◆研究开发与生态设计◆

不同锰源对$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$正极材料性能的影响研究

吴　松，余欣鑫，张志萍，陈嘉伟，吴永慧

（贵州磷化新能源科技有限责任公司，贵州 息烽　550000）

［摘　要］通过高温固相法工艺制备电池级磷酸锰铁锂材料，探讨以不同晶型锰化合物为锰源对磷酸锰铁锂正极材料性能的影响，采用X射线衍射仪、高分辨扫描电子显微镜及电化学性能测试对磷酸锰铁锂正极材料进行表征。研究发现，采用碳酸锰为锰源制备的$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C正极材料在0.1 C倍率下放电比容量为155.32 mA·h/g，1 C倍率下循环200次后电池的容量保持率为95.8%，压实密度为2.13 g/cm^3；采用四氧化三锰为锰源制备的$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C正极材料在0.1 C倍率下放电比容量为164.55 mA·h/g，1 C倍率下循环200次后电池的容量保持率为97.3%，压实密度为2.25 g/cm^3，具有较好的电性能与压实密度。

［关键词］锂离子电池；磷酸锰铁锂；磷酸铁；碳酸锰；四氧化三锰

［中图分类号］TM912　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2024）10-0013-05

Study on effect of different manganese sources on $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ cathode material

WU Song, YU Xinxin, ZHANG Zhiping, CHEN Jiawei, WU Yonghui

(*Guizhou Phosphate New Energy Technology Co., Ltd., Xifeng* 550000, *China*)

Abstract: Lithium manganese iron phosphate is prepared by high temperature solid phase process. The effects of different crystalline manganese compounds as manganese sources on lithium manganese iron phosphate cathode materials are investigated. The material is characterized by X-ray diffraction, high resolution scanning electron microscopy and electrochemical performance test. It is founded that the specific discharge capacity of the $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C cathode material prepared with manganese carbonate as manganese source is 155.3 mA·h/g at 0.1 C magnification, the capacity retention rate of the battery is 95.8% after 200 cycles at 1 C magnification, and the compaction density is 2.13 g/cm^3. Using manganese tetroxide as manganese source, the specific capacity of the $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C cathode material is 164.55 mA·h/g at 0.1 C magnification, the capacity retention rate of the battery is 97.3% after 200 cycles at 1 C magnification, and the compaction density is 2.25 g/cm^3, which is proved to be good electrical performance and compaction density.

Key words: lithium-ion battery; lithium manganese iron phosphate; iron phosphate; manganese carbonate; manganese tetroxide

0　引言

磷酸锰铁锂（$LiMn_xFe_{1-x}PO_4$，其中$0\leqslant x\leqslant 1$）相较于磷酸铁锂（$LiFePO_4$）展现了更高的电压平台（4.2～4.5 V），所以理论能量密度提升了约21%[1]，并且在低温条件下表现出卓越的容量保持能力，其Mn平台的容量发挥达到94.52%～95.52%[2]。与三元材料Li(NiCoMn)O_2相比，磷酸锰铁锂不仅使用了Fe、Mn这两种成本相对低廉的金属元素，而且为稳定的橄榄石结构，在材料成本和安全性上占据优势。然而，该材料橄榄石结构中的一维通道会限制离子和电子的传输效率[3-4]。此外，Mn^{2+}在电池循环过程中由于Jahn-Teller效应可能溶出并沉积，不仅形成缺锰相阻碍Li^+的嵌入与脱嵌，还破坏固体电解质界面膜（SEI膜），导致活性Li的损失，从而影响电池的循环寿命[5-6]。因此针对磷酸锰铁锂材料的优化研究主要围绕碳包覆、纳米化处理以及掺杂技术开展[7-9]，旨在改善材料的离子与电子电导率、减少

［收稿日期］2024-09-09

［作者简介］吴　松(1975-)，男，贵州福泉人，工程师，研究方向为磷系正极材料及其前驱体产业化应用。

［通信作者］余欣鑫(1996-)，女，贵州长顺人，助理工程师，从事磷化工、新能源材料研发工作。E-mial：18811536900@163.com

［基金项目］贵州优势特色矿产资源高效利用研究(黔科合战略找矿[2022]ZD006)

颗粒团聚、抑制锰溶出，以优化磷酸锰铁锂材料的性能。磷酸锰铁锂可采用多种方法制备，包括但不限于共沉淀法[10]、高温固相法[11]、溶胶–凝胶法[12]以及水热法[13]。各方法所制得的材料在颗粒形态和尺寸上各有特点，高温固相法因操作简便、成本经济且产量大，在工业化生产中受到青睐。本研究通过高温固相法制备磷酸锰铁锂，探究不同晶型锰化合物作为锰源时对电池级磷酸锰铁锂材料性能的影响，对于推动其工业应用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

本实验使用的试剂见表1。

表1 实验试剂

Table 1 Laboratory reagents

试剂	化学式	等级	厂家
无水磷酸铁	$FePO_4$	电池级	贵州磷化开瑞科技有限责任公司
磷酸一铵	$NH_4H_2PO_4$	电池级	贵州磷化开瑞科技有限责任公司
碳酸锰	$MnCO_3$	分析纯	麦克林试剂①
四氧化三锰	Mn_3O_4	分析纯	麦克林试剂
一水硫酸锰	$MnSO_4·H_2O$	分析纯	麦克林试剂
三氧化二锰	Mn_2O_3	分析纯	麦克林试剂
四水醋酸锰	$(CH_3COO)_2Mn·4H_2O$	分析纯	麦克林试剂
葡萄糖	$C_6H_{12}O_6$	分析纯	麦克林试剂
无水乙醇	C_2H_6O	分析纯	麦克林试剂
乙炔黑	C	电池级	深圳科晶②
聚偏二氟乙烯	$(CH_2CF_2)_n$	电池级	深圳科晶
N–甲基吡咯烷酮	C_5H_9NO	电池级	深圳科晶
六氟磷酸锂电解液	$LiPF_6$	电池级	深圳科晶

注：①上海麦克林生化科技股份有限公司，下同；②深圳市科晶智达科技有限公司，下同。

本实验使用的仪器有电热鼓风干燥箱、单温区管式炉、高速行星式球磨机、电化学工作站、切片机、扣式电池封口机、手套箱、精密对辊机、蓝电电池测试系统、比表面积与孔径同步分析仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、高频红外碳硫仪、X射线衍射仪、扫描电子显微镜等。

1.2 材料的合成与制备

为合成碳包覆的磷酸锰铁锂($LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C)，依据化学计量比$n(Li):n(Fe):n(Mn):n(PO_4)=1.0:0.4:0.6:1.0$准确称量$MnCO_3$、$FePO_4$、$Li_2CO_3$以及$H_3PO_4$，同时加入质量分数10%的葡萄糖作为碳源，并加入无水乙醇作为溶剂与助磨剂。将混合物在800 r/min的速率下球磨3 h；然后在100 ℃下干燥2 h，以蒸发溶剂并形成均匀的粉末；随后在氮气保护下将干燥的粉末在350 ℃下预烧4 h，除去有机杂质并初步形成晶体结构，然后物料在680 ℃下煅烧8 h，形成稳定的橄榄石结构。煅烧结束后，自然冷却至室温，将材料研磨成细粉，得到$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C产品。为评估不同锰源对材料性能的影响，分别使用$MnCO_3$、$MnSO_4·H_2O$、Mn_3O_4、Mn_2O_3以及$(CH_3COO)_2Mn·4H_2O$作为锰源，重复上述合成流程，制备了5组不同锰源的$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C样品，分别命名为LMFP–1至LMFP–5。

1.3 产品测试与表征方法

1.3.1 磷酸锰铁锂材料中锰、铁、磷含量检测

1） 锰含量 用高氯酸将磷酸锰铁锂样品溶液中的Mn^{2+}氧化为Mn^{3+}，以二苯胺磺酸钠作为指示剂，用硫酸亚铁铵（$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$）作为还原剂进行滴定至溶液颜色从紫色转变为无色，根据消耗的硫酸亚铁铵体积，计算样品中锰的含量。

2） 铁含量 依据《纳米磷酸铁锂》（GB/T 33822—2017）附录A，采用电位滴定法测定，用氯化亚锡（$SnCl_2$）将样品中的Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，随后向溶液中加入硫酸与磷酸混合酸，以重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）标准溶液进行滴定，结合所消耗的重铬酸钾标准溶液体积，计算样品中铁元素的含量。

3） 磷含量 依据《纳米磷酸铁锂》（GB/T 33822—2017）附录B，磷酸根离子和喹钼柠酮试剂反应生成黄色的磷钼酸喹啉沉淀，结合所消耗的喹钼柠酮溶液体积计算样品中磷含量。

1.3.2 磷酸锰铁锂材料中Mn、Fe原子比计算

磷酸锰铁锂材料中的Mn、Fe原子比根据两者的元素含量计算得出：

$$n(Mn)/n(Fe)=(m(Mn)/M(Mn))/(m(Fe)/M(Fe))。\quad(1)$$

m(Mn）和m(Fe）分别代表样品中锰和铁的质量，M(Mn）和M(Fe）是它们对应的摩尔质量。

1.3.3 材料的压实密度检测

通过压实密度仪进行测定，在垂直的内绝缘空心柱体上下两端配制两个测试电极，粉末样品装填于上下两个测试电极之间，设置测试参数压力范围为10～200 MPa，测试模具直径选择13 mm，结合压力、压强、厚度、取样质量、测试电极面积计算样品的压实密度。

1.3.4 材料的电化学性能与测试

按照质量比90∶5∶5精确称量活性物质$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C粉末、导电剂乙炔黑、黏结剂（5%的聚偏二氟乙烯）溶于N–甲基吡咯烷酮（NMP）中，搅拌5 h直至形成均匀且具有一定流动

性的料浆。用自动涂布设备将所制备的料浆均匀涂抹于铝箔上，然后将带有料浆的铝箔置于真空干燥箱内，于 80 ~ 100 ℃干燥 5 h，去除溶剂并固化黏结剂。干燥过程完成后，采用冲压设备将正极铝箔片压制为直径 12 mm 的圆形电极片。然后在氩气手套箱中，将上述正极片、微孔隔膜、高电压六氟磷酸锂电解液、金属锂负极以及密封垫圈依次组装成 CR2016 型扣式电池。电池组装完毕后，使用蓝电电池测试系统对电池进行充放电循环测试，使用 ivium 电化学工作站对电池进行交流阻抗谱测量。

1.3.5　材料的表征测试

物相表征采用日本理学株式会社生产的 D/max2500pe X 射线衍射仪（XRD），Cu 靶辐射，电压为 40 kV，电流为 50 mA，扫描速率为 5°/min，扫描范围为 5° ~ 90°。形貌表征采用德国 ZEISS（蔡司）公司的 GeminiSEM 360 高分辨扫描电镜。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

5 组样品的压实密度见表 2。由表 2 可以看出，LMFP–1、LMFP–3、LMFP–4 具有较好的压实密度，锰源分别为 $MnCO_3$、Mn_3O_4、Mn_2O_3，而以 $MnSO_4 \cdot H_2O$、$(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$ 为锰源的样品 LMFP–2、LMFP–5 具有较低的压实密度。根据经验，材料颗粒尺寸、形貌与结构、合成方法、添加剂、压力条件、环境温度与湿度都对材料压实密度有不同程度的影响，在本次实验中，其他条件保持一致，则较小的颗粒尺寸、一次颗粒为球形有助于提高压实密度，可以看到 LMFP–1、LMFP–3、LMFP–4 材料的粒径较 LMFP–2、LMFP–5 材料的粒径小，相差约 3 μm。

表 2　样品压实密度

Table 2　Compaction density of samples

样品编号	压实密度/(g·cm^{-3})	粒径 D_{50}/μm
LMFP–1	2.13	2.82
LMFP–2	1.98	5.26
LMFP–3	2.25	2.63
LMFP–4	2.08	3.01
LMFP–5	1.85	6.78

所得 5 组样品的 XRD 图谱见图 1。从图 1 中可以看出，所制 5 组样品的衍射峰与 $LiMnPO_4$ 的标准衍射图（PDF#74–0375，该 PDF 卡片为 2023 年磷酸锰铁锂团体标准规定）相对应，符合斜方晶系的橄榄石型结构，属于 pnmb 空间群，没有出现峰的偏移及杂峰，说明所制备的 5 组样品均为纯相磷酸锰铁锂。且 LMFP–1、LMFP–3 两组材料展现出强的衍射峰，说明这两组材料具有良好的结晶性。

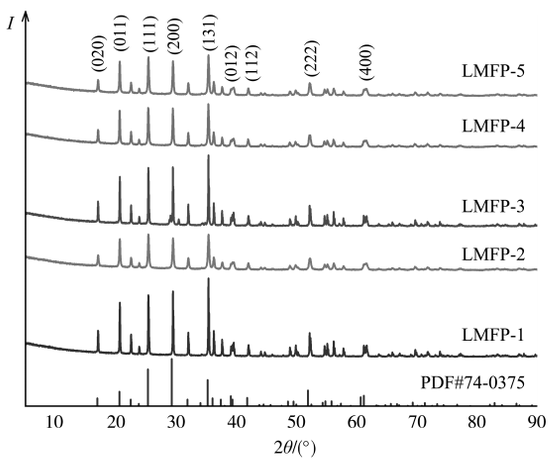

图 1　样品的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of samples

2.2　形貌分析

磷酸铁（FP）及所制 5 组样品的 SEM 图见图 2。如图 2a.所示，磷酸铁材料颗粒为不规则的多孔结构。如图 2b.至 2f.所示，5 组磷酸锰铁锂材料的一次颗粒均为球形，直径 2 ~ 3 μm，表面疏松的孔状结构形成了立体三维网状导电网络，有利于电解液的充分渗透，且较短的枝状结构有利于 Li^+ 的嵌入/脱出反应。在磷酸锰铁锂晶体结构中，Li^+ 位于八面体间隙位置，而 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 占据八面体配位的中心位置，PO_4^{3-} 则形成四面体配位，这些四面体通过共享顶点氧原子连接在一起，形成一维通道利于 Li^+ 的传输。

在图 2b.中，LMFP–1 一次颗粒表面三维孔状结构较为紧凑。锰源为 $MnCO_3$，是玫瑰色三角晶系菱形晶体，在惰性氛围中 593 K 以上温度下煅烧，会分解生成 MnO 和 CO_2，CO_2 有助于形成材料的三维导电网络[9]，会影响材料颗粒的形态和尺寸，从而影响倍率能力和循环稳定性。

在图 2c.中，LMFP–2 材料一次颗粒表面形成部分团聚状，析出了少量晶体。锰源为 $MnSO_4 \cdot H_2O$，是白色单斜晶系细结晶，在惰性氛围中煅烧首先会失去结晶水，然后分解成 SO_2、SO_3、MnO。由于 SO_2 和 SO_3 都是强氧化剂，可能腐蚀煅烧设备和管道[14]，释放金属离子，这些金属离子可能污染磷酸锰铁锂材料，且煅烧过程如果存在水分，两种气体形成硫酸可能导致磷酸锰铁锂表面腐蚀，影响材料的结构完整性和电化学性能[15]。SO_2 和 SO_3 可能与煅烧过程中的其他反应物（如碳酸锂）反应，生成硫酸盐[16]，这会导致磷酸锰铁锂材料中的杂质增多，影响其电化学性能，如容量、循环寿命和倍率能力。

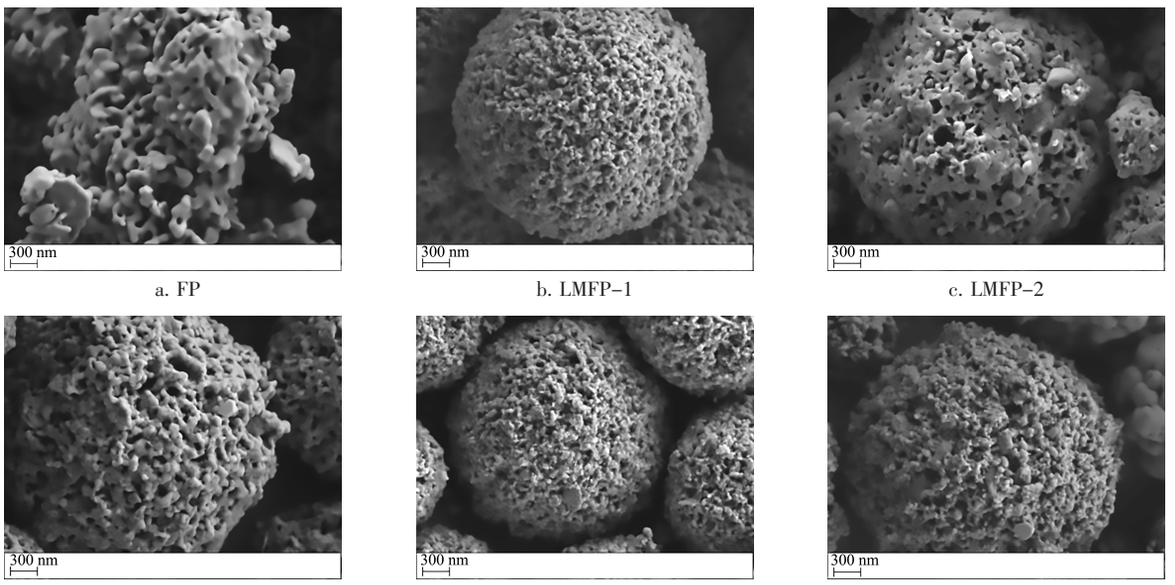

图2　磷酸铁及所制样品的SEM图

Fig. 2　SEM images of FP and samples

在图2d.中，LMFP-3材料一次颗粒的表面为光滑三维孔状结构，且枝状结构的大小较均匀。原料中的锰源为Mn_3O_4，是黑色四方结晶，O^{2-}为立方紧密堆积，Mn^{2+}占四面体空隙，Mn^{3+}占八面体空隙，在惰性氛围中1 443 K以下温度煅烧，主要产物仍然是Mn_3O_4，但因为John-Teller效应变形为四方晶系尖晶石结构，经过高温煅烧，其物理性质可得到优化，如改善结晶度、去除杂质、调整颗粒形态[17]。

在图2e.中，LMFP-4材料一次颗粒表面较粗糙、松散，且三维孔洞较少。原料中的锰源为Mn_2O_3，是黑色立方系晶体，在惰性氛围中煅烧，理论上主要产物仍是Mn_2O_3。

在图2f.中，LMFP-5材料一次颗粒中既存在表面三维孔状结构球形颗粒，又存在表面团聚结构的球形颗粒。原料中的锰源为$(CH_3COO)_2Mn\cdot 4H_2O$，是淡红色透明单斜晶体，在惰性氛围中煅烧的主要产物为CO_2、H_2O、MnO_2。

2.3　电性能分析

工作电压为2.0 ~ 4.5 V，5组样品在0.1 C恒电流下的充放电曲线见图3。由图3可知，LMFP-1至LMFP-5材料在0.1 C倍率下放电比容量分别为155.32、144.57、164.55、146.83、131.20 mA·h/g，对应锰源分别为$MnCO_3$、$MnSO_4\cdot H_2O$、Mn_3O_4、Mn_2O_3以及$(CH_3COO)_2Mn\cdot 4H_2O$，说明以Mn_3O_4、$MnCO_3$为锰源制备的$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C材料拥有较好的放电比容量。

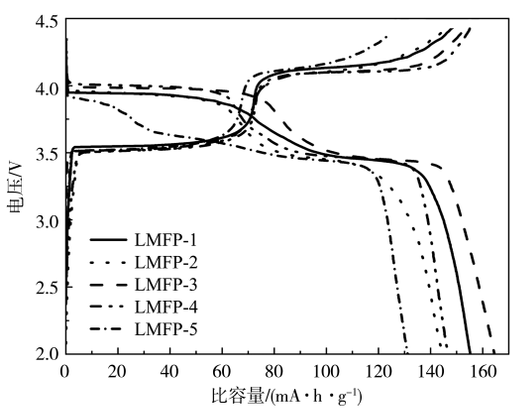

图3　样品的比容量-电压

Fig. 3　Relationship of specific capacity and voltage of samples

5组样品在1 C倍率下循环200次的放电曲线见图4。由图4可以看到，LMFP-1至LMFP-5材料容

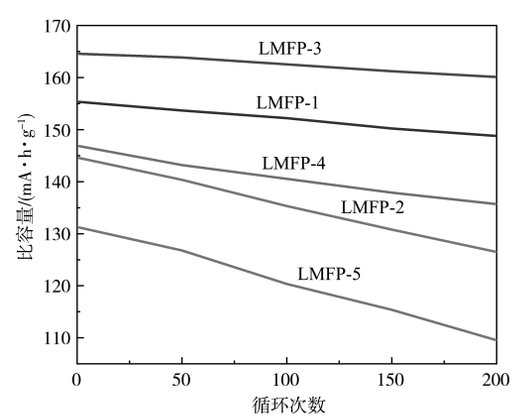

图4　样品的循环次数-比容量

Fig. 4　Relationship of the number of cycles and specific capacity of samples

量保持率分别为95.8%、87.5%、97.3%、92.4%、83.5%，说明以Mn_3O_4、$MnCO_3$为锰源制备的$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C材料拥有较好的循环性能。

3　结论

通过高温固相法工艺制备电池级磷酸锰铁锂材料，探讨以不同晶型锰化合物为锰源对磷酸锰铁锂正极材料性能的影响。研究结果表明，采用高温固相法以四氧化三锰与碳酸锰作为锰源、磷酸铁作为铁源制备的$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C正极材料较其他锰源材料结晶度、电性能、压实密度表现更优异，采用碳酸锰为锰源制备的$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C正极材料在0.1 C倍率下放电比容量为155.32 mA·h/g，在1 C倍率下循环200次后，电池的容量保持率为95.8%，压实密度为2.13 g/cm^3；采用四氧化三锰为锰源制备的$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$@C正极材料在0.1 C倍率下放电比容量为164.55 mA·h/g，1 C倍率下循环200次后，电池的容量保持率为97.3%，压实密度为2.25 g/cm^3，具有较好的电性能与压实密度。

四氧化三锰、碳酸锰等作为较易获得的锰化工产品，通常具有较高的纯度，引入的杂质含量低，而且四氧化三锰与其他反应物（如磷酸盐和锂源）具有良好的化学兼容性，可以促进均匀的混合和反应，有利于形成结晶良好、性能优异的磷酸锰铁锂材料。以四氧化三锰、碳酸锰为锰源，不仅可以提高磷酸锰铁锂材料的性能，而且具有工艺和成本优势，符合电池行业对高性能、低成本材料的追求。

［参考文献］

［1］ YANG L, WANG Y, WU J H, et al. Facile synthesis of micro-spherical $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$/C cathodes with advanced cycle life and rate performance for lithium-ion battery[J]. Ceramics International, 2017, 43(6): 4821-4830.

［2］ 刘飞,苑永,孔德香,等.磷酸锰铁锂低温性能的研究[J].电源技术,2023,47(4):444-447.
LIU F, YUAN Y, KONG D X, et al. Study on low temperature properties of lithium ferromanganese phosphate[J]. Chinese Journal of Power Sources,2023,47(4):444-447.

［3］ AN L, LIU H, LIU Y, et al. The best addition of graphene to $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$/C cathodematerial synthesized by wetball milling combined withspray drying method[J]. Journal of Alloys and Compounds,2018,767:315-322.

［4］ KAGAWA K, HOSONO E, OKUBO M, et al. Electrochemical properties of $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)/vapor grown carbon fiber core-sheath composite nanowire synthesized by electrospinning method[J]. Journal of Power Sources,2014,248:615-620.

［5］ YU M, LI J, NING X H. Improving electrochemical performance of $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ cathode by hybrid coating of Li_3VO_4 and carbon [J]. Electrochimica Acta,2021,368:137597.

［6］ WI S, PARK J, LEE S, et al. Insights on the delithiation/lithiation reactions of $Li_xMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$ mesocryatals in Li^+ batteries by in situ techniques[J]. Nano Energy, 2017, 39: 371-379.

［7］ HUANG Y, YANG T, ZHAO G, et al. Revealing the degradation mechanism of $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ by the single-particle electrochemistry method[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11:957-962.

［8］ MENG S, ZHANG Z, HAN W, et al. Synthesis of carbon-coated $LiFePO_4$ cathode material by one-step microwave-assisted pyrolysis of ionic liquid process[J]. Nano, 2016,11:1-7.

［9］ DING D, MAEYOSHI Y, KUBOTA M, et al. Highly improved performances of $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ cathode with in situ electrochemically reduced graphene oxide[J]. Journal of Alloys and Compounds,2019,793:627-634.

［10］ YANG W, BI Y, QIN Y, et al. $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$/C cathode material synthesized via co-precipitation method with superior high-rate and low-temperature performances for lithium-ion batteries[J].Journal of Power Sources, 2015, 275:785-791.

［11］ ZHOU X, XIE Y, DENG Y, et al. The enhanced rate performance of $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$/C cathode material via synergistic strategies of surfactant-assisted solid state method and carbon coating[J].Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(3):996-1004.

［12］ KIM J, VIJAYA R, ZHU L, et al. Improving electrochemical properties of porous iron substituted lithium manganese phosphate in additive addition electrolyte [J]. Journal of Power Sources, 2015, 275:106-110.

［13］ XU Z, XIAO L, WANG F, et al. Effects of precursor synthesis time and synthesis temperature on the physical and electrochemical properties of Li ($Ni_{1-x-y}Co_xMn_y$) O_2 cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248:180-189.

［14］ 谭兰衍.碳纳米管对磷酸铁锂的原位改性研究[D].长沙:湖南大学,2014.
TAN L Y. In-situ modification of lithium iron phosphate by carbon nanotubes[D]. Changsha:Hunan University,2014.

［15］ 刁志中,刘恋,王永武,等.预处理流程对磷酸铁锂动力电池性能的影响[J].电源技术,2018,42(5):618-619,629.
DIAO Z Z, LIU L, WANG Y W, et al. Effect of pretreatment process on Performance of lithium iron phosphate power battery[J]. Chinese Journal of Power Sources,2018,42(5):618-619,629.

［16］ 蔡世赋.SO_2、SO_3对回转窑煅烧和熟料质量的影响[J].山西建材,2000(1):9-13.
CAI S F. Effect of SO_2 and SO_3 on calcination and clinker quality of rotary kiln[J]. Shanxi Building Materials, 2000(1): 9-13.

［17］ 汪志华.高比能磷酸锰铁锂正极材料的结构设计及电化学改性研究[D].武汉:武汉工程大学,2022.
WANG Z H. Structural design and electrochemical modification of high specific energy lithium ferro manganese phosphate cathode materials[D]. Wuhan:Wuhan Institute of Technology,2022.