

定-转子反应器制备 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M=\text{Mn}, \text{Ni}$) 粉体及其电性能研究

曲 鹏, 闫暄崎, 李 成, 宋云华, 刘晓林

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用具有高效传质和微观混合性能的定-转子反应器制备了 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($x=0.00, 0.03, 0.05, 0.07$) 粉体, 分别用作正极材料制成电池后, 采用电池测试系统测定了电池的电化学性能随温度的变化规律。结果表明, 粉体颗粒呈类球形, 尺寸分布均匀, 粒径范围为 5~10 μm , Mn 和 Ni 的掺杂没有改变粉体的晶体结构。以 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ 2 种组成的粉体性能最好, 在倍率 0.1 C 下, 所得电池的首次充放电比容量在室温和 50 $^\circ\text{C}$ 时, 分别为 153.2 和 155.7 mAh/g, 及 156.4 和 160.4 mAh/g; 100 次充放电循环后电池的容量保持率分别为 95.4% 和 96.5%, 及 93.8% 和 95.0%。借助具有过程强化作用的定-转子反应器制备的 Mn 和 Ni 掺杂 LiFePO_4 正极材料的电性能得到显著提高, 原因是定-转子反应器一方面可以制备颗粒尺寸均匀的粉体, 另一方面又可使掺杂的 Mn 和 Ni 在粉体颗粒中均匀分布, 两者同时提高了电池中 Li^+ 的扩散速率, 进而提高了锂离子电池的电化学性能和高温电性能。

关键词: $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$; $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$; 定-转子反应器; 电化学性能; 高温电性能

中图分类号: O646.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-424-06

锂离子电池由于其体积小、质量轻、能量大等优点在便携式电器、电动车和军事航天等领域有着广泛的应用前景。其中, 以 LiFePO_4 作为正极材料的电池由于成本低、环境友好、安全无毒等特点受到广泛关注^[1], 但目前还存在充放电比容量小、循环寿命短及高温电性能差等问题^[2-4]。为此, 人们采用包覆导电碳^[5]、掺杂金属离子^[6]以及减小 LiFePO_4 颗粒尺寸^[7]等手段来提高它的电化学性能和高温电性能。

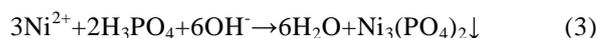
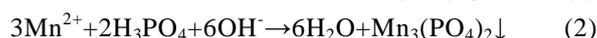
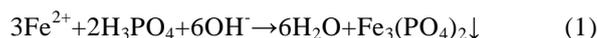
制备 LiFePO_4 的方法主要有共沉淀法^[8]、溶胶-凝胶法和水热法^[9]。这些方法所用的设备大多是普通搅拌机, 液-液微观混合效果差, 容易造成粉体颗粒尺寸不均, 对 LiFePO_4 的电化学性能和高温电性能产生不利影响^[10]。定-转子反应器是一种新型的过程强化设备, 具有多层定子和转子交错安装的特殊内部结构^[11]。流体在定子和转子之间流动的过程中被破碎分散并不断地进行再分布, 促进了两相之间的传质, 有效地控制颗粒尺寸。本实验将利用定-转子反应器结合液相共沉淀法制备 LiFePO_4 粉体, 并研究掺杂 Mn 和 Ni 后作为正极材料的锂离子电池的电化学性能和高温电性能的影响。

1 实 验

实验原料: 氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$); 磷酸(H_3PO_4); 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$); 以上试剂均为分析纯。配制并量取 200 mL 浓度为 0.8 mol/L 的 LiOH 溶液作为反应液 I, 按摩尔比 $\text{Fe}:\text{Mn}:\text{P}:\text{Li}=0.8(1-x):0.8x:1:3$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{Fe}:\text{Ni}:\text{P}:\text{Li}=0.8(1-x):0.8x:1:3$ ($x=0.00, 0.03, 0.05, 0.07$) 分别配制并量取 200 mL Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 H_3PO_4 混合溶液以及 200 mL Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 和 H_3PO_4 混合溶液, 用氨水调整 $\text{pH}=9$ 后作为反应液 II。乙炔黑; 聚偏氟乙烯; N-甲基吡咯烷酮; 金属锂片; 2400 聚丙烯膜; 1.0 mol/L LiPF_6 的 EC/DMC (体积比 1:1) 溶液为电解液; 以上试剂均为电池级。

实验设备: 定-转子反应器; Nabertherm RS 管式电炉; Bruker D8 Advanced 型 X 衍射仪; JSM-4700 型扫描电镜; Land CT2001A 电池测试系统。

共沉淀反应原理按照式(1)~(4)进行。



从原理上看, 控制体系的 pH 对沉淀产生有重要影响, 因此反应过程中将反应液 I 逐滴加入至定-转子

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51372014)

作者简介: 曲 鹏, 男, 1992 年生, 博士生, 北京化工大学化工学院, 北京 100029, 电话: 010-64443507, E-mail: 1518919348@qq.com

反应器, 反应液 II 以连续操作方式注入反应器, 保持循环流动。

按照图 1 所示结合共沉淀法制备前驱体粉体。将反应液 I 置于储罐 1 中, 反应液 II 置于储罐 2, 分别加热至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 待用。开启预先通入 N_2 的定-转子反应器, 通过调频仪调节转子转速为 2000 r/min , 通过蠕动泵 2 将反应液 II 注入反应器, 由出口返回到储罐 2 中, 保持液体循环流动, 利用蠕动泵 1 将储罐 1 中的反应液 I 以 11 mL/min 滴加速度逐滴加入到反应器中与反应液 II 接触并发生反应, 直到反应液 I 完全加入到体系, 一定时间后停止溶液循环。将储罐中的前驱体悬浊液过滤、洗涤后, 得到 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 前驱体。

将前驱体粉体加入到 5% (质量分数) 的葡萄糖溶液中充分混合, 干燥后置于管式电炉中, 在弱还原气氛 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 8 h 得到 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 粉体。

采用 X 衍射仪对 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 粉体进行物相分析, Cu 靶, $\lambda=0.154\text{ nm}$, 扫描范围为 $10\text{ }^\circ\text{--}70\text{ }^\circ$; 扫描速率 $4\text{ }^\circ/\text{min}$ 。采用 SEM 表征粉体颗粒的微观形貌。

将粉体分别与乙炔黑、聚偏氟乙烯按质量比 $16:3:1$ 混合, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮混合成浆料, 将其均匀涂覆在铝箔纸上, 烘干后辊轧薄片至厚度为 $30\text{ }\mu\text{m}$, 然后将薄片剪裁成圆形正极片, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 6 h 后待用。以金属锂片为负极, 2400 聚丙烯膜为隔膜, 与电解液一起在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池。采用电池测试系统测试实验电池的电化学性能, 测试电压范围为 $2.5\text{--}4.5\text{ V}$ 。

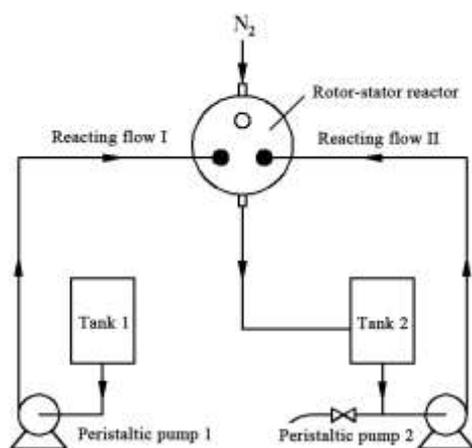


图 1 制备 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M=\text{Mn}, \text{Ni}$) 前驱体实验装置示意图

Fig.1 Experimental equipment schematic for preparation of $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M=\text{Mn}, \text{Ni}$) precursors in rotor-stator reactor

2 结果与讨论

2.1 粉体结构表征

图 2 是 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 粉体的 XRD 图谱。由图 2 可知, 掺杂后的 LiFePO_4 粉体与未掺杂粉体的衍射峰位置基本一致且与标准卡片 JCPDS 40-1499 吻合, 说明 Mn 和 Ni 分别掺杂到晶体 LiFePO_4 的结构中, 且所制备粉体的主晶相为正交晶橄榄石结构, 空间群为 Pmnb 。

2.2 形貌表征

图 3 是 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 粉体的 SEM 照片。从图中可知, 粉体颗粒呈类球形, 颗粒尺寸分布均匀, 未掺杂的 LiFePO_4 颗粒粒径约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。随着 Mn 和 Ni 掺杂量的增加, 颗粒粒径逐渐减小, 当 Mn 掺杂量增大到 0.3 时, 粒径减小到 $7\text{ }\mu\text{m}$; 同样, 当 Ni 掺杂量从 0.03 增加到 0.07 时, 颗粒粒径从 $7\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。 LiFePO_4 颗粒的尺寸对 LiFePO_4 正极材料的电化学性能具有显著影响, 颗粒越小, Li^+ 的扩散路径越短。因此结合图 3 中 LiFePO_4 颗粒尺寸的变化规律可知, 适当地增加 Ni 的掺杂量对材料电化学性能的提高是有利的。

2.3 电化学性能

2.3.1 首次充放电性能

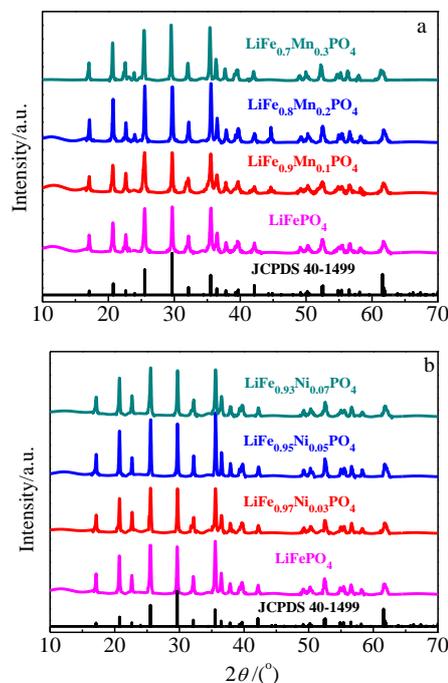


图 2 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 粉体的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (a) and $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ (b)

powders

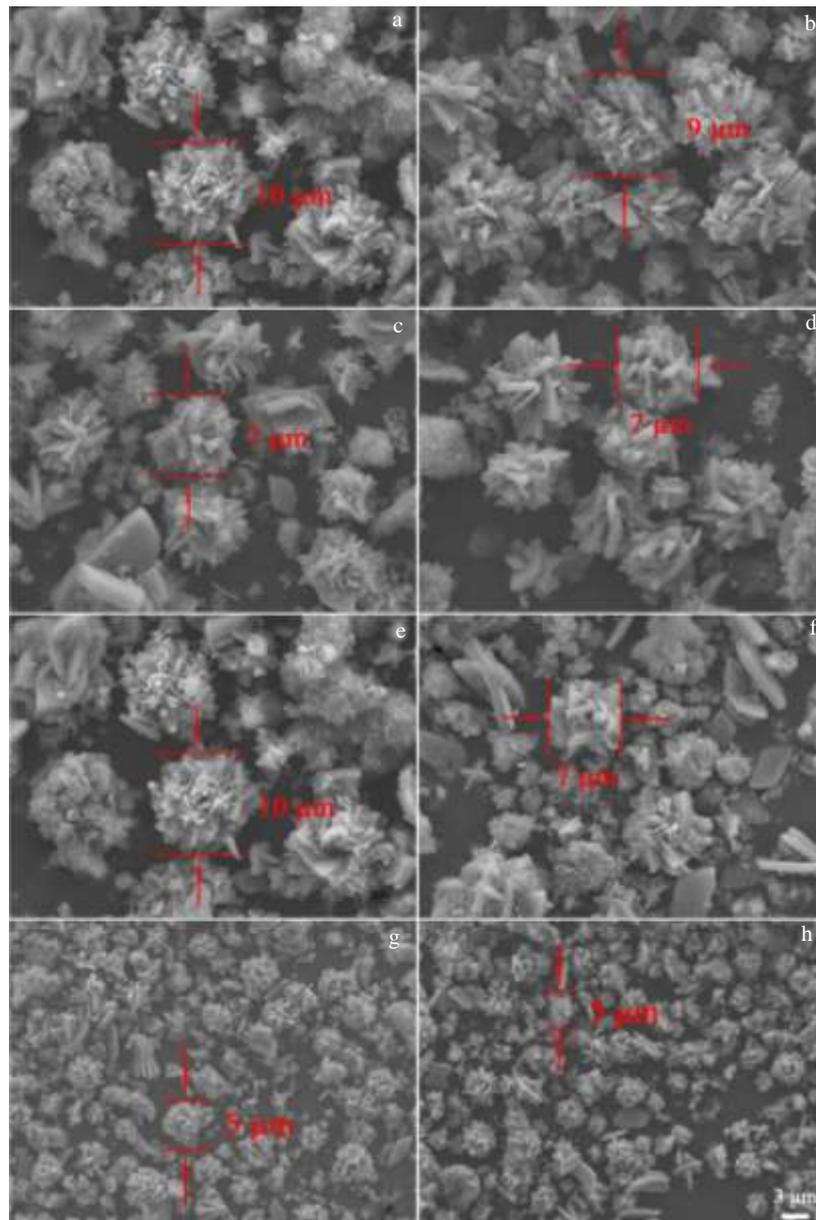


图 3 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 粉体的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (a~d) and $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ (e~h) powders: (a) $x=0.0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.2$, and (d) $x=0.3$; (e) $x=0.00$, (f) $x=0.03$, (g) $x=0.05$, and (h) $x=0.07$

图 4 是以 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 粉体为正极材料的电池在 25 °C、0.1 C 下的首次充放电曲线。由图可知，电池的充放电性能随 Mn 和 Ni 掺杂量的增加出现先增加后减小的趋势，在 Mn 和 Ni 的掺杂量分别为 $x=0.2$ 和 $x=0.05$ 时，材料的首次充放电性能最好，分别是 153.2 和 155.7 mAh/g。这是因为均匀分布于 LiFePO_4 正极材料中的 Mn 和 Ni，可以拓宽 Li^+ 的迁移通道并减弱了 Li-O 共价键的键能，提高了 Li^+ 的扩散速率，有利于 Li^+ 的嵌入和脱出，及电池电性能提高。

2.3.2 循环性能

图 5 为以 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 粉体作为正极材料的电池在 25 °C、0.1 C 下经 100 次充放电循环后的循环性能图。由图可知， $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ 的循环性能最好，经循环 100 次后的容量保持率高达 95.4% 和 96.5%。良好的循环稳定性是由粉体的尺寸和分散均一性决定的，这主要归因于定-转子反应器在粉体制备过程所起的强化作用。反应

液经过定子和转子上的同心环通道时在高强度的离心力和剪切力作用下被高度分散, 达到了微观反应效果, 前驱体的成核数量增加, 使后续沉淀有更多的成核中心, 所以最终获得了尺寸均一、分布均匀的粉体。这种粉体克服一般粉体团聚的缺陷, 有更大的比表面积, 用作正极材料能与电解质溶液充分接触, 在循环过程中保证电池反应稳定进行。

2.4 高温电性能

2.4.1 首次充放电性能

分别在 25、50 和 60 °C 时考察以 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ 为正极材料的电池在 0.1 C 倍率下的首次充放电效果, 结果如图 6a 和 6b 所示。可以看出, 当温度由 25 °C 增加到 50 °C 时, 电池首次充放电比容量分别由 153.2 和 155.7 mAh/g 增加到 156.4 和 160.4 mAh/g; 当温度继续增加至 60 °C 时, 电池的放电比容量迅速下降。电池在 50 °C 下拥有较优的电化学性能, 主要是因为 Mn 和 Ni 在粉体中均匀分布, 粉体在制备过程中采用了过程强化设备, 从分子离子的水平加强了传质作用, 有利于粉体的均匀性。掺杂 Mn 和 Ni 可以降低 LiFePO_4 的费米能级, 从而使能隙变窄, 产生阳离子空位, 增加了 LiFePO_4 材料导电性能, 提高 Li^+ 扩散速度; 而温度升高会使 Mn 和 Ni 的费米能级进一步降低, 令正极材料中阳离子空位浓度增大, Li^+ 扩散速度增加, 使电池在高温下也有良好的导电性和电化学性能。

图 4 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 电池 0.1 C 下的首次充放电曲线

Fig.4 First charge-discharge plots of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (a) and $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ (b) battery at 0.1 C

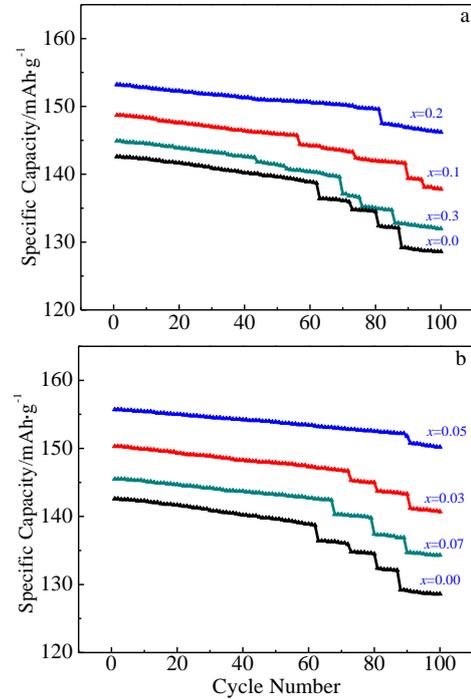


图 5 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 电池 0.1 C 下的循环性能图

Fig.5 Cycle performances of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (a) and $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ (b) battery at 0.1 C

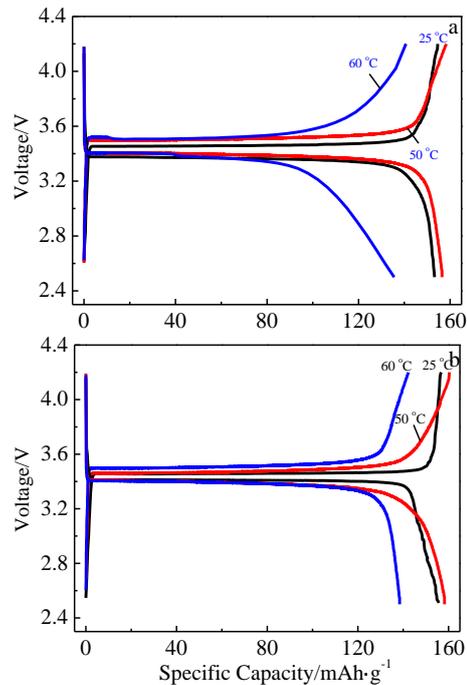
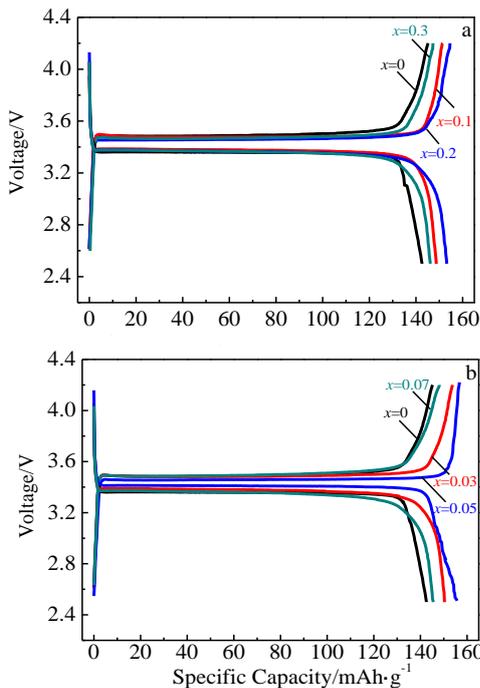


图 6 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ 电池在 0.1 C 不同温度

下的首次充放电曲线

Fig.6 First charge-discharge plots of $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ (a) and $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ (b) battery at 0.1 C and different temperatures

2.4.2 循环性能

图 7a 和 7b 分别为在不同的温度时, 以 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ 为正极材料的电池在 0.1 C 下的循环性能图。从图中可知, 在 50 °C 时, 电池经 100 次循环后的放电比容量较优, 分别为 146.7 和 152.4 mAh/g, 容量保持率分别为 93.8% 和 95.0%。

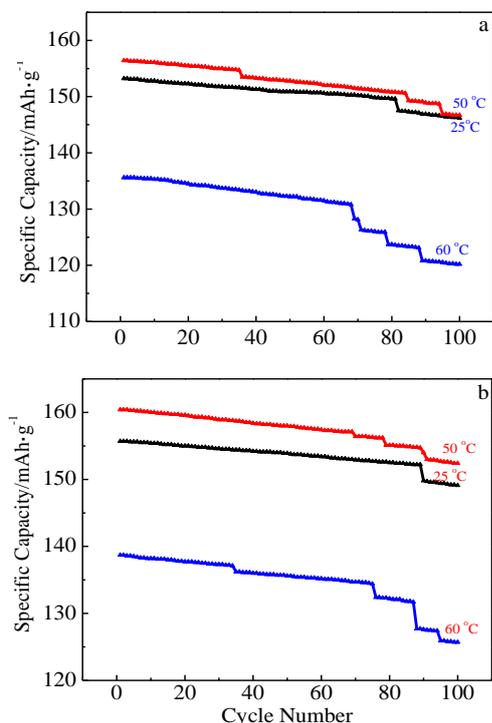


图 7 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ 电池在 0.1 C 不同温度下的循环性能图

Fig.7 Cycle performances of $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ (a) and $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ (b) battery at 0.1 C and different temperatures

电池在高温下表现出较好的循环性能, 一方面归因于定-转子反应器制备的粉体尺寸均匀, 粒径小, 分散性好, 高温下正极材料与电解质溶液反应加快, 在表面形成一层固体电解质界面膜(SEI膜), 这种粉体颗粒使 SEI 膜生长规则有序, 在高温下能够形成致密的 SEI 膜, 避免电解质分子嵌入对正极材料的破坏; 另一方面归因于掺杂的 Mn 和 Ni 在粉体颗粒中均匀分布, 使得充放电过程中 Li^+ 从 LiFePO_4 相中的嵌入和脱

出变得容易, 这两点都可以提高 Li^+ 的扩散速率, 大大提高了电池在高温下的循环稳定性。

3 结论

1) 采用具有过程强化性能的定-转子反应器, 以连续操作方式成功地制备了类球形、粒度均匀且为正交晶橄榄石结构的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ 粉体, 少量 Mn 和 Ni 的掺杂不改变粉体的晶体结构, 颗粒粒径随着 Mn 和 Ni 掺杂量的增加从 10 μm 逐渐减小到 5 μm 。

2) 25 °C 时, 以 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ 为正极材料的电池电化学性能最好, 在 0.1 C 下首次放电比容量达 153.2 和 155.7 mAh/g, 循环 100 次后容量保持率为 95.4% 和 96.5%, 主要是由于粉体颗粒尺寸小和分布均匀引起的。

3) 以 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ 为正极材料的电池在 50 °C、0.1 C 下的首次放电比容量分别为 156.4 和 160.4 mAh/g, 循环 100 次后容量保持率为 93.8% 和 95.0%, 表明该材料有较好的高温电化学性能, 这主要源于定-转子反应器的使用, 其制备出的粉体颗粒均匀分布, 同时又使掺杂的 Mn 和 Ni 在粉体颗粒中均匀分布, 这些都有助于提高锂离子电池的电化学性能和高温电性能。

参考文献 References

- [1] Hu L H, Wu F Y, Lin C T *et al.* *Nat Commun*[J], 2013, 4(2): 1687
- [2] Paul B J, Gim J, Baek S *et al.* *J Nanosci Nanotechnol*[J], 2015, 15(8): 6168
- [3] Ridgway P, Zheng H H, Bello A F *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2012, 159(5): A520
- [4] Utsunomiya T, Hatozaki O, Yoshimoto N *et al.* *J Power Sources*[J], 2011, 196(20): 8598
- [5] Bai N B, Xiang K X, Zhou W *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2016, 191: 23
- [6] Naik A, Zhou J, Gao C *et al.* *J Energy Inst*[J], 2016, 89(1): 21
- [7] Caban-Huertas Z, Ayyad O, Dubal D P *et al.* *Sci Rep*[J], 2016, 6: 27 024
- [8] Bai N B, Chen H, Zhou W *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2015, 167: 172
- [9] Liu Y, Chen J W, Chen L L *et al.* *J Mater Sci: Mater Electron*[J], 2016, 27(11): 12 258
- [10] Yang J L, Wang J J, Tang Y J *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2013, 6(5): 1521
- [11] Lin Haixia(林海霞), Song Yunhua(宋云华), Chu Guangwen

(初广文) *et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*(高校化学工程学报)[J], 2007, 21(5): 882

Synthesis of $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M= \text{Mn, Ni}$) in a Rotor-Stator Reactor and Its Electrical Performance

Qu Peng, Yan Xuanqi, Li Cheng, Song Yunhua, Liu Xiaolin

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composite, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) and $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($x=0.00, 0.03, 0.05, 0.07$) powders were synthesized in a rotor-stator reactor which possesses high efficient performances of mass transfer and micro-mixing. The powders were used as cathode materials in the batteries and the battery test system was employed to explore the dependence of electrochemical property on temperature. Results show that the particle is near-sphere, uniformly distributed and in the particle size of 5~10 μm . The crystallographic evidence demonstrates that the introduction of Mn and Ni does not change the host crystal structure. The powders of $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$ exhibit the best performance. At room temperature, their first charge-discharge specific capacities are 153.2 and 155.7 mAh/g at 0.1 C and their capacity retention ratios are 95.4% and 96.5% after 100 cycles, respectively. At 50 °C, their first charge-discharge specific capacities are 156.4 and 160.4 mAh/g at 0.1 C and their capacity retention ratios are 93.8% and 95.0% after 100 cycles, respectively. On the one hand, the rotor-stator reactor makes the obtained particle homogeneously dispersed. On the other hand, it also causes the doping Mn and Ni to distribute uniformly in the particle. Both of the two advantages increase the Li^+ ionic diffusion rate and enhance the electrochemical and high-temperature electrical properties of the materials.

Key words: $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$; $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$; rotor-stator reactor; electrochemical property; high-temperature electrical property

Corresponding author: Liu Xiaolin, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composite, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China, Tel: 0086-10-64443507, E-mail: liuxl@mail.buct.edu.cn