

# LiMnPO<sub>4</sub>/C 复合锂离子电池正极材料超价离子掺杂改性研究

何晶晶<sup>1,2</sup>, 段建国<sup>1</sup>, 曹雁冰<sup>3</sup>, 王贤树<sup>1</sup>, 王 丁<sup>1</sup>, 张英杰<sup>1</sup>

(1. 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 城市学院, 云南 昆明 650051; 3. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

**[摘要]** 以 LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和金属锰粉为原料, PVA 为碳源, 通过机械液相活化法合成了分散均匀、反应活性较高的 [Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O + Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] 前驱体, 经过一步煅烧可生成原位碳包覆 LiMnPO<sub>4</sub> 材料。LiMnPO<sub>4</sub> 材料倍率性能和循环性能不好。为此, 通过锰位取代掺杂制备了 Li(Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C 材料 (M = Cr<sup>3+</sup>, V<sup>5+</sup>, Ti<sup>4+</sup>), 其中 Ti 掺杂的 Li(Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>0.99</sub>Ti<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub>/C 材料具有最优的电化学活性, 0.05C 下的放电比容量为 134 mAh·g<sup>-1</sup>。优化条件下 Li(Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>0.96</sub>Ti<sub>0.01</sub>Mg<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C 复合材料在 0.1C 和 1C 倍率下放电比容量分别为 141 和 108 mAh·g<sup>-1</sup>, 2C 倍率下循环放电比容量保持较好, 循环 40 次后容量为 74 mAh·g<sup>-1</sup>, 显示了较好的倍率性能和循环稳定性。

**[关键词]** 正极材料; LiMnPO<sub>4</sub>/C; 机械活化; 掺杂改性; 碳包覆

**[中图分类号]** TM912

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 1003-8884(2023)01-0072-06

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.010

## 0 引言

随着锂离子电池大规模的应用和电动汽车对高能量锂离子电池的需求, 人们迫切需要开发具有高安全性、高能量密度、高倍率、无毒环保以及价格低廉的锂离子电池材料。LiMnPO<sub>4</sub> 晶体具有规整的橄榄石型结构, 因 LiMnPO<sub>4</sub> 的晶体结构特性<sup>[1]</sup>, 使其具有较高的锂离子可逆脱出和嵌入理论电压和比容量, 从而保证了其较高的理论能量密度。但是又因其特殊的结构特点, 导致了 LiMnPO<sub>4</sub> 材料电导率低、倍率性能差及体积能量密度低等缺点一直影响着其发展。因此, 如何提高 LiMnPO<sub>4</sub> 正极材料的体积能量密度和大电流充放电性能成了研究该材料的关键问题。目前研究者们主要用以下手段对其进行改性: 通过颗粒纳米化、控制晶体粒度分布和形貌, 减

小颗粒的尺寸使得锂离子在晶粒间的扩散距离缩短, 从而有利于降低电池的极化程度, 改善电化学性能; 通过体相掺杂, 掺杂离子进入晶格内部, 影响晶体结构, 提高电子电导性, 减少 Li<sup>+</sup> 嵌入/脱嵌的阻力, 提高了 Li<sup>+</sup> 迁移速率, 从而改善了 LiMPO<sub>4</sub> 的离子电导性和电子电导性; 通过表面修饰, 在材料表面构建复合导电网络等手段进行改性。

目前已有相关科研团队对 LiMnPO<sub>4</sub> 进行了离子掺杂<sup>[2-4]</sup>, 利用多种离子间的协同效应有效地提高 LiMnPO<sub>4</sub> 的电化学性能。由于离子性质相似, 因而 LiMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> 很容易形成固溶体, Fe 部分掺杂在解决材料低电导率的同时不会引起比容量的下降, 所以 Fe 取代 Mn 位的研究受到众多研究者的追捧<sup>[5-7]</sup>。Goodenough 将材料的电化学循环过程定义为核壳两相反应<sup>[8]</sup>, 而通过不同配方的掺杂改性能够改善材料的电化学性能。Sung-Yoon Chun<sup>[9]</sup> 等报道了选择性地掺杂高价离子可以有效地将 LiFePO<sub>4</sub> 的电子电导提高 10<sup>8</sup> 个数量级左右, 室温下 > 10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>, 在较高倍率下 (40C) 表现出可观的放电比容量。对 LiMnPO<sub>4</sub>/C 掺 Mg<sup>[3]</sup>, 研究结果表明镁掺杂不影响材料的晶型, 且镁掺杂提高了样品电极反应的可逆性。也有相关科研团队对 LiMnPO<sub>4</sub> 进行了

**[收稿日期]** 2022-10-26

**[第一作者]** 何晶晶 (1990—), 女, 云南宣威人, 博士研究生, 主要研究方向锂离子电池正极材料。

**[基金项目]** 国家自然科学基金 (52162030)

**[引用格式]** 何晶晶, 段建国, 曹雁冰, 等. LiMnPO<sub>4</sub>/C 复合锂离子电池正极材料超价离子掺杂改性研究 [J]. 有色设备, 2023, 37(1): 72-77.

离子共掺杂<sup>[4]</sup>,利用多种离子间的协同效应有效地提高 LiMnPO<sub>4</sub>的电化学性能。Padhi 等<sup>[2]</sup>用合成 LiFePO<sub>4</sub>的工艺方法制备了 LiMnPO<sub>4</sub>材料。研究者们发现可以使用 Fe 取代 Mn 位,由于离子性质相近似,因而 LiMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>很容易形成固溶体<sup>[10]</sup>,Fe 部分掺杂在解决材料低电导率的同时由于 Fe<sup>2+/3+</sup>具有电化学活性而不会引起比容量的下降。由于 Ni<sup>2+/3+</sup>,Co<sup>2+/3+</sup>电对的氧化还原电位较 Mn<sup>2+/3+</sup>、Fe<sup>2+/3+</sup>电对高,因此掺杂这些元素可以提高材料的电压平台,从而提高材料的能量密度<sup>[11-14]</sup>。H. H. Yi 等<sup>[6-7]</sup>对 LiMn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.09</sub>Mg<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub>/C 材料做了深入的研究,在优化碳包覆工艺后,所制备的材料含碳量~8%,一次颗粒粒径在 100~500 nm 之间,一次颗粒团聚成 3~5 μm 的二次颗粒,在 10C 倍率下放电比容量达 115 mAh·g<sup>-1</sup>。

虽然选择合理的阳离子替换或掺杂可以有效地提高 LiMnPO<sub>4</sub>的性能,但离子掺杂改性必须同时进行碳包覆修饰,均匀分布的碳包覆层能使得活性颗粒充分接触。从环保、资源和能源的角度出发,本文以 LiMnPO<sub>4</sub>/C 为研究对象,采用 LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和金属锰粉为原料,PVA 为碳源,通过机械液相活化法合成了分散均匀、反应活性较高的纳米级[Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O + Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]前驱体,结合一步高温固相反应合成纳米量级 LiMnPO<sub>4</sub>/C 材料。为了提高 LiMnPO<sub>4</sub>的倍率性能和循环稳定性,采用 Cr<sup>3+</sup>、V<sup>5+</sup>、Ti<sup>4+</sup>为掺杂离子进行 Mn 位取代改性,研究离子掺杂对 LiMnPO<sub>4</sub>性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

本文在前期研究中已得到一种 LiMnPO<sub>4</sub>/C 复合材料的绿色高效合成方法。实验所用试剂主要有:LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(纯度 99.5%,沈阳北丰化学试剂厂)、金属锰粉(纯度 99.34%,湖南佳飞新材料有限公司)和碳源 PVA([C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O]<sub>n</sub>,分析纯,日本合成化学)等。首先通过机械液相活化沉淀合成[Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]前驱体,再经过一步固相煅烧合成原位碳包覆 LiMnPO<sub>4</sub>材料。添加适量的 PVA 作碳源制作 LiMnPO<sub>4</sub>/C 复合材料。

为了进一步提高倍率容量和循环性能,本次实验选择了不同价态的阳离子进行锰位取代掺杂改性。实验所用试剂主要有:以 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(纯度

99%,合肥亚龙化工有限责任公司)为铁源,五氧化二钒(纯度 99%,湖南湘大化工试剂有限公司)、二氧化钛(纯度 99.5%,天津市光复精细化工研究所)和三氧化二铬(纯度 99%,湖南湘大化工试剂有限公司)等。在机械液相活化法控制材料颗粒尺寸和碳包覆的工艺条件下,选择微量的不同价态(M = Cr<sup>3+</sup>,V<sup>5+</sup>,Ti<sup>4+</sup>)离子进行锰位掺杂,按计量化学式 Li(Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>0.99</sub>M<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub>/C 合成相应的正极材料,通过选择合适的掺杂源进一步提高材料不同倍率下的循环稳定性和可逆比容量。

最后在水-酒精混合介质中机械液相活化法制备了非化学计量比 Li(Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>0.99-y</sub>Ti<sub>0.01</sub>Mg<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>/C 的一系列纳米复合正极材料。采用机械液相活化辅助高温固相法合成了 Li(Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>0.96</sub>Ti<sub>0.01</sub>Mg<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C 材料,并对材料的结构和性能进行相应的表征。

### 1.2 电极制备、半电池组装及测试

电极制备:将活性材料粉末、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 在玛瑙研钵中充分混匀。加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP),研磨均匀(浆料为拉丝粘稠状)后涂于铝箔上,在 120 °C 下真空干燥 12 h 得到正极片。

半电池组装及测试:首先在分析天平上称取上述正极片的活性物质重量,其次以金属锂片为负极,1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub>溶解于碳酸乙烯酯(EC) + 二甲基碳酸酯(DMC) + 乙基甲基碳酸酯(EMC)(体积比为 1:1:1)碳酸酯基溶液为电解液,Celgard2400 聚丙烯微孔膜作隔膜,泡沫镍为集流体,在手套箱中组装成 2025 扣式电池。用 Land 电化学测试系统进行充放电测试。其中,碳包覆的 LiMnPO<sub>4</sub>/C 中碳被视为活性物质;电流密度 1C = 170 mA·g<sup>-1</sup>;测试温度控制为 25 °C。

### 1.3 表征测试

本实验所采用的表征测试仪器主要有:日本理学 Rigaku D/max 2550VB + 18 KW 转靶 XRD 衍射仪(CuKα 辐射,40 kV,100 mA,扫描速度 10°·min<sup>-1</sup>,扫描角度 2θ 为 5~80°或 10~80°,步长为 0.02°);日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜,主要用于在不同的放大倍数下,观察颗粒粒度分布和表现形貌和成分分布;场发射透射电子显微镜(Tecnaig220 型 TEM 仪),分辨率极高,用于观察样品的精细结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的分析

#### 2.1.1 产物 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的 XRD 分析

图 1 为添加 4 gPVA (0.1 mol  $\text{LiMnPO}_4$ ) 在 650 °C 下煅烧 4 h 所制备的  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$  材料对应的 XRD 衍射图谱。对比不同掺杂样品的特征峰可知,在所考察的掺杂离子种类和添加量范围内,XRD 衍射峰中没有出现除  $\text{LiMnPO}_4$  衍射峰之外的杂相峰。说明掺杂元素并没有以单独的新相混合在产物中,或者掺杂引起杂相产物的生成。掺杂离子进入  $\text{LiMnPO}_4$  晶格形成了固溶体。

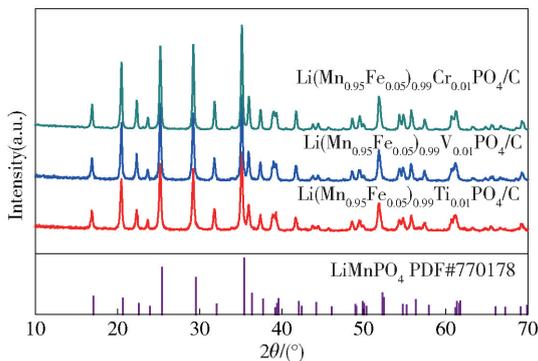


图 1 不同掺杂型  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  正极材料的 XRD 图

#### 2.1.2 产物 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的形貌分析

图 2 为不同离子掺杂的  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$  对应 SEM 图。从图中可以看出:掺杂金属种类对最终颗粒的形貌并无明显的影响。颗粒都比较细小,分散良好。粒径细小缩短了锂离子在本体中的扩散路程,有利于改善  $\text{LiMnPO}_4$  材料在电极过程中的动力学条件,此外还大幅度增加了离子电子传输面积,有利于减少电极极化。同时颗粒间接触紧

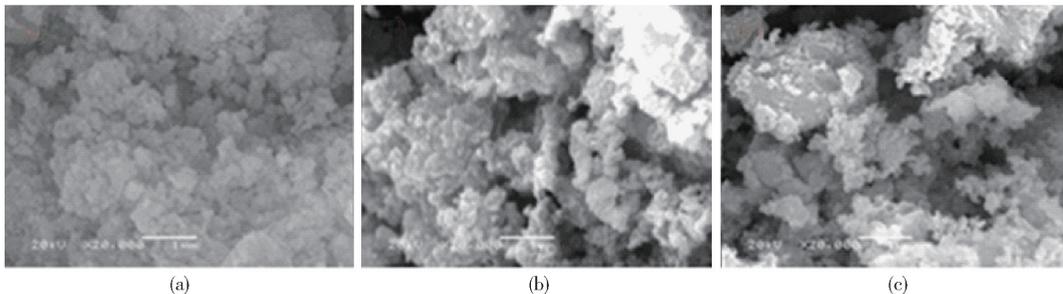


图 2 离子掺杂  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$  样品的扫描电镜图:(a)  $\text{M} = \text{Cr}^{3+}$ ; (b)  $\text{M} = \text{V}^{3+}$ ; (c)  $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$

密,没有发现单独存在的导电碳膜,说明颗粒表面通过碳连接形成了一定尺寸的软团聚组织,提高了材料的堆积程度。

#### 2.1.3 产物 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的电化学性能分析

图 3 为 650 °C 下热处理得到的  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{5+}, \text{Ti}^{4+}$ ) 不同材料在 0.05C 条件下的充放电曲线。从充放电对比图可以看出:所选的几种离子掺杂都对  $\text{LiMnPO}_4$  材料电化学活性的激发有利。掺杂样品的比容量较不掺杂样品有较高的放电比容量和放电电压平台。 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$  和  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$  材料的充放电效率都较低,容量分别为 122 和 127  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,而  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$  材料的充放电效率较高,且发挥出 134  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的放电比容量。从图上可以看出该复合材料放电平台为 4.0 V。综上所述,掺杂  $\text{Ti}^{4+}$  的复合材料的电化学性能相对较好。

### 2.2 产物 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.99-y}\text{Ti}_x\text{Mg}_y\text{PO}_4/\text{C}$ 的分析

#### 2.2.1 Mg 掺量对 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.99-y}\text{Ti}_x\text{Mg}_y\text{PO}_4/\text{C}$ 的影响

图 4 为 650 °C 下热处理得到的  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.99-y}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_y\text{PO}_4/\text{C}$  ( $y = 0.01, 0.03, 0.05$ ) 不同材料在 0.05C 条件下的充放电曲线。从图中可以看出, $y = 0.03$  时,  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  材料的放电比容量为 142  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,充放电效率高达 97%,电化学性能最好。

#### 2.2.2 PVA 添加量对 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 的影响

图 5 为不同 PVA 添加量下  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  的充放电曲线。可以看出:随着碳添加量的增加,可逆比容量先逐渐变大后减小。表

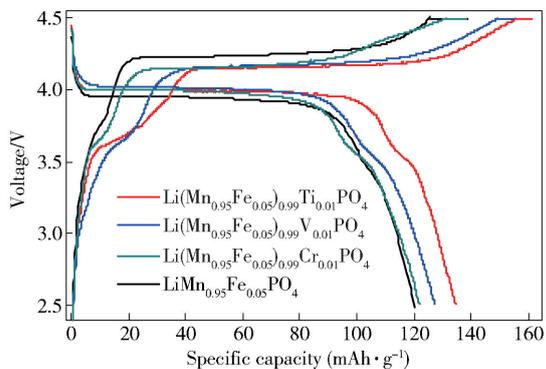


图3  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$  在 0.05C 下的充放电曲线

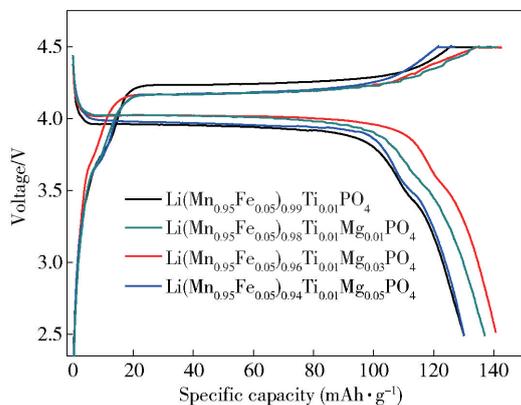


图4  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.99-y}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_y\text{PO}_4/\text{C}$  在 0.05C 下的充放电曲线

1 所列含碳量与  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  物理化学性能对应数据中可以看出,当残余碳量较低为 2.5% 时,放电比容量为  $124 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ;随着残余碳量的增加,抑制  $\text{LiMnPO}_4$  晶粒长大作用增强,在  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4$  晶粒之间起到的有效导电连接作用使材料可逆容量提高。综合表中材料性能的比较,PVA 添加为 4 g 时  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  放电比容量为  $147 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,更符合  $\text{LiMnPO}_4$  质量比容量和体积比容量及加工性能的综合协调要求。

表1 不同 PVA 添加量合成的  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  物理性能比较

PVA 添加量/ (g/0.1 mol)	残余碳量/ (% wt)	放电比容量/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
2	2.50	124	14.3
4	6.81	147	28
6	8.22	136.5	34.1

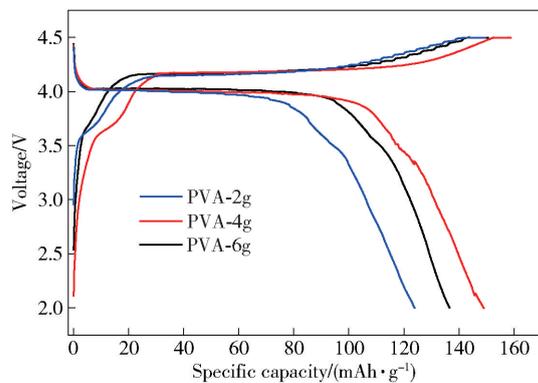
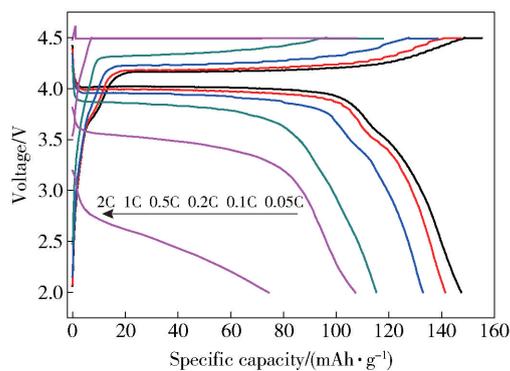


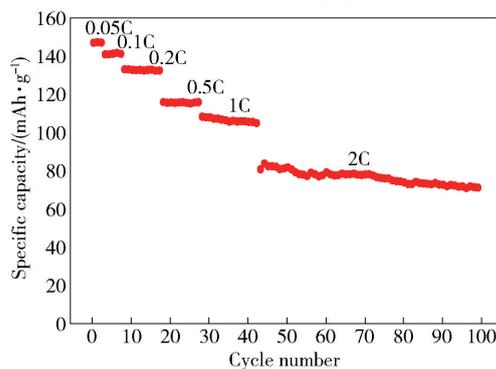
图5 PVA 添加量不同的  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  材料充放电曲线 (a,2g;b,4g;c,6g)

### 2.2.3 优化条件下 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 的影响

图 6(a) 为  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  为正极材料组装成的半电池充放电曲线和及其循环曲线。从图中可知:  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  材料在 0.1C、0.2C、0.5C、1C 和 2C 倍率下的放电比容量分别为 141、133、115、108 和  $74 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,保持了 0.05C 容量  $147 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的 95.9%、



(a) 充放电曲线



(b) 循环曲线

图6  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  材料不同倍率下充放电曲线 (a) 及其循环曲线 (b)

90.5%、78.2%、73.5% 和 53.5%，并在不同倍率下都有较好的放电平台，显示了良好的倍率充放电性能。图 6(b) 为  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  材料不同倍率下的循环性能曲线。 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  材料在较低的倍率下循环性能比较稳定。

图 7 为碳包覆后该材料的 TEM 照片。为了进一步观察  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  材料的形貌特征以及碳存在的形式。掺杂样品的粒子尺寸细小，一次颗粒 10~30 nm，并且大部分微小粒子通过表面碳层和分散之间的碳膜连接形成一定的软团聚体。 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  晶粒表面紧密连续的碳膜包覆层构成其优良的导电网络结构。这种碳导电结构使样品颗粒内部形成的导电连接，有利于颗粒与电解液的接触和从而增加  $\text{Li}^+$  脱嵌活性位，促使电极过程中离子与电荷的快速转移，活性物质利用率增加，可有效提高  $\text{LiMnPO}_4$  的电导率，增强其高倍率充放电性能。

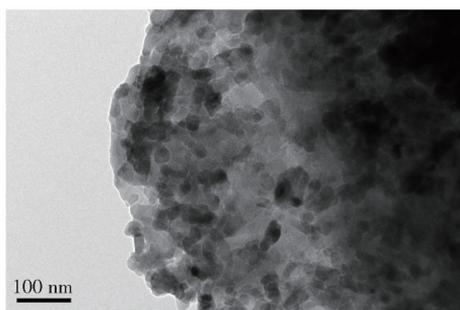


图 7  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  的 TEM 图

### 3 结论

首先在表面碳包覆控制材料颗粒尺寸基础上，采用不同价态离子 ( $\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ ) 体相掺杂制备离子掺杂型的  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$  正极材料。其中样品  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$  具有最高的放电比容量，在碳包覆改善  $\text{LiMnPO}_4$  材料颗粒之间的导电性基础上，通过锰位掺杂铁有利于改善充放电过程中的动力学条件，提高了电极的可逆比容量。

其次采用机械液相活化辅助高温固相法制备了非化学计量比  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.99-y}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_y\text{PO}_4/\text{C}$  的一系列纳米复合正极材料。 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{0.96}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  表现出最好的倍率性能和循环性

能，在 0.1C、0.2C、0.5C、1C 和 2C 倍率下的放电比容量分别为 141、133、115、108 和 74  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，保持了 0.05C 容量 147  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的 95.9%、90.5%、78.2%、73.5% 和 53.5%，并在不同倍率下都有较好的放电平台，显示了良好的倍率充放电性能。

#### [参考文献]

- [1] 常晓燕,王志兴,李新海,等. 锂离子电池正极材料  $\text{LiMnPO}_4$  的合成与性能[J]. 物理化学学报, 2004, 20(10): 1249-1252.
- [2] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, MASQUELIER C, et al. Mapping of Transition Metal Redox Energies in Phosphates with NASICON Structure by Lithium Intercalation[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(8): 2581-2586.
- [3] 王婷,赵双群,江涌. 离子掺杂对锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  电化学性能的影响[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2010, 31(1): 52-55.
- [4] SHIRATSUCHI T, OKADA S, DOI T, et al. Cathodic performance of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Mg}$  and  $\text{Zr}$ ) annealed in an inert atmosphere[J]. Electrochim. Acta, 2009, 54(11): 3145-3151.
- [5] 施志聪,杨勇. 聚阴离子型锂离子电池正极材料研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(4): 604-613.
- [6] YI H H, HU C L, FANG H S, et al. Optimized electrochemical performance of  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$  for lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(11): 4052-4057.
- [7] 梁风,戴永年,易惠华,等. 纳米级锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  [J]. 化学进展, 2008, 20(10): 1606-1611.
- [8] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K, MASQUELIER C, et al. Mapping of Transition Metal Redox Energies in Phosphates with NASICON Structure by Lithium Intercalation[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(8): 2581-2586.
- [9] YANG S, SONG Y, ZAVALIJ P, et al. Stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates[J]. Electrochem. Comm., 2002, 4(3): 239-244.
- [10] 施志聪,杨勇. 聚阴离子型锂离子电池正极材料研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(4): 604-613.
- [11] 米常焕. 橄榄石型  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合正极材料的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2005.
- [12] 张胜利,杨胜杰,宋延华. 锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  掺杂改性研究进展[J]. 电源技术, 2010, 34(3): 299-302.
- [13] 陈哈. 新型锂离子电池材料  $\text{LiFePO}_4$  的合成及改性研究[D]. 长沙:湖南大学, 2005.
- [14] 唐红辉,戴曦,张传福,等.  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂  $\text{LiFePO}_4$  正极材料

## Study on Supervalent Ion Doping Modification of LiMnPO<sub>4</sub>/C Composite Lithium Ion Battery Cathode Material

HE Jing-jing, DUAN Jian-guo, CAO Yan-bing, WANG Xian-shu,  
WANG Ding, ZHANG Ying-jie

**Abstract:** With LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and Mn powder as raw material, PVA as carbon source, uniform distribution and high reactivity precursor of [Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O + Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] was prepared by mechanical liquid activation precipitation method. Then carbon coating LiMnPO<sub>4</sub> material was obtained after roasting of as-prepared precursor. LiMnPO<sub>4</sub>/C has poor rate capability and cycling performance. Therefore, Mn-site substitution Li(Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C (M = Cr<sup>3+</sup>, V<sup>5+</sup>, Ti<sup>4+</sup>) was conducted by doping different valency ions. Among these alternatives, Li(Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>0.99</sub>Ti<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub>/C with Ti doping exhibits the highest discharge rate capacity of 134 mAh·g<sup>-1</sup> (0.05C). Under the optimization conditions, Li(Mn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>0.96</sub>Ti<sub>0.01</sub>Mg<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C displays discharge rate capacity of 141 and 108 mAh·g<sup>-1</sup>, at 0.1C and 1C, respectively. At 2C, the cycle discharge rate capacity is maintained well, with 74 mAh·g<sup>-1</sup> after 40 times cycling, which demonstrates the good rate performance and cycle stability.

**Key words:** Cathode material; LiMnPO<sub>4</sub>/C; Mechanical activation; Doping modification; Carbon coating ▲

---

### 期刊投稿系统上线通知

为加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况,本刊已开通“腾云”期刊全流程采编系统,投稿网址为 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。

首次投稿的作者请先注册,注册登录后即可向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

《有色设备》编辑部