

锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的水热合成及其性能

张沿江, 吴振军, 李文生

(湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

摘要: 以 H_3PO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 石墨烯为碳源, 采用水热合成法制备锂离子电池正极材料 LiFePO_4 , 考察水热反应温度和后期的焙烧温度等工艺条件对合成产物结构、形貌及电化学性能的影响。结果表明, 水热反应温度和焙烧温度对合成的 LiFePO_4 形貌结构与电化学性能均有显著的影响, 石墨烯的掺入可明显改善材料的电化学性能。当水热温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、石墨烯的掺入量为 3%(质量分数)时, 制备的样品具有相对较好的电化学性能, 0.1C 倍率下首次放电比容量为 $134.0\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 经过 20 次循环后的比容量为 $131.3\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量衰减率仅为 2.02%。

关键词: 锂离子电池; 水热合成; 磷酸铁锂; 掺杂

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Hydrothermal synthesis and performance of LiFePO_4 cathode for lithium ion batteries

ZHANG Yan-jiang, WU Zhen-jun, LI Wen-sheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: LiFePO_4 cathode material was synthesized using H_3PO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ as raw materials and graphene as carbon source. The effects of hydrothermal temperature and calcination temperature on the structure, micro-morphology and electrochemical performance of the as-synthesized specimens were investigated. The results show that both of hydrothermal temperature and calcination temperature are crucial parameters for the microstructure and electrochemical property of hydrothermal LiFePO_4 , the incorporation of graphene can significantly improve the electrochemical properties of the material. At the hydrothermal temperature of $150\text{ }^\circ\text{C}$, the calcination temperature of $700\text{ }^\circ\text{C}$ and the addition of graphene of about 3% (mass fraction), the as-obtained sample shows good electrochemical performance with initial specific discharge capacity of $134.0\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at 0.1C , after 20 cycles, the specific capacity is $131.3\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, and the decay rate is only about 2.02%.

Key words: lithium ion battery; hydrothermal synthesis; lithium iron phosphate; doping

近年来, 锂离子电池在电动汽车(EVs)、混合动力汽车(HEVs)等方面具有广阔的应用前景, 因而受到广泛关注^[1], 锂离子动力电池制作与应用成本控制、安全性、环保以及使用寿命等方面一直是研究的热点。1997年, GOODENOUGH等^[2]提出 LiFePO_4 可以作为优异的正极材料, 因其具有结构稳定、资源丰富、安全性能好、对环境友好以及合适的电压等级(3.4 V vs

Li^+/Li)和较高的比容量($170\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)等优点而受到广泛关注, 并成为动力电池的首选材料。然而, LiFePO_4 作为正极材料的不足是本征电子电导率较低且锂离子扩散速率小, 从而导致该材料在充放电过程中电子不能及时随锂离子一起从电极中脱出和嵌入, 导致较大的容抗, 严重影响其电化学性能^[3]。为改善 LiFePO_4 的电导率, 主要采取以下方法: 1) 表面碳包覆^[4-5]。

基金项目: 国家自然科学基金项目(50702020)

收稿日期: 2013-05-20; 修订日期: 2014-02-20

通信作者: 吴振军, 副教授, 博士; 电话: 0731-85956121; E-mail: wooawt@163.com

表面碳包覆可提高颗粒之间的电接触,并且抑制颗粒长大;2) 金属离子掺杂^[6-8]。金属阳离子的掺入可以产生较多的可供 Li^+ 嵌入/脱出的晶格缺陷,可有效提高电子电导率,从而改善其电化学性能;3) 采用不同的合成方法制备均匀细小的颗粒样品,如微波合成法^[9]、溶胶-凝胶法^[10]、共沉淀法^[11]、水热法^[12-14]等,以获得颗粒尺寸分布均匀的 LiFePO_4 ,缩短充放电时锂离子在颗粒内部的迁移距离,提高材料的倍率性能。其中,水热法制备的粉体具有晶粒结晶完好、无团聚、分散性好等特点,且水热法操作简单、反应在液态环境中进行,传质快、反应均匀,易得到形貌可控的粒子,因此,该方法被众多研究者用于粉体材料的合成。石墨烯是2004年发现的一类单层碳原子组成的新型二维纳米碳材料,具有优良的电化学性能,室温下电子迁移率达到 $10000 \text{ cm}^2/\text{S}$,不仅如此,石墨烯还具有优良的稳定性,较宽的电化学窗口和较大的比表面积。如果将石墨烯掺入到 LiFePO_4 材料中,利用石墨烯优异的性能可有效提高材料的导电性能,增加材料与电解液的接触面积,从而有望改善 LiFePO_4 材料的电化学性能。本文作者采用水热合成方法,以 H_3PO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,并以石墨烯为碳源,合成石墨烯掺杂的 LiFePO_4/C 复合材料,研究水热反应温度与焙烧温度对合成样品形貌结构与电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品的制备

按 $n(\text{Fe}):n(\text{P}):n(\text{Li})=1:1:3$ 配比称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (天津,分析纯)、 H_3PO_4 (长沙,分析纯) 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (广州,分析纯)。先将浓度为 1 mol/L 的 H_3PO_4 与 FeSO_4 溶液混合均匀,形成浅绿色的溶液,再将 1 mol/L 的 LiOH 溶液缓缓滴入,充分搅拌得到均匀的混合物,然后将石墨烯在乙醇中分散均匀后滴入到上述混合液中(掺入石墨烯质量为合成 LiFePO_4 质量的3%),然后将该混合前驱物移入高压反应釜(烟台建邦化工机械有限公司生产, A2-70)中,在集热式恒温磁力搅拌器(河南巩义予华仪器有限责任公司生产, DF-101S)内以一定的速度搅拌,分别于 120 、 150 和 180°C 恒温反应 6 h 。反应后冷却至室温,用布式漏斗抽滤并洗涤,在真空干燥箱中 60°C 干燥,得到 LiFePO_4/C 的前驱物样品,然后将前驱物样品置于小瓷舟内在管式炉中于氮气保护下高温焙烧,温度为 $600\sim 800^\circ\text{C}$, 得到 LiFePO_4/C 样品。

1.2 样品的结构和形貌表征

采用荷兰 Philip 公司生产的 PW3040-60 型全自动 X 射线衍射仪测定样品的物相组成($\text{Cu K}\alpha$ 管电压 40.0 kV , 电流 40.0 mA) 2θ 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。采用日本生产的型号为 JEO/JSM-6700 扫描电镜观察分析产物粉体颗粒的尺寸和形貌。制备样品时,先使用超声波振荡仪将粉体样品充分分散于无水乙醇中,然后将分散液滴在铜片上,喷金后观测。

1.3 电池组装及电化学性能测试

将制得的正极材料与乙炔黑(广州广盈贸易有限公司生产, 电池级)和聚偏氟乙烯(广州广盈贸易有限公司生产, 电池级)按质量比 $8:1:1$ 混合均匀后,滴加少量的 NMP(N-甲基吡咯烷酮)调成浆料,然后将浆料均匀涂覆于 0.025 mm 厚的铝箔上,在 80°C 下真空干燥 4 h 后,用 2 MPa 的压力压实,然后在 120°C 下真空干燥 12 h 后得到正极片,将正极片剪成直径为 14 mm 的小圆片。以金属锂片(武汉鑫思锐科技有限公司生产, 99.5%)为负极,聚丙烯微孔膜(Celgard2300, 深圳市创凯迪科有限公司生产)为隔膜,电解质溶液为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ (EC: 碳酸乙烯酯; DMC: 碳酸二甲酯; 体积比为 $1:1$, 广州天赐高新材料股份有限公司生产)。在充满氩气的手套箱内组装成外壳为聚四氟乙烯模具的模拟电池。采用 CT-3008W-5V10mA-S4 高性能电池测试仪(深圳新威尔电子有限公司生产)对电池进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 水热反应温度的影响

图1所示为不同水热温度下所得到未经焙烧的样

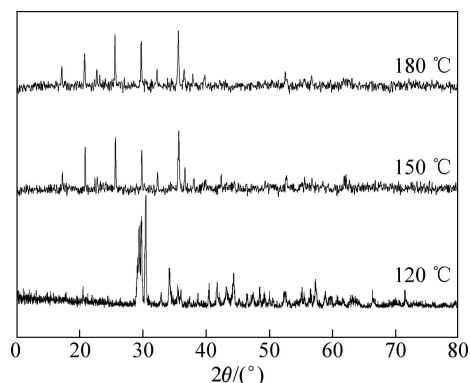


图1 不同水热反应温度下样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples formed at different hydrothermal reaction temperatures

品的 XRD 谱。可以看出, 当水热温度较低时(120 °C), 产物中无磷酸铁锂的衍射峰, 当水热温度升高到 150 °C, 开始出现磷酸铁锂的衍射峰, 且随着水热温度的升高(180 °C), 样品的衍射峰强度有所增加, 这说明水热温度的提高有利于 LiFePO_4 晶体的生长, 但从 XRD 谱中也可看出, 各个样品的峰型并不是很尖锐, 且出现较多的杂质峰, 这说明单纯的水热处理并不能得到结晶度很好的 LiFePO_4 , 为提高其结晶度, 还需要后续的高温焙烧热处理过程。此外, 各谱线中在 $2\theta=24^\circ$ 附近还可观察到较弱的石墨烯衍射峰。

图 2 所示为不同水热温度下合成前驱体样品的 SEM 像。从图 2 可以看出, 随着反应温度的升高, 合成样品的颗粒尺寸在逐渐减小, 当水热温度为 120 °C 时, 合成的颗粒不太均匀且呈离散分布; 当水热温度升高到 150 °C 时, 得到的颗粒分散性较好, 颗粒呈片状分布; 当水热温度进一步升高到 180 °C 时, 颗粒进

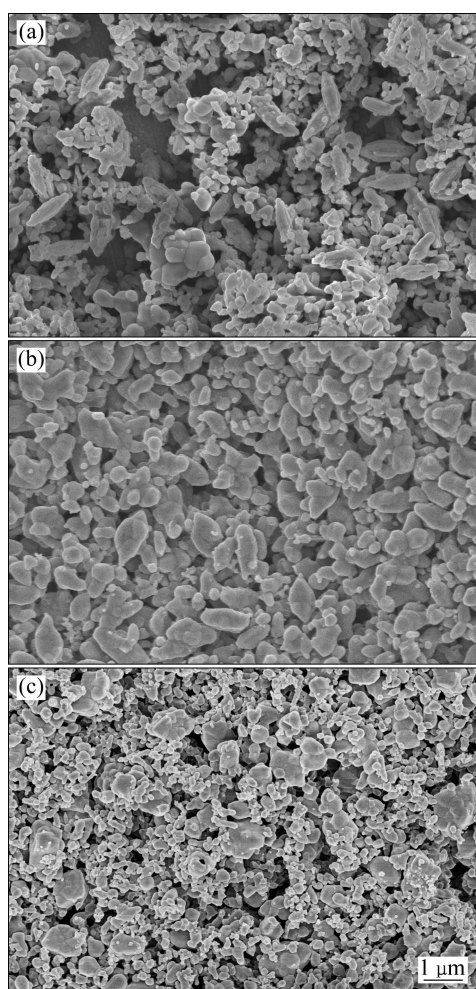


图 2 不同水热温度下合成样品的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of samples formed at different hydrothermal reaction temperatures: (a) 120 °C; (b) 150 °C; (c) 180 °C

一步减小, 但团聚较严重。这可能是由于水热反应过程是一个“溶解-结晶”的过程, 在水热的高温高压条件下, 反应物颗粒首先溶解, 然后在溶液中的晶核附近聚集, 再次结晶形成新颗粒, 当温度较低时, 由于前驱混合物没有完全溶解, 而溶解的部分开始结晶成较小的颗粒, 因此在 120 °C 出现颗粒大小不均匀的现象, 而当温度较高(180 °C)时, 合成样品颗粒很小, 但颗粒的比表面积较大, 容易形成团聚。因此, 水热温度过高或过低都不能形成形貌良好的颗粒, 水热温度为 150 °C 时, 可以得到分散相对均匀的较小颗粒。此外, 从图 2 中颗粒边缘与颗粒连接处可观察到膜状物, 这应该是石墨烯分布的位置。

2.2 焙烧温度的影响

图 3 所示分别为 150 °C 水热样品分别在 600、700 和 800 °C 条件下焙烧 6 h 后的 XRD 谱。可以看出, 在各个温度下焙烧所得材料的主要衍射峰都较尖锐, 为橄榄石型的 LiFePO_4 , 各温度下的衍射峰与标准谱图(JCPDS 卡片 83-2092)相比较, 基本无杂质峰, 为结晶度较高的 LiFePO_4 晶体。从图 3 还可看出, 随着焙烧温度的升高, 样品中各衍射峰的峰形变得更窄, 峰强度也不断增大, 表明样品的结晶度随焙烧温度的升高而增大。因为焙烧采用氮气保护, 因此在 $2\theta=24^\circ$ 附近仍可观察到石墨烯的衍射峰。

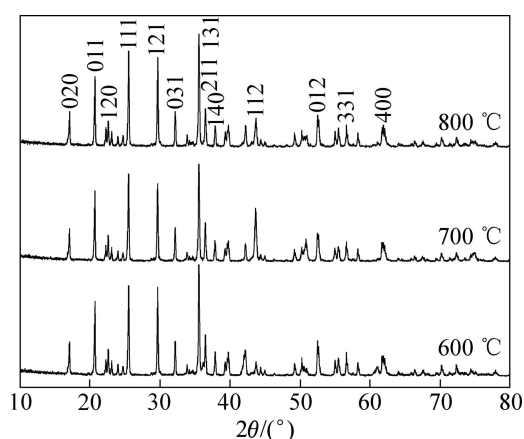


图 3 不同焙烧温度下合成样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of samples formed at different calcination temperatures

图 4 所示为不同温度下焙烧 6 h 所得样品的 SEM 像。从图 4 可以看出, 随着焙烧温度的提高, 所得样品的颗粒粒径逐渐增大, 当焙烧温度达到 800 °C 时, 所得到的颗粒直径已达到微米级, 而这样大的颗粒在电池充放电过程中不利于锂离子的扩散。当焙烧

温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 或 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 所得样品均为纳米级的颗粒, 但在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时有少量的团聚, 且颗粒大小不均匀, 当温度升高到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 颗粒粒径略有增大, 颗粒大小较为均匀, 这种结构有利于充放电过程中锂离子的扩散。综上所述, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧可获得具有较好微观形貌结构的颗粒。

从图 4 中颗粒边界与连接处仍然观察到膜状物, 这应该是石墨烯分布的位置, 通过石墨烯将颗粒连接将有助于提高电极的导电性。

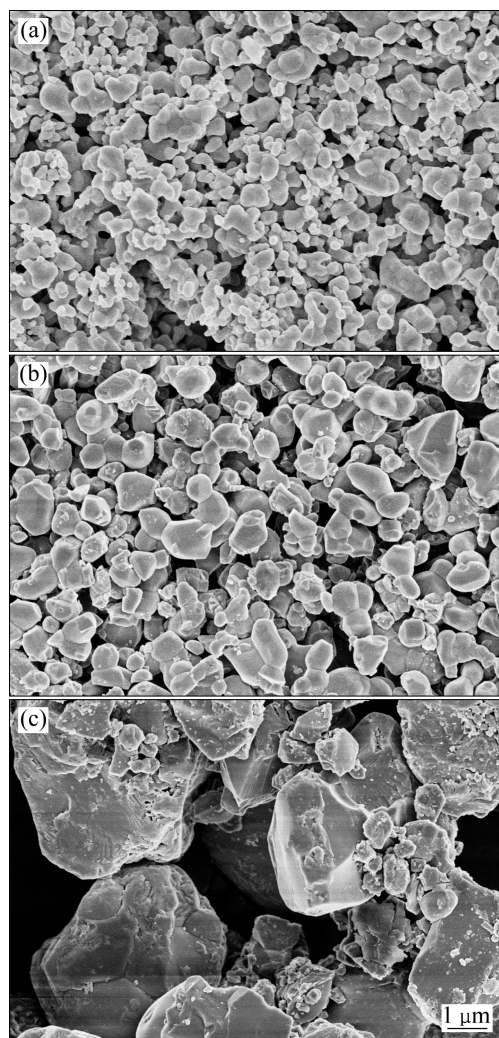


图 4 不同焙烧温度下样品的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of samples formed at different calcination temperatures: (a) $600\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $700\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $800\text{ }^\circ\text{C}$

2.3 电化学性能测试

图 5 所示为前驱体中掺入 3% 石墨烯在不同焙烧温度下所得样品的 0.1C 倍率首次充放电性能曲线。从图 5 可看出, 不同温度下各样品的充电平台约为 3.5 V , 放电平台约为 3.35 V , 接近于理论充放电平台。随着焙烧温度的升高, 样品的放电比容量呈先增大后

减小的趋势, 样品在 600 、 700 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的放电比容量分别为 125.1 、 134.0 和 $118.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。这是由于随着焙烧温度的升高, 样品颗粒尺寸逐渐增大, 根据 ANDERSSON 等^[15]提出的锂离子嵌入-脱出模型, 锂离子的嵌入-脱出是一个沿径向的扩散过程, 在锂离子的脱出过程中, $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面向内移动, 当外部的 LiFePO_4 转变为 FePO_4 时, 内部的锂离子必须通过新形成的 FePO_4 相向外移动, 当 LiFePO_4 的晶粒较大时, 则离子扩散距离较大, 中心未转化的 LiFePO_4 增多, LiFePO_4 的利用率降低, 导致样品的比容量降低。由样品的 SEM 像可看出, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下合成的样品颗粒较大, 不利于锂离子扩散, 其比容量较低; 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的样品, 由于颗粒较小, 样品颗粒有团聚, 同样不利于锂离子的扩散; 温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品的颗粒分散较好, 且粒径均匀, 相对有利于锂离子的扩散, 因此表现出最好的电化学性能。

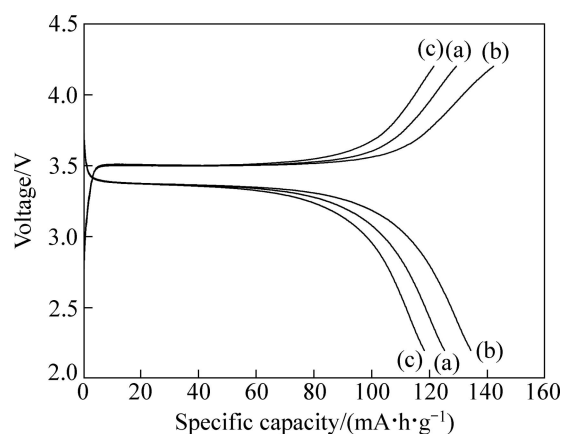


图 5 不同焙烧温度下样品的首次充放电性能曲线

Fig. 5 Initial charge and discharge performances of samples formed at different calcination temperatures: (a) $600\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $700\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $800\text{ }^\circ\text{C}$

为比较掺入的石墨烯对 LiFePO_4 性能的影响, 图 6 所示为掺入 3% 石墨烯与未掺入石墨烯的 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 水热前驱体在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧所得样品首次充放电性能曲线。从图中可以看出, 掺杂石墨烯的样品 B 的充放电比容量(142.2 和 $134.0\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)明显高于未掺杂样品 A 的(106.2 和 $105.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。这可能是由于石墨烯的掺入可以形成一层导电网络, 增强了材料的导电性能, 同时有利于锂离子的迁移。图 7 所示为石墨烯掺杂和未掺杂样品的放电循环性能图。从图 7 可看出, 掺杂了石墨烯的样品的循环稳定性较好, 20 次循环后的容量仍达到 $131.3\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 为初始容量的 97.98% , 而未掺杂的样品 20 次循环后的容量降到 $98.0\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 为

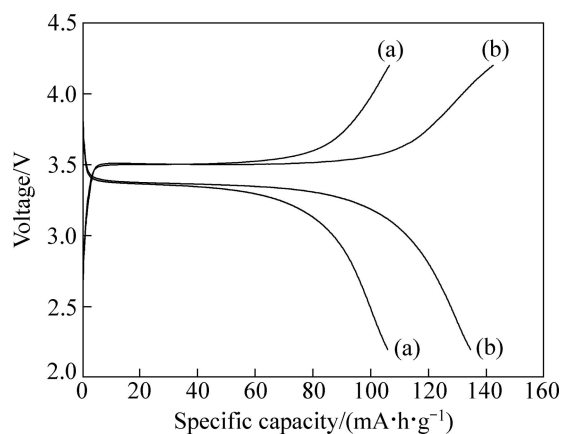


图6 样品的首次充放电性能曲线

Fig. 6 Initial charge and discharge performances of samples LiFePO₄ (a) and LiFePO₄/C (b)

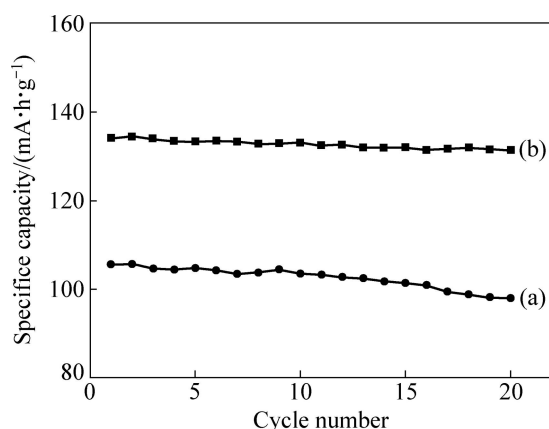


图7 样品的循环性能曲线

Fig. 7 Cycling performances of samples LiFePO₄ (a) and LiFePO₄/C (b)

初始容量的 92.8%。

图8所示为掺杂3%石墨烯的样品在不同倍率下的放电循环性能曲线。从图8可以看出,当低倍率放电时,样品的比容量较高,随着倍率的增大,放电比容量呈现降低的趋势,但在各倍率下的循环性能均较稳定。样品在1C倍率条件下首次放电比容量为121.5 mA·h/g,经过20次循环后容量衰减为原来的94.1%。

3 结论

1) 以 H₃PO₄、FeSO₄·7H₂O、LiOH·H₂O 为原料,石墨烯为碳源,采用水热法结合后续焙烧工艺成功合成了橄榄石型的 LiFePO₄。

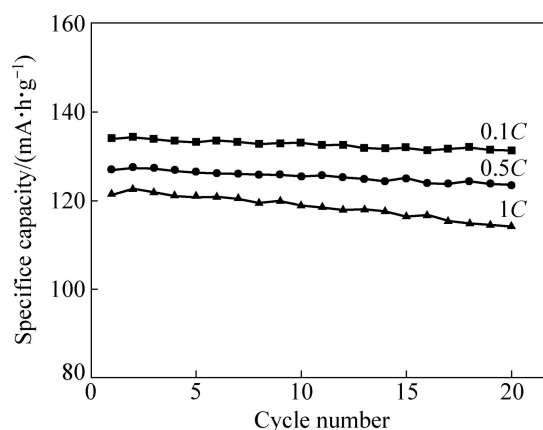
图8 不同倍率下 LiFePO₄/C 的循环性能图

Fig. 8 Cycling performances of LiFePO₄/C at different discharge rate

2) 当水热反应温度升高时,合成的样品颗粒团聚明显,且单纯的水热过程不能形成结晶度很好的 LiFePO₄,要获得结晶度较好的纯相 LiFePO₄,还需后续的焙烧过程。

3) 后期的焙烧温度对 LiFePO₄ 的结构和形貌有重要影响,随着焙烧温度的升高, LiFePO₄ 的晶粒逐渐增大,晶型更完整。

4) 石墨烯的掺入可以明显改善材料的电化学性能,水热反应温度为 150 °C,焙烧温度为 700 °C,石墨烯掺入量为 3%时所合成样品的电化学性能相对较好,0.1C 首次放电比容量为 134.0 mA·h/g,且具有较好的循环稳定性,20 次循环后容量仍为 131.3 mA·h/g,容量衰减率仅为 2.02%。

REFERENCES

- [1] LI C, ZHANG H P, FU L J, LIU H, WU Y P, RAHM E, HOLZER, WU H Q. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(12): 3872-2883.
- [2] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [3] PROSINI P P, LISI M, ZANE D, PASQUALI M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 48(1): 45-51.
- [4] 钟美娥, 周志晖, 周震涛. 固相-碳热还原法制备高密度 LiFePO₄/C 复合材料及其电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(8): 1504-1510.

ZHONG Mei-e, ZHOU Zhi-hui, ZHOU Zhen-tao.

- Electrochemical performance of high-density LiFePO_4/C composites synthesized by solid state-carbothermal reduction method[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(8): 1504–1510.
- [5] IKER B, JALBERTO B, IRATXE M, MIGUEL B, OSCAR M, HANS G, HUANG Y H, JOHN B G. Preparation of C-LiFePO_4 /polypyrrole lithium rechargeable cathode by consecutive potential steps electrodeposition[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3): 5351–5359.
- [6] 尹雄鸽, 黄可龙, 刘素琴, 徐 洋. 溶胶-凝胶法制备 LiFePO_4/C 复合材料及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(9): 1748–1752.
- YIN Xiong-ge, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, XU Yang. Synthesis of LiFePO_4/C composite cathode materials by sol-gel method and its performance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(9): 1748–1752.
- [7] YANG R, SONG X P, ZHAO M S, WANG F. Characteristics of $\text{Li}_{0.98}\text{Cu}_{0.01}\text{FePO}_4$ prepared from improved co-precipitation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 468(1/2): 365–369.
- [8] 伍 凌, 王志兴, 李新海, 李灵均, 郑俊超, 郭华军, 彭文杰. 钛掺杂 LiFePO_4 的还原插锂合成及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(E01): 290–295.
- WU Ling, WANG Zhi-xin, LI Xin-hai, LI Ling-jun, ZHENG Jun-chao, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie. Reduction and lithiation synthesis and properties of Ti-doped LiFePO_4 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(E01): 290–295.
- [9] VADIVEL M A, MURALIGANTH T, MANTHIRAM A. Rapid microwave solvothermal synthesis of phospho-olivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10(6): 903–906.
- [10] CHOI D, KUMTA P N. Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 1064–1069.
- [11] ZHENG J C, LI X H, WANG Z X, GUO H J, ZHOU S Y. LiFePO_4 with enhanced performance synthesized by a novel synthetic route[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(2): 574–577.
- [12] YANG S, ZAVALI P Y, WHITTINGHAM M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. *Electrochem. Commun*, 2001, 20(1): 505–508.
- [13] QIAN J F, ZHOU M, CAO Y L, AI X P, YANG H X. Template-free hydrothermal synthesis of nanoembossed mesoporous LiFePO_4 microspheres for high-performance lithium-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(3): 3477–3482.
- [14] KANAMURA K, KOIZUMI S, DOKKO K. Hydrothermal synthesis of LiFePO_4 as a cathode material for lithium batteries[J]. *Journal of Material Society*, 2008, 43(7): 2138–2142.
- [15] ANDERSSON A S, THOMAS J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97/98: 498–502.

(编辑 龙怀中)