

碳源和铁源对 LiFePO_4/C 材料的制备及性能的影响

刘旭恒, 赵中伟

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用高温固相法合成 LiFePO_4/C 材料, 采用 XRD 和 SEM 对该材料性能进行表征。结果表明: 采用不同原料合成的 LiFePO_4/C 材料都具有规整的橄榄石型结构。原料对比实验表明, 葡萄糖为碳源优于碳黑, 草酸亚铁优于三价铁源; 以葡萄糖为碳源、草酸亚铁为铁源合成的材料形貌规则, 分散性好。电化学测试表明, 以葡萄糖为碳源、草酸亚铁为铁源得到的 LiFePO_4/C 材料 0.1C 时首次放电比容量达到 $152.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 大电流密度下性能良好, 3C 时其首次放电比容量为 $140.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 20 次循环后仅衰减 1.2%。

关键词: LiFePO_4/C ; 锂离子电池; 正极材料; 碳掺杂

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Effects of carbon source and iron source on preparation and performance of LiFePO_4/C

LIU Xu-heng, ZHAO Zhong-wei

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: LiFePO_4/C was synthesized by solid-state reaction. The materials were characterized by XRD and SEM. The results indicate that the performance of the dextrose as carbon source is better than that of carbon black, and the performance of ferrous oxalate as iron source is better than that of ferrate. The materials synthesized with carbon sources and iron source have a standard structure of olive-type phase, and the materials synthesized with dextrose and ferrous oxalate show the regular appearance and good performance of mixture. The material synthesized with the dextrose and ferrous oxalate shows the best electrochemical performance. The initial discharge capacity of this sample reaches $152.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ under the rate of 0.1C, and reaches $140.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ under 3C rate and has a decrease of only 1.2% after 20 cycles.

Key words: LiFePO_4/C ; Li-ion battery; cathode material; carbon-doped

磷酸铁锂(LiFePO_4)的理论容量为 $170 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 具有热稳定性好、充放电效率高、环境友好、价格便宜^[1]的特点, 被认为是极有潜力的锂离子电池特别是动力锂离子电池^[2-3]的正极材料。但是其电导率低, 锂离子扩散速度小, 导致其在大电流密度下的容量急剧下降, 循环性能也变差^[4-9]。因此, 如何提高磷酸铁锂的电导率以改善其电化学性能成为当前研究的热点。目前, 研究者们广泛采用高温固相法^[10]、液相法^[11]、共沉淀法^[12]和微波加热^[13]等方法来合成磷酸铁锂, 并采用掺杂^[14-15]等方式提高材料的电导率, 以期改善其

电化学性能, 如张宝等^[16]合成 LiFePO_4/C 材料, 0.1C 时放电比容量达到 $151 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。本文作者采用机械化学高能研磨的方式制备得到前驱体, 再经高温煅烧合成 LiFePO_4/C 材料, 并研究不同原料对材料性能的影响。

1 实验

1.1 LiFePO_4/C 的合成

将铁源化合物、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (工业纯 99.9%)和磷源

化合物按照 LiFePO_4 化学计量比混合, 添加 5%(质量分数)的碳源物质, 置于振动球磨机中研磨 15 min, 球磨机转速为 900 r/min。取研磨后的前驱体直接装入瓷舟, 置于高纯氮气保护气氛(流量为 0.2 L/min)的管式电炉中, 在 650 °C 下煅烧 8 h; 控制降温速度在 2~10 °C/min, 冷却到室温, 所得产物即为 LiFePO_4/C 材料。

1.2 样品分析

采用日本理学 D/RAX 射线衍射仪进行样品物相分析, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, 扫描区间为 10°~70°, 管电压为 50 kV, 管电流为 100 mA; 采用美国 KYKY2800 扫描电子显微镜观察样品表面形貌。

1.3 电池装配与测试

以涂布法制备电极, 将 LiFePO_4 、碳黑和 PVDF 按质量比为 8:1:1 的比例配料混合均匀, 采用 NMP 为溶剂调成正极浆液, 再将浆液均匀地涂布在预处理过的铝箔上, 置于真空干燥箱中, 在 110 °C 下烘干极片, 在氩气保护的手套箱里, 以锂片为对电极, 以 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}(1:1)$ 为电解液, 采用 Celgard 隔膜, 组装成 2025 型扣式电池, 在武汉金诺公司的电池检测系统上进行测试。

2 分析和讨论

2.1 不同碳源对材料的影响

图 1 所示为分别采用碳黑和葡萄糖为碳源、草酸亚铁为铁源所合成的 LiFePO_4/C 材料的 XRD 谱。从

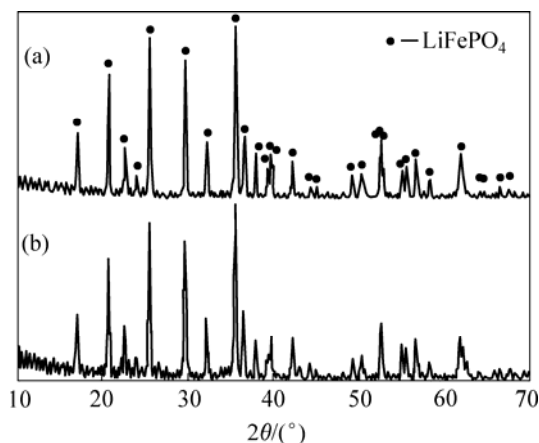


图 1 不同碳源合成的 LiFePO_4/C 材料的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of LiFePO_4/C synthesized with different carbon sources: (a) Carbon black; (b) Dextrose

图中可以看出, 两个样品的衍射峰均为磷酸铁锂的衍射峰, 与标准卡片基本一致, 没有出现杂相峰, 说明合成的材料主相为磷酸铁锂, 而其中碳以无定形的形式存在。

图 2 所示为不同碳源合成的 LiFePO_4/C 材料的 SEM 像。从图可知, 用碳黑为碳源的材料粒度相对较大, 团聚现象比较严重, 呈单体形态存在的颗粒很少, 材料呈片状, 粒度大都在 2 μm 以上; 用葡萄糖为碳源的所得 LiFePO_4/C 材料粒度要小, 且形貌更加规整, 呈现类球形, 粒径分布比较均匀, 只有少量出现团聚现象, 单体粒径为 0.5 μm 左右。这可能是由于葡萄糖有良好的可溶性, 流动性也优于碳黑, 在高速研磨作用下, 葡萄糖更加均匀地分散在前驱体中, 经高温碳化后, 均匀包覆在 LiFePO_4 颗粒表面, 阻碍 LiFePO_4 晶粒的长大, 有利于晶粒的细化, 使材料的分散性更好。

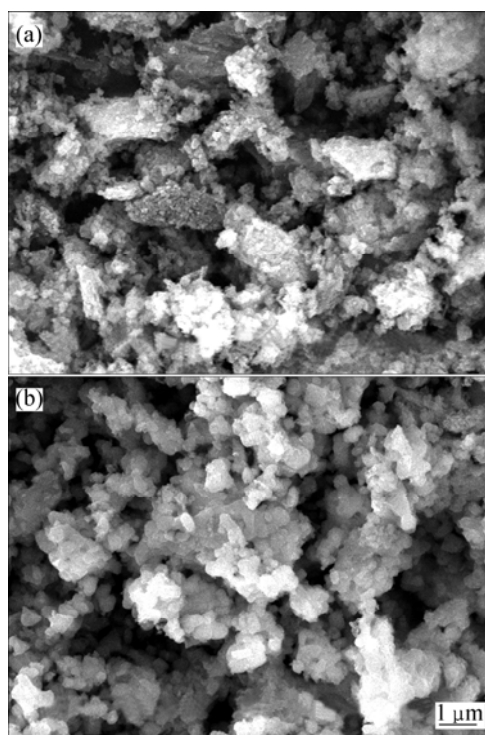


图 2 不同碳源合成的 LiFePO_4/C 材料的 SEM 像

Fig.2 SEM images of LiFePO_4/C synthesized with different carbon sources: (a) Carbon black; (b) Dextrose

图 3 所示为分别用不同碳源所合成的 LiFePO_4/C 材料在 0.1C 时的首次充放电曲线图。从图 3 可以看出, 采用葡萄糖为碳源所得的 LiFePO_4/C 材料其首次放电比容量达到 152.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 而用碳黑为碳源所合成的样品只有 128.8 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 且前者的充放电平台更加平坦。结合图 2 可知, 这主要是用葡萄糖所合成的

LiFePO_4/C 材料粒径较小, 锂离子的扩散路径短, 扩散速度快; 同时由于葡萄糖碳化后均匀地包覆在 LiFePO_4 材料上, 材料的电子电导率得到提高, 减小电极极化, 使活性物质能更充分地参与到电化学反应中, 从而改善材料的整体电化学性能。因此本研究后续的 LiFePO_4/C 材料合成均采用葡萄糖为碳源物质。

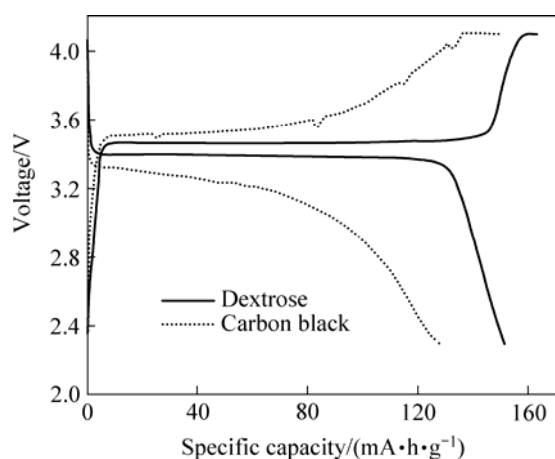


图 3 不同碳前驱体制备的 LiFePO_4/C 材料在 0.1C 时的充放电曲线

Fig.3 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C synthesized with different carbon sources at 0.1C

2.2 不同铁源对材料的影响

图 4 所示为以不同铁源合成 LiFePO_4/C 材料的 XRD 谱。由图可知, 采用不同铁源所合成的材料, 其 XRD 谱与磷酸铁锂的标准卡片的衍射图谱一致, 不含其他杂相峰, 说明生成了 LiFePO_4/C 材料, 其中碳以无定形态存在于材料中。用草酸亚铁为铁源所合成

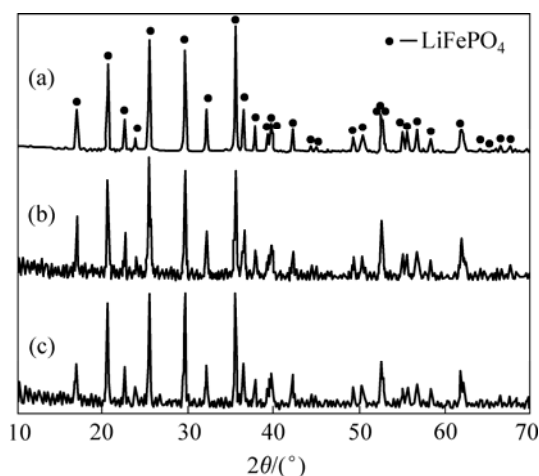


图 4 不同铁源合成的 LiFePO_4/C 材料的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of LiFePO_4/C synthesized with different iron sources: (a) $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$; (b) FeCl_3 ; (c) Fe_2O_3

的材料, 其衍射峰毛刺较少, 峰型更加尖锐; 而采用三价铁源通过葡萄糖还原生成的 LiFePO_4/C 材料其衍射峰毛刺较多, 结晶程度相对较差。

图 5 所示为以不同铁源合成的 LiFePO_4/C 材料在 0.1C 时的充放电曲线图。由图可知, 对于三价铁源来说, Fe_2O_3 为铁源所合成的 LiFePO_4/C 要优于以 FeCl_3 为铁源所合成的 LiFePO_4/C 材料。用前者合成的材料放电比容量达到 $133.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 高于后者的 $122.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而且以 Fe_2O_3 为铁源的平台更平坦, 在约 3.4 V 的放电电压下的容量约达到 $118 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 占总放电容量的 88.7% ; 采用二价铁源显著优于三价铁源, 以 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为铁源所合成的 LiFePO_4/C 的放电比容量达到 $152.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 远高于以 Fe_2O_3 和 FeCl_3 为铁源所合成的 LiFePO_4/C 的放电比容量。同时, $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在反应过程中分解产生气体, 阻碍晶粒的长大和团聚, 而且从图 4 中可以看出, 用 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 合成的材料晶型更加完整, 这些都有利于 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 合成的材料比容量的提高。

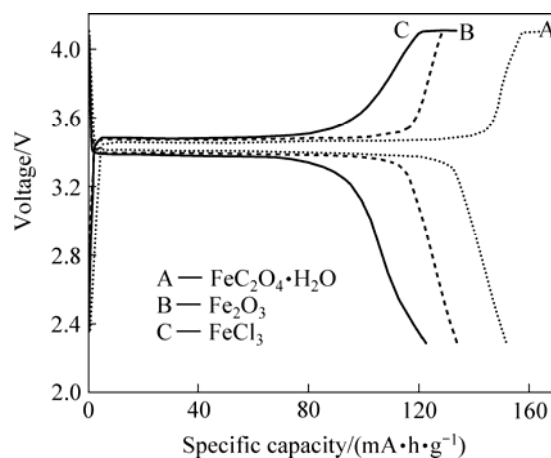


图 5 不同铁源合成的 LiFePO_4/C 材料在 0.1C 时的充放电曲线图

Fig.5 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C synthesized with different iron sources at 0.1C

2.3 LiFePO_4/C 材料的电化学性能

将用草酸亚铁为铁源所合成的 LiFePO_4/C 材料组装成电池, 在不同倍率下进行充放电循环实验。图 6 和 7 所示分别为 LiFePO_4/C 材料在不同倍率下的充放电曲线和循环性能图。

从图 6 和 7 可知, 用葡萄糖合成的 LiFePO_4/C 材料不仅首次充放电比容量高, 充放电循环可逆性能也很好。随着电流密度的增大, 比容量的衰减程度不大。

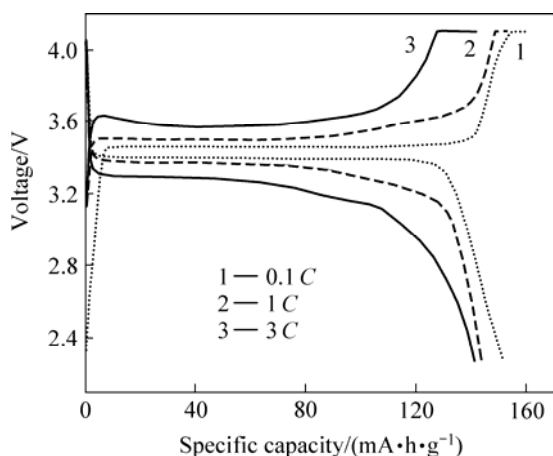


图 6 不同倍率下 LiFePO_4/C 材料的充放电曲线

Fig.6 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C at different rates

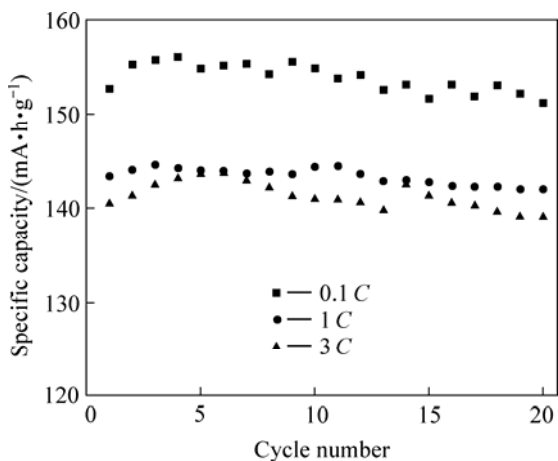


图 7 不同倍率下 LiFePO_4/C 材料的循环性能

Fig.7 Cycle performance of LiFePO_4/C at different rates

0.1C 下的当次放电比容量为 $152.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 1C 下的首次放电比容量为 $143.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 3C 下的首次放电比容量为 $140.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。循环曲线呈波浪形分布, 这有可能是失效的活性物质在后续的循环中重新得到利用所致。20 次循环后衰减程度很低, 0.1C 时仅衰减 0.7%, 1C 时衰减 0.77%, 在 3C 时的容量衰减仅为 1.2%, 循环性能良好。

3 结论

1) 采用高温固相法合成 LiFePO_4/C 材料, 所得粉体颗粒具有规整的橄榄石型晶体结构, 碳以无定形态存在于材料中。

2) 在不同的碳源和铁源所合成的 LiFePO_4/C 材料

中, 以葡萄糖为碳源、草酸亚铁为铁源所合成的 LiFePO_4/C 材料形貌规整, 粒度分布均匀, 分散性好。

3) 以葡萄糖为碳源、草酸亚铁为铁源所合成的 LiFePO_4/C 材料在 0.1C 电流密度下放电比容量达到 $152.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 材料在大电流密度下也具有优良的电化学性能, 在 3C 倍率下的首次放电比容量为 $140.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 20 次循环后仅衰减 1.2%。

REFERENCES

- [1] 卢俊彪, 张中太, 唐子龙, 郑子山. 一种新型的锂离子电池正极材料—— LiFePO_4 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(7): 679–683.
LU Jun-biao, ZHANG Zhong-tai, TANG Zi-long, ZHENG Zi-shan. A novel anode material for lithium ion batteries— LiFePO_4 [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(7): 679–683.
- [2] 倪江锋, 苏光耀, 周恒辉, 陈继涛. 锂离子电池正极材料 LiMPO_4 的研究进展[J]. 化学进展, 2004, 16(4): 554–560.
NI Jiang-feng, SU Guang-yao, ZHOU Heng-hui, CHEN Ji-tao. Study of LiMPO_4 as cathode material for lithium ion batteries[J]. Progress In Chemistry, 2004, 16(4): 554–560.
- [3] WANG G X, YANG L, CHEN Y, WANG J Z, BEWLAY S, LIU H K. An investigation of polypyrrole- LiFePO_4 composite cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(24): 4649–4654.
- [4] 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.
- [5] FRANGER S, LE CRAS F, BOURBON C, ROUAULT H. Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/121: 252–257.
- [6] MASQUELIER C, PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. New cathode materials for rechargeable lithium batteries: The 3-D framework structures $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 135(2): 228–234.
- [7] PARK K S, SON J T, CHUNG H T, KIM S J, LEE C H, KIM H G. Synthesis of LiFePO_4 by co-precipitation and microwave heating[J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(10): 839–842.
- [8] NI J F, ZHOU H H, CHEN J T, ZHANG X X. LiFePO_4 doped with ions prepared by co-precipitation method[J]. Materials Letters, 2005, 59(18): 2361–2365.
- [9] 赵中伟, 刘旭恒. Li-Fe-P- H_2O 系热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1257–1263.

- ZHAO Zhong-wei, LIU Xu-heng. Thermodynamic analysis of Li-Fe-P- H_2O system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1257–1263.
- [10] TAKAHASHI M, TOBISHIMA S, TAKEI K, SAKURAI Y. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 97/98: 508–511.
- [11] YANG Shou-feng, Peter Y. Zavalij, M. Stanley Whittingham. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3(9): 505–508.
- [12] ARNOLD G, GARCHE J, HEMMER R, STRÖBELE S, VOGLER C, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/121: 247–251.
- [13] HIGUCHI M, KATAYAMA K, AZUMA Y, YUKAWA M, SUHARA M. Synthesis of LiFePO_4 cathode material by microwave processing[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/121: 258–261.
- [14] TAKEUCHI T, TABUCHI M, NAKASHIMA A, NAKAMURA T, MIWA Y, KAGEYAMA H, TATSUMI K. Preparation of dense LiFePO_4/C composite positive electrodes using spark-plasma-sintering process[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1/2): 575–579.
- [15] PARK K S, SON J T, CHUNG H T, KIM S J, LEE C H, KANG K T, KIM H G. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. Solid State Communications, 2004, 129(5): 311–314.
- [16] 张 宝, 李新海, 朱炳权, 王志兴, 郭华军. 沉淀-碳热还原联合法制备橄榄石磷酸铁锂[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1445–1449.
- ZHANG Bao, LI Xin-hai, ZHU Bing-quan, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Synthesis of lithium iron phospho-olivines by aqueous precipitation and carbothermal reduction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1445–1449.

(编辑 龙怀中)