

磷酸铁锂/石墨烯复合材料的低温微波水热法 制备及性能

张旻澍¹, 谢安¹, 常丽娟², 朱冬²

(1. 厦门理工学院 福建省功能材料及应用重点实验室, 福建 厦门 361024)

(2. 四川省有色冶金研究院有限公司, 四川 成都 610000)

摘要: 采用喷雾干燥结合低温微波水热法制备了 LiFePO₄/石墨烯复合正极材料, 利用 SEM、XRD、DLS 等对其微观形貌、结构、粒度分布进行了表征, 并利用恒流充放电、CV、EIS 等测试研究了复合正极材料的电化学性能和电极动力学过程。结果表明, 与未包覆的样品相比, 石墨烯包覆的 LiFePO₄ 具有优异的倍率性能 (5 C 放电比容量为 125.4 mAh·g⁻¹) 和循环稳定性(1 C 条件下 100 次充放电后容量保持率在 95%左右)。包覆石墨烯后 LiFePO₄ 正极材料的电荷迁移电阻减小, 电化学可逆性增强, 从而提高了材料的倍率性能。提供了一条提高磷酸铁锂正极材料电化学性能的简便途径, 具有良好的应用前景。

关键词: 锂离子电池; 纳米复合壳体结构; 倍率性能; 界面阻抗; 循环性能

中图法分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3708-06

开发新能源是应对日益突出的能源危机和环境污染等问题, 实现社会可持续发展的必由之路^[1]。锂离子电池作为新一代绿色储能器件, 具有工作电压高、能量密度大、使用温度范围宽、无记忆效应、循环寿命久、清洁环保等优点, 是新能源领域不可或缺的组成部分, 已被广泛应用于储能、通信、国防建设、尤其是新能源汽车领域^[2-6]。但国内目前生产的车载锂离子电池仍存在续航能力差、起步难等问题。究其本质是锂离子电池的能量密度与功率密度尚不能满足实际需求。目前, 具有橄榄石结构的磷酸亚铁锂(LiFePO₄)由于具有原料来源广泛、价格低廉、对环境友好、安全性能好等优势, 仍然是储能型和动力型锂离子电池的主流正极材料之一。但其较低的能量密度与功率密度一直是制约其广泛应用的主要瓶颈^[7]。为了促进磷酸亚铁锂正极材料的应用范围, 国内外对其从以下几个方面进行了改性研究: (1)优化合成工艺, 采用不同的合成方法制备纳米化的 LiFePO₄ 颗粒, 通过减小颗粒尺寸以缩短电子和锂离子的迁移距离, 从而提高材料的电导率^[8,9]; (2)表面碳包覆, 通过含碳物质的高温裂解阻止 LiFePO₄ 颗粒在加热过程中长大, 增强材料导电性并减少电池的极化, 提高锂离子的迁移扩散速率^[10-12]; (3)金属离子掺杂, 用高价

金属离子掺杂造成 LiFePO₄ 晶格中 Li 和 Fe 的缺陷, 从而在 FeO₆ 次层形成 Fe²⁺/Fe³⁺ 共存的混合价态结构, 有效地提高 LiFePO₄ 的导电性和 LiFePO₄ 的实际比容量^[13-15]。其中, 对磷酸亚铁锂进行碳包覆处理是实现其商业化应用的关键。

自从石墨烯被发现以来, 由于其独特的二维结构和超高导电率等特点, 用其对磷酸亚铁锂进行包覆处理成为一个重要的研究方向。本研究采用喷雾干燥结合低温微波水热法制备了 LiFePO₄/石墨烯复合正极材料, 在磷酸亚铁锂颗粒表面形成独特的导电网络结构, 有效提高了其放电比容量和倍率性能, 为促进磷酸亚铁锂正极材料更广泛地应用提供了一种选择。

1 实验

将 FeSO₄·7H₂O、H₃PO₄ 按摩尔比为 3:2 分别配制浓度为 0.2 mol/L 的硫酸铁溶液与 0.3 mol/L 的磷酸溶液。将上述 2 种溶液一同加入反容器内, 并加热至 120 ℃。以一定速度加入 0.5 mol/L 的氨水溶液, 调节溶液的 pH 为 7~9, 将溶液经 140 ℃ 雾化干燥后收集粉末, 即得磷酸铁(FePO₄·xH₂O)。

将 LiCO₃、FePO₄·xH₂O 按摩尔比 1~1.08:1 的比例

收稿日期: 2018-11-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51602272); 福建省功能材料及应用实验室开放基金 (fma2017023)

作者简介: 张旻澍, 男, 1982 年生, 博士, 副教授, 厦门理工学院福建省功能材料及应用重点实验室, 福建 厦门 361024, E-mail: 2011110806@xmut.edu.cn

混合, 加入一定量的聚乙二醇分散溶液。将上述反应物置于球磨罐内, 并加入一定量的去离子水, 保持混合液的固含量在 50% 以内, 球磨 8 h。将球磨后的浆料进行雾化干燥, 控制雾化的温度与气压在 130 °C、0.35 MPa, 得到前驱物粉体。将干燥后的前驱体粉末置于坩埚中, 在 Ar 气氛下。以 5 °C/min 的升温速率升温至 800 °C, 保温 12 h, 自然冷却至室温。即得纳米 LiFePO₄ 样品。

将 0.56 g 氧化石墨烯分散于 20 mL 去离子水中形成均匀溶液, 10 g LiFePO₄、0.25 g 十六烷基磺酸钠超声分散于 100 mL 的去离子水中形成悬浊液, 将上述溶液混合后磁力搅拌 30 min 确保均匀分散, 然后将上述混合液密封于 200 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 将其放入 MDS-10 型微波水热反应仪(上海新仪微波化学科技有限公司)中, 选择控温模式, 在 100 °C 条件下反应 2 h, 冷却至室温后取出混合液, 离心后用去离子水洗涤滤渣 4~6 次, 在 80 °C 真空干燥 12 h 后, 得到灰黑色粉末。将所得粉末在 350 °C 下, 氩氢保护气氛中预烧分解, 最后在 750~900 °C 下烧结 18 h。得到石墨烯质量分数为 5% 的 LiFePO₄/RG 样品。

采用 7000S 型 X 射线衍射仪对样品进行物相和结构分析, Cu 靶 K α 辐射($\lambda=0.15406$ nm), 电压为 46 kV, 电流为 100 mA, 步长为 0.02°, 扫描速率为 10°/min, 扫描范围 2 θ 为 10°~90°; 采用荷兰生产的 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜分析样品的形貌; 采用辽宁丹东百特生产的 BT-9300ST 型粒度分布仪分析样品的颗粒分布情况。

按质量比 90:5:5 称取 LiFePO₄/RG 活性物质、导电炭黑(SP)和黏结剂(PVDF)溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成固含量为 50% 的浆料(活性物质为 4.5 g), 涂布于厚度为 16 μm 的铝箔上制成正极, 再经辊压、冲切后制成直径与厚度分别为 15.5 mm 和 0.2 mm 的正极片。以金属锂片为负极, 聚丙烯多孔膜(Celgard2400)为隔

膜, 以 1 mol/L LiPF₆/EC+DEC+DMC(碳酸乙烯酯+碳酸二乙酯+碳酸二甲酯, 体积比 1:1:1)为电解液, 在氩气手套箱内组装成 CR2032 型扣式电池。在 BTS-10V6A 电池测试仪上测试充放电性能、室温 1 C 循环性能(充放电电压范围为 2.5~4.2 V)。

倍率性能测试: 将扣式电池以 0.1 C 充电至 4.2 V, 转恒压充电至倍率≤0.05 C 停止, 分别以 0.1、0.2、0.5、1、2 C 放电至 2.5 V。

循环性能测试: 以 1 C 充电至 4.2 V, 转恒压充电至倍率≤0.05 C 停止, 再以 1 C 放电至 2.5 V, 重复以上测试过程 100 次。

2 结果与讨论

2.1 LiFePO₄与LiFePO₄/RG样品的形貌及结构分析

图 1 为石墨烯包覆前后 LiFePO₄ 的 SEM 照片。由图 1 可知, LiFePO₄ 样品是由橄榄石型晶粒堆积而成的球形颗粒, 呈多孔状结构, 粒径为 3~12 μm , 表面相对光滑。石墨烯包覆后的 LiFePO₄ 样品仍保持球形形貌, 粒径为 5~15 μm , 颗粒表面较为粗糙, 且经石墨烯碳层链接的晶粒间无明显界限, 石墨烯在磷酸铁锂表面分布较均匀, 包覆效果较好。这说明石墨烯的包覆改变了 LiFePO₄ 颗粒表面形貌, 增加了颗粒表面的粗糙度, 而粗糙度的增加, 将提高电极材料在集流体表面的附着力, 避免电极材料的掉料现象产生。

2.2 LiFePO₄与LiFePO₄/RG样品的粒径分布

图 2 为石墨烯包覆前后 LiFePO₄ 的粒度分布图。从图中可以看出, 粉末的二次粒径为微米级, 呈正态分布。与 LiFePO₄ 颗粒相比较, 石墨烯包覆的 LiFePO₄ 颗粒的 D_{50} 明显增大(7.156 μm), 且粒径分布范围变窄。这说明, 经微波水热过程形成的石墨烯包覆层能够调整 LiFePO₄ 颗粒的分布情况, 可以优化 LiFePO₄ 晶粒再次长大的过程, 使材料的球形度更好, 且分布均匀。

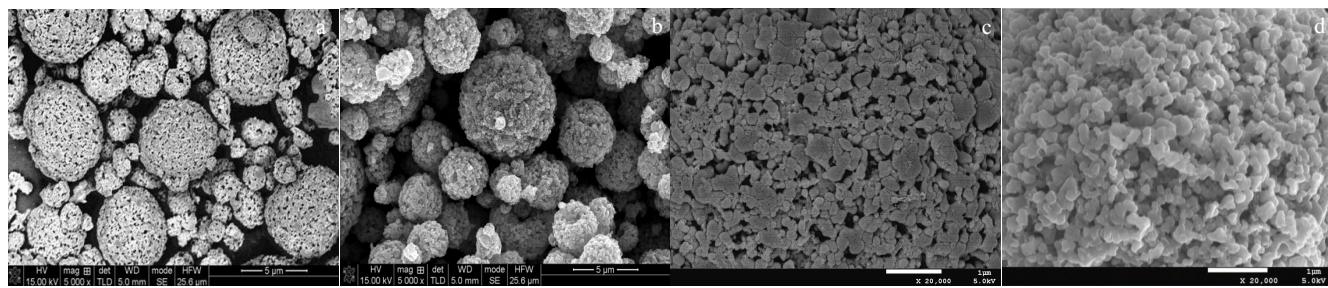


图 1 LiFePO₄与LiFePO₄/RG的SEM照片

Fig.1 SEM images (a, b) and enlarged view (c, d) of LiFePO₄(a, c) and compositing LiFePO₄/RG samples(b, d)

2.3 LiFePO₄ 与 LiFePO₄/RG 样品的晶相结构

图 3 为石墨烯包覆前后 LiFePO₄ 的 XRD 图谱。从图中可以看出, 石墨烯包覆前后 LiFePO₄ 样品均符合正交晶系的 LiFePO₄ 微晶 (PDFNO.40-1499), 样品衍射峰中基本无其他杂质相的存在, 且无石墨烯特征峰的出现, 衍射峰尖锐、峰强较高、背底较为平坦。这说明 LiFePO₄/RG 复合材料的晶面生长高度有序, 结晶度好, 石墨烯的表层包覆没有改变 LiFePO₄ 的晶型结构。

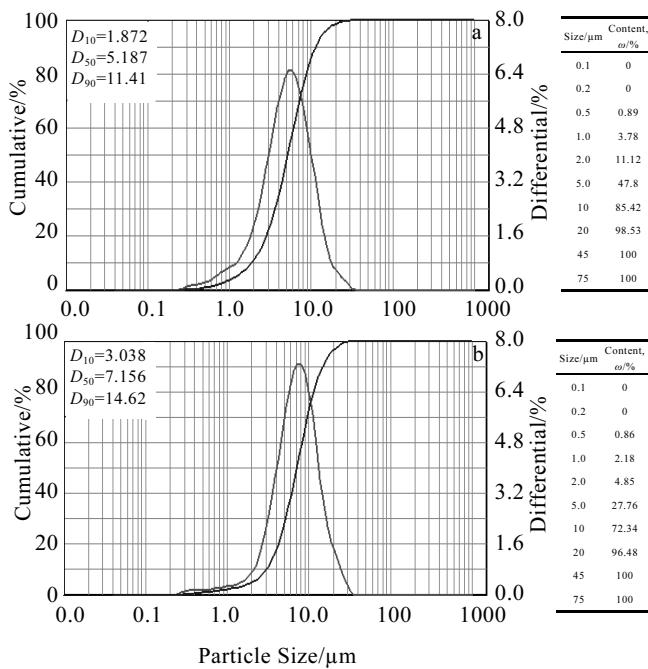


图 2 石墨烯包覆前后 LiFePO₄ 的粒度分布

Fig.2 Particle size distribution of LiFePO₄ (a) and composited LiFePO₄/RG sample (b)

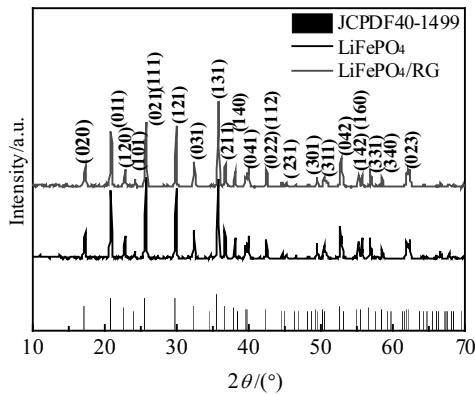


图 3 石墨烯包覆前后 LiFePO₄ 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of LiFePO₄ (a) and composited LiFePO₄/RG (b) samples

2.4 LiFePO₄ 与 LiFePO₄/RG 样品的放电倍率性能

图 4 为 LiFePO₄ 与 LiFePO₄/RG 从 0.1 C 到 5 C 的放电倍率性能图, 测试数据如表 1 所示。通过分析可知, 随着放电倍率的增大, 放电曲线平台略有下降, 在 5 C 倍率下, 材料无明显极化, 且 LiFePO₄/RG 放电比容量明显提升, 在 2.8~4.2 V, 比容量达到 125.4 mAh·g⁻¹。这是由于石墨烯纳米层的包覆有助于提高活性材料的导电性。通常, 导电性是由晶粒内点阵的导电性和晶粒间的纳米导电性决定的。LiFePO₄ 的电子,

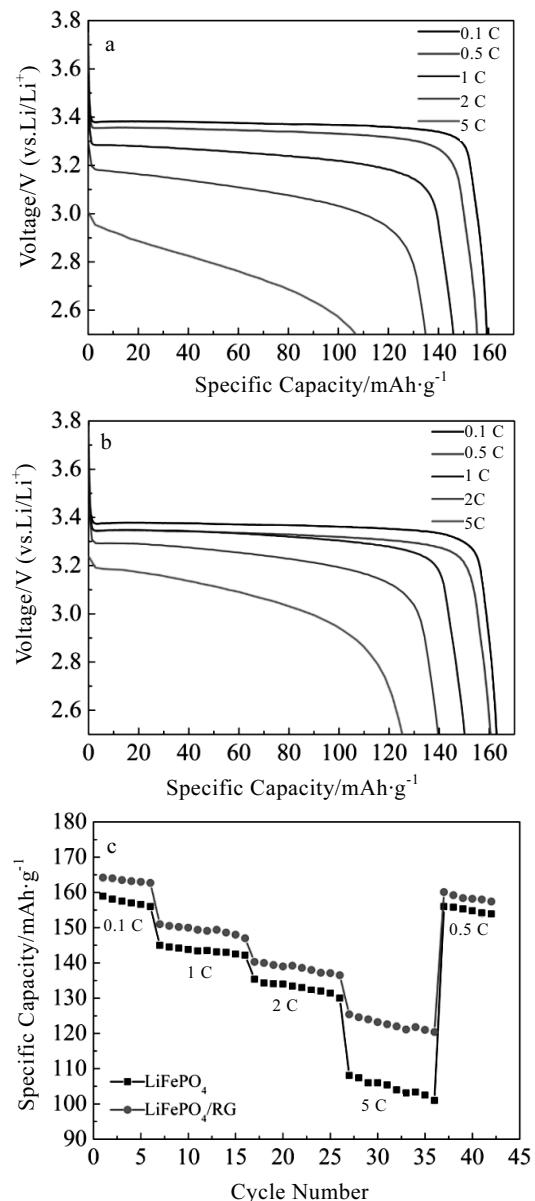


图 4 不同放电倍率下的放电曲线

Fig.4 Discharge curves of the samples at different discharge rates: (a) LiFePO₄ and (b) LiFePO₄/RG; (c) the discharge rate capacity of LiFePO₄ and LiFePO₄/RG samples between 2.5 and 4.2 V

表 1 石墨烯包覆前后 LiFePO_4 的不同倍率放电性能Table 1 Discharge performance of LiFePO_4 and composited $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ samples at different rates ($\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)

Samples	0.1 C/mAh	0.5 C/mAh	1 C/mAh	2 C/mAh	5 C/mAh
LiFePO_4	158.91	157.2	145.3	135.4	108.1
$\text{LiFePO}_4/\text{RG}$	164.2	159.8	151.2	140.3	125.4

传导主要取决于 FeO_6 八面体形成的网络结构但由于四面体基团 PO_4^{3-} 的阻隔, 无法形成连续的网络结构, 致使电子导电性不理想, 石墨烯构建的有效导电通路, 有利于提高 LiFePO_4 晶粒内点阵的导电性, 二者形成的纳米复合壳体结构, 为电子传输提供路径, 保证电极反应的有效发生^[16,17]; 同时, 石墨烯能有效防止 LiFePO_4 晶粒的团聚, 缩短锂离子的传输路径^[18,19]。电子导电性的提高和锂离子扩散距离的缩短能有效提高材料的放电比容量和库伦效率, 使材料的放电倍率性能得到明显提升。

2.5 LiFePO_4 与 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 样品的循环伏安性能

图 5 为 LiFePO_4 和 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 的首次循环伏安特性曲线, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从图 5 中可以看出, 2 种材料均出现 1 个氧化峰和 1 个还原峰, 表明材料在氧化还原过程中对应的是单电子得失的电化学反应。与 LiFePO_4 相比较, $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 的循环伏安

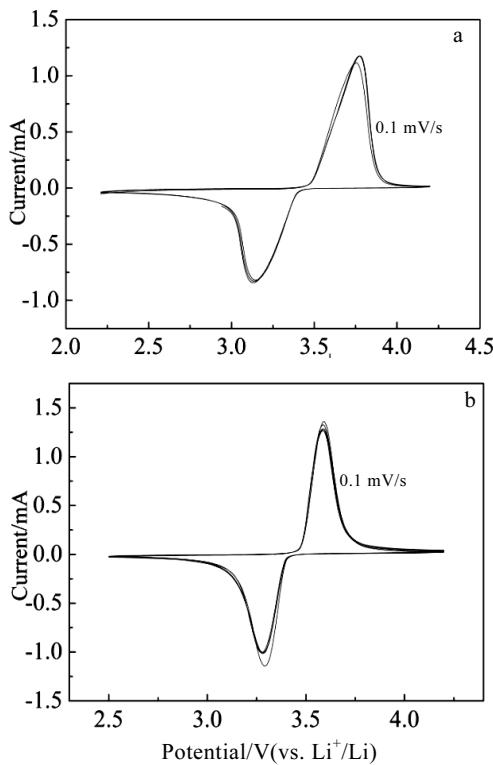


图 5 循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms (scan rate: $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$):

(a) LiFePO_4 and (b) $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ samples

曲线呈现更加尖锐和对称的氧化还原峰, 这说明 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 的氧化还原反应具有可逆性^[20,21]。 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 氧化峰的位置出现在 3.59 V, 还原峰的位置出现在 3.29 V, 氧化还原峰电压差为 0.3 V, 而 LiFePO_4 的氧化峰的位置出现在 3.81 V, 还原峰的位置出现在 3.13 V, 氧化还原峰电压差为 0.68 V。这说明 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 材料的电化学反应具有较好的可逆性和较低极化。

2.6 LiFePO_4 与 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 样品的交流阻抗性能

采用电化学阻抗图谱(EIS)研究了 LiFePO_4 与 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 样品的电化学性能差异。Nyquist 曲线和经 ZView 软件拟合的等效电路图(内嵌图)如图 6 所示。由图可知, 样品的阻抗谱均由高-中频区的 1 个半圆和低频区的 1 条斜线组成。高-中频区的阻抗谱与 Z' 轴的截距表示电池的固有阻抗(R_s), 半圆代表电极材料和电解液之间的界面阻抗, 即电极反应的阻抗(R_{ct}), 反映 Li^+ 界面反应的难易程度, 越小则反应越易进行。斜线为 Warburg 阻抗(W_1), 表示 Li^+ 在固相材料中的扩散阻力^[22-24]。由图 6 中高频区半圆的直径可知, $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 样品的 R_{ct} 值(32.32Ω)比 LiFePO_4 样品(53.45Ω)要小很多。这说明 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 样品的纳米复合壳体结构可增加固-液接触面积, 有助于电解液在多孔壳体结构中的渗透, 提供更多 Li^+ 活性位点, 反应活性高。同时, 石墨烯能减少 LiFePO_4 晶粒的团聚, 缩短离子/电子传输路径, 提高反应速率。

2.7 LiFePO_4 与 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 样品的循环性能

图 7 为不同材料在 2.8~4.2 V, 1 C 条件下的循环性能。 LiFePO_4 样品的首次放电比容量为 $145.2 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 库伦效率为 86.9%, 经 100 次循环后, 容量保持率为 92.42%, 而 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 样品的首次放电比容量为 $151.3 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 库伦效率为 96.92%, 经 100 次循环后,

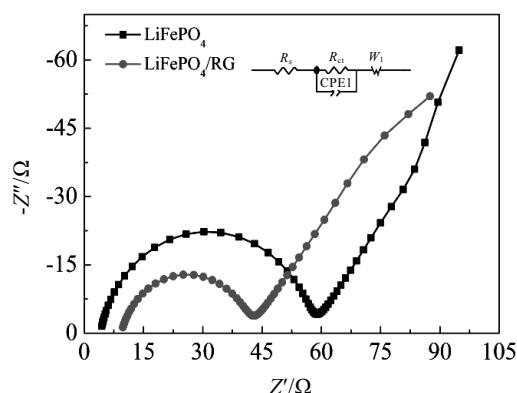
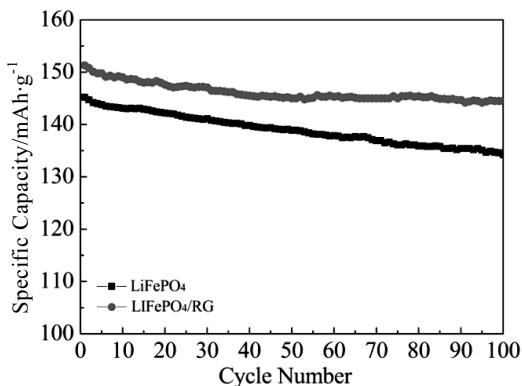
图 6 LiFePO_4 与 $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ 样品的电化学阻抗谱

Fig.6 EIS of LiFePO_4 and $\text{LiFePO}_4/\text{RG}$ samples

图 7 LiFePO₄ 与 LiFePO₄/RG 样品在 1 C 倍率下的循环稳定性Fig.7 Cycling performances of LiFePO₄ and LiFePO₄/RG samples at 1 C

容量保持率为 95.5%，较前者衰减程度减缓。其主要原因为，石墨烯与 LiFePO₄ 形成的纳米复合壳体结构能够有效缓冲多次充放电过程中体积变化产生的机械应力，保持 LiFePO₄ 晶体颗粒的完整，同时为电子传输提供了路径，保证电极反应的有序发生，从而提高电极材料的循环稳定性。

3 结 论

1) LiFePO₄/RG 的纳米复合壳体结构能为电子传输提供路径、缩短 Li⁺ 锂离子的迁移路径和缓冲材料体积变化产生的机械应力，从而提高材料的放电倍率性能，循环稳定性与可逆性。在 2.8~4.2 V, 5 C 条件下，LiFePO₄/RG 的放电比容量高达到 125.4 mAh·g⁻¹；在 1 C 条件下经 100 次循环后，放电比容量仍为 151.3 mAh·g⁻¹ (容量保持率为 95.5%)。

2) 该方法原料成本低、工艺简单、能耗低、效率高，合成材料性能优异，满足目前国内新能源汽车行业对 LiFePO₄ 的使用要求，适用于工业化的推广生产。

参考文献 Reference

- [1] Cao J, Emadi A. *IEEE T Power Electr*[J], 2012, 27(1): 122
- [2] Kim M S, Jegal J P, Roh K C et al. *J Mater Chem A*[J], 2014, 27: 10 607
- [3] Saravanan K, Reddy M V, Balaya P et al. *J Mater Chem*[J], 2009, 19(5): 605
- [4] Zheng Ruijuan(郑茹娟), Liu Yuanlong(刘元龙), Ma Quanxin (马全新) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(1): 344
- [5] Lu Jiming(卢吉明), Zhou Yingke(周盈科), Tian Xiaohui(田小慧). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(9): 2744
- [6] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. *Angew Chem Int Ed*[J], 2008, 47(16): 2930
- [7] Thackeray M. *Nature Mater*[J], 2002, 1(2): 81
- [8] Lee S B, Cho S H, Cho S J et al. *Electrochim Commun*[J], 2008, 10(9): 1219
- [9] Chen Jiajun, Whittingham M S. *Electrochim Commun*[J], 2006, 8(5): 855
- [10] Liang Guangchuan, Wang Liu, Ou Xiuqin et al. *J Power Sources*[J], 2008, 184(2): 538
- [11] 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
- [12] Shin Hochui, Cho Wonll, Jang Ho. *Electrochim Acta*[J], 2006, 52(4): 1472
- [13] Ho Shin Chui, Sung Bin Parka, Ho Jang et al. *Electrochim Acta*[J], 2008, 53(27): 7946
- [14] Lu Yang, Shi Jichen, Guo Zaiping et al. *J Power Sources*[J], 2009, 194(2): 786
- [15] Ni J F, Zhou H H, Chen J T et al. *Mater Lett*[J], 2005, 59(18): 2361
- [16] Wang Yan, Feng Zhesheng, Chen Jinju et al. *Mater Lett*[J], 2012, 71: 54
- [17] Ding Y, Jiang Y, Xu F et al. *Elec-trochem Commun*[J], 2010, 12: 10
- [18] Zhou Xufeng, Wang Feng, Zhu Yimei et al. *J Mater Chem*[J], 2011, 21: 3353
- [19] Wang Bo, Wang Dianlong, Wang Qiuming et al. *J Mater Chem A*[J], 2013(1): 135
- [20] Cui Yongli(崔永丽), Xu Kun(徐坤), Yuan Zheng(袁铮) et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2013, 29(1): 54
- [21] Shin Hochui, Cho Wonll, Jang Ho. *J Power Sources*[J], 2006, 159(2): 1383
- [22] Luo Didi(罗迪迪), Tian Jianhua(田建华), Zhu Xi(朱希) et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2017, 33(6): 1004
- [23] Li Qi, Li Guangshen, Fu Chaochao et al. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2014, 6(13): 10 330
- [24] Wang Sihui, Wu Yan, Li Yixiao et al. *Electrochim Acta*[J], 2014, 133(1): 100

Synthesis and Properties of Graphene Coated LiFePO₄ Composites by Low Temperature Microwave Hydrothermal Method

Zhang Minshu¹, Xie An¹, Chang Lijuan², Zhu Dong²

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Functional Materials and Applications, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

(2. Sichuan Non-Ferrous Metallurgy Research Co., Ltd, Chengdu 610000, China)

Abstract: LiFePO₄ was prepared by spray drying technique, and then graphene coated LiFePO₄ nanocomposites were synthesized by microwave hydrothermal method at low temperature. The morphology, structural properties and particle size distribution of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and dynamic laser scattering (DLS). For the samples as cathode materials for Li-ion batteries, the electrochemical performance and dynamic characteristics of electrode process were investigated by constant-current charge-discharge techniques, cyclic voltammetric (CV) and electrochemical impedance spectra (EIS). Compared with LiFePO₄ electrode, graphene coated LiFePO₄ exhibits superior rate capability (125.4 mAh·g⁻¹ at 5 C) and endurable cycle life (about 95% capacitance retained after 100 cycles at 1 C). The optimum performances of graphene coated LiFePO₄ are attributed to its typical nanocomposite structure, which not only remarkably enhances the electrochemical reversibility but also obviously reduces the charge transfer resistance. The results of this study may pave an effective strategy to improve the electrochemical performance of LiFePO₄ electrode for batteries.

Key words: lithium-ion battery; nano-composite shell structure; ratio discharge property; interface impedance; cycling performance

Corresponding author: Zhang Minshu, Ph. D., Associate Professor, Fujian Provincial Key Laboratory of Functional Materials and Applications, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, P. R. China, E-mail: 2011110806@xmut.edu.cn