

锰掺杂对纯化磷酸铁制备磷酸铁锂电池正极材料的影响

李光明¹, 刘小瑜¹, 张家玮¹, 吴敏昌², 乔永民², 王利军¹

(1. 上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209; 2. 上海杉杉科技有限公司, 上海 201209)

摘 要: 以废弃磷化渣为原料, 利用酸液水热过滤法对磷化渣提纯。将所得纯度较高的磷酸铁为铁源, 通过加入锰盐来制备含有掺杂锰元素的前驱体, 经过高温还原后可得到掺杂锰元素的磷酸亚铁锂/碳电池正极材料。利用 X 射线衍射仪、X 射线荧光光谱仪、扫描电子显微镜和 LAND 测试仪对不同组成的磷酸铁锂/碳电池正极材料的颗粒形貌、物相及扣式电池的电化学性能进行表征。结果表明: 掺杂锰元素的磷酸亚铁锂/碳材料在大倍率下仍能保持较高的容量保持率, 这对于制作大倍率电池具有重要的意义。

关键词: 磷化渣; 磷酸铁锂; 正极材料; 离子掺杂

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Effect of Manganese Doping on Preparation of Cathode Materials for Purification of Lithium Iron Phosphate Battery

LI Guangming¹, LIU Xiaoyu¹, ZHANG Jiawei¹, WU Minchang²,
QIAO Yongmin², WANG Lijun¹

(1. School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2. Shanghai Shanshan Technology Co., Ltd., Shanghai 201209, China)

Abstract: The wasted phosphating slag as raw material was purified by acid hydrothermal filtration method. Used the obtained high-purity iron phosphate as an iron source, a manganese-containing precursor was prepared by adding a manganese salt. After reduction at high temperature, a lithium iron phosphate/carbon battery cathode material doped with manganese can be obtained. The particle morphology, phase and electrochemical properties of the lithium iron phosphate/carbon battery cathode materials with different compositions were characterized by x-ray diffractometer, energy dispersive x-ray diffraction, scanning electron microscope and LAND tester. The results show that the lithium iron phosphate/carbon material doped with manganese can maintain good capacity retention rate under large magnification, which is of great significance for making large rate batteries.

Keywords: phosphate slag; lithium iron phosphate; cathode material; ion doping

0 引言

磷化渣是金属表面预处理时, 磷化过程的必然产物, 它是一种淡黄色固体废渣。根据磷化渣中主

要组分不同, 可分为锰系和铁系磷化渣。磷化渣的主要成分为磷酸铁 (FePO_4)、磷酸锰 [$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$] 和磷酸锌 [$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$], 可能还含有少量 Ca、Ni 等金属离子^[1-2]。磷化渣属于 HW17 类型危险固体废物,

收稿日期: 2018-10-09

通信作者: 王利军 (1972-), 男, 河南安阳人, 教授, 博士, 主要研究方向为功能氮掺杂碳纳米管材料制备及应用、复合功能材料新合成方法及应用。E-mail: ljwang@sspu.edu.cn

基金项目: 上海第二工业大学研究生项目基金 (EGD16YJ0024), 浦东新区科技发展基金创新资金 (PKJ2014-Z03), 上海第二工业大学材料科学与工程重点学科 (XXKZD1601), 上海市教委曙光人才计划 (09SG54) 资助

被记录在《国家危险废物名录》之中,对其处置需要经过严格的管控和处理^[3]。目前的主要处理方式以填埋为主,但会对周围的土壤、水体和大气造成严重污染。如果能将 FePO_4 或 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 从磷化渣中提取出来,用作制备磷酸亚铁锂和磷酸锰锂正极材料的主要原料,既可以实现磷化渣的资源化综合利用,又可以降低磷酸亚铁锂正极材料的原料成本^[4]。

现代经济的发展使得人们越来越重视锂离子电池应用,锂离子电池具有能量密度高、充放电电流大和循环寿命长等优点,使其成为本世纪最有竞争力和发展前景的动力源^[5]。磷酸铁锂 (LiFePO_4) 具有安全性能好、理论容量高和良好的倍率性能等优点,被认为是最有应用前景的锂离子电池正极材料之一^[6-8],吸引了越来越多研究者的关注。 LiFePO_4 电池可应用于储能设备、军事领域等,尤其在轻小型电子产品及电动车领域具有广阔的市场前景^[9-11]。但 LiFePO_4 电子电导率较低、锂离子扩散系数较小,导致其倍率性能较差,从而影响了 LiFePO_4 在动力型锂离子电池中的发展和应用^[12-14]。目前采用碳包覆、减小颗粒粒径、金属元素掺杂等比较成熟的方法来改善 LiFePO_4 电子电导率低和锂离子扩散系数较小等问题^[15]。其中金属元素掺杂可以明显提高 LiFePO_4 正极材料的倍率性能,被认为是最有效的方法^[16]。 LiFePO_4 与其他锂离子电池正极材料(如 LiMn_2O_4) 相比,其工作电位平台偏低,而同为橄榄石型正极材料磷酸锰锂则具有较高的工作电位平台,具有更高的能量密度,被认为是最有希望取代 LiFePO_4 的锂离子电池正极材料。Yuan^[17] 等利用固相反应法制备出了 $\text{LiNi}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料,其首次放电比容量为 $164.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; PADHI^[18] 等发现,铁和锰共同占据橄榄石结构的八面体的 4C 位置,得到的 $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ 复合材料,具有较高的放电比容量。

本文利用酸洗水热过滤法对磷化渣提纯,在提纯后的 FePO_4 中添加醋酸锰,并将其与碳源、锂源等混合,通过高温煅烧法制备得到 LiFePO_4/C 复合材料^[19-20]。主要研究了掺杂锰元素对 LiFePO_4 电池的影响,对比了 FePO_4 水合物与提纯后的 FePO_4 分别作为原料制备 LiFePO_4/C 正极材料对其电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

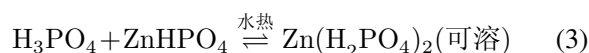
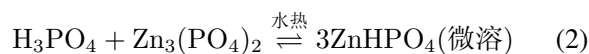
主要仪器: 上海实验室乾正仪器 SHB-95B 循环水式多用真空泵, 南京南大天尊仪器 ND7-2L 行星式球磨机, 上海意丰电炉有限公司 YFK40X440/120K-GC 管式高温炉。前驱体材料的结晶度利用 X 射线衍射仪 (XRD) 测定, 测试条件为: $\text{Cu/K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管电流 40 mA , 管电压 40 kV , 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。使用日本 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM), 观察材料的表面结构和元素成分变化。使用日本岛津 720 型能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 分析磷化渣中各物质的含量。使用武汉 LAND CT-2001C 测试仪测试扣式电池的电化学性能。

主要试剂: 废弃磷化渣 [主要成分为 FePO_4 和 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, 浙江省海盐某公司], 醋酸锰 (分析纯, 质量分数为 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司), 无水葡萄糖 (分析纯, 质量分数为 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司), 浓磷酸 (分析纯, 质量分数为 85.0%, 上海凌峰化学试剂有限公司), 碳酸锂 (分析纯, 质量分数为 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司), 磷酸二氢铵 (分析纯, 质量分数为 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司), $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 质量分数为 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 材料的制备

1.2.1 磷化渣提纯 FePO_4

磷化渣提纯制备 FePO_4 是物理化学反应过程, 主要反应包括: (1) 大颗粒磷化渣不断变小和重结晶的重组过程; (2) 在酸性环境下难溶的磷酸锌转化为微溶磷酸氢锌的提纯过程; (3) 在强酸条件下可能生成可溶性的磷酸二氢锌。最后在酸性条件下, 经过水热后, 抽滤, 可得到高纯度的 FePO_4 。磷化渣反应过程中的主要反应式如下:



准确称取一定量的磷化渣, 将磷化渣、水和浓磷酸按照质量比 5:5:1 的比例混合, 搅拌均匀后于 150°C 的反应釜中恒温 12 h, 然后取出、过滤, 将得到的滤料按上述步骤重复操作 2~3 次, 最后将所得

物料进行研磨、过筛后待用。

1.2.2 混料球磨

分别将 1.2.1 得到的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、自行购买的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与碳酸锂, 醋酸锰, 磷酸二氢铵等原料以不同摩尔比混合, 分别标记为 A、B、C。A 为 $n_{\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{碳酸锂}} = 2:1.02$, B 为 $n_{\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{碳酸锂}} : n_{\text{醋酸锰}} : n_{\text{磷酸二氢铵}} = 1.8:1.02:0.2:0.2$, C 为 $n_{\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{碳酸锂}} = 2:1.02$ 。分别在 A、B、C 中加入质量分数为 15% 的无水葡萄糖做为碳源和还原剂, 利用无水乙醇作为分散剂, 放入球磨罐中在 600 r/min 的转速下球磨 4 h。将球磨后的混料放入 80 °C 烘箱中恒温 4 h, 然后进行研磨, 过 200 目筛后待用, 样品标记为 A_1 、 B_1 、 C_1 。

1.2.3 碳热还原

将得到的混料 A_1 、 B_1 、 C_1 分别放入管式炉中, N_2 作保护气, 从室温以 6 °C/min 升温至 730 °C, 恒温焙烧 12 h, 自然冷却至室温, 取出样品, 球磨粉碎, 过 200 目筛, 然后得到电池前驱体材料 A_2 、 B_2 、 C_2 以制备电池。

1.3 电池组装

将 A_2 、 B_2 、 C_2 分别与乙炔黑、聚偏四氟乙烯乳液以质量比为 8:1:1 混合, 随后将混料在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中均匀混合, 得到的混合物均匀涂布于铝箔上, 完成 3 种电池正极制备。负极使用的是金属锂, 隔膜为进口聚丙烯微孔膜, 以 1.0 mol/L 的 LiPF_6 为电解液 (碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯体积比为 1:1, 作为溶剂), 在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池 A_3 、 B_3 、 C_3 。

1.4 电池测试

在常温下以不同的充放电倍率 (0.1、1、2、4、6、8、10 C) 在 2.5 ~ 4.2 V 电压范围内分别对 A_3 、 B_3 、 C_3 进行首次充放电比容量和容量保持率测试。

2 结果和讨论

2.1 EDX 分析

通过 EDX 分析, 对比磷化渣经过加酸水热过滤法提纯前后各物质纯度的变化, 如表 1 所示。从表中可以看出, 提纯后 FePO_4 相对含量明显上升, 从提纯前的 81.6% 提高到

99.1%。 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 相对含量明显下降, 其除去率达到 94.5%。 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和其他杂质基本被去除, 实际上由于该提纯方法对杂质离子的去除率较高, 提纯后的磷化渣中 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 残留量极低, 未被 EDX 检测出。磷化渣提纯前后的 EDX 测试结果表明, 磷化渣经过加酸水热过滤法可除去磷化渣中的大部分杂质, 得到高纯度的 FePO_4 。

表 1 磷化渣提纯前后各物质的纯度

Tab. 1 Purity of each substance before and after purification of phosphating slag

纯化前后各物质的纯度/%					
物质	FePO_4	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	其他
磷化渣 (提纯前)	81.6	9.1	0.9	7.2	1.2
磷化渣 (提纯后)	99.1	0.5	—	—	0.4

2.2 XRD 分析

图 1 所示为 A_2 、 B_2 、 C_2 的 XRD 图。由图中可见, A_2 、 B_2 、 C_2 衍射峰的位置基本一致, 表明制备的材料是正交晶系的橄榄石型结构。各样品的衍射峰均比较尖锐, 且峰的强度较高, 说明材料的结晶性能良好。其中, B_2 并未出现杂质峰, 说明掺杂锰元素并未改变 LiFePO_4/C 的晶体结构, 可能是 Mn 取代了部分 Fe 位形成橄榄石形状的晶体结构。 A_2 、 B_2 、 C_2 的 XRD 图中均未观察到锌及其化合物的衍射峰, 说明锌元素没有在 LiFePO_4/C 材料中形成杂相。根据表 1 分析, 可能是由于 Zn 含量很低, 低于 XRD 的检测最小浓度。

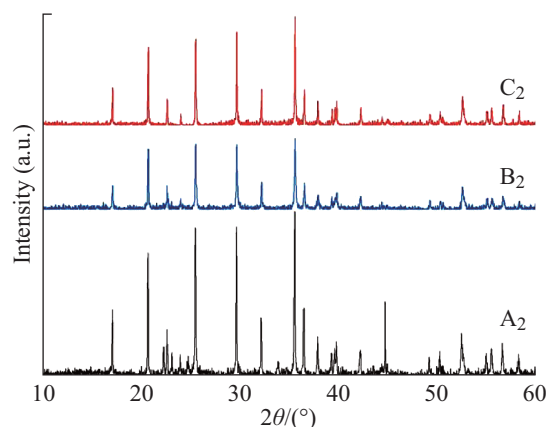


图 1 A_2 、 B_2 、 C_2 的 XRD 衍射图
Fig. 1 XRD diffraction patterns of A_2 , B_2 and C_2

2.3 SEM 分析

A_2 、 B_2 、 C_2 的 SEM 如图 2 所示, 分别为图 2(a)、(b)、(c)。磷化渣提纯得到 $FePO_4$ 与购买的 $FePO_4$ 所制成的 $LiFePO_4/C$ (A_2 、 C_2) 的微观形貌基本一致, 说明可以大量地使用磷化渣提纯得到的高纯度 $FePO_4$ 来制备 $LiFePO_4/C$ 电池前驱体材料。 B_2 和 A_2 、 C_2 的颗粒大小基本一致, 且形状基本相似, 有少量团聚, 单颗粒排列更为紧密, 其规则程度整体有所提高, 说明 B_2 中锰元素的掺杂使得晶体发生少量团聚, 排列更为紧密和规则。

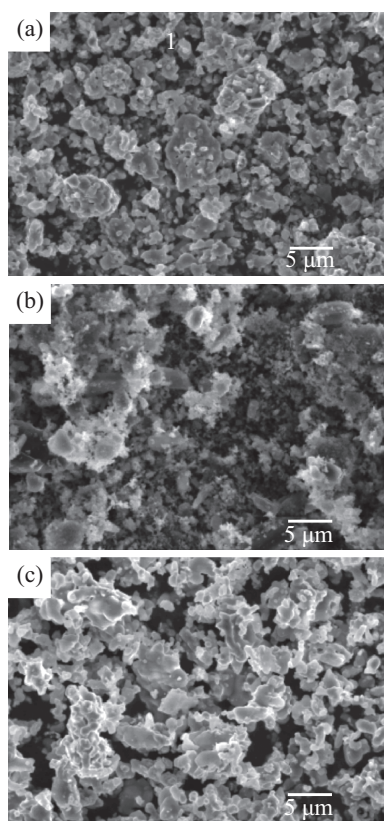


图 2 A_2 、 B_2 、 C_2 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of A_2 , B_2 and C_2

2.4 电化学性能测试

2.4.1 首次充放电曲线及其效率

对 A_3 、 B_3 、 C_3 电池进行恒倍率充放电测试, 充放电倍率为 0.1 C, 首次充放电曲线如图 3 所示。由图 3 可见, A_3 、 B_3 、 C_3 的充电电压在 3.4~3.6 V 之间, 而放电电压为 3.4 V 左右。 A_3 与 C_3 对比来看, 可以发现使用提纯得到 $FePO_4$ 与购买的 $FePO_4$ 水合物制备的 $LiFePO_4/C$ 的首次充放电比容量和首次库伦效率基本相同, 说明磷化渣提纯得到的 $FePO_4$ 可以作为制作 $LiFePO_4$ 正极的前驱体, 这对于磷化渣的资源化利用具有重要意义。

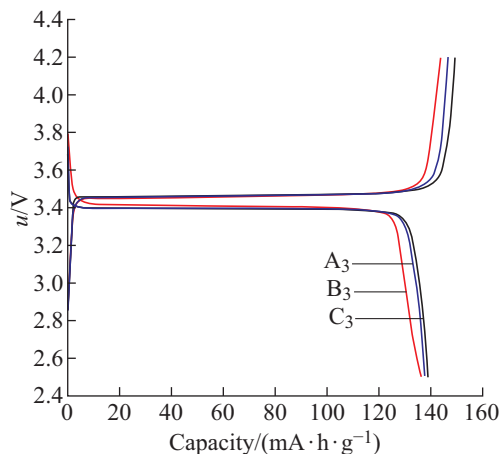


图 3 A_3 、 B_3 、 C_3 的首次充放电曲线
Fig. 3 The initial charge-discharge curves of A_3 , B_3 and C_3

A_3 、 B_3 、 C_3 的首次充放电及其效率如表 2 所示。可以看出, B_3 比 A_3 、 C_3 的充放电比容量稍低但相差不大, 且首次库伦效率也很高。说明在低倍率下锰元素对 $LiFePO_4/C$ 的充放电比容量基本没有影响。 B_3 的首次充电比容量为 143.8 mA·h/g, 首次放电比容量为 136.3 mA·h/g, 库伦效率高达 94.78%。就充放电比容量来说, 锰元素对于 $LiFePO_4$ 正极材料影响不大, 因此磷化渣中含有的锰元素不用去除, 可直接用于正极电池材料制作。

表 2 A_3 、 B_3 、 C_3 的首次充放电及其效率
Tab. 2 The initial charge-discharge efficiency of A_3 , B_3 and C_3

样品编号	比容量/(mA·h·g ⁻¹)		首次库伦效率/%
	充电	放电	
A_3	146.6	137.6	93.84
B_3	143.8	136.3	94.78
C_3	149.4	139.0	93.09

2.4.2 倍率性能分析

图 4 所示为 A_3 、 B_3 、 C_3 的倍率性能曲线。由表 2 可见, A_3 、 B_3 、 C_3 在 0.1 C 较低倍率下, 其首次放电比容量分别为 137.6、136.3、139 mA·h/g, 首次库伦效率分别为 93.84%、94.78%、93.09%。而在 0.1、2、4、6、8、10 C 倍率下, B_3 的容量保持率均高于样品 A_3 和 C_3 的容量保持率, 表明即使在高倍率下 B_3 依然能够保持较高的容量保持率, 具有较好的倍率性能。这可能是由于添加的锰元素可以增强橄榄石形 $LiFePO_4/C$ 结构的稳定性, 有利于 Li^+ 在脱嵌过程中的界面迁移反应, 有效地降低了电极反应动力学的限制, 因此表现出了较好的倍率性能, 也说

明掺杂锰元素对于保持高倍率循环起到了很好的作用。

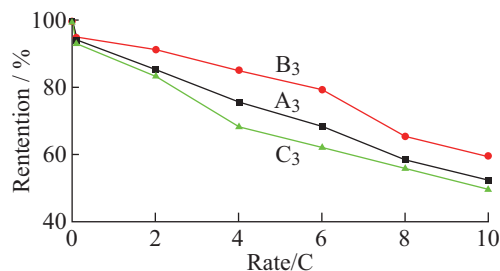


图4 A₃、B₃、C₃的倍率性能曲线

Fig. 4 Rate capacity curves of A₃, B₃ and C₃

3 结 论

利用加酸水热过滤法对固废磷化渣提纯, 以提纯得到的 FePO_4 为主要原料, 通过高温还原法制得 LiFePO_4/C 正极材料。制得的3种电池中, 添加锰元素的电池容量保持率最高, 放电比容量衰减不明显, 显示出了较好的倍率性能。通过实验得到如下结论:

(1) 在橄榄石型 LiFePO_4 中, 锰元素取代了铁元素的位置, 增强了其高倍率下电池循环效率, 说明制备 LiFePO_4 时少量锰离子掺杂对于电池循环过程中的容量保持率起到了积极作用

(2) 利用固废磷化渣提纯的 FePO_4 代替 FePO_4 化学试剂所制备的 LiFePO_4/C 正极材料与之具有相似的电化学性能, 可实现磷化渣的资源化利用。

参考文献:

- [1] 田娟, 陈文兴, 蒋仁波. 锌系磷化液废渣综合利用技术[J]. 现代化工, 2015(6): 155-156.
- [2] KANG H C, WANG G X, GUO H Y, et al. Facile synthesis and electrochemical performance of LiFePO_4/C composites using Fe-P waste slag[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(23): 7923-7931.
- [3] 熊新宇, 熊天庆, 宋倩倩, 等. 金属表面处理磷化渣综合利用技术[J]. 冶金动力, 2015(2): 43-45.
- [4] 刘肖强, 张素娜, 王利军, 等. 焙烧温度对提纯磷化渣制备 LiFePO_4/C 正极材料的影响[J]. 上海第二工业大学学报, 2017, 34(1): 26-30.
- [5] 林娟. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的改性研究进展[J]. 广东化工, 2016, 43(11): 135.
- [6] 舒进波, 张金利, 李韡. 锰掺杂对于磷酸铁锂高倍率性能影响的研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(7): 102-104.
- [7] 刘肖强, 王利军, 乔永民, 等. 磷化渣制备多元掺杂 LiFePO_4/C 极材料的研究[J]. 电源技术, 2017, 41(10): 1392-1395.
- [8] 张静, 叶一斌, 赖恒. 掺锰磷酸铁锂的制备及电化学特性研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2013, 29(1): 53-57.
- [9] 宋翠环, 孙军康, 黄富强, 等. Mn 掺杂 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的制备与表征[J]. 功能材料, 2009, 40(4): 604-607.
- [10] SONG X Z, CAO Y, ZHANG Y, et al. Preparation and characterization of nanoscale flaky iron phosphate from phosphating slag [C]// 6th Annual International Conference on Material Science and Engineering (ICMSE2018), Suzhou, Jiangsu, China, June 22-24, 2018. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 397: 012001.
- [11] 李玲玲. 橄榄石结构 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) 锂离子电池正极材料的溶剂热合成及其电学性能改性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [12] 程家顺. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂的合成及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [13] 郑延辉, 王明阳, 张芬丽, 等. 锂离子电池新型负极材料的研究进展[J]. 河南化工, 2017, 34(9): 13-17.
- [14] 陈路路, 杨柳, 刘双任, 等. Mn 掺杂改性 {010} 面择优生长的磷酸铁锂纳米片[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2015, 41(3): 373-378.
- [15] 王梦雪, 李洪亮, 阚光伟, 等. 不同锂源和碳源对 RAPET 法合成 LiFePO_4/C 的影响[J]. 青岛大学学报(自然科学版), 2012, 25(1): 37-41.
- [16] 谷和云, 李昇, 李二锐, 等. 镁离子掺杂磷酸铁锂的制备及其电化学性能[J]. 无机盐工业, 2016, 48(1): 64-67.
- [17] YUAN H, WANG X Y, WU Q, et al. Effects of Ni and Mn doping on physicochemical and electrochemical performances of LiFePO_4/C [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 675: 187-194.
- [18] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODE-NOUGH J B D. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [19] 叶长福, 郑会元, 劳铭, 等. 过渡金属离子掺杂对磷酸铁锂性能的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 29-32.
- [20] 从长杰, 张向军, 卢世刚, 等. 不同碳源对制备 LiFePO_4/C 复合材料性能影响[J]. 电源技术, 2012, 36(3): 303-305.