

还原-插锂和碳包覆同步制备磷酸铁锂/ 碳复合材料及其性能

朱文, 李振轩, 谭聪, 李镜人, 崇保和

(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:以聚丙烯酸为碳源,用低温还原-插锂与聚合物高温分解相结合的方法制备 LiFePO₄/C 复合正极材料;FePO₄ 被还原插锂与含碳聚合物化学包覆同时进行,简化了制备工艺,降低了制备成本。经 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)以及恒电流充/放电测试,研究了不同焙烧温度对合成产物的物相、晶胞参数、表面形貌及电化学性能的影响。研究发现,焙烧温度为 600 °C 时,合成产物的 0.1 C 倍率放电具有最高的放电容量和最好的循环稳定性。在 0.1 C 下 LiFePO₄/C 复合材料的首次放电容量高达 141.3 mAh/g,库伦效率为 98.0%,100 次循环后,其容量保持率为 108.3%。

关键词:锂离子电池;LiFePO₄;聚合物高温分解还原法;电化学性能

中图分类号:TQ152;TM912.9

文献标识码:A

文章编号:1002-185X(2015)05-1239-05

锂离子电池具有高比能量、长循环寿命、自放电小、无记忆效应、绿色环保等特点,被广泛应用于便携设备领域,如笔记本电脑、手机、数码相机、便携式照明设备等。锂离子电池作为新一代的能源材料,也将被使用在卫星、储能设备、电动汽车等各种领域。锂离子动力电池的应用还促进了电网储能和电动汽车领域的快速发展,引起了广泛的关注和研究。目前,研究最广泛的锂离子动力电池正极材料包括尖晶石型 LiMn₂O₄、层状结构 LiNi_(1-x-y)Co_xMn_yO₂ 和橄榄石型 LiFePO₄,这些材料中 LiFePO₄ 由于安全性能好、循环寿命长、原材料来源广泛、无环境污染等优点而脱颖而出^[1]。但 LiFePO₄ 是绝缘体,其低电导率(室温下电子电导率约为 10⁻⁹ S/cm)和低 Li⁺扩散性导致了材料的倍率放电性能差,严重限制了其在锂离子电池中的比容量^[2,3]。为了提高其倍率性能,近年来关于 LiFePO₄ 的改性工作主要分为两大类:一是掺杂高价金属离子或金属粒子^[4-7],二是表面包覆电子导体或离子导体,最常见的是碳包覆^[8,9],导电高分子复合也是一种有效手段^[10-13]。另外,通过合成方法的优化,制备出颗粒细小的磷酸铁锂粉末也是提高磷酸铁锂电化学性能的有效方法^[14-16]。上述 LiFePO₄ 的改性均是先制备出 LiFePO₄,然后再对其进行改性,制备工艺复杂,且原料难以混合均匀,产物纯度不易控制。并且

在 LiFePO₄ 的制备过程中一般采用二价铁为铁源,二价铁源在原料生产、储存、运输过程中,需要采取措施防止其氧化,成本较高。

本实验采用低温还原-插锂与聚合物高温分解相结合的方法制备了 LiFePO₄/C 复合材料。直接使用三价磷酸铁盐作为铁源,在制备过程中还原成二价铁,降低了成本;且无需加入额外的碳源,在磷酸铁还原锂化过程中,直接进行碳包覆。同时体系呈微酸性,有效地避免了被还原的三价铁再次被氧化的问题。该方法合成产物纯度高,制备过程简单,环境友好,易于实现工业化生产。

1 实验

将 Li₂CO₃、FePO₄·4H₂O、HOCCOOH·2H₂O(均为分析纯)按摩尔比 1:2:1 的比例配制好,加入到已配制好的聚丙烯酸(平均分子量为 3000)水溶液中,其中混合液中的锂离子与聚丙烯酸中的碳原子的摩尔比为 1:1。将混合物在室温下磁力搅拌 2 h,再转入不锈钢球磨罐中,球磨 4 h。球磨产物置于干燥箱中,空气中 120 °C 干燥 20 h,得到前躯体。再将前躯体置于高温管式炉中,在氮气气氛下,按一定的加热速率升温,分别于 600~800 °C 烧结 15 h,随炉冷却至室温,研磨得到 LiFePO₄/C 复合材料粉末。

收稿日期:2014-05-16

基金项目:国家自然科学基金(21173090);深圳市战略性新兴产业发展专项资金(JCYJ20120618100557119);中央高校基础研究基金(2013NY009)

作者简介:朱文,男,1971年生,博士,副教授,华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室,湖北武汉430074,电话:027-87558476, E-mail:wennar@mail.hust.edu.cn

前躯体粉末和复合材料粉末的相结构采用 X 射线粉末衍射方法 (XRD) 进行分析, 本实验所使用的衍射仪的型号为荷兰 X'Pert PRO X 射线衍射仪(CuK α 辐射), 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。连续扫描采样, 阶梯扫描时的步长为 0.02°, 2 θ 范围为 10°~80°。前躯体粉末和复合材料粉末的微观形貌利用荷兰 FEI 公司的 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜进行观察分析。

以上述方法制备的 LiFePO₄/C 复合材料粉末作为正极活性物质与乙炔黑混合均匀, 再加入聚偏二氟乙烯(PVDF)溶液 (N-甲基吡咯烷酮为溶剂), 混合制成浆料。其中 LiFePO₄/C、乙炔黑和 PVDF 的质量比为 8:1:1。将浆料均匀涂覆于厚度为 0.02 mm 的铝箔上, 120 °C 干燥 8 h。然后, 将干燥后的铝箔进行压片和裁剪, 获得直径为 13.5 mm 的小圆片, 作为正极片。实验电池以直径为 15.8 mm 的锂片作为负极, 进口聚丙烯微孔膜(Celgard 2300)作为隔膜, 1 mol/L 的 LiPF₆/EC+DMC+EMC(体积比为 1:1:1)的混合溶液为电解液。采用 LAND 电池测试系统, 在室温下以不同电流密度对电池性能进行测试。采用恒流充/放电的方式, 充/放电电压为 2.0~4.2 V。电化学阻抗采用 CS310 型电化学工作站进行测试, 频率扫描范围为 100 kHz~10 MHz, 交流电位的扰动幅度为 5 mV。

2 结果与讨论

图 1 为不同焙烧温度下制备的 LiFePO₄/C 复合材料的 XRD 图谱。由 XRD 图谱可知, 不同焙烧温度下得到的复合材料均为单相橄榄石型 LiFePO₄, 与 LiFePO₄ 的 JCPDF 标准卡片 (40-1499) 相吻合, 没有杂质相存在。表明在焙烧过程中从聚丙烯酸中分解出的 C 能有效地抑制杂质相的出现。不同焙烧温度下制备的 LiFePO₄/C 复合材料的晶格常数列于表 1。可以看出, 各样品的晶格常数与纯相 LiFePO₄ 的晶格常数几乎相同。表明聚丙烯酸作为碳源对制备的 LiFePO₄ 晶体结

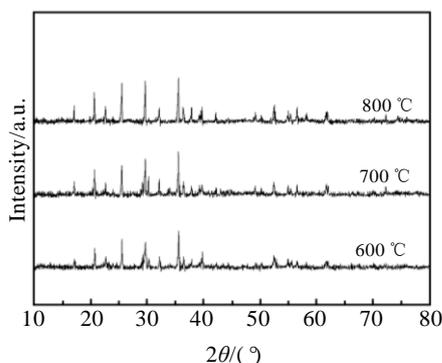


图 1 LiFePO₄/C 复合材料样品的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of the LiFePO₄/C composite samples

表 1 不同焙烧温度下制备的 LiFePO₄/C 复合材料的晶格常数
Table 1 Lattice parameters of the LiFePO₄/C composites prepared at different calcination temperatures

T/°C	a/nm	b/nm	c/nm	Cell volume/nm ³
600	0.599 607	1.034 567	0.469 250	0.291 09
700	0.601 414	1.034 300	0.469 597	0.292 11
800	0.601 461	1.033 654	0.469 379	0.291 81
PDF=40-1499	0.601 890	1.034 700	0.470 390	0.292 95

构没有明显的影响。原因在于 C 元素的含量很低, 加上 C 的无定形态, 所以 C 没有明显的衍射峰。随焙烧温度的升高, LiFePO₄ 的特征衍射峰增多, 衍射峰强度逐渐增大, 且各特征衍射峰变得更尖锐。说明焙烧温度升高有利于增加 LiFePO₄/C 复合材料的结晶化程度。

不同焙烧温度下制备的 LiFePO₄/C 复合材料粉末的扫描电镜照片如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 随着焙烧温度的升高, 颗粒尺寸逐渐增大, 且 700 和 800 °C 焙烧温度下制备的产物颗粒不均匀, 有明显的大颗粒存在, 而 600 °C 条件下制备的产物颗粒较小且均匀, 颗粒大小在纳米级别, 没有大颗粒存在。这说明焙烧过程中前躯体颗粒之间发生了固相反应, 温度越高, 固相反应进行得越充分, 得到的 LiFePO₄/C 复合材料粉末颗粒形状越不规则, 且颗粒尺寸越大。焙烧温度采用 600 °C 时, 可以得到细小均匀的 LiFePO₄/C 复合材料颗粒, 这对于 LiFePO₄ 的电化学性能有利。

不同焙烧温度 (600、700、800 °C) 下制备的 3 种样品在 0.1 C 下的首次充/放电曲线如图 3 所示。其

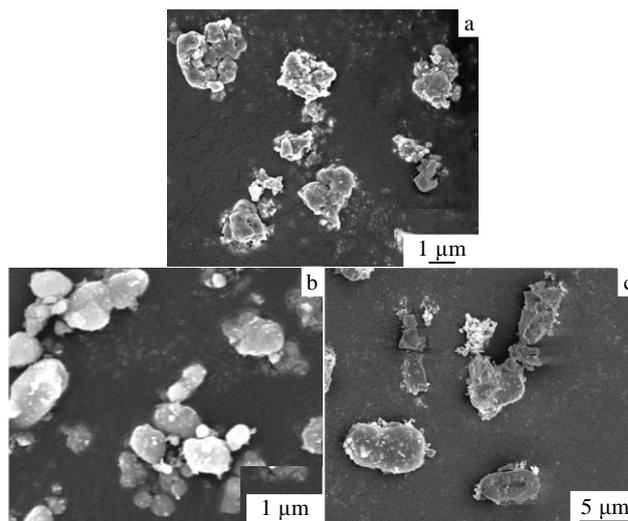


图 2 不同焙烧温度下制备的 LiFePO₄/C 复合材料样品的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of the LiFePO₄/C composite samples prepared at different calcination temperatures:

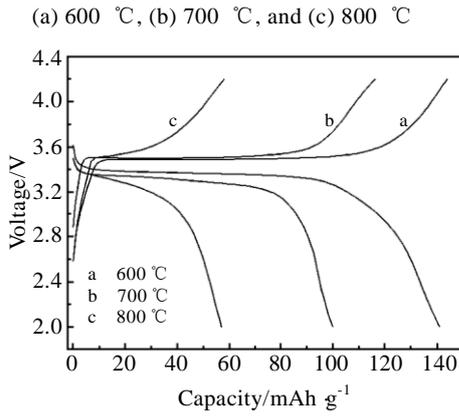


图 3 不同焙烧温度下制备的 LiFePO_4/C 复合材料样品在 0.1 C 下的首次充/放电曲线

Fig.3 Initial charge-discharge curves of the LiFePO_4/C composite samples prepared at different calcination temperatures at 0.1 C rate

放电容量分别为 141.3、99.8 和 62 mAh/g，库伦效率分别为 98.0%、85.8% 和 87.9%。说明焙烧温度为 600 °C 时， LiFePO_4/C 复合材料具有最高的放电容量和最小的不可逆容量。原因在于 600 °C 制备的样品具有细小、均匀的颗粒尺寸和低的极化阻抗。颗粒尺寸小有利于提高材料的振实密度，从而提高材料的放电比容量；另外，随着焙烧温度的升高，虽然样品的结晶度越来越高，但颗粒尺寸也越来越大，导致了 Li^+ 的扩散路径延长，从而使放电容量降低。从图 3 中可以看出，600 和 700 °C 焙烧温度下制备的样品具有长而平坦的充/放电平台，首次充电平台在 3.49 V 左右，首次放电平台在 3.38~3.42 V 之间，说明 LiFePO_4 在充/放电过程中是 LiFePO_4 和 FePO_4 两相共存过程。图 4 为不同焙烧温度（600、700、800 °C）下制备的 3 种样品在 0.1 C 下的循环寿命曲线。从图中可以看出，3 种温度下制备的样品都具有较好的循环稳定性，600 和 700 °C 焙烧温度下制备的样品随着循环次数的增加，放电容量逐渐增加；800 °C 制备的样品的放电容量随循环次数的增加缓慢降低。100 次循环后，其容量保持率分别为 108.3%、101.8% 和 90.0%。主要原因可能是聚丙烯酸在焙烧过程中分解产生的碳提高了 LiFePO_4 的导电性，并且 600 和 700 °C 焙烧温度下形成的 LiFePO_4/C 复合材料粉末具有较好的颗粒尺寸，低的极性和低的晶胞内部阻抗，使得充/放电循环过程中锂离子的脱出较完全，所以 100 次循环后容量没有衰减。而 800 °C 条件下获得的粉末颗粒偏大，使得充/放电过程中锂离子脱嵌的路径变长，晶粒中心部分不能及时参与电化学反应，所以容量略有衰减。

为进一步对比分析 3 种样品的脱/嵌锂反应过程，

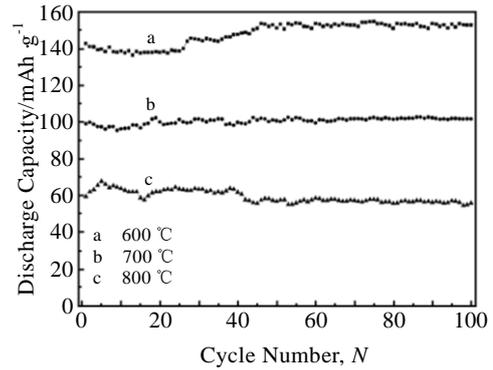


图 4 不同焙烧温度下制备的 LiFePO_4/C 复合材料样品在 0.1 C 下的循环寿命曲线

Fig.4 Cycle life curves of the LiFePO_4/C composite samples prepared at different calcination temperatures at 0.1 C rate

采用交流阻抗谱分析电极材料的内部阻抗。测试前电池进行 2 个循环的充放电过程，以确保电解液的渗透和活性层的形成。图 5 为不同焙烧温度下制备样品的 Nyquist 图谱。测试中电极处于开路状态于室温条件下进行。所有样品的交流阻抗图谱均显示在高频区域为半圆，低频区域为斜线。高频区的半圆表示电极表面和电解质界面的双电层电容和电荷传输电阻；低频区的斜线是 Li^+ 在活性物质固体颗粒内的扩散引起的 Warburg 阻抗。相应的等效电路图也显示在图 5 中。这里 R_e 代表电解质的阻抗， R_{ct} 对应电荷传输阻抗，CPE 代表相对于 R_{ct} 的恒相位角元件， Z_w 为 Warburg 阻抗，其关联于 Li^+ 扩散进入体相材料的速度。对图谱进行拟合，计算出 R_e 、 R_{ct} 、交换电流 i_0 ($i_0 = RT/nFR_{ct}$) 等电极动力学参数列于表 2。如表 2 所示，3 种样品的

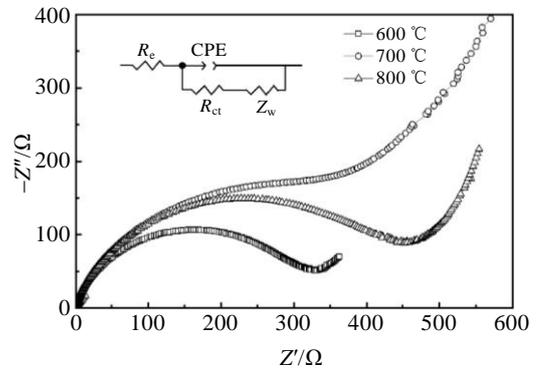


图 5 不同焙烧温度下制备的 LiFePO_4/C 复合材料样品的电化学阻抗图谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy of the LiFePO_4/C composite samples prepared at diffe-

rent calcination temperatures

表 2 不同焙烧温度下制备的 LiFePO_4/C 复合材料的等效电路参数

Table 2 Equivalent circuit parameters of the LiFePO_4/C composites prepared at different calcination temperatures

$T/^\circ\text{C}$	R_e/Ω	R_{ct}/Ω	i_0/mA
600	2.73	289.55	0.09
700	3.03	325.19	0.08
800	3.04	407.48	0.06

R_e 值基本相同;而电荷传输阻抗 R_{ct} 随焙烧温度的增加而增大。600 $^\circ\text{C}$ 焙烧温度下样品具有较低的电荷传输阻抗和相对较大的交换电流。说明该条件下制备的样品在电解质和 LiFePO_4 材料之间具有较快的电荷传输,电极反应的阻力更小, Li^+ 的脱/嵌反应更容易进行。这与充/放电循环结果吻合较好。

由上述结果,可以知道,焙烧温度 600 $^\circ\text{C}$ 下制备的 LiFePO_4/C 复合材料粉末在 0.1 C 倍率放电时具有最高的放电容量和最好的循环稳定性。其在不同倍率下的首次放电曲线如图 6 所示。0.1、0.5 C 的首次放电比容量分别为 141.3、133.5 mAh/g,且具有较高的放电平台,分别为 3.36、3.3 V。随着放电倍率的逐渐增加,首次放电容量不断减小,1 C 放电时比容量为 100.9 mAh/g,仍具有很高的水平,但放电平台较窄,电压衰减很快。2 C 放电时比容量仅为 64.5 mAh/g,几乎没有放电平台,放电过程中电压呈线性衰减。可见,该条件下制备的合金的高倍率放电性能不够理想。但不同倍率循环放电时,容量保持率都很高。图 7 为不同倍率下充/放电 5 次的循环曲线。从图中可以看出,随着放电电流逐渐增大,容量衰减快。相同倍率放电时,容量保持率较好,0.1 C 放电时比容量逐渐升高,0.5、1 和 2 C 放电时比容量略有衰减。这是由于高倍率放电时,经多次循环后,锂离子的脱出更困难,不完全现象更明显,因此放电容量衰减更多。

研究表明,电极材料倍率性能取决于锂离子在电极材料内部的扩散系数和电极颗粒表面的电荷传输阻抗^[17,18]。对 LiFePO_4 的 Li 位、Fe 位以及 Fe/Li 位共掺杂金属原子可形成空位缺陷,有利于锂离子穿梭^[19-25]。同时碳包覆中碳、锂的相对含量对倍率性能也具有至关重要的影响^[26]。另外,粉末晶粒的尺寸和形貌也直接相关于插锂反应速率,进而影响到高倍率性能^[27-29]。针对本实验初步尝试制备的电极材料倍率性能不理想问题,在制备过程中对 Li 位和 Fe 位进行复合掺杂,并进一步研究最佳的碳、锂相对含量值,同时对材料形貌进行控制,进一步细化晶粒和优化材料形貌结构

应该能很好地改善该材料的倍率性能。

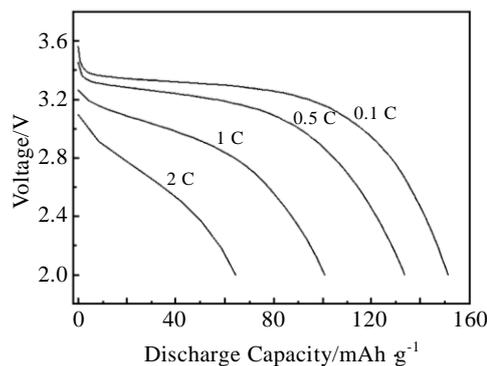


图 6 在不同倍率下 LiFePO_4/C 复合材料样品的首次放电曲线 (600 $^\circ\text{C}$)

Fig.6 Initial discharge curves of a LiFePO_4/C composite samples at different current rates (600 $^\circ\text{C}$)

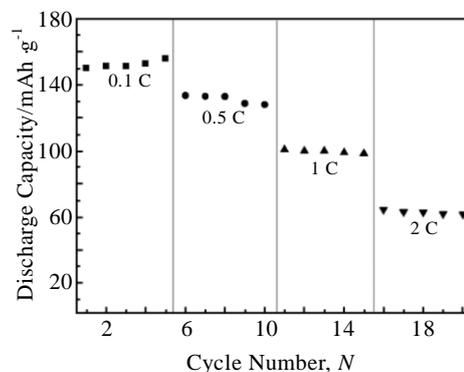


图 7 在不同倍率下 LiFePO_4/C 复合材料样品的循环曲线 (600 $^\circ\text{C}$)

Fig.7 Cycle performance of a LiFePO_4/C composite samples at different current rates (600 $^\circ\text{C}$)

3 结 论

1) 通过低温还原-插锂与聚合物高温分解还原相结合的方法可以合成 LiFePO_4/C 复合材料粉末。

2) 焙烧温度为 600 $^\circ\text{C}$ 时,形成的 LiFePO_4/C 复合材料粉末颗粒较小且均匀,0.1 C 倍率放电时具有最高的放电容量和最好的循环稳定性。

参考文献 References

[1] Li L F, Han S C, Fan C L *et al. Materials Letters*[J], 2013, 108: 156
 [2] Liu Hongquan(刘洪权), Zheng Tiantian(郑田田), Guo Qianying(郭倩颖) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 748
 [3] Chung S Y, Bloking J Y, Chiang Y M. *Nat Mater*[J], 2002, 1(2):

- 123
- [4] Lin Y C, Fey G T K, Wu P J *et al. J Power Sources*[J], 2013, 244: 63
- [5] Zhang Peixin(张培新), Zhang Dongyun(张冬云), Huang Lei(黄磊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 718
- [6] Zhang Z F, Wu Z J, Su S H *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 574: 136
- [7] Zhao X, Tang X Z, Zhang L *et al. Electrochim Acta*[J], 2010, 55: 5899
- [8] Ma P P, Hu P, Liu Z J *et al. Electrochim Acta*[J], 2013, 106: 187
- [9] Nguyen V H, Jin E M, Gu H B. *J Power Sources*[J], 2013, 244: 586
- [10] Huang Y H, Goodenough J B. *Chem Mater*[J], 2008, 20(23): 7237
- [11] Kang B, Ceder G. *Nature*[J], 2009, 458(7235): 190
- [12] Avci E, Mazman M, Uzun D *et al. J Power Sources*[J], 2013, 240: 328
- [13] Oh S M, Sun Y K. *J Power Sources*[J], 2013, 244: 663
- [14] Wang L, Huang Y D, Jiang R R *et al. Electrochim Acta*[J], 2007, 52: 6778
- [15] Guo J X, Chen L, Zhang X *et al. Materials Letters*[J], 2013, 106: 290
- [16] Xie G, Zhu H J, Liu X M *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 574: 155
- [17] Hu Y M, Yao J, Zhao Z *et al. Mater Chem Phys*[J], 2013, 141: 835
- [18] Chen Han(陈晗), Xiang Kaixiong(向楷雄), Gong Wenqiang(龚文强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 1936
- [19] Jang D, Palanisamy K, Yoon J *et al. J Power Sources*[J], 2013, 244: 581
- [20] Ma Z P, Shao G J, Wang X *et al. J Solid State Electrochem*[J], 2013, 17: 2409
- [21] Zou J Z, Zhang Y, Wang F *et al. J Solid State Electrochem*[J], 2013, 17: 2559
- [22] Fan C L, Han S C, Li L F *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 576: 18
- [23] Akimoto S, Taniguchi I. *J Power Sources*[J], 2013, 242: 627
- [24] Luo Dafeng(罗达峰), Hou Xianhua(侯贤华), Yang Jianhua(杨建华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1323
- [25] Goktepe H. *Res Chem Intermed*[J], 2013, 39: 2979
- [26] Xia Jiping(夏继平), Deng Xiaochuan(邓小川), Zhu Chaoliang(朱朝梁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1263
- [27] Zhou N, Wang H Y, Uchaker E *et al. J Power Sources*[J], 2013, 239: 103
- [28] Fan Q, Lei L X, Chen Y F *et al. J Power Sources*[J], 2013, 244: 702
- [29] Wang L, Sun W T, Tang, X Y *et al. J Power Sources*[J], 2013, 244: 94

Preparation and Performance of LiFePO₄/C Composite Material via Reduction-Inserted Lithium in the Presence of Coating with Carbon

Zhu Wen, Li Zhenxuan, Tan Cong, Li Jingren, Chong Baohe

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology,
Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: LiFePO₄/C composite cathode material was prepared with polyacrylic acid as carbon source by a method combining a low temperature reduction-inserted lithium and polymer pyrolysis, in which FePO₄ was reduced with lithium insertion and a simultaneous chemical coating occurred with carbon-containing polymer. The technique simplifies the preparation process and reduces the production cost. The phase structures, lattice parameters, morphologies and electrochemical properties of LiFePO₄/C samples synthesized at different calcination temperatures were characterized by XRD, SEM and galvanostatic charge-discharge test. The results show that the maximum discharge capacity and best cycling stability of present products are obtained when the calcination temperature is 600 °C at 0.1C rate. The initial discharge specific capacities of resulting LiFePO₄/C composite material reaches 141.3 mAh/g with a coulombic efficiency of 98.0% at 0.1C rate, and the capacity retention rate is 108.3% after 100 cycles.

Key words: lithium ion battery; LiFePO₄; polymer pyrolysis reduction method; electrochemical property

Corresponding author: Zhu Wen, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, P. R. China, Tel: 0086-27-87558476, E-mail: wennar@mail.hust.edu.cn