

真空高温固相法合成 LiFePO_4/C 纳米复合材料

郭永兴¹, 李新海¹, 王志兴¹, 王红强²

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 广西师范大学 化学化工学院, 桂林 541004)

摘要: 以可溶性锂盐、铁盐及有机碳源为原料, 通过真空高温固相合成法, 同时得到两种 LiFePO_4/C 纳米复合材料(分别来源于直接固相合成和气相沉积)。采用 XRD、SEM、TEM 及电化学工作站对复合材料的结构及电化学性能进行分析和研究。结果表明 来源于气相沉积的 LiFePO_4/C 复合材料具有良好的结构和电化学性能, LiFePO_4 颗粒大小为 50~200 nm, 碳膜的厚度为 5~10 nm; 在 0.05C 倍率下放电比容量为 170 mA·h/g, 接近 LiFePO_4 材料的理论比容量; 以 1C、2C、5C 倍率放电, 放电容量分别是理论容量的 83%、77%、62%; 1C 倍率下进行充放电循环 50 次后, 容量衰减只有 0.27%, 表明材料具有良好的倍率放电性能和循环性能。

关键词: 锂离子二次电池; 磷酸铁锂; 阴极; 复合材料; 纳米材料

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

LiFePO₄/C nano-composites synthesized by vacuum heat solid-phase method

GUO Yong-xing¹, LI Xin-hai¹, WANG Zhi-xing¹, WANG Hong-qiang²

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: Two kinds of LiFePO_4/C nano-composites from direct solid-phase synthesis and vapor deposition respectively were obtained simultaneity through vacuum heat solid-phase method using soluble lithium salts, ferric salt and organic carbon as raw materials. XRD, SEM, TEM and electrochemical workstation were used to analyze the structures and electrochemical properties of composites. The result shows that the LiFePO_4/C composite from vacuum vapor deposition has good structure and excellent electrochemical performance; the size of LiFePO_4 particle is 50–200 nm and the carbon membrane thickness is 5–10 nm; the specific capacity is 170 mA·h/g when discharged at 0.05C, which is close to theoretical capacity of LiFePO_4 materials. When discharged at 1C, 2C and 5C, the specific capacities of nano-composite are 83%, 77% and 62% of the theoretical capacity, respectively, indicating that the sample has good discharge capability at large current rate. The LiFePO_4/C nano-composite also shows excellent cycling stability with only 0.27% capacity fade after being charged-discharged for 50 cycles at 1C current rate.

Key words: lithium-ion secondary battery; LiFePO_4 ; cathode; composite; nanomaterials

自 1997 年 MAcNEIL 等^[1]发现橄榄石结构的 LiFePO_4 可作为锂离子二次电池正极材料以来, 因该材料具有原料丰富、环境友好、不吸潮、比容量高(理论容量为 170 mA·h/g)、在 3.4 V 左右具有平稳的放电电压平台、热稳定性和循环性能好等优点而得到广泛的关注^[2], 可望成为锂离子动力电池的正极材料。然

而, 阻碍 LiFePO_4 商业化的瓶颈是低电子电导率和 Li^+ 扩散速率限制其在室温下放电容量和循环性能^[3-4]。近年来, 研究工作者采用不同的方法来改进其电化学性能, 如掺杂金属离子、碳包覆等^[5-8], 均可以明显提高该材料的电子电导率。不同的碳源及包覆方法对 LiFePO_4 性能影响很大, 蒋永等^[9]以苯作碳源, 采用气

相沉积法得到掺碳的 LiFePO₄ 样品,常温下 0.1C 倍率下首次放电比容量达到了 151.6 mA·h/g。FRANGER 等^[10] 在前驱体中掺入蔗糖,在 0.1C 下的放电比容量为 160 mA·h/g。AMINE 和 BELHAROUAK^[11] 采用在烧结的气氛中混入一定含量的丙烯(C₃H₆),得到的材料在室温和 55 ℃ 时均表现出良好的循环性能。在 LiFePO₄ 合成的过程中加入碳可以抑制晶粒生长的奥氏过程,达到细化颗粒的目的。粒径越小, Li⁺ 扩散距离就越短,就越有利于其脱嵌过程,从而提高 Li⁺ 的扩散速率;另一方面,热解碳在产物表面形成导电层,使其电化学性能得到改善,碳分布越均匀,其电化学性能越好。

本文作者采用一种新型的固相-气相合成方法(该方法在一维纳米材料制备中已得到了广泛应用^[12-13]),以廉价的淀粉作为碳源,液相均匀混合前驱体,采用真空高温固相法制备 LiFePO₄/C 复合材料。

1 实验

1.1 前驱体的制备

1) 原料有 LiOH·H₂O(分析纯, 98%)、Fe(NO₃)₃·9H₂O(分析纯, 98.5%)、L-抗坏血酸、H₃PO₄ (ω > 85%)和淀粉(按化学计量比)。

2) 制备过程:用 60%(质量分数)的水将所有原料混合,在室温下电磁搅拌 3 h。然后,在 90 ℃ 下旋转蒸发器干燥 4 h,干燥后过筛得到黄色固体粉末,备用。

1.2 LiFePO₄/C 复合材料的制备

将制备的黄色固体粉末放入一个具有二层结构的不锈钢容器中,再将该不锈钢容器置于真空烧结炉中。然后,以 2 ℃/min 的升温速率加热到 700 ℃,并在此温度下保持 12 h,自然冷却后,同时得到两种 LiFePO₄/C 复合材料,其制备过程的示意图如图 1 所示。由气相沉积过程得到附着在外层容器内壁的黑色粉末产品为样品 A,由直接固相合成于内层容器中的黑色粉末状产品为样品 B。分别收集两种产品以待进一步表征。

1.3 LiFePO₄/C 复合材料的表征及电化学性能

将所获得的样品进行扫描电子显微镜表征(SEM, JEOL JSM-6700F)和粉末 X 射线衍射(XRD, Philips PW-1830 and Bruker AXS D8 ADVANCE X-ray diffractometer)测试。在进行透射电子显微镜(TEM, JEOL 2010F microscope)观察之前,对样品进行预处

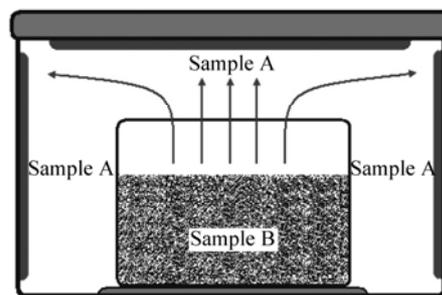


图 1 LiFePO₄/C 复合材料制备过程的示意图

Fig.1 Schematic map for preparation process of LiFePO₄/C nano-composites

理:先用乙醇超声分散 20 min,然后置于一个掺碳铜网格上让乙醇在空气中蒸发。

将 LiFePO₄/C 复合材料、PVDF 和乙炔黑按质量比 8:1:1 用 NMP 溶剂混成均匀的浆料并涂在铝箔上;然后,裁成圆片以金属锂片为对电极组装成扣式电池(CR2025)。其中,隔膜为 Celgard 2400,电解液为 1 mol/L LiPF₆/(EMC+DMC)。用电化学工作站(LAND 2001 CT)在室温下测试其充放电性能。

2 结果与讨论

2.1 样品的物理表征

元素分析结果表明,样品 A 的碳含量为 3.0%,样品 B 的碳含量为 2.7%。样品 A 和 B 的物相特征分析如图 2 所示。由图 2 可看出,样品 A 为正交结构(空间群为 *Pnma*(62));晶格常数: $a=6.007 \text{ \AA}$, $b=10.334 \text{ \AA}$, $c=4.694 \text{ \AA}$ 。该结果与标准图谱(JCPDS 83—2092)中 $a=6.01 \text{ \AA}$, $b=10.33 \text{ \AA}$ 和 $c=4.693 \text{ \AA}$ 基本一致,表明样品中无杂相。

样品 A 和 B 的 SEM 像如图 3 所示。由图 3 可看出,样品 A 的颗粒为椭圆形,分布相对均匀,颗粒粒径为 50~200 nm,表面比较光滑。样品 B 的颗粒为几十纳米到几微米不等,并且出现部分团聚现象。

为了考查碳在样品中的分布和晶体结构,应用透射电子显微镜(TEM)对样品进行分析,结果如图 4 所示。从图 4(a)可见,样品 A 中 LiFePO₄ 颗粒的表面包覆了一层碳,碳层的厚度约为 5~10 nm。这种碳网络可以形成良好的电子传导环境,但不阻止粒子之间接触和电解液的渗透^[14]。采用高分辨 TEM 对样品 A 进行进一步分析,可以看出碳的(111)晶面距为 0.345 nm,表明其包覆碳具有较高的结晶程度,其导电性较

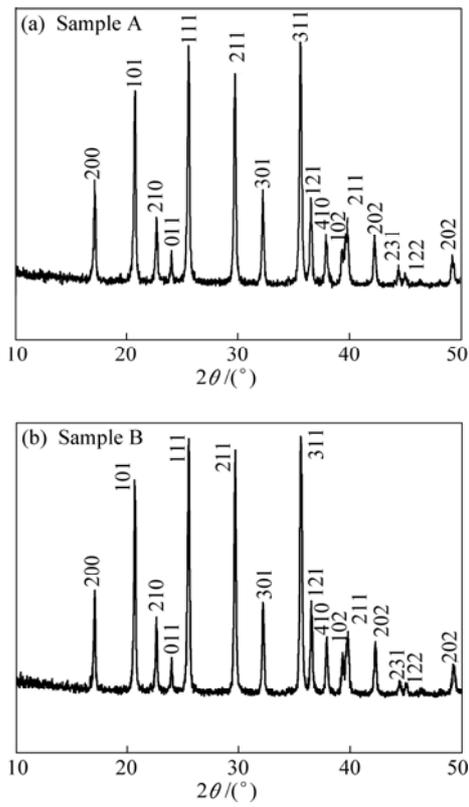


图2 LiFePO₄/C 复合材料的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of LiFePO₄/C composites: (a) Sample A; (b) Sample B

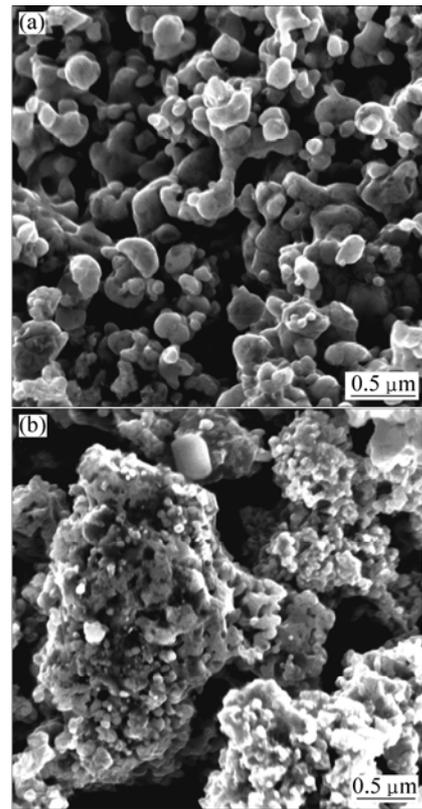


图3 LiFePO₄/C 复合物的 SEM 像

Fig.3 SEM images of LiFePO₄/C composites: (a) Sample A; (b) Sample B

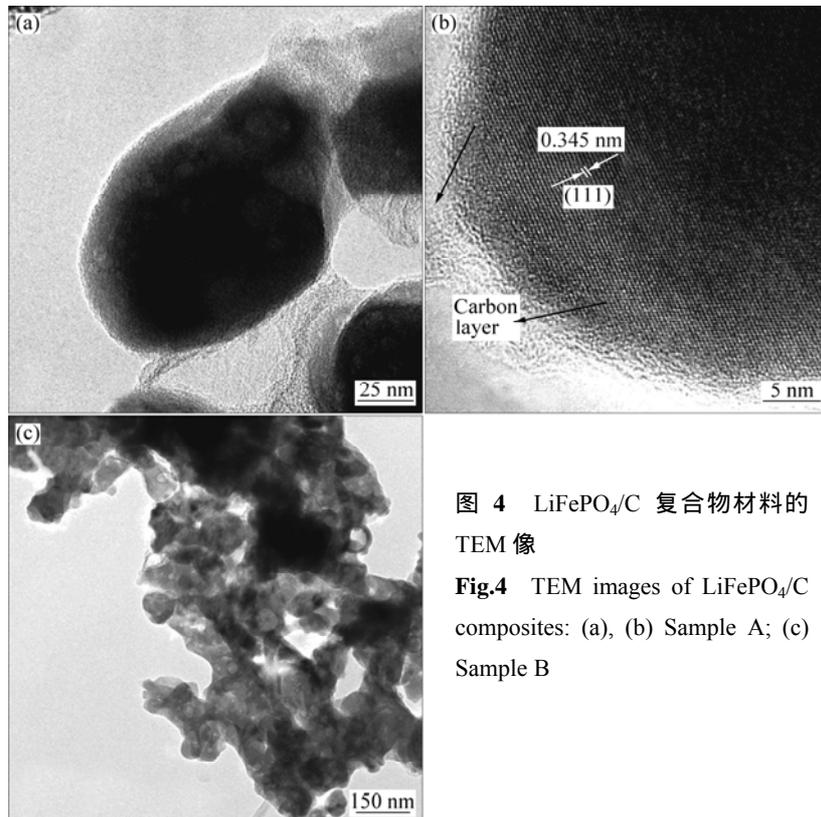


图4 LiFePO₄/C 复合物材料的 TEM 像

Fig.4 TEM images of LiFePO₄/C composites: (a), (b) Sample A; (c) Sample B

好(见图4(b))。而从图4(c)可看出,样品B中的碳包覆程度较差,可以推断其导电性不好。

样品A具有良好的均匀性, LiFePO₄颗粒大小在50~200 nm,碳能够均匀地包覆在 LiFePO₄颗粒表面。由此可以认为,这与其形成过程有非常密切的关系:样品A是在真空条件下,由部分前驱体锂盐、铁盐、磷酸和碳源等气化后进行反应,重新在器壁上冷凝后生成纳米级的 LiFePO₄颗粒,属于气相沉积过程,形成的 LiFePO₄颗粒较小,分布非常均匀。碳材料气化后沉积在 LiFePO₄表面,由于气相沉积过程中碳原子的重新排列,使其晶体结构变好,部分具有石墨化碳的结构,具有更好的导电性^[15]。样品B的前驱体也是液相混合物,原料混合均匀,但在 LiFePO₄形成的过程中,由于其在容器中反应的,固相之间的物质传导速度在各个方向上有差异,导致在 LiFePO₄的形成过程中不能完全均匀化,所以出现颗粒大小不均匀的现象,所包覆的碳层不是十分均匀。

2.2 电化学性能

图5所示为采用样品A和B作为正极材料制作的锂离子电池的放电曲线。由图5(a)可以看出,电池的放电平台为3.4 V,放电曲线非常平坦。电池在0.05C倍率下的放电容量为170 mA·h/g,几乎达到了 LiFePO₄的理论容量。这与其结构有非常重要的联系,由于原料气化后进行反应,反应过程完全,形成的 LiFePO₄属于完整的橄榄石型结构, Li⁺在 LiFePO₄中的可逆性好,又由于所包覆的碳膜厚度为5~10 nm,碳的晶体结构好,其导电性好,使每个 LiFePO₄颗粒中的 Li⁺都能够嵌入和脱出,因此使其容量达到理论值。进一步考察材料的倍率放电性能,发现电池的1C放电容量可以达到141 mA·h/g,保持理论容量的83%;2C和5C倍率下的放电容量分别能保持理论容量的77%和62%。这是因为样品A的 LiFePO₄颗粒大小为50~200 nm,颗粒越小, Li⁺的嵌入和脱出时间越短,其大倍率放电性能越好。

由图5(b)可以看出,电池的放电平台为3.4 V,然而电池的容量及倍率性能均变差,在0.2C下放电容量只有145 mA·h/g,在1C、2C和5C下只有67%、60%和48%的理论容量保持率。从其结构分析,样品B的颗粒较大,并且颗粒和包覆碳的分布不均匀,是导致其电化学性能较差的原因。

图6所示为样品A和B为正极的电池在室温条件下1C倍率的循环性能。从图6可以看出,50次循环后,样品A和B的容量衰减率分别为0.27%和7.64%。由此可见,样品A比样品B具有更加优越的电化学性

能,主要归功于样品A具有良好的颗粒分布和充分的碳包覆形态。

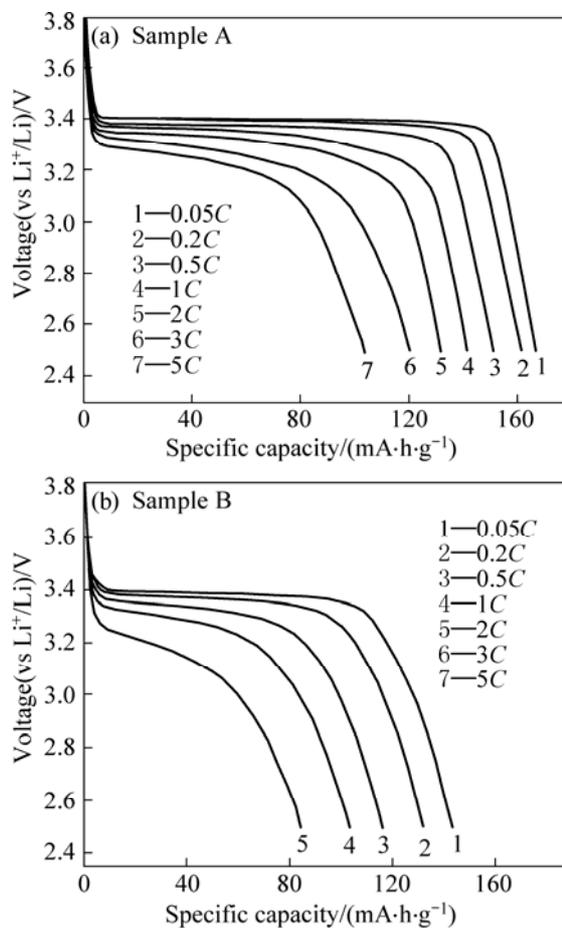


图5 以 LiFePO₄/C 复合材料为正极的电池的放电曲线
Fig.5 Discharge curves of batteries with LiFePO₄/C composites as cathodes

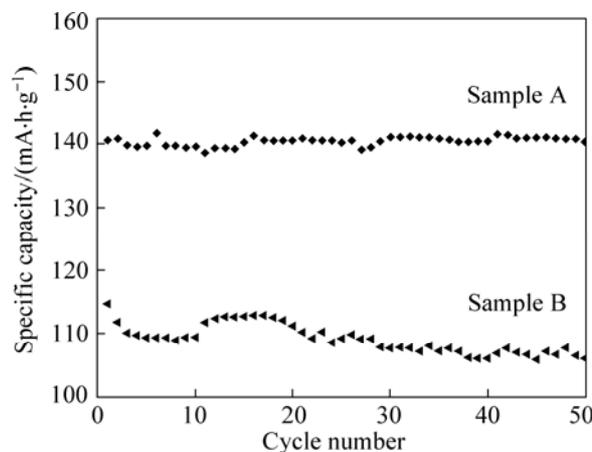


图6 以 LiFePO₄/C 复合材料为正极的电池在室温条件下1C倍率的循环性能
Fig.6 Cycling performance of batteries with LiFePO₄/C composites as cathodes at 1C and room temperature

3 结论

1) 采用简单的真空高温固相-气相法制备的 LiFePO_4/C 复合材料, LiFePO_4 晶体的结构完整, 包覆碳的结晶度高。

2) 真空气相沉积得到的 LiFePO_4/C 复合材料具有 50~200 nm 的颗粒, 碳以纳米薄膜的形态包覆在 LiFePO_4 表面; 固相制备得到的 LiFePO_4/C 复合材料颗粒分布不均匀, 出现团聚现象。

3) 气相沉积得到的 LiFePO_4/C 复合材料比固相合成得到的材料具有更加优异的电化学性能: 在 0.05C 倍率下达到了理论容量(170 mA·h/g), 在 1C、2C 和 5C 放电倍率下能分别保持理论容量的 83%、77% 和 62%, 1C 倍率下充放电循环 50 次后, 容量基本无损失。

REFERENCES

- [1] MACNEIL D D, LU Z, CHEN Z, DAHN J R. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes[J]. *J Power Sources*, 2002, 108: 8-14.
- [2] CHEN Han, YU Wen-zhi, HAN Shao-chang, XU Zhong-yu. Preparation and electrochemical properties of LiFePO_4/C composite with network structure for lithium ion batteries[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17(5): 951-956.
- [3] TAKAHASHI M, TOBISHIMA S I, TAKEI K, SAKURAI Y. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(1): 283-293.
- [4] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc* 1997, 144(4): 1188-1194.
- [5] KONAROVA M, TANIGUCHI I. Physical and electrochemical properties of LiFePO_4 nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with wet ball-milling [J]. *J Power Sources*, 2009, 194: 1029-1035.
- [6] BHUVANESWARI M S, BRAMNIK N N, ENSLING D, EHRENBERG H, JAEGERMANN W. Synthesis and characterization of carbon nano fiber/ LiFePO_4 composites for Li-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2008, 180: 553-560.
- [7] DOMINKO R, GABERSCEK M, DROFENIK J, BELE M, PEJOVNIK S. A novel coating technology for preparation of cathodes in Li-ion batteries[J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2001, 4(11): A187-A190.
- [8] HU Guo-rong, GAO Xu-guang, PENG Zhong-dong, DU Ke, TAN Xian-yan, LIU Yan-jun. Influence of Ti^{4+} doping on electrochemical properties of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17(2): 296-300.
- [9] 蒋永, 赵兵, 万小娟, 焦正, 吴明红, 仲明阳, 栾键, 陈仁国. 气相沉积碳包覆磷酸铁锂的制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(9): 1295-1299.
- JIANG Yong, ZHAO Bing, WAN Xiao-juan, JIAO Zheng, WU Ming-hong, ZHONG Ming-yang, LUAN Jian, CHEN Ren-guo. Preparation and characterization of carbon coated LiFePO_4 by the chemical vapor deposition [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 36(9): 1295-1299.
- [10] FRANGER S, BENOIT C, BOURBON C, CRAS F L. Chemistry and electrochemistry of composite LiFePO_4 materials for secondary lithium batteries[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(5/6): 1338-1342.
- [11] AMINE K J L, BELHAROUAK I. High temperature storage and cycling of C- LiFePO_4 /graphite Li-ion cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(7): 669-673.
- [12] QIU Y F, LIU D F, YANG J H, YANG S. Controlled synthesis of bismuth oxide nanowires by an oxidative metal vapor transport deposition technique[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(19): 2604-2606.
- [13] QIU Y, YANG S. ZnO nanotetrapods: Controlled vapor-phase synthesis and application for humidity sensing[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(8): 1345-1352.
- [14] KONAROVA M, TANIGUCHI I. Synthesis of carbon-coated LiFePO_4 nanoparticles with high rate performance in lithium secondary batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 3661-3667.
- [15] KIKUMA J, YONEYAMA K, NOMURA M, KONISHI T, HASHIMOTO T, MITSUMOTO R, OHUCHI Y, SEKI K. Surface analysis of CVD carbon using NEXAFS, XPS and TEM [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1998, 88/91: 919-925.

(编辑 杨华)