

# Fe 掺杂 $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ 的制备和电化学性能

刘学武, 冯铁柱, 王晓娟, 李 新

(大连理工大学, 辽宁 大连 116012)

**摘 要:** 以酚醛树脂作为还原剂和碳源, 采用固相法在  $\text{LiMnPO}_4$  晶格中引入铁离子制备了  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  复合材料。考察了掺铁量、煅烧温度和煅烧时间对材料电化学性能的影响。结果表明, 制备的  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  为纯度较高的橄榄石型相, 具有类球形形貌, 颗粒尺寸 300~500 nm, 且分布均匀。循环充放电测试结果表明, 随着掺铁量的增加,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  氧化还原电位处的平台容量分别相应地升高和下降。其中 600 °C 煅烧 10 h 制得的  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$  样品具有较好的电化学性能: 0.1 C 倍率首次放电容量为 147.3 mAh/g; 2 C 倍率循环 100 次后, 放电容量从 115.2 mAh/g 降至 112.7 mAh/g, 容量保持率为 97.8%; 10 C 倍率循环 200 次后, 容量保持率仍有 89.6%。

**关键词:**  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ ; 固相反应; 铁离子掺杂; 酚醛树脂

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0207-05

自 1997 年 Goodenough<sup>[1]</sup>及其团队做了先驱性工作以来, 橄榄石结构  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe}, \text{Mn}$ ) 作为锂离子电池正极材料, 凭借着低毒性、低成本和结构的高稳定性, 得到了广泛的关注和应用, 同时人们对其也进行了深入的研究<sup>[2]</sup>。其中,  $\text{LiMnPO}_4$  材料中  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  相对于  $\text{Li}^+/\text{Li}$  的电极电势为 4.1 V, 由于较高的电势, 使其具有更高的能量密度和潜在的电化学性能。相比于已经商品化的  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  的工作电压更接近于  $\text{LiCoO}_2$ , 拥有比  $\text{LiFePO}_4$  高出 20% 的理论比容量, 使其成为更加理想的  $\text{LiCoO}_2$  的替代材料, 应用前景广阔。但是固有的低离子导电性和低离子转移特性限制了其在高倍率下的使用<sup>[3,4]</sup>。所以为提高材料的电化学性能, 研究者进行了许多尝试<sup>[5-8]</sup>。包括降低颗粒尺寸、控制微观形貌(合成片状颗粒)和碳包覆等, 这些都是提升  $\text{LiMnPO}_4$  材料动力学特性的有效方法。

近年来, 有研究表明, 用铁离子代替部分锰离子合成  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  复合材料可有效提高材料的电化学性能<sup>[9,10]</sup>。当铁含量较低时 ( $x \leq 0.1$ ), 材料的充放电曲线中仅出现 3.9 V 的单一平台, 表明铁离子掺杂对容量的贡献不大; 当铁含量较高时 ( $x > 0.1$ ), 会清晰可见 3.5 和 3.9 V 2 个放电平台。随后 Martha 等<sup>[11]</sup>对  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$  进行碳包覆后, 使材料在 0.05 C 倍率下的可逆容量达到 165 mAh/g。C. H. Mi 等<sup>[12]</sup>

制备的碳包覆  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  复合材料颗粒细小, 0.2 C 循环 50 次后的放电容量为 134 mAh/g。该纳米尺寸的颗粒减少了固相扩散路径, 有效克服了动力学限制, 加快了锂离子传输。D. Jang 等<sup>[13]</sup>制备了  $\text{LiFe}_{0.48}\text{Mn}_{0.48}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ , 并研究了 Mg 掺杂对材料结构和电化学性能的影响。在前人研究的基础上, 本实验采用固相法, 以酚醛树脂为还原剂和碳源, 制备了  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  复合材料, 并详细考察了掺铁量、煅烧温度和煅烧时间对材料电化学性能的影响, 还重点研究了材料的倍率循环性能, 得到了最佳的实验工艺制备参数。

## 1 实 验

按化学计量比称量  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  试剂溶于无水乙醇中, 加入一定量酚醛树脂作为还原剂和碳源, 置于行星式球磨机中以 300 r/min 湿磨 12 h 后得到前驱体。充分干燥后以 400 r/min 球磨粉碎。粉末放入  $\text{Ar-H}_2$  气氛保护下的管式炉中, 以一定程序升温至 600 °C, 保温一段时间, 即得到碳包覆的  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  复合正极材料。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 型号 PW1825) 对制备的样品进行物相和结构分析, 以  $\text{Cu K}\alpha$  靶为辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, 步宽 0.02°, 扫描速率 2°/min, 扫描范围 10°~80°。采用扫描电子显微镜

收稿日期: 2015-01-20

基金项目: 大连市科技计划 (2013A15GX048); 国家自然科学基金 (21376035)

作者简介: 刘学武, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 大连理工大学化工机械学院, 辽宁 大连 116012, 电话: 0411-84986276, E-mail: liuxewu@dlut.edu.cn

(SEM, 型号 JSM-6300F) 对样品的颗粒大小、表面形貌及分布情况进行观察。

将制备的正极材料、乙炔黑和 PVDF 按质量比 75:20:5 混合, 加入适量有机溶剂 NMP, 在球磨机上以 400 r/min 球磨 4 h 混合制成浆料, 均匀涂于铝箔上, 110 °C 干燥 2 h, 15 MPa 下压片, 制成正极片。以金属锂片为负极, Celgard2400 为隔膜, 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 溶于体积比 1:1:1:1 的 EC/P/DMC/EMC 为电解液, 在氩气保护的手套箱内装配成 CR2025 型扣式电池。采用新威电池测试系统对扣式电池进行恒流充放电测试, 充放电电压范围为 2.0~4.5 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>/C 的结构和形貌表征

图 1 是 600 °C 煅烧 10 h 制得的不同掺铁量样品的 XRD 图谱。将所有样品衍射峰与 LiMnPO<sub>4</sub> 标准图谱进行对照观察, 图中峰型尖锐, 无杂质峰, 且峰位一致, 说明产物为纯度较高的橄榄石型相, 空间群属于 Pmnb。此外, 图中未发现碳的衍射峰, 但经碳元素分析仪测试, 样品中碳含量为 6%, 说明包覆碳以无定形的形式存在, 而且碳包覆不会影响材料的晶体结构。由 XRD 图谱结合 SEM 观察发现, 随着掺铁量增加, 样品最强衍射峰逐渐减弱, 同时样品颗粒尺寸减小。这是由于铁离子掺杂时, Fe<sup>2+</sup> 在 4c 位置取代 Mn<sup>2+</sup>, 而 Fe<sup>2+</sup> 半径 (0.092 nm) 小于 Mn<sup>2+</sup> 半径 (0.097 nm), 导致晶格的收缩和晶胞体积变小。综上表明, 铁离子掺杂没有对材料结构产生破坏, 而是铁离子进入材料晶格中形成了 LiMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C 固溶体。

本实验观察了 600 °C 煅烧 10 h 条件下合成的 LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>/C (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7) 材料的微观形貌。本文仅给出了掺铁量 x=0 和 x=0.5 的 LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>/C 材料的 SEM 照片, 如图 2 所示。当掺铁量 x=0.5 时, 材料具有类球形形貌, 颗粒尺寸分布比

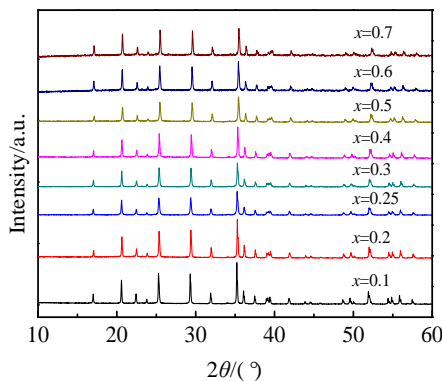


图 1 不同掺铁量样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples with different Fe contents

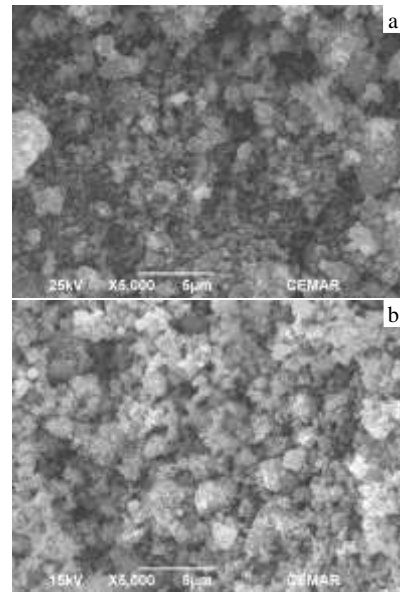


图 2 LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>/C (x=0, 0.5) 样品的 SEM 照片  
Fig.2 SEM images of LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>/C samples: (a) x=0 and (b) x=0.5

较均匀, 颗粒粒径为 300~500 nm, 颗粒的比表面积较大。这些均有利于锂离子在晶粒间扩散, 降低材料的极化程度, 从而提升材料的循环性能和倍率性能。

### 2.2 掺铁量对材料电化学性能的影响

图 3 是 600 °C 煅烧 10 h 合成的不同掺铁量样品在 0.1 C 倍率下的首次充放电性能曲线。

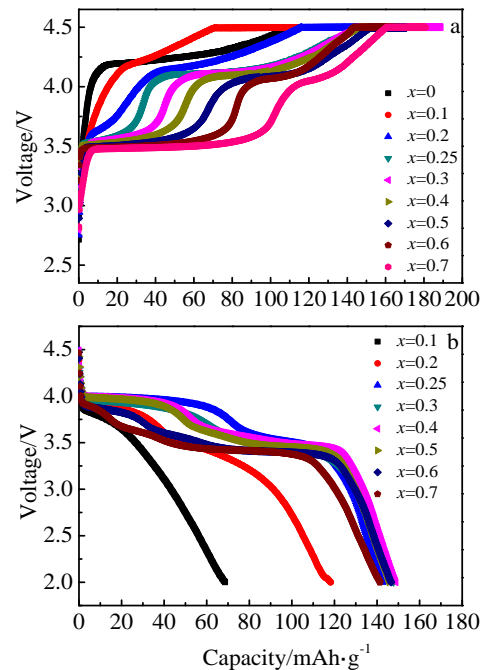


图 3 不同掺铁量样品 0.1 C 倍率首次充放电性能曲线

Fig.3 Initial capacities of samples with different Fe contents at 0.1 C: (a) charge and (b) discharge

从图 3a 中可以看出,当掺铁量较少时(如  $x=0.1, 0.2$ ),样品的电化学性能较差,铁离子氧化反应不明显,说明微量的铁离子掺杂对材料的电化学性能改善不明显;当掺铁量较多时,样品出现 2 个明显的充电平台,分别为 3.5 V 属于 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>转化和 4.1 V 属于 Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>的转化;随着掺铁量的增加,发生在 4.1 V 的 Mn<sup>2+</sup>氧化反应容量逐渐减小,而 3.5 V 处平台容量逐渐增大。从图 3b 中可知,当掺铁量  $x=0.25\sim 0.5$  时,样品均具有 2 个明显的放电平台,并且当  $x=0.3\sim 0.5$  时,材料在 4 V 和 3.5 V 处的平台容量非常相似;当掺铁量  $x>0.5$  时,样品在 4 V 处的平台明显减小。材料电化学性能主要以铁的氧化还原反应为主。

图 4 是不同掺铁量 LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>/C 的循环性能曲线。由图可知,不同掺铁量样品均具有良好的循环性能。但是当掺铁量较少时,材料容量相对偏低。随着掺铁量的增加,材料放电容量逐渐增加。在循环过程中,各样品放电容量出现了不同程度的衰减。这是由于结构坍塌和 SEI 膜的不断增厚所导致的。当掺铁量  $x=0.5$  时,合成的 LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 具有相对较好的循环性能,且放电容量较高,0.1 C 放电容量为 145.4 mAh/g,0.2 C 放电容量为 132.3 mAh/g,循环 30 次后容量保持率为 96.6%。

### 2.3 煅烧温度对材料电化学性能的影响

以循环性能较好的 LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 为例,研究煅烧温度对材料电化学性能的影响。图 5 给出了分别在 600 和 700 °C 煅烧 10 h 制备的 LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 的首次充放电曲线。由图可知,随着温度升高,容量有所减少,但差别不是很大。700 °C 煅烧的材料在 4 V 电位处的平台容量明显减少,这会使材料的能量密度降低。分析原因可能是由于较高温度的影响导致了离子混排,导致样品在 4 V 电位处的锰离子氧化还原反应减少,进而影响了平台容量<sup>[14]</sup>。因此,材料在 600 °C 煅烧制备的材料具有相对较好的电化学性能,首次放电容量

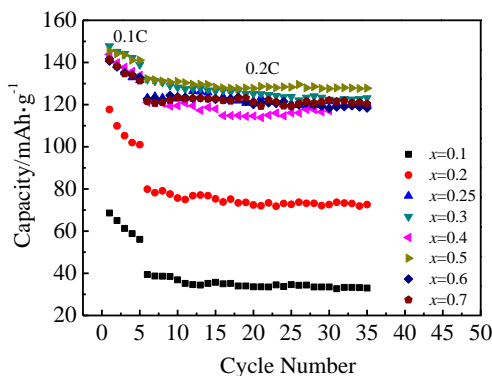


图 4 不同掺铁量样品的循环性能

Fig.4 Cycling performance of samples with different Fe contents

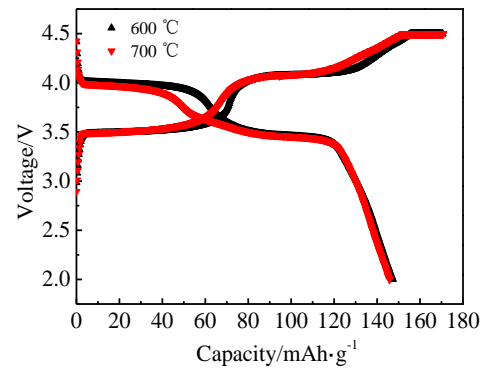


图 5 不同煅烧温度样品 0.1 C 倍率首次充放电曲线

Fig.5 Initial charge/discharge curves of samples calcined at different temperatures at 0.1 C

为 147.3 mAh/g,首次库伦效率为 86.4%。

图 6 为 LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 复合材料的倍率性能曲线。随着放电电流的增大,放电容量均出现一定程度的减小,放电平台也相应地降低。在较低倍率时,两不同煅烧温度合成的 LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 的放电容量相差无几;而在高倍率时,600 °C 煅烧合成的 LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 复合材料放电性能相对较好,容量衰减较少,其 1 C 放电容量为 123.9 mAh/g,2 C 放电容量为 115.2 mAh/g,4 C 放电容量为 108.8 mAh/g。

### 2.4 煅烧时间对材料电化学性能的影响

图 7 给出了 600 °C 分别煅烧 3 和 10 h 制备的 LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 的首次充放电曲线。煅烧 3 和 10 h 合成的材料具有相差无几的高放电容量,首次放电容量分别为 144.5 和 147.3 mAh/g。然而,煅烧 10 h 制得的样品相比于煅烧 3 h,具有更宽的放电平台,更高的能量密度。分析其原因是煅烧 10 h 合成的 Li Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 晶型更完整,分散更均匀,更利于锂离子扩散传输。

图 8 是煅烧 3 和 10 h 合成的 LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 的

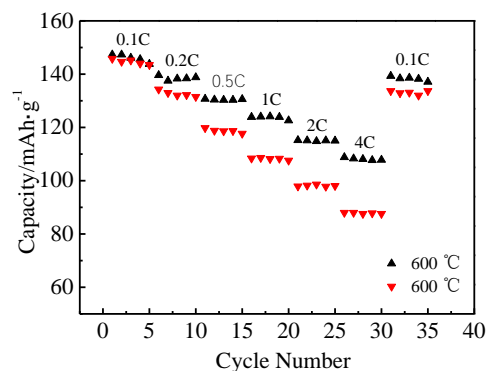


图 6 不同煅烧温度样品的倍率性能曲线

Fig.6 Rate performance of samples calcined at different temperatures

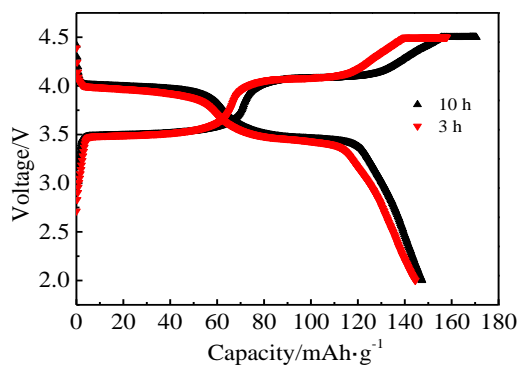


图 7 不同煅烧时间样品 0.1C 倍率首次充放电曲线  
Fig.7 Initial charge/discharge curves of samples calcined with different time at 0.1C

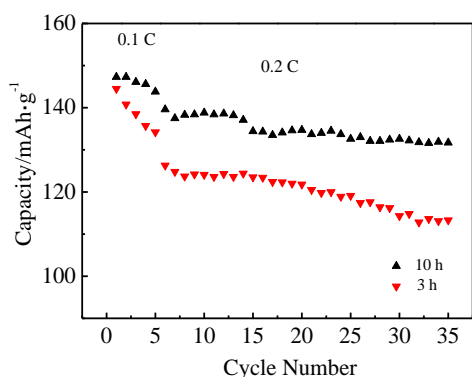


图 8 不同煅烧时间样品的循环性能曲线  
Fig.8 Cycling performance of samples calcined with different time

循环性能曲线。煅烧 3 h 制得的样品的 0.1 C 首次放电容量较高,但随着循环的进行,容量衰减比较严重。0.1 C 循环 5 次后,容量就从 144.5 mAh/g 降至 134.2 mAh/g; 0.2 C 循环 30 次后,容量从 126.3 mAh/g 衰减至 113.3 mAh/g,容量保持率为 89.7%。这与材料的结构有关,煅烧 3 h 得到的材料结晶不完全,导致材料结构稳定性较差。因此,在循环过程中,材料结构发生坍塌,致使材料容量衰减比较严重。

### 2.5 LiMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 的倍率循环性能

图 9a 是 600 °C 煅烧 10 h 制备的 LiMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 的倍率循环性能。从图中可知,在低倍率下,材料容量衰减较明显,循环性能较差;在高倍率下,材料具有相对良好的循环性能,例如在 4 C 倍率下,样品首次放电容量为 108.8 mAh/g,循环 30 次后,容量保持率为 97.7%。图 9b 是材料在 2C 和 10 C 倍率下的循环性能曲线。2 C 倍率循环 100 次后,容量从 115.2 mAh/g 降至 112.7 mAh/g,容量保持率为 97.8%; 10 C 倍率循环 200 次后,容量从 98 mAh/g 降至 87.85 mAh/g,容

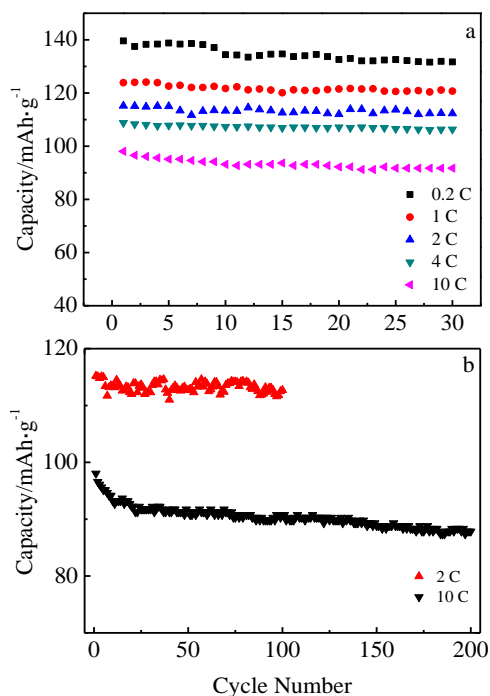


图 9 LiMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 样品倍率循环性能  
Fig.9 Rate cycling performance of LiMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C samples: (a) 30 cycles at different rates and (b) 100 cycles at 2 C and 200 cycles at 10 C

量保持率为 89.6%,因此, LiMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 倍率循环性能良好。

## 3 结 论

- 1) 采用固相法,以酚醛树脂为还原剂和碳源,用铁离子掺杂 LiMnPO<sub>4</sub> 可制备电化学性能优异的 LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>/C 复合正极材料。
- 2) 铁离子的掺杂可导致 LiMnPO<sub>4</sub> 晶格收缩,颗粒尺寸减小,但不会对材料晶体结构造成破坏。
- 3) 铁离子的掺杂有利于锂离子在材料中的扩散,可有效提高材料的电化学性能。
- 4) 掺铁量、煅烧温度和煅烧时间对材料电化学性能存在着不同程度的影响。其中 600 °C 煅烧 10 h 制备的掺铁量为 50% (x=0.5) 的 LiMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C 具有较高的比容量和良好的倍率循环性能。

### 参考文献 References

[1] Padhi A, Nanjundaswamy K, Goodenough J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1997, 144(4): 1188  
[2] Liu Hongquan(刘洪权), Zheng Tiantian(郑田田), Guo Qianying(郭倩颖) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 748

- [3] Zhu Yanrong(朱彦荣), Xie Ying(谢颖), Yi Tingfeng(伊廷锋) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)* [J], 2013, 29(3): 523
- [4] Liu Xuewu(刘学武), Li Xin(李新), Deng Yuanfu(邓远富) *et al. Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2013, 44(10): 1381
- [5] Drezen T, Kwon N, Bowen P *et al. Journal of Power Sources* [J], 2007, 174(2): 949
- [6] Kim J, Park K, Park I *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2012, 159(1): 55
- [7] Bramnik N, Ehrenberg H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 464(1-2): 259
- [8] Kumar P, Venkateswarlu M, Misra M *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2011, 158(3): 227
- [9] Zhang B, Wang X J, Li H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(16): 6992
- [10] Hong J, Wang F, Wang X *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(7): 3659
- [11] Martha S K, Grinblat J, Haik O *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2009, 48(45): 8559
- [12] Mi C H, Zhang X G, Zhao X *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2006, 129(1-3): 8
- [13] Jang D, Palanisamy K, Kim Y *et al. Journal of Electrochemical Science and Technology*[J], 2013, 4(3): 102
- [14] Lu Lei(陆雷), Zhong Weipan(钟伟攀), Yang Hui(杨晖). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2012, 27(3): 258

## Synthesis and Electrochemical Performance of LiMnPO<sub>4</sub>/C with Fe Ion Dopant

Liu Xuewu, Feng Tiezhu, Wang Xiaojuan, Li Xin  
(Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** A series of LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>/C composite materials was synthesized using a solid-state reaction method, and Fe ion was doped into crystalline of LiMnPO<sub>4</sub> for the improvement of electrochemical performance. The phenolic resin was added as the reducing agent and carbon sources. The effect of Fe-to-Mn ratio, calcination temperature and calcination time on the electrochemical performance was investigated. Results reveal that LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>/C has an order olivine structure and high purity. Samples have the similarly spherical morphology with particle size of 300~500 nm and uniform distribution. The outcomes of charge-discharge measurement show that the capacity at the voltage plateaus due to the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> redox groups increases and decreases, respectively, with Fe content increasing, and the LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C sample calcined at 600 °C for 10 h exhibits higher capacity and better rate-cycling performance, including the first discharge capacity 147.3 mAh/g at 0.1 C, the discharge capacity of 115.2 mAh/g decreasing to 112.7 mAh/g at 2C as well as the capacity retention rate 97.8% after 100 cycles and the capacity retention rate 89.6% after 200 cycles at 10 C.

**Key words:** LiMnPO<sub>4</sub>/C; solid-state reaction; Fe ion doping; phenolic resin

---

Corresponding author: Liu Xuewu, Ph. D., Associate Professor, School of Chemical Machinery, Dalian University of Technology, Dalian 116012, P. R. China, Tel: 0086-411-84986276, E-mail: liuxuewu@dlut.edu.cn