前驱体的不同而表现出不同的生长动力学,M-1 的晶体受两者因素影响而生长更为缓慢,所得的样品尺寸更小,电化学性能更为优异。

3 结论

采取溶剂热法制备 LiMnPO_4 电极材料,通过改变进料顺序来改变前驱体溶液中 Li^+ 和 Mn^{2+} 的含量,从而影响了 LiMnPO_4 的形态。在 2 种投料顺序中,Li-P-Mn 序列中纳米片的主要暴露面为 (100),Mn-P-Li 序列中纳米棒的主要暴露面为 (010) 和 (100)。实验证明,样品尺寸对电化学性能的影响比高活性面暴露率更为重要。对于合成更短 Li^+ 扩散路径、性能更好的 LMFP 或其他橄榄石型正极材料具有深远的指导意义。

参考文献

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144: 1188.
- [2] Aravindan V, Gnanaraj J, Lee Y S, et al. LiMnPO_4 -A next generation cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(11): 3518-3539.
- [3] Han J, Yang J, Lu H, et al. Effect of synthesis processes on the microstructure and electrochemical properties of LiMnPO_4 cathode material [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61: 7451-7463.
- [4] Xu G, Yang Y, Li L, et al. Ethylene glycol (EG) solvothermal synthesis of flower-like LiMnPO_4 nanostructures self-assembled with (010) nanobelts for Li-ion battery positive cathodes [J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(18): 3282-3288.
- [5] Sukkabot W. Effect of transition metals doping on the structural and electronic properties of LiMnPO_4 : Spin density functional investigation [J]. *Physica Scripta*, 2020, 95(4): 045811.
- [6] Zhang B, Wang S, Liu L, et al. One-pot synthesis of LiFePO_4/N -doped C composite cathodes for Li-ion batteries [J]. *Materials*, 2022, 15(14): 4738.
- [7] Xie Q, Zhu J, Wang C, et al. Directional assist (010) plane growth in LiMnPO_4 prepared by solvothermal method with polyols to enhance electrochemical performance [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 36: 181-189.
- [8] Zhang W, Shan Z, Zhu K, et al. LiMnPO_4 nanoplates grown via a facile surfactant-mediated solvothermal reaction for high-performance Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 385-392.
- [9] Yang W, Qiu X, Wang C, et al. Controllable morphology tailoring with solvothermal method toward LiMnPO_4/C cathode materials for improved performance and favorable thermostability [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2021, 35(5): 790-800.
- [10] Hong Y, Tang Z, Quan W, et al. Controllable synthesis of LiMnPO_4 nanocrystals: Morphology evolution and their size-dependent electrochemical properties [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8769-8778.
- [11] Nan C, Lu J, Li L, et al. Size and shape control of LiFePO_4 nanocrystals for better lithium ion battery cathode materials [J]. *Nano Research*, 2013, 6(7): 469-477.
- [12] Sahana M B, Vasu S, Sasikala N, et al. Raman spectral signature of Mn-rich nanoscale phase segregations in carbon free $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ prepared by hydrothermal technique [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(110): 64429-64437.
- [13] Xiang W, Zhong Y J, Ji J Y, et al. Hydrothermal synthesis, evolution, and electrochemical performance of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ nanostructures [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(28): 18629-18637.
- [14] Li L E, Liu J, Chen L, et al. Effect of different carbon sources on the electrochemical properties of rod-like LiMnPO_4 -C nanocomposites [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(19): 6847-6852.
- [15] Li J, Luo S H, Wang Q, et al. Facile synthesis of carbon- LiMnPO_4 nanorods with hierarchical architecture as a cathode for high-performance Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 289: 415-421.
- [16] Wang L, Zhou F, Ceder G. Ab initio study of the surface properties and nanoscale effects of LiMnPO_4 [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11(6): A94-A961-3.
- [17] Dinh H C, Mho S I, Kang Y, et al. Large discharge capacities at high current rates for carbon-coated LiMnPO_4 nanocrystalline cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 189-195.
- [18] Lv T A, Min H, Shu H, et al. LiMnPO_4 nanoplates with optimal crystal orientation in situ anchored on the expanded graphite for high-rate and long-life lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 359: 136945.
- [19] Ye F, Wang L, He X, et al. Solvothermal synthesis of nano $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$: Reaction mechanism and electrochemical properties [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 253: 143-149.
- [20] Lv T A, Min H, Shu H, et al. LiMnPO_4 nanoplates with optimal crystal orientation in situ anchored on the expanded graphite for high-rate and long-life lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 359: 136945. ■