

LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/C 正极材料的制备与电化学性能研究^①

丁伦涛¹, 赵鹏², 周春仙², 王德志¹, 吴壮志¹, 李雪豹¹, 周友元²

(1.中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083; 2.湖南长远锂科股份有限公司, 湖南长沙 410221)

摘要: 采用共沉淀法和固相烧结法制备了一种杂质少、物相分布均匀、电化学性能优良的 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/C (LMFP) 复合材料。结果表明, 该方法在脱去 NH₄⁺ 和 H₂O 的同时, 抑制了 Mn₂P₂O₇ 物相的产生, 提高了 LMFP 的锂离子扩散速率。由 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/C 组装的锂离子电池展示了优异的电化学性能, 1C 下首次放电比容量 145.5 mAh/g; 5C 下首次放电比容量 111.9 mAh/g。该工艺简单、成本低, 适合工业化生产, 为设计高性能的商业化锂离子电池正极材料提供了可行性方案。

关键词: 锂离子电池; 磷酸铁锂; 磷酸锰铁锂; 正极材料; LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄; 前驱体; 煅烧; 碳包覆; 工业化

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.005

文章编号: 0253-6099(2024)04-0024-07

Synthesis and Electrochemical Performance of LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/C Cathode Materials

DING Luntao¹, ZHAO Peng², ZHOU Chunxian², WANG Dezhi¹, WU Zhuangzhi¹, LI Xuebao¹, ZHOU Youyuan²
(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Hunan Changyuan Lico Co., Ltd., Changsha 410221, Hunan, China)

Abstract: LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/C (LMFP) composite synthesized by a combined process of co-precipitation and solid-phase sintering not only has low impurity content, uniform phase distribution, but also exhibits excellent electrochemical performance. It is shown that such process can inhibit the formation of Mn₂P₂O₇ phase and improve the lithium ion diffusion rate of LMFP, while removing NH₄⁺ and H₂O. The Li-ion batteries assembled with LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/C exhibit excellent electrochemical performance, showing initial specific discharge capacity of 145.5 mAh/g at 1C and 111.9 mAh/g at 5C. It is concluded that this process, being simple and cost-effective, is suitable for industrial production. Such study provides a feasible scheme in designing cathode materials for commercialized high-performance Li-ion batteries.

Key words: Li-ion battery; LiFePO₄; LiMn_xFe_{1-x}PO₄; cathode material; LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄; precursor; calcination; carbon coating; industrialization

锂离子电池被广泛认为是具有高能量和功率密度、长循环寿命和高安全性能的理想储能装置^[1-3]。作为电池的关键组成部分, 正极材料的发展对提升储能系统的性能至关重要^[4]。橄榄石型 LiMnPO₄ 因其较高的理论能量密度(701 Wh/kg)、较高电位(4.1 V)及其低成本、环保和良好的热稳定性而备受关注^[5-6], 但其电导率和离子扩散系数较低, 限制了其应用。以 Fe 部分替代 Mn, 可以提高电导率并抑制 Mn³⁺ 的 Jahn-

Teller 畸变, 从而发展出兼具 LiMnPO₄ 和 LiFePO₄ 优点的 LiMn_(1-x)Fe_xPO₄ (简称 LMFP) 稳定固溶体^[7-8]。尽管如此, LMFP 仍面临电子电导率低和锂离子扩散速率低的问题。为解决这些问题, 采用在材料颗粒表面施加导电碳层的方法, 为颗粒表面提供连续的导电网络, 同时减少与电解液的副反应, 可以增强材料电化学性能。本文采用共沉淀法和固相反应法合成了 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/C 复合正极材料, 并对其电化学性能

① 收稿日期: 2024-04-28

基金项目: 长沙市科技重大专项(kh2401022)

作者简介: 丁伦涛(2000—), 男, 湖南长沙人, 硕士研究生, 主要研究方向为锂离子电池正极材料性能研究。E-mail: 1160953263@qq.com

通信作者: 周友元(1970—), 男, 湖南新宁人, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事新能源材料研究。E-mail: yzzhou@minmetals.com

进行了测试。

1 实验材料和方法

1.1 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的制备

首先采用硫酸盐共沉淀法合成前驱体水合物 $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。按照物质的量比 $n(\text{Mn}) : n(\text{Fe}) = 6 : 4$ 称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 以物质的量比 $n(\text{Mn}+\text{Fe}) : n(\text{P}) = 0.971$ 加入质量分数 85% 的 H_3PO_4 溶液, 同时加入 25 g 抗坏血酸防止氧化; 加纯水至 50 L, 搅拌 120 min, 得到 1.5 mol/L 的 Mn、Fe 盐混合溶液。随后, 在反应釜中加入 14 L 氨水(浓度为 6.5 mol/L)、21 L H_2SO_4 溶液(浓度为 2 mol/L) 和 15 L 纯水, 并微调 $\text{pH} = 4.5$ 。使用蠕动泵将混合盐溶液输送至反应釜, 同时以 6.5 mol/L 氨水控制反应 pH 值至 4.5 ± 0.1 。最后, 经过纯水洗涤、离心机固液分离和真空干燥, 得到棕黄色 $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前驱体水合物粉末。

在空气气氛下, 以升温速率 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 将 $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别加热到 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 4 h, 自然降温后得到不同脱水脱氨温度下的前驱体样品, 分别命名为 MFP-4、MFP-5 和 MFP-6。

前驱体水合物脱水脱氨后, 采用高温固相法制备 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 。首先, 在 1 L 纯水中加入 5.5% 蔗糖和 5.5% 聚乙二醇 6000 得到混合碳源, 并搅拌 20 min 以上至完全溶解。然后将溶液转移至分散罐中, 按照 $n(\text{Li}) : n(\text{Mn}+\text{Fe}) = 1.035$ 加入 Li_2CO_3 , 补充质量分数 85% 的 H_3PO_4 溶液, 以维持 $n(\text{Mn}+\text{Fe}) : n(\text{P}) = 0.975$ 。接着, 将前驱体加入分散罐中高速搅拌 3 h。分散完成后, 将浆料转移至卧式砂磨机中砂磨 1 h。砂磨后的浆料通过喷雾干燥机进行喷雾造粒。经过喷雾干燥后的前驱体在 N_2 气氛下于 $705 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 8 h, 随后在气流粉碎机中进行破碎, 最终得到 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料。将 MFP-4、MFP-5 和 MFP-6 前驱体分散煅烧后制备的材料分别命名为 LMFP-4、LMFP-5 和 LMFP-6。

1.2 材料表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance, $\text{Cu-K}\alpha$) 表征材料的晶体结构。通过扫描电子显微镜(SEM, 日立 S-4800) 观察和分析材料形貌和微观结构。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, SHIMADZU ICPE-9000) 分析元素含量。通过同步热分析仪(TG-DSC, 耐驰 STA449F5) 研究材料在加热过程中的质量和热量变化。利用透射电子显微镜(TEM, FEI-Tecna F20) 观察样品的内部结构和晶格边缘。

1.3 电化学性能测试

采用湿涂法制备铝箔集流器和电极: 将活性材料、活性炭和聚偏氟乙烯(PVDF) 按质量比 90 : 5 : 5 称重, 均匀混合, 然后均匀分散在 N-甲基吡咯烷酮(NMP) 中, 制备得到正电极浆料。将浆料均匀涂敷在铝箔上, 置于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中烘干 8 h, 随后, 将涂有活性材料的铝箔用卷压机压平, 切割成直径 1.1 cm 的圆盘。在氩气气氛的手套箱内, 利用不锈钢电池壳、正极极片、隔膜、电解液、镍网以及作为对电极的锂金属, 组装 CR2032 纽扣电池。随后, 将其置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温房间静置 12 h 后备用。其中, 电解液为 1 mol/L 的 LiPF_6 溶于碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯/碳酸甲乙酯(体积比为 EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1) 中制备得到; 隔膜采用聚丙烯微孔膜(Cellgard 2400); 镍网厚度为 5 mm。随后, 在 LAND CT2001A 电池测试仪上进行恒流充电/放电测试, 电压窗口为 $2.0 \sim 4.5 \text{ V}$ (vs Li/Li^+)。在 CHI660E 电化学工作站上进行循环伏安(CV) 测试(扫描速度 0.1 mV/s , 电压 $2.0 \sim 4.5 \text{ V}$) 和电化学阻抗(EIS) 测试(频率 $0.01 \sim 100\,000 \text{ kHz}$)。

2 实验结果与讨论

2.1 物相及形貌分析

为了研究不同脱水脱氨温度下 $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前驱体水合物的物相变化, 进行了氧气气氛下的 TG-DSC 分析, TG-DSC 结果和脱水脱氨前驱体水合物的 XRD 检测结果如图 1 所示, 其中 TG-DSC 测试温度范围为 $25 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

从图 1(a) 可知, 前驱体水合物衍射峰与 Pnma 橄榄石系磷酸盐结构大致吻合, 未发现明显杂质峰, 其衍射峰位处于 $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JDPDS-50-0554) 和 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JDPDS-45-0424) 标准卡片之间, ICP 测试结果(见表 1) 表明, $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中 Mn/Fe 物质的量比为 1.512, 与理论值基本一致。

由图 1(b) 可知, $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱水脱氨过程主要集中在 2 个温度区间。TG 曲线上, $25 \sim 495 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间发生了失重反应(失重 19.93%), 与 $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在此温度范围内发生了结晶水和 NH_4^+ 的脱去有关。DSC 曲线上, 在 $196.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现放热峰, 显示发生了脱水脱氨反应^[9], 但脱水和脱氨反应不能很好分离。TG 曲线上, 在 $495 \sim 620 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内发生失重现象(失重 2.24%), 表明前驱体发生了固态相变。DSC 曲线上, $608.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的吸热峰也与相变有关。在 $620 \text{ }^\circ\text{C}$ 之后, TG 曲线下降趋势缓慢, 说明相变反应基本完成, 前驱体最终由非晶态转化为晶态。推

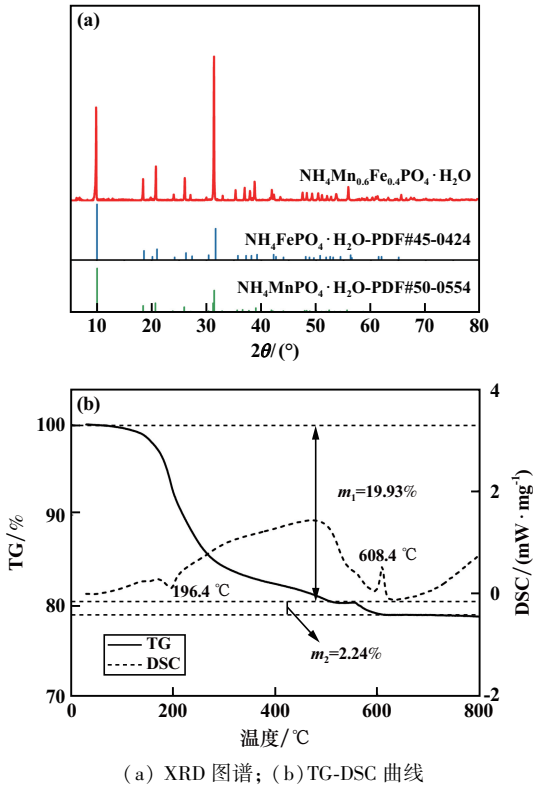


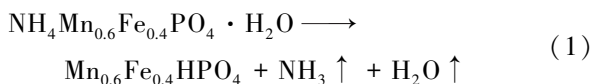
图1 $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前驱体的 XRD 图谱与 TG-DSC 曲线

表1 $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 材料中 Mn 和 Fe 含量 (ICP)

$w(\text{Mn})/\%$	$w(\text{Fe})/\%$	$n(\text{Mn}) : n(\text{Fe})$	
		理论值	测试值
22.39	15.05	1.5 : 1	1.512 : 1

测预烧结过程的反应机理^[10]如下:

第一阶段 (100~495 °C, H_2O 和 NH_4^+ 共消除):



第二阶段 (495~620 °C, 晶态转变):

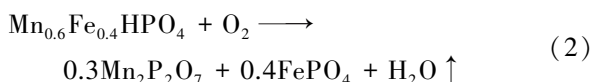
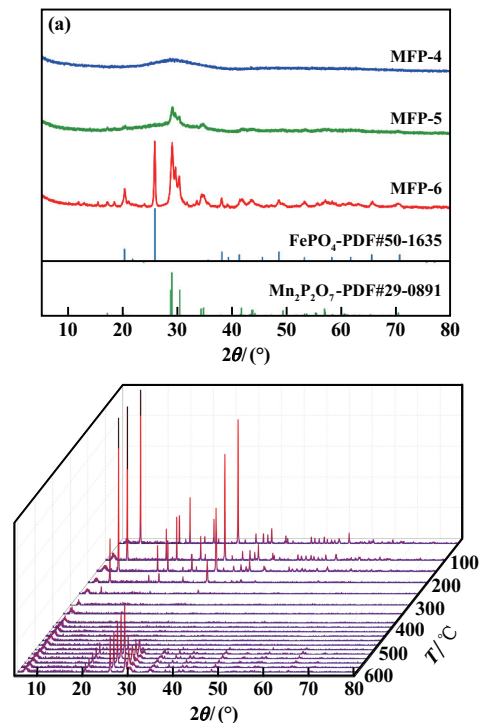


图 2(a) 展示了不同预烧温度下前驱体的 XRD 图。经过 400 °C 预烧得到的 MFP-4 材料中显示微弱的 XRD 衍射峰, 结晶度较差, 表明此时物相为非晶态 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{HPO}_4$ 相^[11]。500 °C 预烧得到的 MFP-5 样品的脱水脱氨反应基本完成, XRD 图谱中出现 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS-29-0891) 的特征峰, 表明在 500 °C 以内开始发生分相反应, MnHPO_4 相转化为微量 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相。600 °C 预烧得到的 MFP-6 材料呈现出衍射强度较高的衍射峰, 指向 FePO_4 相 (JSPDS-50-1635) 和 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相, 无其他杂质峰, 说明在 600 °C 脱水脱氨后, $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 基本转化为 FePO_4 和 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

的混合物相。

为进一步观察脱水脱氨过程中前驱体晶体结构的变化, 对 $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前驱体水合物在空气气氛中进行了高温原位 XRD 测试, 结果见图 2(b)。结果显示, 随着温度升高, 从室温的 $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 物相开始, 材料特征峰强度减弱, 逐步转变为无定形结构。400 °C 时, 前驱体未完全脱水脱氨, 500 °C 时 XRD 图谱显示微弱的 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 特征峰。温度达到 600 °C 时, FePO_4 和 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 特征峰明显, 峰强随温度升高而增大, 表明结晶度和 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 含量增多。600 °C 下样品焦磷酸盐物相较 500 °C 下有所增加。 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的生成是在高温下破坏 2 个磷酸基团, 约束它们形成一个焦磷酸盐基团 ($2\text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{O}^{2-}$)。此外, 由于不稳定的高温条件, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 会分解形成 PO_4^{3-} , 导致高温过程的不稳定现象, 使材料中存在 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 和 PO_4^{3-} 混合相的相杂质。杂质含量增加会阻碍 Li^+ 的传输路径, 不利于 Li^+ 的脱嵌和扩散^[12]。 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 基团的生成不仅能源成本巨大, 产生污染风险, 且在晶体结构中增加了金属离子的扩散难度, 在电池中表现出明显的电化学衰减^[13]。微量 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 可通过高温煅烧反应转化为 PO_4^{3-} , MFP-6 样品中含有过量 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 基团, 在煅烧过程中因煅烧时间一定, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 基团没有



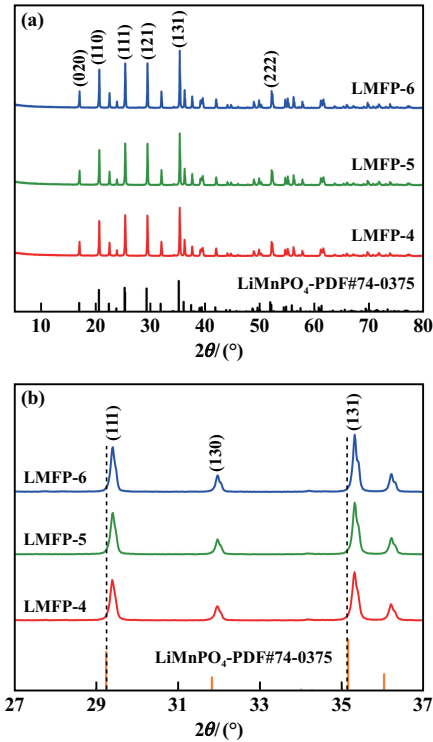
(a) MFP-4、MFP-5、MFP-6 样品 XRD 图谱;

(b) 前驱体高温原位 XRD 图谱

图2 MFP-4、MFP-5、MFP-6 样品 XRD 图谱及前驱体高温原位 XRD 图谱

足够热力学条件转化为 PO_4^{3-} 而形成相杂质。结合原位 XRD 与 TG-DSC 测试结果,推测在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下样品相对于其他脱水脱氨温度下样品具有更好的电化学性能。

前驱体烧结后的样品 XRD 图谱如图 3 所示。所有样品的衍射峰峰形均能与 LiMnPO_4 (JCPDS-74-0375) 标准卡片的 Pnma 橄榄石结构对应。正交 Pnma 空间群

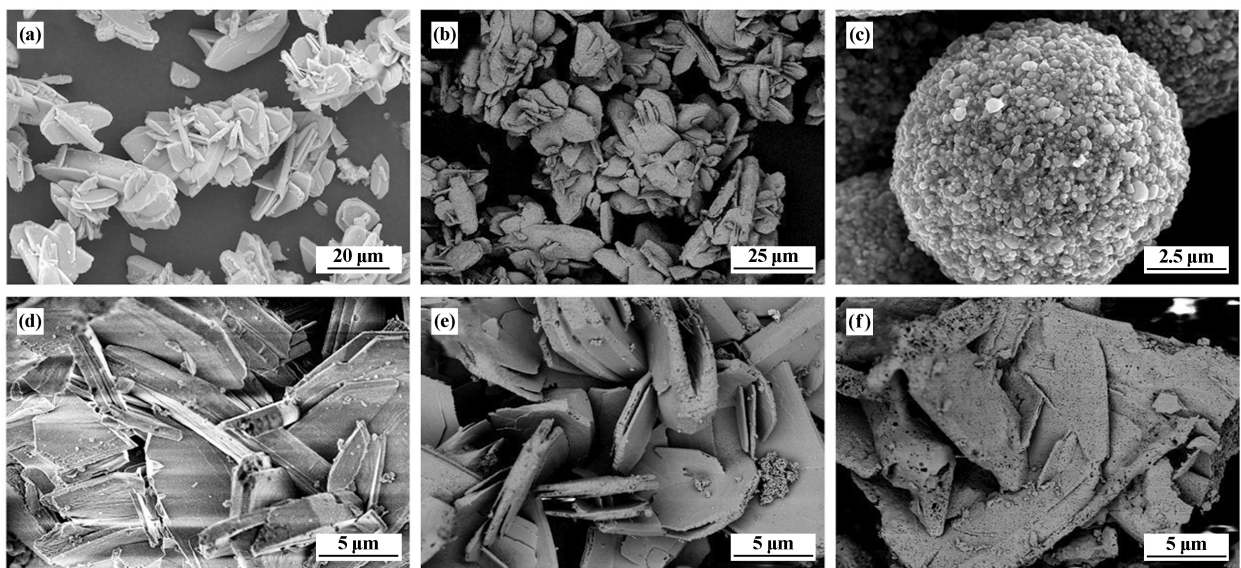


(a) XRD 图谱; (b) 局部放大图

图 3 前驱体煅烧所得样品 XRD 图谱

的特征衍射峰清晰可见,未观察到明显的杂质峰,表明成功合成了纯固溶相的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 材料^[14],证实了半液半固法的有效性。特别是没有观察到 LiFePO_4 的衍射峰,表明 LiFePO_4 和 LiMnPO_4 主要存在于固溶体中,而非简单的物理混合物。由于没有观察到碳的衍射峰,材料表面的热解碳呈无定形结构^[15]。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 样品中 (131) 晶面峰强度最高,显示结晶度最佳。此外与 LiMnPO_4 相比,LMFP/C 样品的衍射峰在 $27^\circ\sim 37^\circ$ 范围内略微向高衍射角方向偏移,如图 3(b) 所示。布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 表明,较小的晶格参数 d 对应较大的衍射角 (θ)。因此,这种现象与晶格收缩有关,表现为 Fe^{2+} 成功掺入 LiMnPO_4 晶格中,因为 Fe^{2+} 的离子半径 (0.92 nm) 小于 Mn^{2+} 的离子半径 (0.97 nm)。

不同阶段样品 SEM 图见图 4。从图 4(a) 可见, $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 呈纳米插片状,单个纳米片向各方向生长。经脱水脱氨后,插片状结构未大变,但因高温下表面能增大,导致颗粒团聚,单个纳米片减少(图 4(b))。图 4(c) 中,喷雾造粒后的 LMFP-5 材料形成约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的二次颗粒。图 4(d)~(f) 显示, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 样品形态稳定, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 样品颗粒团聚严重,烧结过度引起结块。结块和团聚的纳米颗粒不利于电化学性能。随着烧结温度升高,颗粒表面气孔增多, BET 结果显示, MFP-4、MFP-5、MFP-6 的比表面积依次为 2.285 、 3.080 、 $4.393\text{ m}^2/\text{g}$,反映脱水脱氨速率随温度升高而加快。MFP-5 表面气孔多且形貌良好,推测 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下的脱水脱氨有利于前驱体的电化学性能。



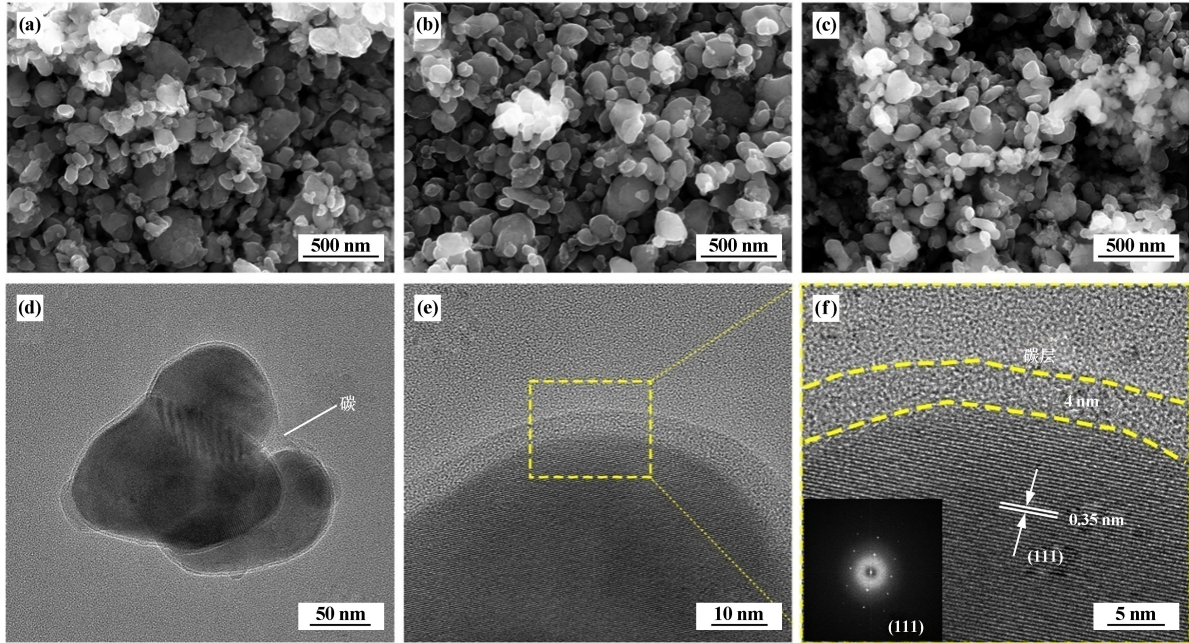
(a) $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 前驱体水合物; (b) 脱水脱氨样品 MFP-5; (c) 喷雾造粒后样品 LMFP-5;
(d) $400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结样品,未粉碎; (e) $500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结样品,未粉碎; (f) $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结样品,未粉碎

图 4 不同阶段样品 SEM 图

烧结并喷雾造粒后材料的 SEM 图像与 LMFP-5 的 TEM 和 HRTEM 图像见图 5。

由图 5(a)~(c)可见,气流粉碎后的 LMFP/C 材料粒径均匀,在 100~500 nm 范围内,显示出优良形貌。如图 5(d)所示,由碳层包覆的 LMFP-5 初级纳米颗粒的晶粒尺寸为 400~700 nm,形状尺寸与 SEM 结果一致。非晶碳和高结晶度晶体的分界可以在图 5(e)中清晰显现。图 5(f)中可以观察到 0.35 nm

的晶面间距,对应(111)晶格平面,具有清晰规则的 FFT 点的晶面。这些结果表明合成的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 是一种高度有序的纯相材料,在纳米颗粒表面覆盖了厚度为 4 nm 的无定形碳层,合适厚度的碳包覆层可以构建优良的导电网络,从而提高电子导电性^[16]。这些 TG-DSC、XRD、SEM 和 HRTEM 结果共同证明了磷酸铁锰前驱体经过预煅烧已成功转变为具有橄榄石结构的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 。



(a) LMFP-4, SEM 图; (b) LMFP-5, SEM 图; (c) LMFP-6, SEM 图; (d)~(f) LMFP-5 的 TEM、HRTEM 图像

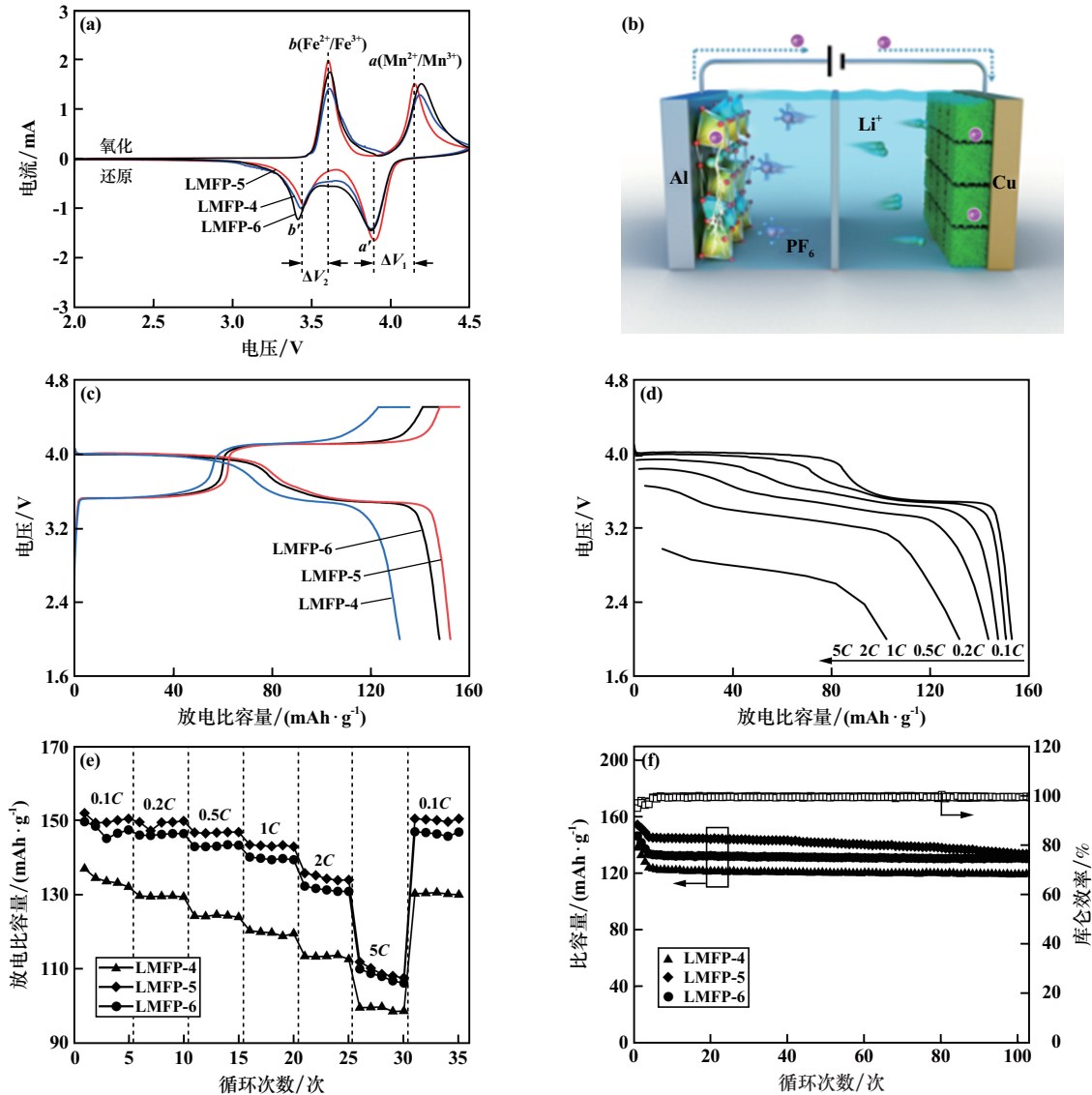
图 5 烧结并喷雾造粒后材料的 SEM 图像与 LMFP-5 的 TEM 和 HRTEM 图像

2.2 电化学性能分析

采用恒流充放电法研究了不同电流密度下样品的电化学性能,结果如图 6 所示。由图 6(a)可见,CV 曲线显示氧化峰和还原峰,分别对应 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原反应,峰形锋利并具有良好的对称性,表明该材料具备出色的电化学可逆性;特别是 LMFP-5 样品的 CV 曲线显示出最大的峰电流和最锋利的峰形,氧化还原峰之间的电位差 (ΔV_1 和 ΔV_2) 最小,表明 Li^+ 的嵌入/脱出速率最快,表明 LMFP-5 具有较低的极化现象和更优的电化学可逆性。由图 6(c)可见,0.1C 条件下样品的初始充放电曲线有 2 个充放电平台,分别位于 4.1 V 和 3.5 V,LMFP-4、LMFP-5、LMFP-6 的放电比容量分别为 131.4、151.8、147.4 mAh/g,其中 LMFP-5 表现最佳。由图 6(d)可见,LMFP-5 在不同倍率下维持了良好的放电比容量;随着电流密度增大,样品放电比容量逐渐减小, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的电压平台极化增加,其原因是在大电流下 Li^+ 的不可逆脱嵌导致容量退

化。由图 6(e)可见,尽管电流密度增加导致放电比容量从 151.8 mAh/g 降至 111.9 mAh/g,电压极化增加,但回到 0.1C 时容量可恢复到初始水平,表明材料具有优异的电化学可逆性。与 LMFP-4 和 LMFP-6 相比,LMFP-5 在高电流密度下的电压曲线极化最低,高倍率下表现出更稳定的性能。由图 6(f)可见,3 种材料在 1C 下的循环性能,电池初期在 0.1C~0.5C 电流密度下活化后,1C 下 LMFP-4、LMFP-5、LMFP-6 的初始比容量分别为 123.9、145.5、133.7 mAh/g,经过 100 次循环后的容量保持率分别为 96.0%、91.8%、97.3%;LMFP-5 在循环 80 次后放电比容量衰减较快,可能是由于长时间循环后出现更大的结构变化或副反应,从而影响其循环稳定性。

总体而言,500 °C 处理前体水合物可转变为无定形 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{HPO}_4$,烧结后样品表面形成的孔洞有利于电解液渗透,提升了 Li^+ 的迁移效率,从而增强电池的初始放电比容量和倍率性能。



(a) 扫描速度 0.1 mV/s 时样品的 CV 曲线; (b) LMFP 电池示意图; (c) $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 在 0.1C 时的初始充放电曲线; (d) LMFP-5 不同倍率下的初始放电曲线; (e) 样品倍率性能; (f) 1C 下样品的循环性能

图 6 样品电化学性能

3 结 论

1) 通过 500 °C、4 h 的脱水脱氨预煅烧处理,成功制备了杂质含量低、物相单一的 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{HPO}_4$ 前驱体。这种处理工艺有效抑制了 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相的产生,提升了材料的锂离子扩散速率。

2) 通过共沉淀法和固相烧结法合成的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料在 1C 下的初始比容量达到 145.5 mAh/g,经过 100 次循环后容量保持率为 91.8%。

3) 本合成工艺简单、成本低,适合工业化生产。

参考文献:

[1] ZHOU J, XING C, HUANG J, et al. Direct upcycling of leached FePO_4

from spent lithium-ion batteries toward gradient-doped $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode material[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023;2302761.

[2] 胡康,周友元,陈威,等. 铋掺杂对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料结构和电化学性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2019,39(3):110-112.

[3] 颜群轩,罗碧云,陈嘉鑫,等. 废旧磷酸铁锂电池可持续回收技术研究进展[J]. *矿冶工程*, 2023,43(4):174-177.

[4] LI S, ZHANG H, LIU Y, et al. Comprehensive understanding of structure transition in $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ during delithiation/lithiation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023;2310057.

[5] LIANG L, SUN X, ZHANG J, et al. In situ synthesis of hierarchical core double-shell Ti-Doped $\text{LiMnPO}_4 @ \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}/3\text{D}$ graphene cathode with high-rate capability and long cycle life for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019,9(11):1802847.

[6] 石杰,杨乐之,李贺,等. 石墨烯导电剂片径对 LiFePO_4 正极中电荷传输的影响[J]. *矿冶工程*, 2022,42(5):137-142.

- [7] HU Q, LIAO J, XIAO X, et al. Ultrahigh rate capability of manganese based olivine cathodes enabled by interfacial electron transport enhancement[J]. *Nano Energy*, 2022,104:107895.
- [8] 李晨威,徐世国,余海峰,等. 镁掺杂改性 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料与性能研究[J]. *储能科学与技术*, 2024(6):1-8.
- [9] FAN J, YU Y, WANG Y, et al. Nonaqueous synthesis of nano-sized $\text{LiMnPO}_4@\text{C}$ as a cathode material for high performance lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016,194:52-58.
- [10] ZENG T, LIU D, FAN C, et al. $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4@\text{C}$ cathode prepared via a novel hydrated MnHPO_4 intermediate for high performance lithium-ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(4):1164-1175.
- [11] KOZAWA T, FUKUYAMA K, KONDO A, et al. Wet mechanical route to synthesize morphology-controlled $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its conversion reaction into LiMnPO_4 [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(3): 5690-5695.
- [12] ZHANG S, WU Q, DENG C, et al. Synthesis and characterization of Ti-Mn and Ti-Fe co doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012,218:56-64.
- [13] ZHANG J, ZHANG J, LIU J, et al. Environmentally phase-controlled stratagem for open framework pyrophosphate anode materials in battery energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021(9):9147-9157.
- [14] 于松民,金洪波,杨明虎,等. 氟掺杂改性 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 正极材料及其电化学性能[J]. *化工进展*, 2024,43(1):302-309.
- [15] WEN F, LV T, GAO P, et al. Graphene-embedded $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ composites with promoted electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018,276:134-141.
- [16] ZENG T, HU Z, ZHOU Z, et al. Boron-catalyzed graphitization carbon layer enabling $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ cathode superior kinetics and Li-storage properties[J]. *Small Methods*, 2023,7(2):2201390.
- 引用本文: 丁伦涛,赵鹏,周春仙,等. $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料的制备与电化学性能研究[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):24-30.

(上接第17页)

- [24] MAO Q, GAO R, LI Q, et al. O3-type $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ hollow microbars with exposed {010} facets as high performance cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,382:122978.
- [25] ZHANG S, LI X, SU Y, et al. Four-In-One Strategy to Boost the Performance of $\text{Na}_x[\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023,33(36):2301568.
- [26] YANG L, SUN S, DU K, et al. Prompting structure stability of O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ via effective surface regulation based on atomic layer deposition[J]. *Ceramics International*, 2021,47(20):28521-28527.
- [27] LENG M, BI J, WANG W, et al. Superior electrochemical performance of O3-type $\text{NaNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_x\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries from Ti and Zr substitution of the transition metals [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020,816:152581.
- [28] INAMDAR A I, KALUBARME R S, KIM J, et al. Nickel titanate lithium-ion battery anodes with high reversible capacity and high-rate long-cycle life performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016,4(13):4691-4699.
- [29] LI N, REN J, DANG R, et al. Suppressing phase transition and improving electrochemical performances of O3- $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ through ionic conductive Na_2SiO_3 coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2019,429:38-45.
- [30] XU S, CHEN H, LI C, et al. Effect of Ti doping on the structural and electrochemical performance of O3-type $\text{Na}(\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023,962:171199.
- [31] WEN Y, WANG B, ZENG G, et al. Electrochemical and structural study of layered P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ as cathode material for sodium-ion battery [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2015,10(3):661-666.
- [32] CABALLERO A, HERNAN L, MORALES J, et al. Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P2- $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002,12(4):1142-1147.
- 引用本文: 史世和,白世伟,杨波,等. 不同合成方法制备 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 及其电化学性能研究[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):13-17.

(上接第23页)

- [17] CHO S, KIM S, KIM W, et al. Study on Electrochemical performance of various oxides-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for lithium ion battery [J]. *Electronic Materials Letters*, 2019,15(4):481-492.
- [18] 王楚,李灵均,曾爱香,等. 铝掺杂对高镍无钴 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料结构与性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2022, 42(4):150-154.
- [19] ZHANG J Y, SHEN J X, WANG T L, et al. Improvement of capacity and cycling performance of spinel LiMn_2O_4 cathode materials with TiO_2 -B nanobelts [J]. *Electrochimica Acta*, 2013,111:691-697.
- [20] LU J, ZHOU C F, LIU Z W, et al. LiMn_2O_4 cathode materials with large porous structure and radial interior channels for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016,212:553-560.
- [21] 刘云峰,谭婷,杨乐之,等. 表面包覆碳层孔隙对石墨负极材料倍率性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2024,44(1):129-133.
- [22] 尹金佩,王洋,朱林剑,等. Mn_3O_4 微观结构对固相合成类单晶锰酸锂的影响[J]. *精细化工*, 2023,40(3):608-613.
- [23] LIN C, REN Y, AMINE K, et al. In situ high-energy X-ray diffraction to study overcharge abuse of 18650-size lithium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2013,230:32-37.
- [24] HAN C, ZHU C, SAITO G, et al. Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 209:225-234.
- 引用本文: 蔡海洋,李振京,范广新,等. 钛酸酯偶联剂表面处理对 LiMn_2O_4 结构及性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):18-23.