

锂离子电池正极材料 LiMnPO_4 的合成与性能*

常晓燕 王志兴 李新海 匡琼 彭文杰 郭华军 张云河

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要 对反应物与中间产物进行球磨, 采用固相反应法分别在 600 °C 和 800 °C 合成了掺碳的橄榄石型 LiMnPO_4 . 通过 XRD 表征样品的晶体结构, 采用 SEM 观察样品的微观形貌, 利用电化学手段测试样品的充放电性能. 结果表明, 在对反应物球磨 24 h、中间产物球磨 12 h 的条件下, 在 600 °C 烧结的样品含有杂相和烧结密实的大块状物. 而在 800 °C 下烧结可形成纯橄榄石结构的 LiMnPO_4 , 但颗粒较大. 上述两种样品的电化学测试表明, 它们难以充放电. 而在反应物球磨 36 h、中间产物球磨 24 h 的条件下, 600 °C 烧结得到物相较纯, 样品的粒径小且均匀, 约 100 ~ 200 nm, 首次放电容量接近 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 本研究表明, 反应物或中间产物的混合程度以及烧结温度的选择是获得具有可逆充放电性能的纯橄榄石结构 LiMnPO_4 的重要因素.

关键词: 锂离子电池, LiMnPO_4 , 橄榄石, 正极材料, 合成, 电化学性能

中图分类号: TM912.2, O646

锂离子电池由于具有优良的充放电性能而得到广泛的应用. 在各种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, 限制了其使用范围, 寻找高性能与价格低廉的潜代材料是一项重要课题. Goodenough 等^[1]发现具有橄榄石结构的 LiFePO_4 能够可逆充放电, 继而引发了对这类材料的研究^[2-11]. LiFePO_4 的理论容量约 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相对于 Li^+/Li 的电极电势为 3.4 V. 与 LiCoO_2 相比较, LiFePO_4 的电极电势较低. 为了得到具有较高电势的橄榄石结构的正极材料, 研究者进行了理论计算, 发现 LiMnPO_4 相对于 Li^+/Li 的电极电势为 4.1 V^[12], 正好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 原料成本低、对环境友好. 然而, 与 LiFePO_4 相比较, 合成能够可逆充放电的 LiMnPO_4 非常困难. Yamada 等^[13]通过第一性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 的能隙为 2 eV, 电子导电性极差, 属绝缘体. 他们通过掺铁的方法合成了 $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ 材料并获得 4 V 级容量^[7]. 然而, 掺 Fe 量减小到一定程度时, 材料将得不到可逆充放电容量. Li 等^[14]对可充

放电的 LiMnPO_4 进行了报导, 通过掺入导电碳黑获得了高容量 ($160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 LiMnPO_4 . Tarascon 等^[15]通过一步低温 (373 K) 法合成了 LiMnPO_4 纯相, 但可逆容量仅 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 国内至今尚未见应用于锂离子电池的 LiMnPO_4 的报导.

为了探索影响 LiMnPO_4 电化学容量的因素, 本文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, 探讨了球磨时间与合成温度对材料结构与电化学性能的影响.

1 实验

1.1 LiMnPO_4 的合成

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, 碳在产物中的理论含量为 $w = 10\%$. 将反应物进行球磨 (XPWL- $\Phi 100 \times 4$ 立式行星四筒研磨机, 湖北省探矿机械厂), 在 N_2 气氛下 300 °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 600 °C 或 800 °C 烧结 24 h, 冷却至室温, 得到产物. 反应物球磨 36 h、中间产物球磨 24 h、600 °C 下反应的产物记为 a; 反

2004-03-26 收到初稿, 2004-06-03 收到修改稿. 联系人: 王志兴 (E-mail: zwxwang@mail.csu.edu.cn; Tel: 13808474435;

Fax: 0731-8836633). * 国家自然科学基金 (50302016) 资助项目

应物球磨 24 h、中间产物球磨 12 h、800 °C 下反应的产物记为 b; 反应物球磨 24 h、中间产物球磨 12 h、600 °C 下反应的产物记为 c.

1.2 物性分析与样品颗粒表面形貌观察

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 $\text{Cu K}\alpha$ 靶作为辐射源, 电压 40 kV, 电流 50 mA, 步宽 0.02° , 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 (2θ) 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.

1.3 碳含量分析

采用 CS800 红外碳硫检测仪 (Eltar 公司, 德国) 对合成材料中碳的含量进行分析.

1.4 电化学性能测试

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 °C 下真空干燥 12 h. 取一个面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的小片作为正极片, 在充满干燥氩气的手套箱中, 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 1:1:1 (体积比) 的 EC (碳酸乙烯酯)/DMC (1,2-二甲基碳酸酯)/EMC (碳酸甲乙酯) 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 为电解液, 组装成 2025 型扣式电池, 在 BTS-51 二次电池性能检测仪 (深圳新威尔多电子设备有限公司) 上测试充放电性能. 采用恒流/恒压法对电池充/放电: 恒流充电电流密度为 $13 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 恒压充电电压为 4.5 V, 放电电流密度为 $13 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电截止电压为 2.75 V. 测试过程中, 温度维持在 $(25 \pm 2)^\circ \text{C}$.

2 结果与讨论

通过红外碳硫检测仪测得最终样品中碳的实际含量为 $w = 8.59\%$, 图 1 为不同条件下合成的 LiMnPO_4 的 XRD 谱. 从图 1 可以看出, 在 600 °C、球磨时间较长合成的 a 样品物相较纯, 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*. 而在 600 °C、球磨时间较短得到的 c 样品则存在杂质, 说明适当增加对反应物和中间产物的球磨时间有利于纯相的形成. 而在相同的球磨条件下 (反应物球磨 24 h, 中间

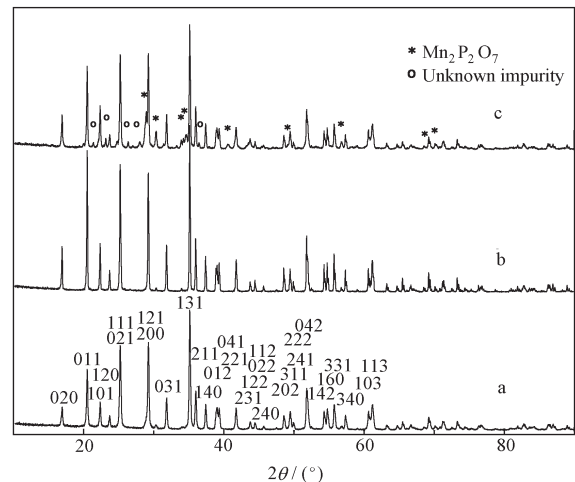


图 1 不同条件下合成 LiMnPO_4 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LiMnPO_4 synthesized under various conditions

a) 600 °C, ball-milling of reagents for 36 h and precursors for 24 h; b) 800 °C, ball-milling of reagents for 24 h and precursors for 12 h; c) 600 °C, ball-milling of reagents for 24 h and precursors for 12 h

产物球磨 12 h), 对比 800 °C 与 600 °C 下合成的样品 b 与 c 的衍射图谱发现, 尽管在 600 °C 下不能得到纯相 (c 样品), 但温度提高到 800 °C 时可以生成纯相 (b 样品), 且各晶面的衍射强度明显高于 600 °C 合成的样品. 这一现象表明高温有利于晶体的生长, 形成完整的晶格与较大的晶粒. 但晶粒尺寸的提高并非是本研究所希望的, 因为对具有橄榄石结构的 LiFePO_4 正极材料的锂离子扩散速度的研究表明, 锂离子在这类材料中的扩散系数为 $10^{-14} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[10], 较其它正极材料如 LiMn_2O_4 ($10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[16]) 低 5~7 个数量级. 因此, 为了改善锂离子的扩散性能, 缩短锂离子的扩散距离, 应尽量减小晶粒尺寸, 或者说, 避免在高温下合成产物. 而为了得到纯相, 可以通过改变球磨时间来实现.

图 2 为不同条件下合成的 LiMnPO_4 的 SEM 图谱. 由图可见, a 样品颗粒大小均匀, 形状规则, 粒度较小 (100~200 nm). 而 b 样品粒度明显增大 (200~400 nm), 说明温度的升高在较大程度上促进了晶粒的生长, 这一点对于锂离子在晶格中的扩散是不利的. c 样品粒径较小, 但颗粒中含有明显的、烧结密实的大块状物, 表明球磨时间过短, 样品混合不充分. 由此可见, 球磨时间的长短和烧结温度的高低对样品的粒径和形貌产生了一定的影响.

对 a, b, c 三种样品做成的电池进行充放电测

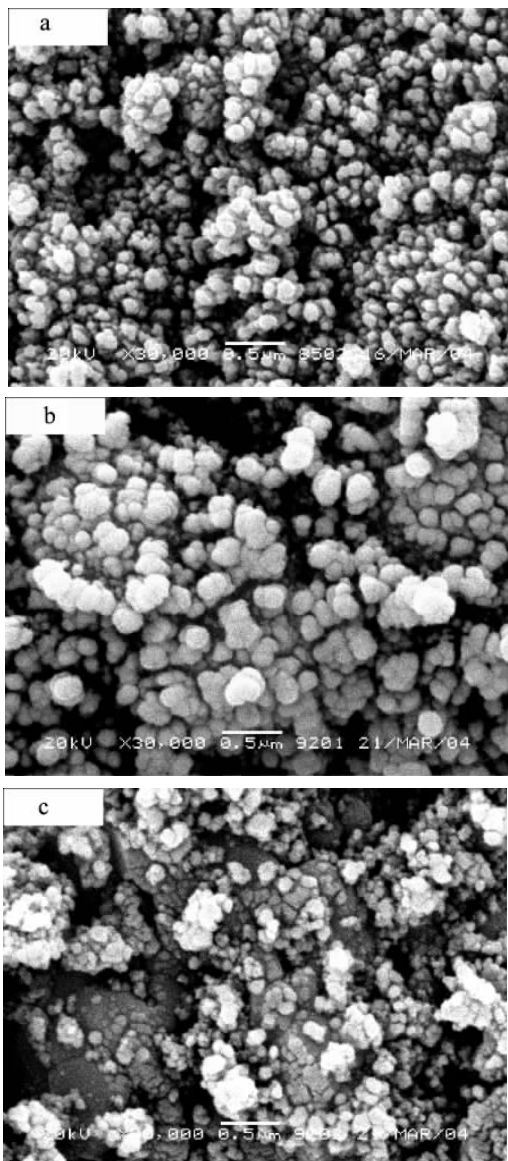


图2 不同条件下合成 LiMnPO_4 的 SEM 图
 Fig. 2 SEM micrographs of LiMnPO_4 synthesized under various conditions
 a b c are the same as in Fig. 1

试,结果发现用 b、c 样品做成的电池不能有效地进行充放电,容量难以获得.而 a 样品做成的电池有明显的充放电平台.图 3 所示为 a 样品在第一、二周期的充放电曲线,由图可以看出,样品的可逆容量接近 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,高于 Tarascon 等^[15]的结果,但样品的容量衰减较快,性能仍然有待改善.结合前面的表面形貌与物相分析可知,800 °C 下合成的样品尽管为纯相,但因为颗粒较大而不能充放电.在 600 °C 与较短的球磨时间下合成的样品一方面由于杂相的存在,另一方面颗粒中密实的大块物导致脱

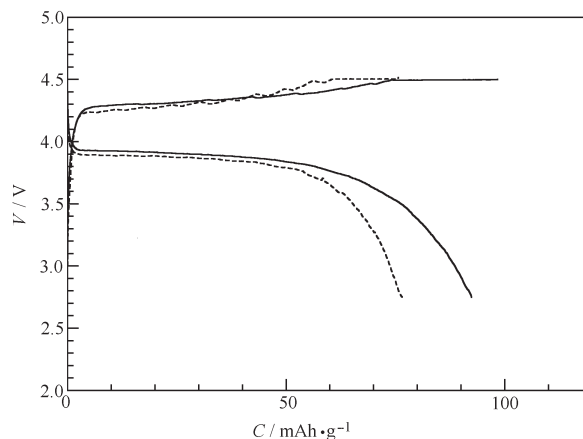


图3 LiMnPO_4 的充放电曲线
 Fig. 3 Charge-discharge curves of LiMnPO_4
 Sample a prepared by ball-milling of reagents for 36 h and precursor for 24 h
 — charge-discharge curves of the first cycle
 --- charge-discharge curves of the second cycle

嵌锂困难,材料亦无充放电容量.可见,为了获得有电化学活性的 LiMnPO_4 ,必须控制好球磨时间与反应温度,以得到颗粒细小的纯相产物.进一步的最佳条件仍在探索之中.

3 结 论

用固相反应法合成了具有电化学容量的橄榄石结构 LiMnPO_4 .通过对合成温度和球磨时间的考察发现,反应物球磨 24 h、中间产物球磨 12 h,在 600 °C 烧结时样品有杂相存在,且颗粒中存在明显的、烧结密实的大块状物,这种材料难于充放电;在 800 °C 烧结形成纯相,结晶较 600 °C 完整,但产物粒径较大,也不能有效地充放电.反应物球磨 36 h、中间产物球磨 24 h,在 600 °C 烧结形成物相比较纯,产物的粒径较小且均匀,为 100 ~ 200 nm,首次充放电容量接近 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.为合成有电化学活性的 LiMnPO_4 ,控制反应物和中间产物的球磨时间以及反应温度至关重要.为获得合适的粒径,应避免在高温下反应,可以延长球磨时间使反应物充分接触,以便于在低温下得到有电化学容量的纯相.

References

- 1 Padhi, A. K. ; Najundaswamy, K. S. ; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*: 1188
- 2 Padhi, A. K. ; Najundaswamy, K. S. ; Masquelier, C. ; Okada, S. ; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*: 1609
- 3 Goodenough, J. B. ; Manivannan, V. *Denki Kagaku oyobi Kogyo*

- Butsuri Kagaku (Electrochemistry and Industrial Physical Chemistry)*, **1998**, **66**: 1173
- 4 Nakai, I.; Nakagome, T. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1998**, **1**: 259
- 5 Amine, K.; Yasuda, H.; Yamachi, M. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**, **3**: 178
- 6 Yamada, A.; Yoshihiro, K.; Li, K. Y. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(7): A747
- 7 Yamada, A.; Chung, S. C. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**: A960
- 8 Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**: A224
- 9 Chung, S. C.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nature Materials*, **2002**, **1**: 123
- 10 Prossini, P. P.; Lisi, M.; Zane, D.; Pasquali, M. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**: 45
- 11 Rissouli, K.; Benkhouja, K.; Ramos-Barrado, J. R.; Juien, C. *Material Science and Engineering*, **2003**, **B98**: 185
- 12 Wakihara, M.; Yamamoto, O. Lithium ion batteries. Kadansha Ltd. Tokyo and WILEY-VCH. Verlag GmbH, Weinheim, 1998: 17
- 13 Yamada, A.; Hosoya, M.; Chung, S. C.; Kudo, Y.; Hinokuma, K.; Kuang, Y. L.; Nishi, Y. *J. Power Sources*, **2003**, **119**: 232
- 14 Li, G. H.; Azuma, H.; Tohda, M. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, **5**(6): A135
- 15 Delacourt, C.; Poizot, P.; Morcrette, M.; Tarascon, J. M.; Masquelier, C. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**: 93
- 16 Wakihara, M.; Li, G. H.; Ikuta, H.; Uchida, T. *Solid State Ionics*, **1996**, **86-88**: 907

Synthesis and Performance of LiMnPO₄ Used as Cathode Material for Lithium Ion Batteries*

Chang Xiao-Yan Wang Zhi-Xing Li Xin-Hai Kuang Qiong
Peng Wen-Jie Guo Hua-Jun Zhang Yun-He

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

Abstract Olivine LiMnPO₄ was synthesized at 600 °C and 800 °C by the method of solid-state reaction combining with the addition of carbon black and ball-milling of reagents and precursors. Structure, surface morphology and charge/discharge performance of LiMnPO₄ were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and electrochemical measurement, respectively. Sample synthesized at 600 °C by ball-milling of reagents for 24 h and precursors for 12 h contains impurities and large, densely sintered blocks. Pure olivine LiMnPO₄ with large particle size is obtained at 800 °C by the same ball-milling process. It is shown that these materials can't charge or discharge effectively in the electrochemical tests. On the contrary, sample prepared at 600 °C by ball-milling of reagents for 36 h and precursors for 24 h presents pure phase with small and almost identical particles size (about 100 ~ 200 nm). The initial discharge capacity of this sample is approximately 100 mAh · g⁻¹. Mixing of the agents and the precursors and the choice of sintering temperature are two important factors to obtain pure olivine LiMnPO₄ with reversible charge-discharge capacity.

Keywords: Lithium ion batteries, LiMnPO₄, Olivine, Cathode materials, Synthesis, Electrochemical performance