

溶剂热法制备磷酸锰锂的优化研究

刘 靛, 李志义, 魏 炜, 刘凤霞, 刘志军*

(大连理工大学流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024)

摘要: 橄榄石结构的磷酸锰锂 (LiMnPO_4) 具有比容量高、热稳定性好和原料来源广泛等特点, 与同为橄榄石结构的磷酸铁锂相比具有更高的放电电压。采用溶剂热法制备了高性能的磷酸锰锂正极材料, 通过对过程参数进行优化实现材料性能的提升, 以柠檬酸为添加剂优化颗粒形貌得到纳米级颗粒, 并对碳层包覆进行优化。结果表明, 柠檬酸添加量为 1 mmol 时, 椭球状颗粒平均尺寸为 42.3 nm; 当以蔗糖为碳源且与 LiMnPO_4 质量比为 1:2 时得到的碳层包覆颗粒尺寸较小、碳层石墨化程度更高; 在最优参数下制备的 LiMnPO_4 材料具有更高的首次放电容量 (126.9 mAh/g) 及更优的倍率性能。

关键词: 锂离子电池; 磷酸锰锂; 碳包覆; 溶剂热法; 纳米颗粒

中图分类号: TQ131.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0194-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.035

Optimization of lithium manganese phosphate preparation via solvothermal method

LIU Liang, LI Zhi-yi, WEI Wei, LIU Feng-xia, LIU Zhi-jun*

(Research & Design Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Lithium manganese phosphate with an olivine structure has the characteristics of high specific capacity, good thermal stability and abundant raw materials resources. It also exhibits a higher discharge voltage than lithium iron phosphate with a same olivine structure. High performance lithium manganese phosphate anode material is prepared via the solvent thermal method, and its performance is improved by optimizing the process parameters. Citric acid is used as an additive to optimize the particle morphology of the lithium manganese phosphate material to obtain nano-sized particles, and the carbon coating is also optimized. It is concluded that the average elliptical particle size is 42.3 nm when the addition of citric acid is 1 mmol. The size of carbon layer coated particle is less and the graphitization degree of carbon layer is higher when sucrose is employed as carbon source and the mass ratio of sucrose to LiMnPO_4 is 1:2. LiMnPO_4 material prepared under the optimal parameters has higher initial discharge capacity (126.9 mAh·g⁻¹) and better rate performance.

Key words: lithium-ion battery; lithium manganese phosphate; carbon coating; solvothermal method; nanoparticles

近年来, 能源危机以及环境的恶化对储能系统提出了更高的要求^[1]。锂离子电池作为能量储存装置具有比能量高、循环寿命长和体积小等诸多优点^[2-3]。限制锂离子电池能量密度的主要因素是正极材料固有能量密度较低, 所以目前迫切需要研究和发展一种高能量、高电压的正极材料。橄榄石结构的正极材料中已经商业化的 LiFePO_4 由于氧化还原电位 (3.4 V vs. Li/Li^+) 较低, 导致了其理论能量密度也较低^[4-7]。另外, LiNiPO_4 和 LiCoPO_4 虽然具有较高的电极电位 (5.2 V vs. Li/Li^+ , 4.8 V vs. Li/Li^+), 但是高电位会导致商用电解液分解, 进而导致适配的电解液很少^[8-9]。同样具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐 LiMnPO_4 因其成本低、安全性高、容量保持性好、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原电位较高

(4.1 V vs. Li/Li^+)^[10-14], 成为目前锂离子电池正极材料的研究热点^[10, 15-17]。然而, 由于 LiMnPO_4 电子电导率较低、锂离子扩散速率较慢和 Jahn teller 效应, 导致其容量、倍率能力以及循环性能等电化学性能较差^[18-19]。

目前通常采用缩小粒径、掺杂阳离子及包覆碳涂层等手段来改善 LiMnPO_4 的电化学性能^[20-25]。缩小粒径和控制颗粒形貌可以缩短离子的扩散路径, 提高传导性。由于酸度对材料形貌有所影响, Han 等^[26]通过添加乙酸来辅助溶剂热合成法, 将 LiMnPO_4 纳米片尺寸减少到 50 nm 以下, 缩短了离子扩散距离, 增加了比表面积, 使其拥有优异的电化学性能。Xia 等^[27]通过水热法制备了 LiFePO_4/C 材料, 通过以离子液体为碳源成功地在 LiFePO_4 颗粒表面覆盖了 10 nm 左右的碳层。与 LFP 相比, LFP/

收稿日期: 2023-03-13; 修回日期: 2023-11-12

作者简介: 刘靛 (1996-), 女, 硕士生, 研究方向为锂电池正极材料, 1205535874@qq.com; 刘志军 (1969-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为储能科学与技术, 通讯联系人, liuzj@dut.edu.cn。

C的电化学性能有显著提高,其可逆性、循环稳定性、倍率性能和充放电容量均有增强。Sun等^[25]以油胺为表面活性剂和碳源前驱体,采用超临界法制备了包覆超薄碳层的多孔纳米结构的LiFePO₄。目前传统的合成制备方法有固相合成法^[28]、溶剂热/水热法^[27-29]、溶胶-凝胶法^[30]等。但制备的材料依然存在粒径过大、粒径大小不均、碳层包覆差等缺点,进而导致电化学性能较差。溶剂热法为目前常见的纳米材料制备的简便方法,一些添加剂可以在其制备过程中调控晶体尺寸,如抗坏血酸、油胺等^[31-33]。笔者通过对溶剂热法制备LiMnPO₄材料的过程进行优化研究,从添加剂和碳包覆方面设计不同工况下的实验,探究了不同参数条件下材料的结晶性能和微观结构等特征,从而改善了材料的电化学性能。

1 实验

1.1 实验方法

以醋酸锂、磷酸、四水醋酸锰(分析纯,阿拉丁试剂公司生产)为实验原料,按摩尔比1:1:1的比例分别溶于乙醇溶液中,均匀分散得到A、B、C溶液,其中制备C溶液的过程中加入了所需量的柠檬酸。取B溶液滴加到A溶液中,经磁力搅拌10 min后,滴入C溶液后磁力搅拌15 min至混合均匀。然后将混合液转移到100 mL聚四氟乙烯的反应釜中,密封加热至180℃,加热指定时间。待反应冷却至室温后,取出反应物高速离心收集下层粉末,用乙醇和去离子水洗涤数次后置于真空干燥箱中干燥12 h,干燥温度为80℃。将制得的LiMnPO₄粉末(记为LMP)与不同碳源在无水乙醇中形成分散体进行研磨,最后将干燥后的样品粉末置于管式炉中,通入氮气保护气并以5℃/min的升温速度加热到600℃,保温5 h后自然冷却至室温得到碳包覆的LiMnPO₄材料,记为LMP/C。

1.2 材料表征

利用X射线衍射仪(XRD, SmartLab 9 kW)对样品进行物相分析,Cu靶K α 辐射,工作电压为40 kV,扫描范围为10~70°,扫描速度为10°/min。利用美国生产的NOVA NanoSEM 450型场发射扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行表征。利用DXR Microscope型激光共聚焦显微拉曼光谱仪对材料进行拉曼测试,测试范围为500~4 000 cm⁻¹。

1.3 电化学性能测试

利用CR2032型扣式半电池对样品进行电化学

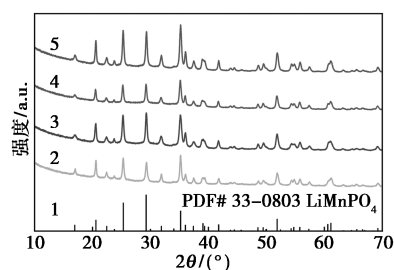
表征。将80%的LMP/C、10%的super P和10%的聚偏氟乙烯(PVDF)与N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合,制成电极浆料均匀涂在铝箔上,真空120℃干燥10 h后切片备用。以锂片为对电极,Celgard 2500为隔膜,1 mol/L LiPF₆/EC+DEC+EMC(体积比为1:1:1)为电解液。在氩气气氛手套箱内组装电池。

利用蓝电电池测试系统(LAND CT2001A)测试电池在室温下的充放电性能、循环性能以及倍率性能,以不同的电流密度进行恒流充放电,电压范围为2~4.5 V。利用Gamry电化学工作站进行循环伏安测试,扫描电压范围为2.5~4.5 V,扫描速度为2 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对材料的影响

溶剂热法的反应时间影响合成材料的结晶度以及物相纯度。不同反应时间(1、3、6、10 h)LMP/C样品的X射线衍射图谱如图1所示。从图1中可以看出,通过与LiMnPO₄的标准衍射峰(空间群 $pm\bar{m}$, JCPDS card No. 33-0803)的比较,证实了LiMnPO₄的物相纯度较高,并且没有出现杂质峰,证明制备了纯相的LiMnPO₄。随着时间的增加,衍射峰的相对强度也呈现出逐步增强的趋势,材料结晶性能有所提高。同时,在图1中未见碳的衍射峰,证明碳源葡萄糖在经过高温煅烧后,残余碳的存在形式为非晶态。



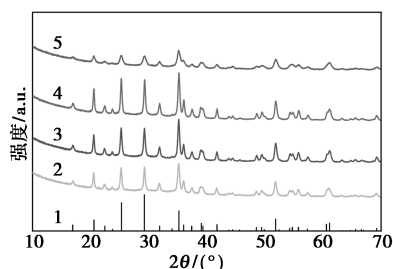
1—JCPDS# 33-0803 LiMnPO₄; 2—1 h; 3—3 h; 4—6 h; 5—10 h

图1 不同反应时间LMP/C样品的XRD图谱

2.2 不同添加剂质量分数对材料的影响

反应时间只是对材料的相纯度和结晶度有影响,而一些表面活性剂则可以在制备过程中改变颗粒的形态。柠檬酸由于其螯合作用,可以使LiMnPO₄合成颗粒尺寸、形貌发生变化。前驱体中不同柠檬酸质量分数制备的LMP/C样品XRD图谱如图2所示。由图2中可以看到无杂质峰,说明加入柠檬酸表面活性剂不会影响原材料的物相。衍射

峰的峰强随着柠檬酸物质的量的增加而增高,峰宽也逐渐变窄,同时尖锐的峰表明结晶度很高。但当添加物质的量为 1.5 mmol 时,衍射峰从尖锐变得平缓,峰强明显降低,峰宽变宽,过量的柠檬酸导致颗粒聚集,影响结晶过程,进而影响电化学性能。



1—JCPDS# 33-0803 LiMnPO_4 ; 2—0 mmol; 3—0.5 mmol; 4—1 mmol; 5—1.5 mmol

图 2 添加不同物质的量柠檬酸制备的 LMP/C 样品 XRD 图谱

通过扫描电子显微镜对制备样品的形貌进行表征,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,不同物质的量的柠檬酸制备的 LMP/C 的结果差异较大。不含柠檬酸制备的 LMP/C 样品呈长条状,平均尺寸约为 66.1 nm;当柠檬酸物质的量为 0.5 mmol 时,颗粒逐渐变为纺锤状,平均尺寸相差不大;当柠檬酸物质的量增至 1 mmol 时,颗粒转变为椭球状,且平均尺寸明显减小,为 42.3 nm。可以看出该条件下合成的材料粒径最小,粒径分布较均匀。而当柠檬酸物质的量增至 1.5 mmol 时,颗粒发生了严重的聚集,这种聚集现象导致小颗粒聚集成大颗粒,使结构发生变化。

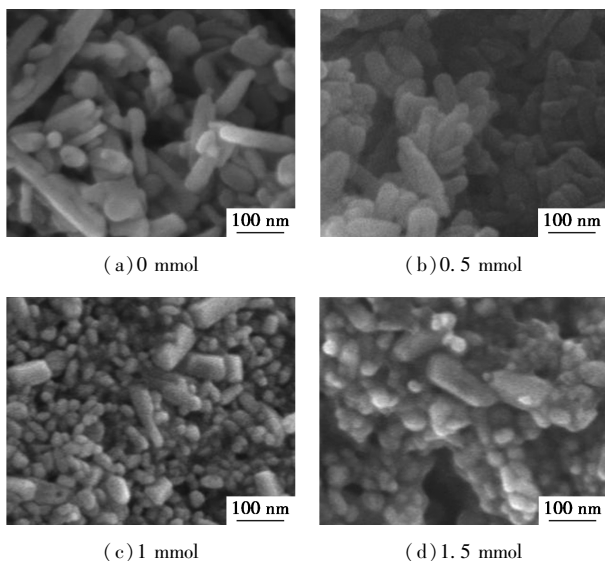


图 3 添加不同物质的量柠檬酸制备的 LMP/C 样品的 SEM 图

2.3 不同碳源以及比例对材料的影响

在以柠檬酸为添加剂的基础上,分别以葡萄糖和蔗糖为碳源制备碳复合材料,同时 LiMnPO_4 与碳源的质量比分别为 2:1、3:1、5:1 (分别记为 LMP-2、LMP-3、LMP-5),其扫描电镜图如图 4 所示。从图 4(a)~图 4(c)中可以看出,以葡萄糖为碳源的样品为椭球状,LMP-5、LMP-3、LMP-2 的平均粒径分别为 76.9、56.1、46.2 nm。从图 4(d)~图 4(f)中可以看出,以蔗糖为碳源的样品最开始为片状颗粒无序堆积,随着碳质量分数的增加,颗粒逐渐变为纺锤状。同样比例平均粒径分别为 43.2、37.4、35.1 nm,可以看出平均尺寸均小于葡萄糖碳源,但是分散均匀度较差。

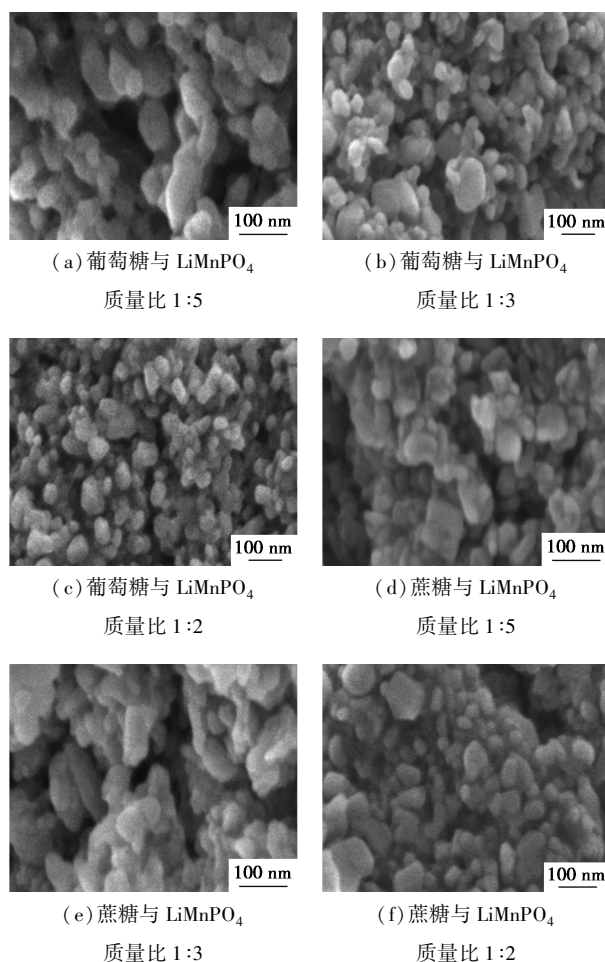
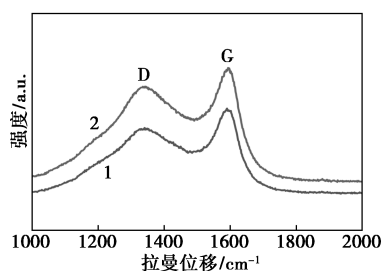


图 4 不同碳源及碳质量分数制备的 LMP/C 样品 SEM 图

在碳包覆的复合材料中,碳层的石墨化程度也起着至关重要的作用,通过拉曼光谱测试 2 种碳层的石墨化程度,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,二者都在 1320 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处有 2 个很强的峰,表明这些有机碳源成功地将碳包覆在

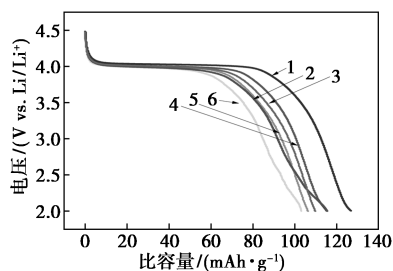
LiMnPO₄ 纳米颗粒上。其中,D峰是由于空位、结构弯曲或碳层中杂原子引起的,代表了无序碳的振动模式。这些缺陷阻碍了电子的扩散,降低了电导率。而G峰代表了有序石墨碳的振动模式,G峰强度高于D峰表明样品的碳层具有较高的有序度,高有序度的石墨化碳层可以提高LMP的导电性。一般用 I_D/I_G 来体现材料的石墨化程度,经计算比值分别为0.87和0.84,蔗糖为碳源的材料比值更小,石墨化程度更高。



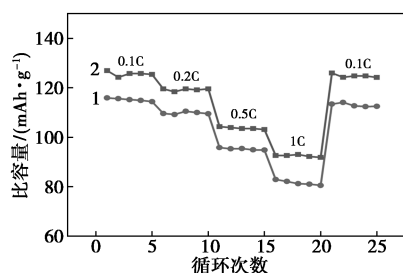
1—葡萄糖;2—蔗糖

图5 不同碳源制备的LMP/C的拉曼光谱

在0.1 C倍率下,不同碳源LMP/C样品的电化学性能如图6所示。从图6(a)中可以看出,葡萄糖碳源的LMP-2、LMP-3、LMP-5的首次放电容量为115.9、106.5、103.1 mAh/g,蔗糖碳源的首次放电容量分别为126.9、115.7、110 mAh/g。总体来说,随

1—蔗糖 LMP/C-2;2—蔗糖 LMP/C-3;3—蔗糖 LMP/C-5;
4—葡萄糖 LMP/C-2;5—葡萄糖 LMP/C-3;6—葡萄糖 LMP/C-5

(a) 首次放电性能

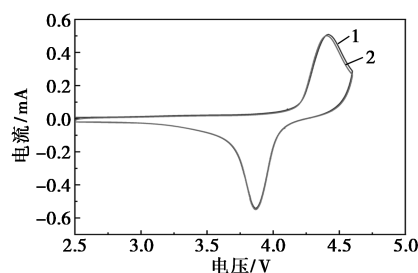


1—葡萄糖;2—蔗糖

(b) 倍率性能

图6 不同碳源及比例制备的LMP/C的首次放电性能及倍率性能

着碳源质量分数的下降,放电容量呈逐步下降趋势,放电平台逐渐缩短。以蔗糖为碳源的放电容量高于葡萄糖,证明蔗糖为碳源碳包覆的纳米材料的电化学性能更好。同时以蔗糖为碳源制备的LMP/C样品的倍率性能也表现优异,从图6(b)中可以看出,在0.1 C下循环5次后高容量表现为125.4 mAh/g,在0.2 C下表现为119.5 mAh/g,在0.5 C下表现为103.1 mAh/g,在1 C下表现为91.8 mAh/g。经过20次循环后,在0.1 C下容量保持率为98.7%。图7为以蔗糖为碳源的LMP-2的循环伏安图。从图7中可以看出,在3.85 V和4.32 V处有一对明显的对称的氧化还原峰,体现了Li⁺在LiMnPO₄和MnPO₄结构中的脱嵌反应。强而尖锐的电流峰表明了材料的尺寸较小,以及具有较快的电化学反应动力学。



1—第1圈;2—第2圈

图7 最佳参数下制备的LMP/C的循环伏安曲线

3 结论

为了制备粒径较小且均匀的纳米颗粒,对溶剂热法进行了优化,制备出碳包覆较好的LiMnPO₄材料,提升了电化学性能。结果表明:

(1) 溶剂热法的反应时间对材料结晶度有影响,10 h的反应时间使颗粒结晶性能更优秀、无杂质峰。

(2) 利用柠檬酸的螯合作用,以其为表面活性剂对颗粒形貌进行控制,当物质的量为1 mmol时,颗粒结晶度最好,且颗粒形貌均匀,平均尺寸最小,为42.3 nm。

(3) 在碳包覆方面,通过比较分别以葡萄糖和蔗糖为碳源,得出以蔗糖为碳源制备的颗粒形貌更均匀,且当LMP与碳源质量比为2:1时,平均颗粒尺寸最小,为35.1 nm。此外,电化学性能得到了提高,首次放电容量提高至126.9 mAh/g,倍率性能也得到了提升,在0.1 C下经20次循环容量保持率为98.7%。

参考文献

- [1] Wang J, Li Y, Sun X. Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium-air batteries[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(4): 443-467.
- [2] Li M, Lu J, Chen Z, *et al.* 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1800561.
- [3] Thackeray M M, Wolverton C, Isaacs E D. Electrical energy storage for transportation—Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries[J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(7): 7854-7863.
- [4] Wang Y, He P, Zhou H. Olivine LiFePO₄: Development and future[J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(3): 805-817.
- [5] Zhang W. Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(6): 2962-2970.
- [6] Wang J, Sun X. Olivine LiFePO₄: The remaining challenges for future energy storage[J]. *Energy and Environmental Science*, 2015, 8(4): 1110-1138.
- [7] Yu F, Zhang L, Li Y, *et al.* Mechanism studies of LiFePO₄ cathode material: Lithiation/delithiation process, electrochemical modification and synthetic reaction[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(97): 54576-54602.
- [8] Ni J, Wang H, Gao L, *et al.* A high-performance LiCoPO₄/C core/shell composite for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 70: 349-354.
- [9] Li H H, Jin J, Wei J P, *et al.* Fast synthesis of core-shell LiCoPO₄/C nanocomposite via microwave heating and its electrochemical Li intercalation performances[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(1): 95-98.
- [10] 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(4): 1188-1194.
- [11] Ragupathi V, Panigrahi P, Nagarajan G S. Enhanced electrochemical performance of nanopyramid-like LiMnPO₄/C cathode for lithium ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495: 143541.
- [12] Oh S, Oh S, Yoon C, *et al.* High-performance carbon-LiMnPO₄ nanocomposite cathode for lithium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(19): 3260-3265.
- [13] El Khalfaouy R, Turan S, Dermenci K B, *et al.* Nickel-substituted LiMnPO₄/C olivine cathode material: Combustion synthesis, characterization and electrochemical performances[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(14): 17688-17695.
- [14] Lu Q, Hutchings G S, Zhou Y, *et al.* Nanostructured flexible Mg-modified LiMnPO₄ matrix as high-rate cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(18): 6368-6373.
- [15] Wang Y, Yang H, Wu C, *et al.* Facile and controllable one-pot synthesis of nickel-doped LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ nanosheets as high performance cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(35): 18674-18683.
- [16] Choi D, Xiao J, Choi Y J, *et al.* Thermal stability and phase transformation of electrochemically charged/discharged LiMnPO₄ cathode for Li-ion batteries[J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(11): 4560-4566.
- [17] Wen F, Shu H, Zhang Y, *et al.* Mesoporous LiMnPO₄/C nanoparticles as high performance cathode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 214: 85-93.
- [18] Wang Y, Wu C, Yang H, *et al.* Rational design of a synthetic strategy, carburizing approach and pore-forming pattern to unlock the cycle reversibility and rate capability of micro-agglomerated LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ cathode materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(22): 10395-10403.
- [19] Rao B N, Venkateswarlu M, Satyanarayana N. Structural, electrical and dielectric studies of nanocrystalline LiMnPO₄ particles[J]. *Ionics*, 2014, 20(7): 927-934.
- [20] Fang H, Yi H, Hu C, *et al.* Effect of Zn doping on the performance of LiMnPO₄ cathode for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 71: 266-269.
- [21] Vasquez F A, Calderon J A. Vanadium doping of LiMnPO₄ cathode material: Correlation between changes in the material lattice and the enhancement of the electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 325: 134930.
- [22] Mukherjee R, Krishnan R, Lu T, *et al.* Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(4): 518-533.
- [23] Song M, Park S, Alamgir F M, *et al.* Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: The latest developments, challenges, and perspectives[J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2011, 72(11): 203-252.
- [24] Qin Z, Zhou X, Xia Y, *et al.* Morphology controlled synthesis and modification of high-performance LiMnPO₄ cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(39): 21144-21153.
- [25] 刘志军, 孙海礼, 董超, 等. 超临界乙醇法制备超薄碳层包覆磷酸铁锂的研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(11): 86-90.
- [26] Han J, Yang J, Xu Z, *et al.* Dramatic improvement in high-rate capability of LiMnPO₄ nanosheets via crystallite size regulation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 894: 16251.
- [27] Xia J, Zhu F, Wang L, *et al.* In situ coating on LiFePO₄ with ionic liquid as carbon source for high-performance lithium batteries[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, 20(7): 1-13.
- [28] Hong S, Kim S J, Kim J, *et al.* Small capacity decay of lithium iron phosphate (LiFePO₄) synthesized continuously in supercritical water: Comparison with solid-state method[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2011, 55(3): 1027-1037.
- [29] Vijayan L, Cheruku R, Govindaraj G. Ion dynamics in nanocrystalline LiMnPO₄ synthesised by novel template free hydrothermal approach[Z]. Patiala, Punjab, India, 2014, 1591(1): 462-464.
- [30] Wang Y, Wang F, Wang G. Sol-gel synthesis and electrochemical performance of LiMnPO₄/C cathode material[J]. *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(4): 415-419.
- [31] Zhang W, Shan Z, Zhu K, *et al.* LiMnPO₄ nanoplates grown via a facile surfactant-mediated solvothermal reaction for high-performance Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 385-392.
- [32] Zuo P, Cheng G, Wang L, *et al.* Ascorbic acid-assisted solvothermal synthesis of LiMn_{0.9}Fe_{0.1}PO₄/C nanoplatelets with enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 243: 872-879.
- [33] Fan J, Yu Y, Wang Y, *et al.* Nonaqueous synthesis of nano-sized LiMnPO₄@C as a cathode material for high performance lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 194: 52-58. ■