

LiFePO₄/PANI 复合材料的制备及电化学性能

白咏梅, 邱 鹏, 文中流, 韩绍昌

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 通过原位聚合法, 制备一系列的导电聚合物(Polyaniline, PANI)的 LiFePO₄/PANI 复合材料。单用傅里叶红外光谱(FTIR)和高分辨透射电镜(HRTEM)表征 PANI 与 LiFePO₄ 之间的相互作用以及 PANI 对 LiFePO₄ 的包覆状况。采用四探针、电化学阻抗谱及恒电流充放电测试复合材料的电导率及其电化学性能。结果表明: 当 PANI 含量为 6.75%(质量分数)时, 能在 LiFePO₄ 的表面形成均匀的包覆层, 试样具有最佳的电化学性能, 电荷转移电阻较小, 交换电流较大, C/12 倍率下首次放电容量为 151.97 mA·h/g, 并具有较好的循环性能及倍率性能。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 复合材料; 磷酸铁锂; 聚苯胺

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Synthesis and electrochemical properties of LiFePO₄/PANI composites

BAI Yong-mei, QIU Peng, WEN Zhong-liu, HAN Shao-chang

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: A series of conductive polymer LiFePO₄/polyaniline composites were synthesized through in-situ polymerization. The interaction between PANI and LiFePO₄ and the coating situation between PANI and LiFePO₄ were characterized by Fourier infrared spectroscopy (FTIR) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The four-probe methods, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic current charge and discharge methods were used to test the electronic conductivity and electrochemical performance of the composites, respectively. The results show that evenly coated layers are formed when the content of PANI reaches 6.75% (mass fraction) with the best electrochemical performance, lower charge transfer resistance and larger exchange current. The initial discharge capacity is 151.97 mA·h/g at the discharge rate of C/12 with good rate and cycling capability.

Key words: lithium ion batteries; cathodes; composite; LiFePO₄; polyaniline

锂离子电池正极材料有 LiCoO₂、LiNiO₂ 和 LiMn₂O₄ 等, 但 Co 系毒性较大, Ni 系合成条件苛刻, Mn 系 Jahn-Teller 效应循环性能不好。LiFePO₄ 是近年来发展起来的一种最具应用前景的新型正极材料, 其理论容量为 170 mA·h/g, 并具有电位较高(相对于 Li/Li⁺ 为 3.4 V)、循环性能和安全性能好、无毒、对环境友好、原料丰富、价格便宜和无吸湿性等优点, 成为最有可能用在便携式电子产品中的正极材料(EV,

HEV 及 PHEV)。但在常温下, LiFePO₄ 的电子电导率和离子扩散系数均较低, 阻碍了其实用化进程。为了改善 LiFePO₄ 的性能, 研究工作主要集中在减少颗粒粒径以改善锂离子的扩散路程^[1], 采用包覆碳^[2-5]或导电有机物^[6-9]以提高其表面电子电导率, 掺杂金属离子以提高其本体电子电导率^[4, 10]等。在 LiFePO₄ 中分散或包覆导电碳, 可增强粒子与粒子之间的导电性, 减少电池的极化, 还能为 LiFePO₄ 提供电子隧道, 并利

用碳的还原性避免 Fe³⁺ 的形成,但是碳为非化学活性物质,加入过多会降低材料的质量比容量。通过离子掺杂,以点阵取代方式,在晶体内部产生缺陷,改善材料的导电性能。但是由于本身结构的限制,掺杂后的电导率的提高以及对电化学性能的影响并不佳^[10]。将无机材料与导电聚合物进行复合来制备复合材料的研究较为活跃^[11-14],导电聚合物制备容易、导电性强,且具有电化学活性。WANG 等^[8]以及 HUANG 等^[9]先后制备了 LiFePO₄/PPy 复合材料,并对其性能进行了初步研究。聚苯胺分子内具有大的线型共轭 π 电子体系,其自由电子可随意迁移和传递,掺杂后的聚苯胺的电导率高达 10⁻¹ S/cm,是一种优良的导电聚合物。本文作者采用原位聚合方法在 LiFePO₄ 颗粒表面包覆聚苯胺,来制备 LiFePO₄/PANI 复合材料,并对其结构及性能进行研究。

1 实验

1.1 试样合成

以 Li₂CO₃(AR)、NH₄H₂PO₄(AR)、FeC₂O₄·2H₂O(AR)为原料固相反应合成 LiFePO₄,详情请见文献[15],记为试样 a。将 50 mL 0.1mol/L 盐酸注入三口烧瓶中,在 Ar 保护下,机械搅拌 30 min 后注入苯胺单体,单体加入量分别为 51、104、161、220 μ L,苯胺单体分散均匀后,再加入 1.2 g LiFePO₄ 粉末,机械搅拌均匀后,将不同质量的氧化剂(NH₄)₂S₂O₄(按苯胺与氧化剂以摩尔比为 1:1)加入溶液中,在 50 $^{\circ}$ C 水浴中聚合 15 min,将溶液过滤,并将过滤得到的粉末用蒸馏水、无水酒精反复洗涤至中性,在 80 $^{\circ}$ C 真空干燥 48 h,得 LiFePO₄/PANI 复合材料,分别记为试样 b、c、d 及 e。

1.2 试样表征

采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449C 型综合热分析仪对 LiFePO₄/PANI 复合材料中 PANI 的质量分数进行测定;采用北京第二光学仪器厂生产的 WQF-410 傅立叶变换红外光谱仪对试样进行 FTIR 测试;采用苏州电讯仪器厂生产的 SX1934 型数字式四探针电导率仪测定试样的电导率;采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-3010 透射电镜来观测复合材料的包覆情况。

1.3 试样的电化学性能

将试样、乙炔黑(导电剂)与 PTFE(粘结剂)按 75:20:5(质量比)混合均匀后在对辊机上热压成 0.1 mm

厚的极片。将真空干燥后极片压在铝集流体上,作为工作电极,1 mol/L 的 LiClO₄(EC+DMC)(EC(碳酸乙烯酯)与 DMC(二甲基碳酸酯)为等体积比),隔膜为聚丙烯微孔膜 Celgard2400。采用三电极测试系统,金属锂片为对电极和参比电极,在充满 Ar 的手套箱内装配模拟电池。采用美国 Arbin 公司生产的 BT2000 型电池测试系统在室温下进行恒电流充/放电测试,充放电终止电压为 2.5~4.1 V。

2 结果与讨论

2.1 PANI 质量分数的测定

为测定 LiFePO₄/PANI 复合材料中 PANI 的含量,对试样做 TG 分析。图 1 所示为 LiFePO₄ 及 LiFePO₄/PANI 复合材料的 TG 曲线。从试样 a 的曲线可以看到,当温度约为 300 $^{\circ}$ C 时,由于 LiFePO₄ 的氧化而表现为试样的质量增加;550 $^{\circ}$ C 后, LiFePO₄ 氧化基本完全,质量基本没有变化。试样 b、c、d、e 的曲线则为 LiFePO₄ 的氧化质量增加和 PANI 燃烧质量损失的综合结果,试样 e 的曲线更能反映氧化质量增加和燃烧质量损失的过程。在升温起始阶段,即 150 $^{\circ}$ C 以下,表现为复合材料的脱水过程,当温度高于 150 $^{\circ}$ C 时, PANI 开始缓慢氧化分解,质量损失较小;当温度高于 300 $^{\circ}$ C 后, PANI 剧烈燃烧,质量损失明显大于 LiFePO₄ 的氧化质量增加,因此表现为质量损失;当温度为 400~500 $^{\circ}$ C 时, PANI 燃烧和 LiFePO₄ 的氧化基本相当,没有质量的变化;当温度达到 500 $^{\circ}$ C 之后, PANI 燃烧基本完全,表现为 LiFePO₄ 的氧化质量增加。

从试样 a 的曲线可知,由于 LiFePO₄ 的氧化实际

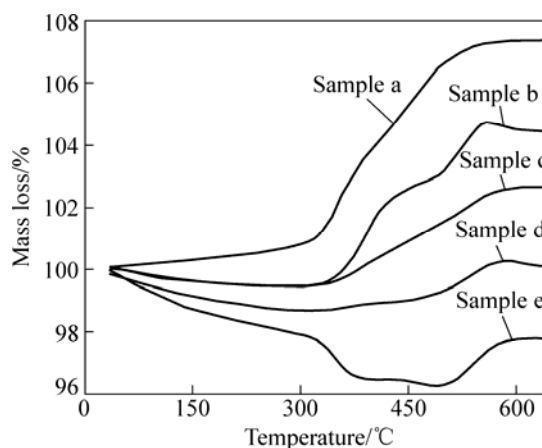
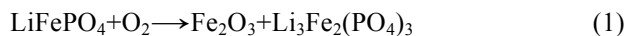


图1 试样的 TG 曲线

Fig.1 TG curves of samples

质量增加约为 6.25%，可能发生如式(1)的氧化反应，其理论质量增加 5.60%。根据复合材料的 TG 结果计算可知，试样 b、c、d、e 的 PANI 含量分别为 2.39%、4.4%、6.75%、8.93%。



2.2 试样的 FTIR 分析

图 2 所示为 LiFePO_4 和 $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ 复合材料的 FTIR 谱。由图 2 可以看出， PO_4^{3-} 的特征吸收峰清晰可见，472 和 552 cm^{-1} 附近为 PO_2 对称弯曲振动的吸收峰，505 cm^{-1} 附近为 PO_2 摇摆振动的吸收峰，579 cm^{-1} 附近为 PO_2 反对称弯曲振动的吸收峰，640 和 970 cm^{-1} 附近为 PO 对称伸缩振动的吸收峰，1 057 和 1 095 cm^{-1} 附近为 PO 反对称伸缩振动的吸收峰，1 135 cm^{-1} 附近为 PO_2 伸缩振动的吸收峰，所有特征吸收峰与文献[16]的非常接近。与 LiFePO_4 相比，复合材料在 1 572 cm^{-1} 、1 490 cm^{-1} 、1 295 cm^{-1} 和 1 240 cm^{-1} 附近出现聚苯胺的特征吸收峰。与 PANI 特征吸收峰相比，各峰均向低波数移动。苯环面外弯曲振动的特征吸收峰 1 134 cm^{-1} 和 PO_2 伸缩振动的特征吸收峰 1 140 cm^{-1} 合并并在 1 135 cm^{-1} 波数处出现新的吸收峰。这些峰的

强度随 PANI 含量增加而增强。由此可见， LiFePO_4 与 PANI 相互间发生强烈结合。

2.3 试样的微观形貌

图 3 所示为 $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ 复合材料的高分辨率透射电镜照片。从图 3(a)可知，因 PANI 含量较低， LiFePO_4 表面基本裸露，包覆很不完全；随着 PANI

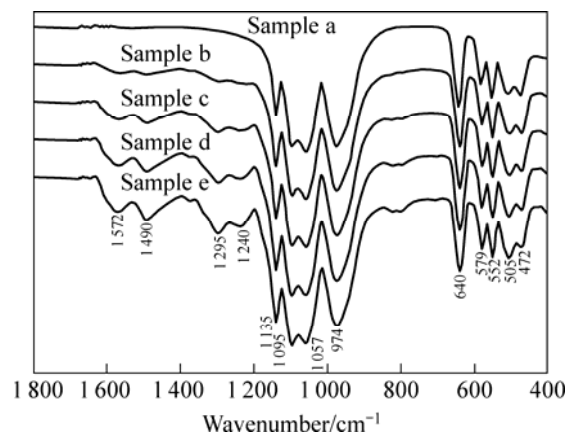


图 2 试样的 FTIR 谱

Fig.2 FTIR spectra of samples

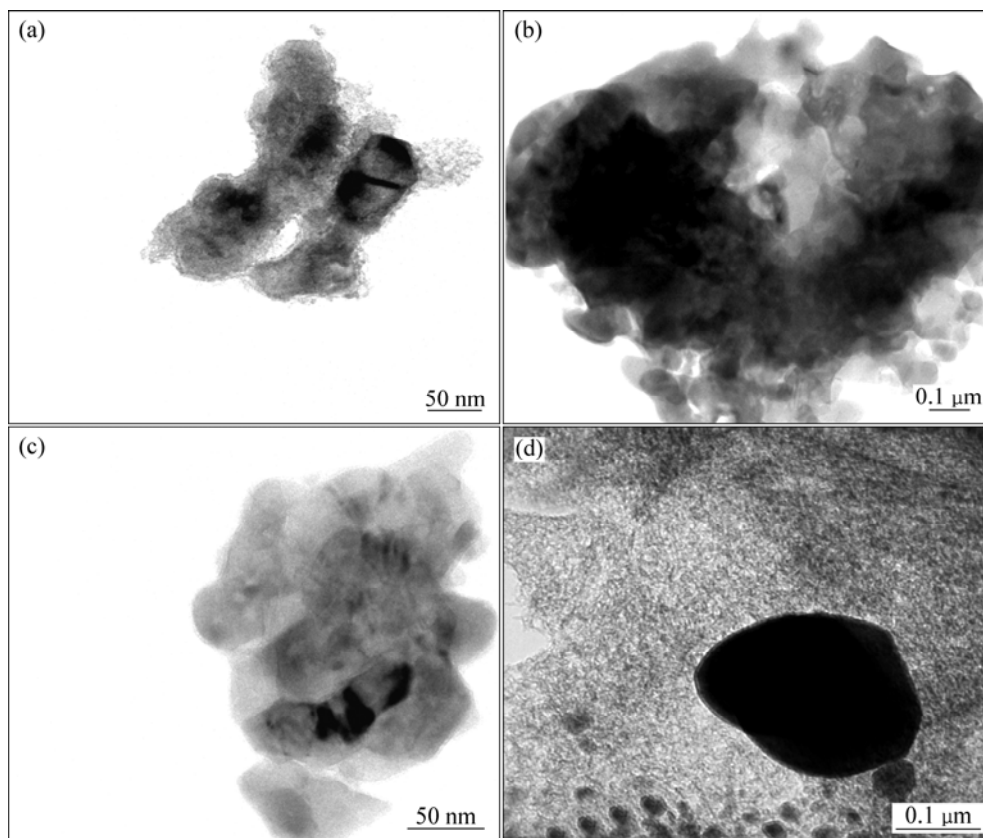


图 3 $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ 复合材料的高分辨率透射电镜像

Fig.3 HRTEM micrographs of $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ composites: (a) Sample b; (b) Sample c; (c) Sample d; (d) Sample e

含量的增加, LiFePO₄ 表面逐渐被 PANI 包覆。在图 3(b)中, LiFePO₄ 表面还没有完全被包覆;当 PANI 含量增加到 6.75%(质量分数)时, LiFePO₄ 颗粒被包覆在薄且较均匀的 PANI 层中(见图 3(c));当 PANI 含量进一步增加时, PANI 包覆层将增厚(见图 3(d))。苯胺与盐酸反应生成能溶于水的盐后,形成溶液与 LiFePO₄ 均匀混合。当苯胺加入量过少,生成的盐溶液浓度过低时,在 LiFePO₄ 颗粒表面原位聚合生成的 PANI 包覆层不完整。随着苯胺加入量的增加,溶液中盐溶液达一定浓度时,在 LiFePO₄ 颗粒表面原位聚合生成的 PANI 包覆层薄而均匀。继续增加苯胺的量, PANI 包覆层则变厚或者还有可能出现 PANI 颗粒。

2.4 试样的导电率

表 1 所列为试样的导电率。由于仪器测量范围的限制, LiFePO₄ 的导电率来自文献[10]。由表 1 可看出,随 PANI 含量的增加,复合材料的导电率迅速增加。当 PANI 含量为 6.75%(质量分数)时,复合材料的导电率达到了较高的 7.19×10^{-2} S/cm;当 PANI 的含量继续增加时,增加的 PANI 仅使包覆层增厚,对提高复合材料导电率所起的作用较小,因此,复合材料的导电率没有明显的增加。

表 1 试样的导电率

Table 1 Electronic conductivities of samples

Sample	w(PANI)/%	$\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
a	0	2.51×10^{-9}
b	2.39	5.08×10^{-5}
c	4.40	4.75×10^{-3}
d	6.75	7.19×10^{-2}
e	8.93	7.52×10^{-2}

2.5 试样的电化学阻抗分析

图 4 所示为 LiFePO₄ 及 LiFePO₄/PANI 复合材料电化学阻抗谱。表 2 所列为图 4 拟合后的结果。从图 4 可知,与 LiFePO₄ 相比,复合材料高频半圆的直径较小,电荷转移电阻较小。从表 2 可以看出, R_s 值基本上一致, R_s 是电解液与电极的电阻之和,装配电池时,采用相同的电解液,制作电极膜时都添加乙炔黑作为导电剂,电极和电解液的性质基本上相同。随 PANI 含量的增加,表面的包覆层逐渐变完整,改善颗粒表面的电子导电率,因此电荷转移电阻 R_{ct} 逐渐变小,交换电流 I_0 逐渐增大。当 PANI 含量为 6.75%(质量分数)时,包覆层薄且较均匀,则电荷转移电阻 R_{ct} 最小,交换电流 I_0 最大。随 PANI 含量的继续增加,

包覆层增厚,阻碍锂离子的扩散,电荷转移电阻 R_{ct} 逐渐变大,交换电流 I_0 逐渐变小。

2.6 LiFePO₄/PANI 复合材料的电化学性能

图 5 所示为试样在 C/12 倍率下的首次放电曲线。由图 5 可知,各试样均具有稳定且平坦的充放电电位平台。与 LiFePO₄ 相比, LiFePO₄/PANI 复合材料的充放电电位差较小,这是由于包覆了导电 PANI 后,复合

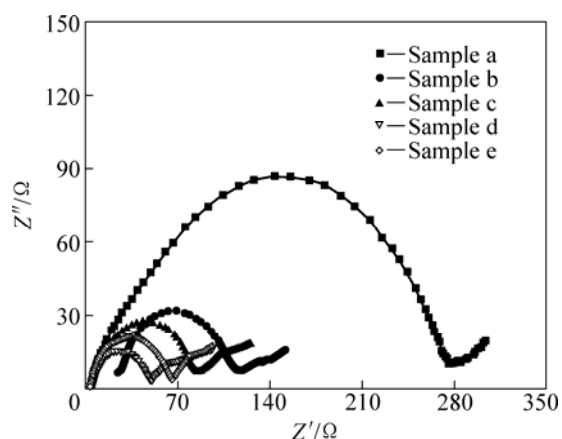


图 4 试样的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopies of samples

表 2 图 4 的拟合结果

Table 2 Fitting results of Fig.4

Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	I_0/mA
a	3.29	280.20	0.0902
b	4.17	101.90	0.248
c	3.87	82.67	0.306
d	3.04	47.38	0.534
e	4.05	61.32	0.412

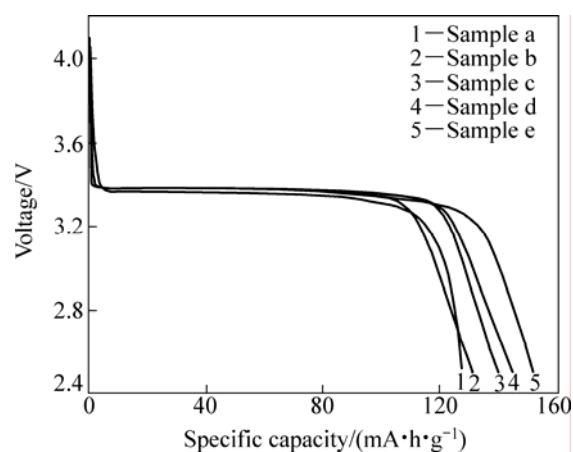


图 5 试样的首次放电曲线

Fig.5 Initial discharge curves of samples

材料的导电率提高,电极极化减小,因此电位差变小。与 LiFePO_4 相比,复合材料的放电容量较大;随 PANI 含量的增加,由于包覆层更为完整,复合材料的导电率增加, LiFePO_4 颗粒表面的极化现象逐渐消除,电荷转移电阻变小,交换电流变大,因此复合材料的放电容量增加。当 PANI 含量为 6.75%(质量分数)时,放电容量为 $151.97 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。但随 PANI 含量的继续增加,复合材料的导电率没有明显的提高,且电荷转移电阻变大,交换电流变小, PANI 放电容量较小且没有平坦的放电平台,因此复合材料的放电容量减小。另外,随着 PANI 包覆层的增厚,复合材料颗粒增大, Li^+ 扩散距离变大,扩散的阻力增大,也是造成试样 e 的放电容量减小的另一原因。

图 6 所示为 LiFePO_4 及 $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ 复合材料的循环性能和倍率性能。从图 6 可知,除试样 e 在 1C 倍率下放电的放电容量衰减较快外,其余各试样在各倍率下均具较好的循环性能。与 LiFePO_4 相比,复合材料导电率的增加,在相同倍率时,其放电容量均较大。放电倍率从 C/12 增加到 1C 时,电化学极化增大,因此各试样的放电容量均降低。其中,试样 d 在 1C 倍率下,放电容量最大,为 $105.19 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,与 C/12 倍率相比,仅衰减 30.78%。这是因为试样的导电率较好, PANI 包覆层较薄且较均匀。

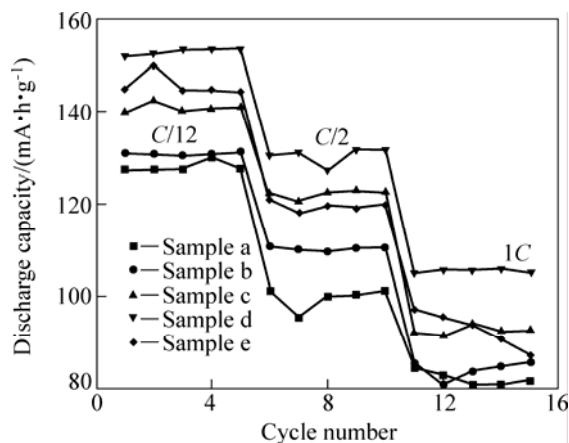


图 6 试样的循环性能及倍率性能

Fig.6 Cycle performance and rate capability of samples

3 结论

1) 采用原位聚合的方法制备 $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ 复合材料。FTIR 表明聚苯胺和 LiFePO_4 发生了强烈的结合。从 HRTEM 电镜照片可知,当导电聚合物用量适中时, PANI 能在 LiFePO_4 颗粒表面形成薄且较均匀的

导电聚合物包覆层,复合材料的导电率显著提高。

2) 对试样进行电化学阻抗分析发现,当 PANI 含量为 6.75%(质量分数)时, $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ 复合材料的电荷转移电阻最小,交换电流最大。在 C/12 倍率充放电,首次放电容量为 $151.97 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$;在充放电倍率从 C/12 增加到 1C 时, $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ 复合材料的放电容量衰减较小,倍率性能及循环性能较为理想。

REFERENCES

- [1] 林 燕,高明霞,李玉凤,潘红革,李寿权. 铁源对溶胶-凝胶法制备 LiFePO_4/C 的结构和电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(3): 546-550.
- [2] LIN Yan, GAO Ming-xia, LI Yu-feng, PAN Hong-ge, LI Shou-quan. Effects of iron sources on structure and electrochemical properties of LiFePO_4/C prepared by sol-gel method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 546-550.
- [3] LU C Z, FEY T K, KAO H M. Study of LiFePO_4 cathode materials coated with high surface area carbon[J]. J Power Sources, 2009, 189(1): 155-162.
- [4] SHIN H C, CHO W I, JANG H. Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO_4 cathode using graphite, carbon black, and acetylene black[J]. Electrochim Acta, 2006, 52(4): 1472-1476.
- [5] 陈学军, 赵新兵, 曹高劭, 马胜林, 谢 键, 朱铁军. 一步固相合成 Nb 掺杂 LiFePO_4/C 及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(10): 1665-1671.
- [6] CHEN Xue-jun, ZHAO Xin-bing, CAO Gao-shao, MA Sheng-lin, XIE Jian, ZHU Tie-jun. Electrochemical properties of Nb doped LiFePO_4/C prepared by one-step solid-state synthesis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(10): 1665-1671.
- [7] 刘旭恒, 赵中伟. 碳源和铁源对 LiFePO_4/C 材料的制备及性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(3): 541-545.
- [8] LIU Xu-heng, ZHAO Zhong-wei. Effect of carbon sources and iron source on preparation and performance of LiFePO_4/C [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 541-545.
- [9] PARK K S, SCHOUGAARD S B, GOODENOUGH J B. Conducting-polymer/iron-redox-couple composite cathodes for lithium secondary batteries[J]. Adv Mater, 2007, 19(6): 848-851.
- [10] HUANG Y H, GOODENOUGH J B. High-rate LiFePO_4 lithium rechargeable battery promoted by electrochemically active polymers[J]. Chem Mater, 2008, 20(23): 7237-7241.
- [11] WANG G X, YANG L, CHEN Y, BEWLAY S, LIU H K. An investigation of polypyrrole- LiFePO_4 composite cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2005,

- 50(24): 4649–4654.
- [9] HUANG Y H, PARK K S, GOODENOUGH J B. Improving lithium batteries by tethering carbon-coated LiFePO_4 to polypyrazole[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(12): A2282–A2286.
- [10] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nature Mater*, 2002, 1(2): 123–128.
- [11] LI X W, WANG G C, LI X X, LU D M. Surface properties of polyaniline/nano- TiO_2 composites[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 229(1/4): 395–401.
- [12] FARIAS R, FARIAS D, AIROLDI C. Synthesis and characterization of an VOPO_4 -polyaniline lamellar hybrid compound[J]. *Solid State Sciences*, 2003, 5(4): 611–613.
- [13] HEBESTREIT N, HOFMANN J, RAMMELT U, PLIETH W. Physical and electrochemical characterization of nanocomposites formed from polythiophene and titanium dioxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(13): 1779–1788.
- [14] ZHANG J X, CHEN F E, FU M X, SHI G Q. Aligned polythiophene coated gold nanowires[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 135/136(4): 217–218.
- [15] 韩绍昌, 薄红志, 陈 晗, 于文志, 范长玲, 徐仲榆. LiFePO_4 合成工艺的优化[J]. *湖南大学学报*, 2006, 33(4): 94–96.
HAN Shao-chang, BO Hong-zhi, CHEN Han, YU Wen-zhi, FAN Chang-ling, XU Zhong-yu. Optimization of the synthesis technology of LiFePO_4 [J]. *Journal of Hunan University*, 2006, 33(4): 94–96.
- [16] 白 莹, 吴 锋, 吴 川. 新型锂离子电池正极材料 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) 的谱学和电化学研究[J]. *光散射学报*, 2004, 15(4): 231–235.
BAI Ying, WU Feng, WU Chuan. Spectroscopic and electrochemical studies on novel cathode materials LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) for lithium ion batteries[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2004, 15(4): 231–235.

(编辑 李艳红)