

硫酸亚铁提纯制备磷酸锰铁锂正极材料及性能影响研究

曾晓君¹, 张 勤², 苏宝才², 谢元健¹, 蔡平雄^{1*}

(1. 北部湾大学石油与化工学院, 广西绿色化工新材料与安全技术重点实验室, 广西 钦州 535000; 2. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530000)

摘 要: 采用硫酸法工艺在生产钛白粉的过程中产生大量的副产品硫酸亚铁, 以提纯后硫酸亚铁作为原料, 采用一步水热法合成经济价值更高的磷酸锰铁锂正极材料, 研究原料中部分去除的镁元素对磷酸锰铁锂正极材料的物理和电化学性能的影响。结果显示, 原料采用质量分数为 6% 的氟化铵为化学沉淀剂, 得到镁杂质脱除率为 98.86% 的硫酸亚铁产品, 合成的材料为不规则球形形貌正交晶系的磷酸锰铁锂材料, 少量镁杂质改变了材料中锂离子的活动空间, 使锂离子迁移速率得到提升, 合成的磷酸锰铁锂正极材料(LMFP/C-2)放电比容量在 0.1C 和 2C 下分别为 135.24 mAh/g 和 86.16 mAh/g, 在 0.1C 下循环 100 圈后放电比容量保持率可达到 97.70%, 所得产物稍优于高纯度商业材料的性能。

关键词: 硫酸亚铁; 磷酸锰铁锂; 水热法; 钛白副产; 提纯

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)05-0163-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.05.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Preparation of lithium manganese iron phosphate cathode material by purification of ferrous sulfate and study on its performance influence

ZENG Xiaojun¹, ZHANG Qin², SU Baocai², XIE Yuanjian¹, CAI Pingxiong^{1*}

(1. Guangxi Key Laboratory of New Green Chemical Materials and Safety Technology, College of Petroleum and Chemical Engineering, Beibu Gulf University, Qinzhou 535000, Guangxi, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530000, Guangxi, China)

Abstract: The titanium dioxide production process via the sulfuric acid method generates a significant amount of byproduct ferrous sulfate. To fully utilize this resource, ferrous sulfate is purified and then used as a raw material to synthesize value-added cathode material of lithium manganese iron phosphate (LMFP) through a one-step hydrothermal method. In this study the impact of partially removed magnesium from the raw material on the physical and electrochemical properties of LMFP had been investigated. The results show that the using ammonium fluoride with a mass fraction of 6% as a chemical precipitant can obtain ferrous sulfate products with a removal rate of 98.86% magnesium impurities. Consequently the synthesized LMFP features an irregular spherical morphology and an orthorhombic crystal structure. A small amount of magnesium impurities alters the lithium-ion activity space within the material, enhancing lithium-ion migration rates. The discharge specific capacity of the synthesized

收稿日期: 2025-02-17; 修回日期: 2025-03-20; 接受日期: 2025-03-26

基金项目: 广西大学生创新创业训练计划资助项目(S202311607177); 北部湾大学海洋一流学科卓越学生人才培养计划(20243302); 广西大学对口支援学科建设项目(2023B04)。

作者简介: 曾晓君, 2002 年出生, 女, 广西梧州人, 能源化学工程本科在读, E-mail: 2404915731@qq.com; * 通讯作者: 蔡平雄, 1970 年出生, 男, 广西灵山人, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向为无机化工, E-mail: pingxiongcai@bbgu.edu.cn。

LMFP cathode material (LMFP/C-2) is 135.24 mAh/g at 0.1C and 86.16 mAh/g at 2C, respectively. After 100 cycles at 0.1C, the discharge specific capacity retention rate reaches 97.70%. The performance of the obtained product slightly surpasses that of high-purity commercial materials.

Key words: ferrous sulfate, lithium manganese iron phosphate, hydrothermal method, byproduct from titanium dioxide production, purification

0 引言

随着全球能源危机和环境污染问题的日益严峻,发展洁净、高效、可持续的能源储存技术已成为各国科研工作的重点。锂离子正极材料可以分为多种类型,按照材料的性质和结构进行分类,主要可以分为三方层状过渡金属氧化物、尖晶石型正极材料、聚阴离子型正极材料,目前使用最多的是磷酸铁锂、三元材料、锰酸锂、钴酸锂等^[1]。其中,磷酸锰铁锂作为一种新兴的锂离子电池正极材料,结合了磷酸铁锂的高安全性和磷酸锰锂的高能量密度的优点,还保持了高的电压平台和放电比容量大的特点,在电动汽车、便携式电子设备等领域具有广阔的应用前景^[2-3]。但同时磷酸锰铁锂正极材料由于材料缺陷,锰元素会溶出导致循环寿命变短、充放电能力较差以及磷酸盐正极材料电导率差的本征缺陷,有研究表明,采用纳化颗粒尺寸、表面碳包覆和金属离子掺杂等可以改善磷酸锰铁锂正极材料的缺点^[4]。

当前,制备磷酸锰铁锂材料的主流方法有高温固相反应法、水热或溶剂热合成技术、溶胶-凝胶制备法等,这些方法各具特色,在合成条件、产物性能及生产成本上展现出不同的优势与适用性^[5]。水热或溶剂热法是使用水或有机化合物作为溶剂,在一定温度下加热目标样品来合成的方法。特别是,当溶剂仅限于水时,由于反应在溶液中进行,所以可以在分子水平上混合,这样不仅避免了在合成过程中产生不必要的副反应,还可以获得颗粒尺寸相对较小,形貌更为规则、均匀的样品^[6]。高温固相反应法是在一定压力和温度条件下固相间发生化学反应形成新的固态产品的方法。固相法操作简单,容易控制反应条件,产量大,适用于大型的工业生产,同时为了提高反应速率,需要在 1 000 ~ 1 500 ℃ 的超高温下下进行反应,并且制备出的产品颗粒不够细,容易混入新的杂质^[7]。溶胶-凝胶制备法可以很好的通过反应的时间、温度和溶胶浓度等条件控制纳米材料的大小、形貌、结构,并且可以得到高纯度的纳米材料,但是制备过程的反应时间长,可能会导致产品的晶体过度生长,并且产品结构不稳定^[8]。

制备磷酸锰铁锂的传统铁原料有高纯铁粉、铁屑、硫酸亚铁,而高纯铁粉、铁屑不仅成本高,而且

难以实现大规模生产,因此,通常采用硫酸法钛白副产的硫酸亚铁作为原料,这些副产物因含有多种杂质而难以直接利用^[9]。目前大部分的副产品硫酸亚铁会用作低价的饲料处理剂、净水剂,但仍有大量的副产硫酸亚铁长时间的堆放,不仅污染环境还占据土地资源^[10-11]。因此,如何高效、环保地利用这一副产物成为了行业关注的焦点,近年来,已经有提纯钛白副产硫酸亚铁作为制备磷酸铁锂正极材料或者磷酸铁前驱体的原料,得到的产品性能反映良好^[12-13]。在此基础上,研究制备磷酸锰铁锂可以弥补磷酸铁锂平台电压低、理论比能量密度低的缺陷。

主要研究开发了以除杂后钛白副产硫酸亚铁为原料制备的电池级磷酸锰铁锂正极材料的工艺,采用水热法一步合成磷酸锰铁锂正极材料,可以在 180 ℃ 的低温下获得小尺寸颗粒,并测定分析颗粒的结构形貌,以及电化学性能,探究副产物原料中未完全除净的杂质元素对产品性能的影响。为钛白副产物硫酸亚铁的资源化利用提供了新的途径,也为磷酸锰铁锂正极材料的低成本、高性能的工艺制备提供了重要的试验依据和理论支持。

1 试验

1.1 主要原料与试剂

工业钛白副产物硫酸亚铁(来自广西某企业)、磷酸(85% 质量分数)、商用磷酸锰铁锂、抗坏血酸、柠檬酸、硫酸锰、氢氧化锂、葡萄糖、炭黑、聚偏氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮(分析纯)、电解液(1 mol/L LiPF₆ 的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯,体积比 1:1)、无水乙醇、去离子水、氮气等。

1.2 原料处理

采用 XRF 对原料所含主要成分进行分析,结果如表 1 所示。试验主要针对杂质含量较高的镁离子杂质进行去除。

表 1 七水硫酸亚铁主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of ferrous sulfate %

Fe	Ti	S	Mg	Ca	Al	Zn
26	0.03	15	0.76	0.046	0.002	0.008

注:其余为游离水

配制两份质量浓度为 400 g/L 的钛白副产硫酸亚铁溶液,在 50 ℃ 加热温度下搅拌并加入少量还

原铁粉, 过滤得清液; 所得清液分别加入不同含量的氟化铵作 Mg 沉淀剂, 在 50 ℃ 加热温度下反应 2 h, 过滤得清液。随后将溶液升温至 80 ℃ 搅拌一定时间(溶液出现晶膜), 再冷却结晶, 固液分离后得到硫酸亚铁晶体。

1.3 磷酸锰铁锂正极材料的制备

用加入质量分数为 6% 的氟化铵处理的钛白副产硫酸亚铁原料, 与硫酸锰按照物质的量比 0.5:0.5 相混合, 溶解于体积比为 1:1 的去离子水和乙醇中, 形成 Mn-Fe 混合溶液。Mn-Fe 混合溶液、磷酸(85%)、氢氧化锂按照 1:1:3 的化学计量比进行调配, 先将磷酸(85%)与氢氧化锂相互溶解后, 加入 Mn-Fe 混合溶液、0.4 g 柠檬酸、0.1 g 抗坏血酸, 适当添加去离子水和乙醇的混合溶剂, 置于磁力搅拌器上搅拌均匀。制备好的溶液倒入容量为 100 mL 的密闭高压反应釜中, 在 180 ℃ 温度下进行反应合成 10 h。反应结束, 冷却至室温, 将反应溶液进行真空抽滤, 对抽滤出的沉淀物用去离子水多次洗涤, 将沉淀物干燥后与 4% 葡萄糖混合并在研钵中充分研磨, 样品装入坩埚后放进高温管式炉, N₂ 保护下在 700 ℃ 温度中煅烧 10 h, 煅烧结束, 冷却至室温后取出坩埚, 对样品进行研磨, 收集。得到磷酸锰铁锂正极材料(记为 LMFP/C-2)。

用加入 2%、4% 沉淀剂处理的钛白副产硫酸亚铁原料, 按照上述方法制备得到磷酸锰铁锂正极材料(记为 LMFP/C-0、LMFP/C-1)。

1.4 电池组装

用 LMFP/C-0、LMFP/C-1、LMFP/C-2、商用磷酸锰铁锂正极材料(记为 LMFP/C)为活性物质, 炭黑为导电剂, 聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂, 按照 8:1:1 的质量比, 与溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)进行充分混合制作浆料, 将调好的浆料涂在铝箔上于 120 ℃ 下干燥 12 h, 然后裁切成直径 12 mm 圆片作为正极片。按照正极壳、正极片、隔膜(Celgard2400)、电解液、金属锂片、垫片、弹片、负极壳的顺序在手套箱中组装成纽扣半电池。电池静置 6 h 后在室温(25 ℃)下进行测试。

1.5 测试与表征

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, Rigaku ZSXPrimus IV)对提纯前后的硫酸亚铁进行成分分析。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent725)对硫酸亚铁进行 Mg 元素检测。采用德国布鲁克有限公司生产的 D8 Advance 型 X-射线衍射仪对材料进行 XRD 分析, 扫描速度为 0.5°/min, 磷酸锰铁锂正极材料的扫描范围 2θ 为 10°~80°(硫酸亚铁 2θ

为 5°~75°), 测定材料的物相。为更直观的观察材料的微观形貌结构, 采用扫描电子显微镜(SEM, 日立 S-4800)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100)对磷酸锰铁锂正极材料进行表面形貌的表征。

利用蓝电电池测试系统(LAND-BT2013A)测试电池恒流充放电性能, 电压测试范围为 2.5~4.2 V; 利用电化学工作站(CHI660E)测试循环伏安曲线(CV), 扫描速率 1 mV/s, 测试交流阻抗(EIS), 频率范围为 0.01~100 kHz, 交流信号幅度为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 硫酸亚铁除杂结果

钛白副产物硫酸亚铁中镁离子在不同氟化铵含量作用下变化如图 1 所示, 随着氟化铵含量从 1% 到 10% 逐渐增加, 镁含量从 580.5×10^{-6} 逐渐减小至 24.4×10^{-6} , 其中氟化铵加入量为 2%、4%、6% 时的镁含量分别为 536×10^{-6} 、 357×10^{-6} 、 87×10^{-6} 。当氟化铵加入量超过 6% 时, 镁离子的下降程度不明显, 同时还使得氟离子浓度上升, 当氟离子过量时, 会与溶液中的亚铁离子发生化学反应, 生成氟化亚铁沉淀, 影响亚铁离子的含量, 同时残留的氟离子会污染原料以及影响后续制备的磷酸锰铁锂正极材料性能, 所以试验选用 6% 氟化铵加入量生成的原料为最优样。

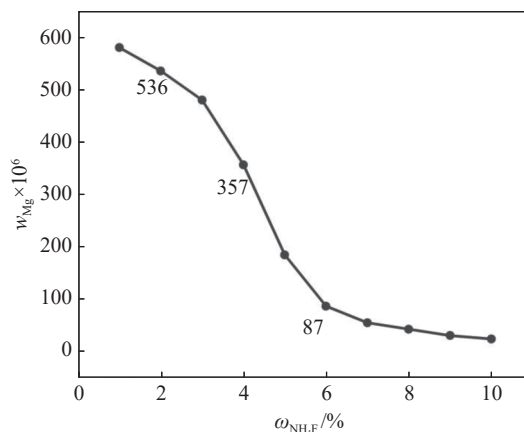


图 1 不同氟化铵用量对镁离子脱除的影响

Fig. 1 The effect of different ammonium fluoride addition on the removal of magnesium ions

选取 6% 氟化铵的硫酸亚铁进行检测, 对提纯前后的样品进行 XRD 对比分析, 所得结果如图 2 所示。图 2 中 FeSO₄·7H₂O-1 为硫酸亚铁提纯后的样品, FeSO₄·7H₂O-2 为硫酸亚铁提纯前的样品, 可以观察到提纯后的钛白副产物硫酸亚铁的 XRD 图谱中的特征峰位置与标准卡片(JCDPS-72-1106)高

度一致,且这些特征峰的强度表现尖锐,这表明了提纯样品的高度结晶性及与标准物质的良好匹配。相比之下,未经提纯的硫酸亚铁样品的 XRD 图谱则展现出特征峰强度较弱,并伴随有多个杂峰的出现。对提纯后的硫酸亚铁进行 XRF 分析,各元素质量分数检测结果如表 2 所示,通过化学沉淀法有效减少了原料中的杂质,提纯后的硫酸亚铁杂质含量低,镁杂质脱除率达到 98.86%,其纯度效果得到显著提升,为后续的试验提供优质原料基础。

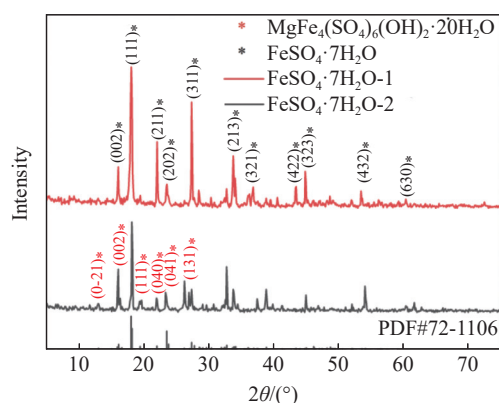


图 2 硫酸亚铁提纯前后 XRD 分析

Fig. 2 XRD spectra of ferrous sulfate before and after purification

表 2 七水硫酸亚铁提纯后各元素质量分数

Table 2 Mass fraction of each element in the product after purifying ferrous sulfate heptahydrate %

Fe	Ti	Mn	Mg	Ca	Al	Zn
99.97	0.003	0.004	0.008 7	0.001	0.001 5	0.008

注: 其余为游离水

2.2 磷酸锰铁锂 XRD 图谱分析

对 LMFP/C-2 与 LMFP/C 进行 XRD 检测分析,结果如图 3 所示。由图 3 可知,样品的特征峰与标准卡片(PDF#74-0375)图谱的特征峰位置基本吻合,衍射峰明显且尖锐,没有明显的杂质衍射峰,显示样品属于正交晶系(Pnmb)橄榄石结构,Fe、Mn 元素混合均匀,且样品纯度高、结晶度好,LMFP/C-2 中微量的镁离子不会改变磷酸锰铁锂的物相。对 XRD 进行 Rietveld 拟合得出晶格常数,如表 3 所示,可以观察到其中 LMFP/C-2 在 b 轴上的晶胞参数比 LMFP/C 的大,这是由于镁离子掺入后形成固溶体,b 轴方向上锂离子扩散通道增加^[14]。同时, Mg^{2+} 半径(0.066 nm)比 Fe^{2+} (0.074 nm)和 Mn^{2+} (0.080 nm)的半径小, Mg^{2+} 占据了晶胞中部分 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的位置,导致 LMFP/C-2 的晶胞体积减小^[15]。

2.3 磷酸锰铁锂形貌分析

图 4 为 LMFP/C-2 正极材料 100×放大倍数下的 SEM 图像与粒径分布图。如图 4 所示,水热法

合成的正极材料是由不规则球形的纳米级颗粒组成,颗粒的粒径尺寸范围在 $95.8 \text{ nm} \pm 21.0 \text{ nm}$ 。较小的颗粒尺寸和不规则球形颗粒的材料特性,可以有效缩短锂离子扩散路径^[16]。

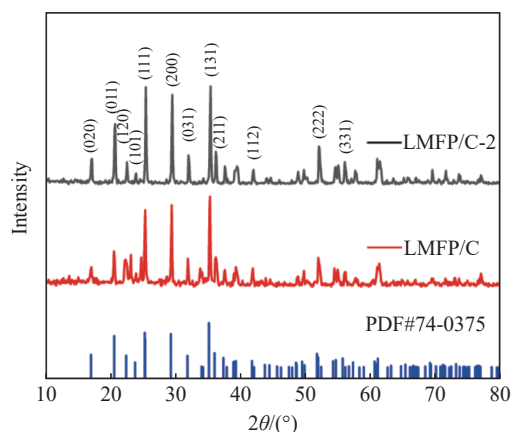


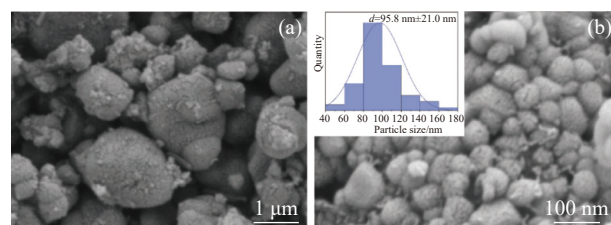
图 3 LMFP/C 与 LMFP/C-2 样品的 XRD 分析

Fig. 3 XRD patterns of LMFP/C and LMFP/C-2 samples

表 3 LMFP/C 与 LMFP/C-2 样品的晶胞参数与晶胞体积

Table 3 Cell parameters and cell volumes of LMFP/C and LMFP/C-2 samples

项目	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
LMFP/C	1.046	0.604	0.474	29.949
LMFP/C-2	1.041	0.606	0.474	29.863

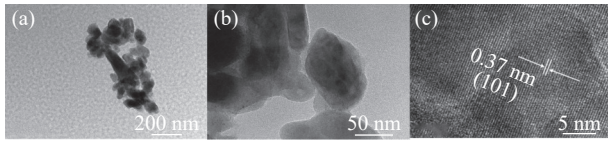


(a)SEM 形貌; (b) 粒径分布

图 4 LMFP/C-2 正极材料的 SEM 形貌以及粒径分布

Fig. 4 SEM morphology and particle size distribution chart of LMFP/C-2 cathode material

用 TEM 进一步观察 LMFP/C-2 正极材料的微观结构,如图 5 所示,图 5(a)~(c) 分别为不同放大比例的透射电镜(TEM)照片,其中 5(a)是全貌照片,5(b)(c)是局部放大的照片。从图 5(a)可知,材料形貌为不规则球形,一次颗粒尺寸为纳米级,与 SEM 测试结果一致。图 5(b)中观察到颗粒表面包裹着一层白色絮状物,对应包膜过程中的碳元素^[17],这是试验过程中煅烧前材料与葡萄糖充分混合研磨高温碳化所致,碳包裹可以抑制颗粒的生长和团聚,还可以提高电极材料的导电性。图 5(c)中显示了颗粒在碳层包裹下规则的晶格条纹,说明晶体材料有良好的结晶性能,条纹间距 0.37 nm 对应 LMFP/C-2 样品的 (101) 晶面^[18]。



(a) TEM 图像; (b)(c) 高倍 TEM 图像

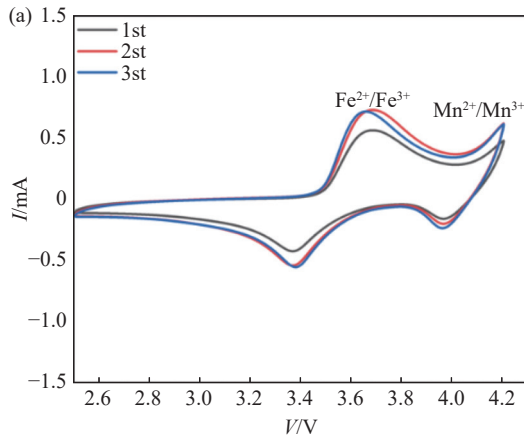
图 5 LMFP/C-2 正极材料的 TEM 分析

Fig. 5 TEM images of LMFP/C-2 cathode material

综上所述, LMFP/C-2 样品的形貌接近类球形, 一次颗粒生长均匀, 为后续电化学性能测试形成优异的基础条件^[16]。

2.4 电化学性能分析

图 6(a) 显示了在 2.5 ~ 4.2 V 电压下, 扫描速率 1 mV/s, LMFP/C-2 正极材料前三圈的 CV 曲线,



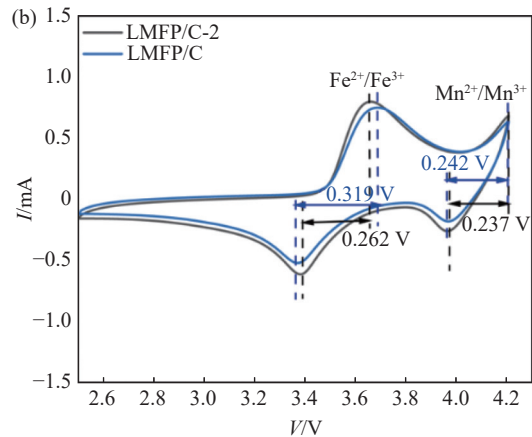
(a) LMFP/C-2 样品前三圈; (b) 1 mV/s 下 LMFP/C 与 LMFP/C-2

图 6 不同条件下的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammetry curves under different conditions

进一步探究试验中磷酸锰铁锂正极材料的电化学性能与材料中的 Mg 含量的关系。图 7(a) 为不同 Mg 含量磷酸锰铁锂电池的倍率性能图, 在 0.1C、0.5C、1C、2C 的放电电流密度下进行循环, 可以观察到, LMFP/C-2 样品 (Mg 的质量浓度为 87×10^{-6}) 的倍率性能较优于 LMFP/C-0 (Mg 的质量浓度为 536×10^{-6})、LMFP/C-1 (Mg 的质量浓度为 357×10^{-6})、LMFP/C (Mg 的质量浓度为 0)。LMFP/C-2 放电比容量略高于 LMFP/C, 原因可能是 LMFP/C-2 样品中少量的 Mg 引起的作用, Mg^{2+} 的加入可以延长 Li-O 键, 增大 LiO_6 八面体的间隙并且稳定晶体结构, 从而有利于 Li 离子的扩散^[16], 这与表 3 得到的结果一致。当材料中 Mg 含量升高时, 过量的 Mg^{2+} 会破坏晶体的结构, 产生晶格畸变, 导致锂离子扩散通道发生堵塞^[18], 所以 LMFP/C-0、LMFP/C-1 的放电比容量不理想。LMFP/C-2 的放电比容量平均值分别为 129.89、122.90、109.20、82.75 mAh/g, 当电流密度恢复至 0.1C 时放电比容量可达到 121.11 mAh/g,

明显可以看出图中具有两对氧化还原峰 (Fe^{2+}/Fe^{3+} 和 Mn^{2+}/Mn^{3+})。在第一圈活化之后, 第二、三圈的峰顶点升高, 并且氧化还原峰保持稳定, 说明 LMFP/C-2 的电化学循环性能保持良好的稳定性。图 6(b) 对比了 LMFP/C 与 LMFP/C-2 的 CV 曲线, 可以观察到 LMFP/C-2 两对氧化还原峰的顶点电流略高于 LMFP/C, 并且 LMFP/C-2 两对峰的阳极与阴极峰之间的电位差分别为 0.262、0.237 V, 略低于 LMFP/C 的电位差 (0.319、0.242 V), 极化程度通常可以通过观察两峰间的电压差进行描述, 电位差小说明电池具有更小的电化学极化, 所以 LMFP/C-2 材料具有略优于 LMFP/C 材料的电化学可逆性与稳定性。

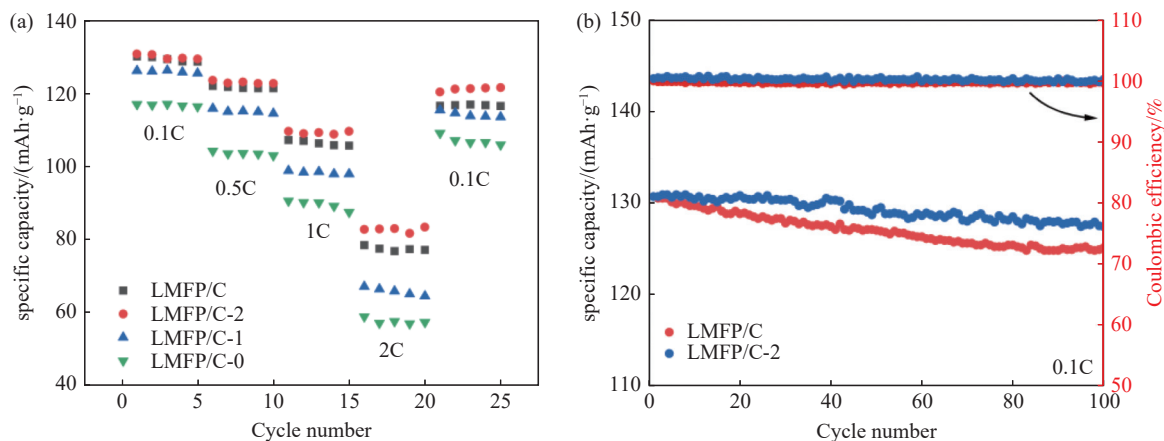


对比最初的放电比容量, 容量保持率达到 93.23%, 说明 LMFP/C-2 样品具有优良的电化学可逆性。图 7(b) 为 LMFP/C 与 LMFP/C-2 样品的长循环性能图, 测试了样品在 0.1C 的放电电流密度下循环 100 圈的电化学稳定性。由图可知, 经过 100 次循环后 LMFP/C 与 LMFP/C-2 样品的容量保持率分别为 95.71%、97.70%, 说明 LMFP/C-2 样品在 0.1C 电流密度下循环具有优良的结构稳定性, 循环性能良好, 与 CV 测试的结果相对应。

对 LMFP/C 与 LMFP/C-2 样品进行 EIS 测试, 结果如图 8(a) 所示, 高频区的半圆直径表示电荷转移时遇到的阻碍 (R_{ct}), 低频区直线表示锂离子扩散过程, 其中产生的阻碍为 Warburg 阻抗 (W_1), 通过图中的等效电路对曲线进行拟合, 得到 LMFP/C-2 样品 R_{ct} 值 (71 Ω) 小于 LMFP/C 的 R_{ct} 值 (78 Ω)。图 8(b) 对低频区斜线的 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 进行线性拟合, 探究 LMFP/C-2 样品的锂离子扩散速率, LMFP/C-2 样品直线的斜率 (58.6) 小于 LMFP/C (71.2)。更小

的 R_{ct} 值代表材料具有更好的电荷转移能力, 以及 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 的斜率与 σ 因子有关, 斜率越小表示锂离子的扩散系数 (D_{Li^+}) 越大^[19-20]。通过计算, LMFP/C-2 的锂离子扩散系数 ($D_{Li^+}=8.45\times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$) 略高于

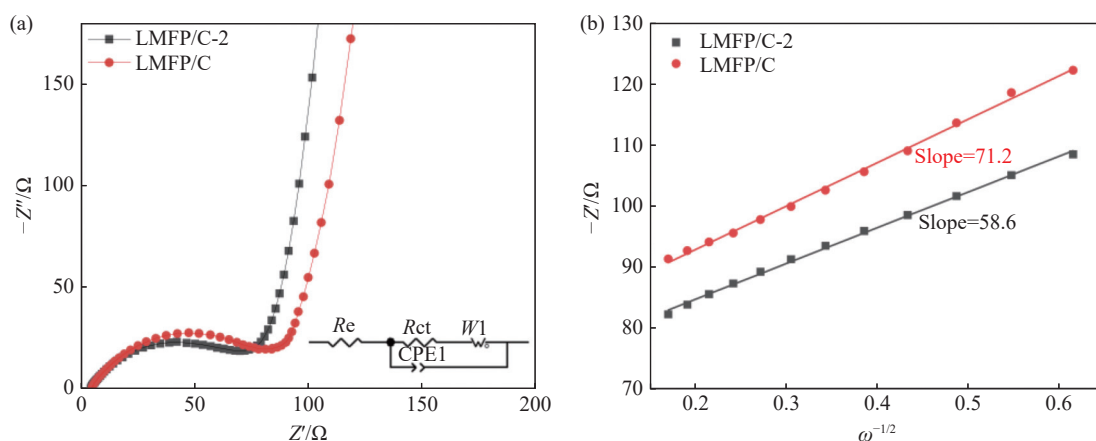
LMFP/C ($D_{Li^+}=5.73\times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$)。进一步表明 LMFP/C-2 样品具备优良的电荷转移能力和锂离子扩散程度, 可见材料中微量 Mg^{2+} 残留对提高电池性能有好的促进作用。



(a) 不同 Mg 含量的倍率性能图; (b) LMFP/C 材料与 LMFP/C-2 样品 0.1C 下的循环性能

图 7 不同 Mg 含量的倍率与循环性能

Fig. 7 Rate capability and cycling performance at different Mg contents



(a) LMFP/C 与 LMFP/C-2 样品的 Nyquist 图和等效电路; (b) Z' 与低频区 $\omega^{-1/2}$ 线性拟合

图 8 LMFP/C 与 LMFP/C-2 的 EIS 对比

Fig. 8 Comparison of EIS between LMFP/C and LMFP/C-2

3 结论

研究了用提纯后钛白副产硫酸亚铁作为原料, 用水热法在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温下一步合成电化学性能优良的磷酸锰铁锂正极材料的工艺技术。探究了原料中提纯后的镁杂质对正极材料物理与电化学性能的影响, 得出以下结论:

1) 氟化铵作沉淀剂对硫酸亚铁中镁离子的去除效果良好, 最终选用加入质量分数为 6% 的氟化铵制备得到的硫酸亚铁为最优样, 镁离子质量浓度低至 87×10^{-6} 。

2) 合成得到的 LMFP/C-2 材料为正交晶系橄

榄石型的磷酸锰铁锂材料, 其中少量镁杂质掺入扩大了 b 轴方向上的锂离子扩散通道, 使锂离子迁移速率得到提升。

3) 合成得到的 LMFP/C-2 材料为不规则球形颗粒, 形貌清晰, 颗粒生长良好。

4) 所制备的 LMFP/C-2 材料在恒流充放电性能测试中表现出良好的电化学活性和稳定性。在电流密度 0.1C 和 2C 下放电比容量分别为 135.24、86.16 mAh/g, 在 0.1C 下循环 100 圈后放电比容量保持率可达到 97.70%, 展现出了比纯商业磷酸锰铁锂材料稍优的性能。

参考文献

- [1] WU Y F, BAI L F, WANG P F, *et al.* Research on positive electrode materials for lithium ion batteries[J]. Power Technology, 2019, 43(9): 1547-1550.
(吴怡芳, 白利锋, 王鹏飞, 等. 锂离子电池正极材料研究[J]. 电源技术, 2019, 43(9): 1547-1550.)
- [2] RAO Y Y, WANG K P, ZENG H. Research progress of lithium manganese iron phosphate materials in lithium batteries[J]. Power Technology, 2016, 40(2): 455-457.
(饶媛媛, 王康平, 曾晖. 磷酸锰铁锂材料在锂电池中的研究进展[J]. 电源技术, 2016, 40(2): 455-457.)
- [3] DU H, KANG Y, LI C, *et al.* Easily recyclable lithium-ion batteries: Recycling-oriented cathode design using highly soluble LiFeMnPO_4 with a water-soluble binder[J]. Battery Energy, 2023, 2(4): 20230011.
- [4] SU B C, ZHANG Q, XIE Y J, *et al.* Research progress on synthesis methods and structural modification of lithium iron manganese phosphate materials[J]. Inorganic Salt Industry, 2024, 56(7): 28-36.
(苏宝才, 张勤, 谢元健, 等. 磷酸铁锰锂材料的合成方法及结构改性的研究进展[J]. 无机盐工业, 2024, 56(7): 28-36.)
- [5] WANG L, LI Y, WU J, *et al.* Synthesis mechanism and characterization of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ composite cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 839: 155653.
- [6] LUO T, ZENG T, CHEN S, *et al.* Structure, performance, morphology and component transformation mechanism of $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ nanocrystal with excellent stability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834: 155143.
- [7] WANG Y, HU G, CAO Y, *et al.* Highly atom-economical and environmentally friendly synthesis of $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{rGO}/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2020, 354: 136743.
- [8] BEZZA I, AZIAM H, SAADOUNE I. On the $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.65, 1$) olivine-type cathode materials for lithium ion batteries[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 51: 1913-1917.
- [9] BI S. The current situation, future and development of China's titanium dioxide industry in 2023[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(1): 1-3.
(毕胜. 2023 年中国钛白粉行业的现状、未来及发展[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(1): 1-3.)
- [10] CHEN P, ZHENG X, CHENG W. Biochar combined with ferrous sulfate reduces nitrogen and carbon losses during agricultural waste composting and enhances microbial diversity[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 162: 531-542.
- [11] GAO G Y, GAO L K, RAO B, *et al.* The current status and prospects of resource utilization of sulfuric acid titanium dioxide waste acid[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(5): 99-108.
(高广言, 高利坤, 饶兵, 等. 硫酸法钛白废酸资源化利用现状及展望[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(5): 99-108.)
- [12] GUO J. Research on the process technology of purifying titanium white slag to prepare battery grade ferrous sulfate[J]. Inorganic Salt Industry, 2019, 51(8): 48-51.
(郭举. 钛白渣提纯制备电池级硫酸亚铁工艺技术研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(8): 48-51.)
- [13] YUAN W L, WANG B X, ZHAO Y, *et al.* Synthesis of iron phosphate precursor from ferrous sulfate, a byproduct of titanium dioxide[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(7): 61-68.
(袁文龙, 王碧侠, 赵瑛, 等. 用钛白副产硫酸亚铁合成磷酸铁前驱体[J]. 有色金属工程, 2023, 13(7): 61-68.)
- [14] WEN Z P, PAN K, WEI Y, *et al.* Research progress on modification of lithium manganese iron phosphate cathode materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(3): 770-787.
(文志朋, 潘凯, 韦毅, 等. 磷酸锰铁锂正极材料改性研究进展[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(3): 770-787.)
- [15] JANG D, PALANISAMY K, KIM Y, *et al.* Structural and electrochemical properties of doped $\text{LiFe}_{0.48}\text{Mn}_{0.48}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ as cathode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2013, 4(3): 102-107.
- [16] ZHANG X, HOU M, TAMIRATE A G, *et al.* Carbon coated nano-sized $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ porous microsphere cathode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 448: 227438.
- [17] JIN H, ZHANG J, QIN L, *et al.* Dual modification of olivine $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ cathodes with accelerated kinetics for high-rate lithium-ion batteries[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(2): 1029-1034.
- [18] LI C W, XU S G, YU H F, *et al.* Research on magnesium doped modified $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ positive electrode material and properties[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(6): 1767-1774.
(李晨威, 徐世国, 余海峰, 等. 镁掺杂改性 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料与性能研究[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(6): 1767-1774.)
- [19] LUO S, SUN Y, BAO S, *et al.* Synthesis of Er-doped LiMnPO_4/C by a sol-assisted hydrothermal process with superior rate capability[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 832: 196-203.
- [20] XU W, ZHOU Y, JI X. Lithium-ion-transfer kinetics of single LiFePO_4 particles[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(17): 4976-4980.