

液氮淬火法制备高性能锂离子电池正极材料 LiFePO_4/C

张明^{1,2}, 尹周澜¹, 郭学益³, 张宝³

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 肇庆学院 化学化工学院, 肇庆 526061;

3. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以 FePO_4 、 Li_2CO_3 和葡萄糖为原料, 用液氮急速淬火法制备单一橄榄石结构的锂离子电池正极材料 LiFePO_4/C 。结果表明: 淬火使得 LiFePO_4 晶格中产生 Li 空位, 有利于提高其电子导电性。淬火样品的一次颗粒细小(100~500 nm), 无明显团聚, 并形成多孔结构; 该样品在 1C、2C 和 4C 倍率下的首次放电比容量分别为 151.4、138.0 和 116.7 mA·h/g, 循环 100 次后的容量保持率高达 99.3%、98.6% 和 94.5%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸铁锂; 液氮; 淬火

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Synthesis of high-performance LiFePO_4/C by liquid nitrogen quenching method

ZHANG Ming^{1,2}, YIN Zhou-lan¹, GUO Xue-yi³, ZHANG Bao³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China;

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

Abstract: A single olivine-type LiFePO_4 was synthesized by liquid nitrogen rapid quenching method, using FePO_4 , Li_2CO_3 and glucose as raw materials. XRD refinement results indicate that rapid quenching leads to the formation of a number of Li vacancies in LiFePO_4 crystals. These defects are beneficial to improving the electronic conductivity of LiFePO_4 . The quenched sample shows the primary particles size of 100–500 nm. The particles exhibit little agglomeration, and form a porous structure. The sample exhibits an initial discharge capacity of 151.4, 138.0 and 116.7 mA·h/g at 1C, 2C and 4C rate, and shows the capacity retention of 99.3%, 98.6% and 94.5% after 100 cycles, respectively.

Key words: lithium-ion batteries; cathode materials; lithium iron phosphate; liquid nitrogen; quenching

橄榄石结构的 LiFePO_4 因具有理论比容量高(170 mA·h/g)、循环性能和安全性能好、原料来源广等优点, 成为新一代锂离子电池正极材料的有力竞争者^[1-3]。然而, 极低的电子电导率(10^{-9} ~ 10^{-10} S/cm)和锂离子扩散速率(1.8×10^{-14} cm²/s)^[4-5]阻碍了其大规模应用, 因此, 如何提高 LiFePO_4 的电子电导率和锂离子

扩散速率成为研究热点。目前, 提高 LiFePO_4 电导率的方法主要如下: 高价金属阳离子掺杂^[6-9]、制备 LiFePO_4 /金属粉末^[10-11]或 LiFePO_4/C ^[12-14]复合材料, 而提高锂离子扩散速率则主要通过优化合成工艺, 制备纳米级粉末^[15-17]以及复合快离子导体^[18-19]等来解决。

基金项目: 中南大学博士后基金资助项目

收稿日期: 2011-03-15; 修订日期: 2011-11-14

通信作者: 张明, 博士; 电话: 13760027473; E-mail: zhangming_zq@163.com

在此, 本文作者提出一种可以同时提高 LiFePO_4 电子电导率和锂离子扩散速率的新方法。即通过改变煅烧后物料的冷却速度, 再用液氮急速淬火以获得高性能 LiFePO_4 。一方面, 急速淬火使得 LiFePO_4 晶格中产生缺陷, 如空穴等, 可大大提高其电导率; 另一方面, 急速淬火使得 LiFePO_4 颗粒变得更加细小, 有利于锂离子的扩散。最近, ZHENG 等^[20-21]用液氮淬火法制备了高性能 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料, 研究表明液氮淬火后 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的倍率性能和循环性能得到了极大改善。然而, 迄今为止, 尚未见液氮淬火法在其他正极材料方面的应用报道, 在此, 本文作者将其用于 LiFePO_4 的合成改性, 重点研究液氮淬火对 LiFePO_4 的晶体结构、形貌及电化学性能的影响。

1 实验

按 Li、Fe、C 摩尔比为 1:1:0.1 称取 FePO_4 (自制)、 Li_2CO_3 (AR)和葡萄糖(AR), 以乙醇(AR)为介质, 在常温下球磨 2 h 得前驱体混合物, 将混合物于 80 °C 烘干后置入程序控温管式炉, 在高纯氩气(99.999%, 质量分数)的保护下于 650 °C 煅烧 10 h, 然后迅速将炽热的粉末倒入液氮中, 液氮迅速气化, 收集粉末即为 LiFePO_4 (记为 LFP-NQ)。另外, 按上述相同流程获得前驱体混合物, 于氩气中 650 °C 下煅烧 10 h 后随炉冷却得到的 LiFePO_4 作为对比样品(记为 LFP)。

采用日本 Rigaku D/max2550VB⁺18kW 转靶 X 射线衍射仪进行物相分析, 分析条件如下: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 40 kV, 300 mA, 步宽 0.02°; 用 Rietveld 方法对 XRD 进行精修, 计算晶格常数; 采用 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 扫描电镜在 20 kV 下观察材料的表面形貌; 用 Tecnai G12 型透射电镜(TEM)表征材料的微观形貌; 用德国 CS800 碳硫检测仪分析样品的碳含量; 用四探针法测定样品的电导率。

将 LiFePO_4 、导电炭黑和黏结剂(PvDF)按质量比 9:0.5:0.5 混合, 以铝箔为基体制成 d 14 mm 的正极片, 将正极片与负极片(Li, d 14 mm)、电解液(1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC}$ (体积比 1:1:1))和隔膜(Celgard 2300 PP/PE/PP)在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 型扣式电池, 电池静置 12 h 后进行电化学测试。用兰电测试系统对电池的首次充放电性能和循环性能进行测试, 测试条件如下: 室温, 2.5~4.1 V, 以 0.1C、1C、2C 和 4C 恒流充放电。循环伏安和交流阻抗测试在华晨 CHI660D 电化学工作站上完成, 循环

伏安测试条件如下: 电压扫描范围 2.5~4.5 V, 扫描速率 0.1 mV/s; 交流阻抗测试条件如下: 频率范围 0.01 Hz~100 kHz, 正弦波振幅 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 所示为样品 LFP 和 LFP-NQ 的 XRD 谱。与 LiFePO_4 的标准图谱(PDF#40-1499)相比, 两样品均为有序的橄榄石结构, 且均未发现杂相的存在, 说明液氮淬火没有改变 LiFePO_4 的晶体结构。然而, LFP-NQ 的衍射峰强度明显低于 LFP 的, 说明淬火使得 LiFePO_4 的结晶度降低。另外, 碳-硫分析表明: 样品 LFP 和 LFP-NQ 的碳含量分别为 3.51%和 3.62%(质量分数), 然而 XRD 中均未出现碳的衍射峰, 说明其为无定形结构。

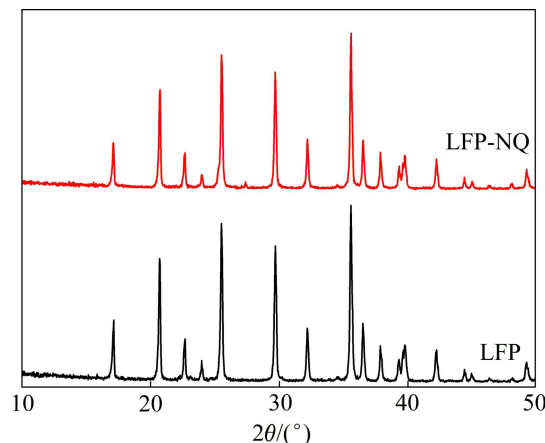


图 1 样品 LFP 和 LFP-NQ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples LFP and LFP-NQ

为了进一步研究液氮淬火对 LiFePO_4 结构的影响, 用 Rietveld 方法对晶格常数、原子位置、半峰宽、占位率和各向同性温度因子等参数进行了精修, 精修结果如图 2 和表 1 和 2 所示。由图 2 可知, 精修曲线和测试曲线基本吻合, 说明精修结果可靠。由表 1 和 2 可知, 淬火使得 LiFePO_4 的晶格常数减小, 晶胞体积收缩。另外, 样品 LFP 的 Li 位占位率为 1, 而 LFP-NQ 的 Li 位占位率为 0.989 2, 说明 LFP-NQ 中存在 Li 空位。这是由于液氮的急速淬火使得样品的结晶突然停止, 从而导致缺陷的产生。四探针法测得样品 LFP 和 LFP-NQ 的电导率分别为 2.6×10^{-4} 和 9.8×10^{-3} S/cm, 这说明 Li 空位的产生可以大大提高 LiFePO_4 的电导率^[4, 9, 20]。

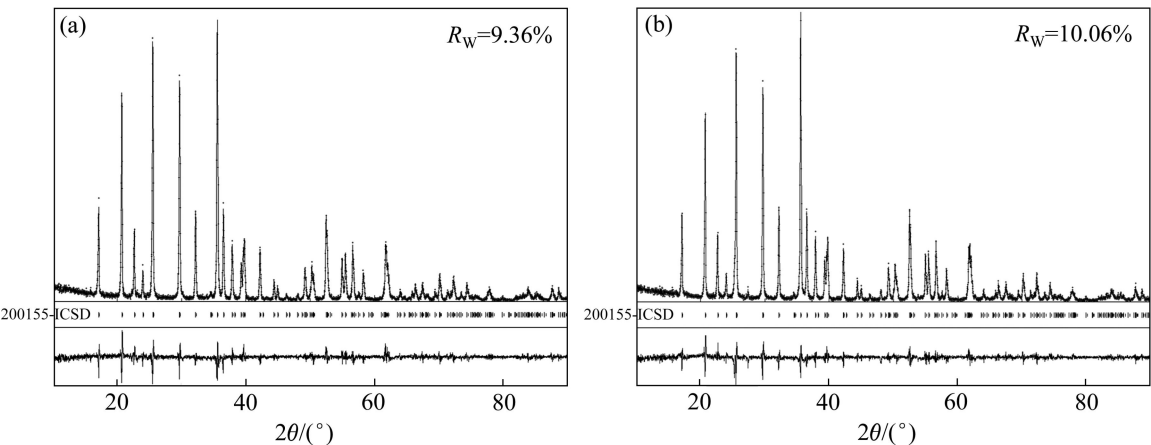


图 2 样品 LFP 和 LFP-NQXRD 谱的 Rietveld 精修曲线

Fig. 2 Rietveld-refined XRD patterns of samples LFP (a) and LFP-NQ (b)

表 1 LFP 的 XRD-Rietveld 精修结果

Table 1 Rietveld refinement results of LFP					
Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Occupancy
Li	4a	0	0	0	1
Fe	4c	0.282 6(8)	0.25	0.974 4(7)	1
P	4c	0.095 2(6)	0.25	0.419 3(9)	1
O1	4c	0.095 9(9)	0.25	0.742 8(8)	1
O2	4c	0.456 2(10)	0.25	0.205 4(11)	1
O3	8d	0.165 1(6)	0.048 5(9)	0.284 9(8)	1

Space group: *Pnma* (orthorhombic), $R_w=9.36\%$, R_w is revised error.
Cell constant: $a=10.331\ 2(7)\ \text{\AA}$, $b=6.007\ 0(9)\ \text{\AA}$, $c=4.699\ 4(6)\ \text{\AA}$; cell volume: $291.642\ 5(9)\ \text{\AA}^3$.

表 2 LFP-NQ 的 XRD-Rietveld 精修结果

Table 2 Rietveld refinement results of LFP-NQ					
Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Occupancy
Li	4a	0	0	0	0.9892(10)
Fe	4c	0.283 2(9)	0.25	0.974 1(9)	1
P	4c	0.094 4(7)	0.25	0.418 0(8)	1
O1	4c	0.096 8(9)	0.25	0.742 8(10)	1
O2	4c	0.456 8(10)	0.25	0.205 4(9)	1
O3	8d	0.164 2(10)	0.048 2(11)	0.283 9(10)	1

Space group: *Pnma* (orthorhombic), $R_w=10.06\%$.
Cell constant: $a=10.328\ 0(9)\ \text{\AA}$, $b=6.005\ 9(10)\ \text{\AA}$, $c=4.696\ 1(8)\ \text{\AA}$; cell volume: $291.294\ 1(10)\ \text{\AA}^3$.

2.2 样品的扫描电镜分析

图 3 所示为样品 LFP 和 LFP-NQ 的 SEM 像。由图 3 可知, 随炉冷却的样品(LFP)一次颗粒粒径为 0.2~1.5 μm , 且颗粒的团聚严重。而淬火冷却样品(LFP-NQ)

一次颗粒粒径为 100~500 nm, 颗粒无明显团聚, 并组成多孔的结构, 这种结构使得电解液与 LiFePO_4 接触更加充分, 有利于充放电过程中锂离子的传递。这表明淬火能极大地改变 LiFePO_4 的形貌, 使得材料的一

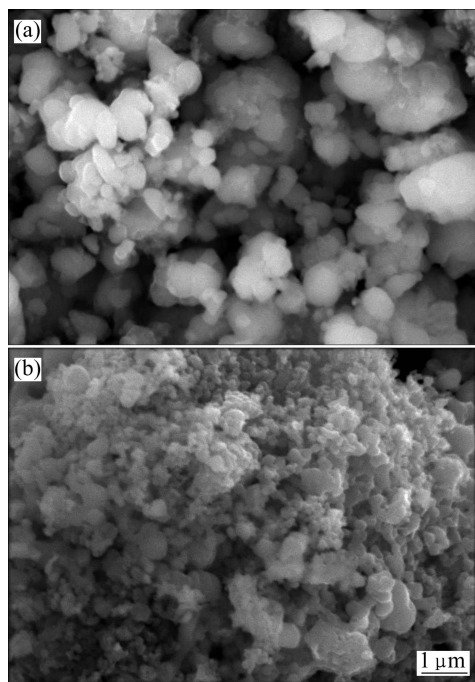


图3 样品 LFP 和 LFP-NQ 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of samples LFP (a) and LFP-NQ (b)

次颗粒来不及长大，并能有效防止其团聚。

2.3 样品的透射电镜分析

图 4 所示为样品 LFP 和 LFP-NQ 的 TEM 像。LFP-NQ 的颗粒粒径要明显小于 LFP 的，这与 SEM 的观测结果一致。二者的颗粒周围均有絮状的碳网相连，这有利于提高材料的电子导电性。

2.4 样品的电化学性能

图 5 所示为 LFP 和 LFP-NQ 在不同倍率下的首次充放电曲线。由图 5 可知，二者在 0.1C 倍率下的首次放电比容量相当，分别为 163.5 和 163.4 mA·h/g。但是，在高倍率下 LFP-NQ 的放电比容量和循环性能均明显优于 LFP 的，如 LFP-NQ 在 1C、2C 和 4C 倍率下的首次放电比容量分别为 151.4、138.0 和 116.7 mA·h/g，比 LFP 的首次放电比容量(分别为 142.8、123.5 和 97.0 mA·h/g)分别提高了 6.0%、11.7% 和 20.3%。

图 6 所示为 LFP 和 LFP-NQ 在不同倍率下的循环性能曲线。液氮淬火后的样品在高倍率下的循环性能明显优于随炉冷却的样品。LFP 在 1C、2C 和 4C 倍率下循环 100 次后的放电比容量分别为 133.3、112.2 和 75.4 mA·h/g，容量保持率分别为 93.3%、90.9% 和 77.7%；而 LFP-NQ 在 1C、2C 和 4C 倍率下循环 100 次后的放电比容量分别为 150.4、136.0 和 110.3

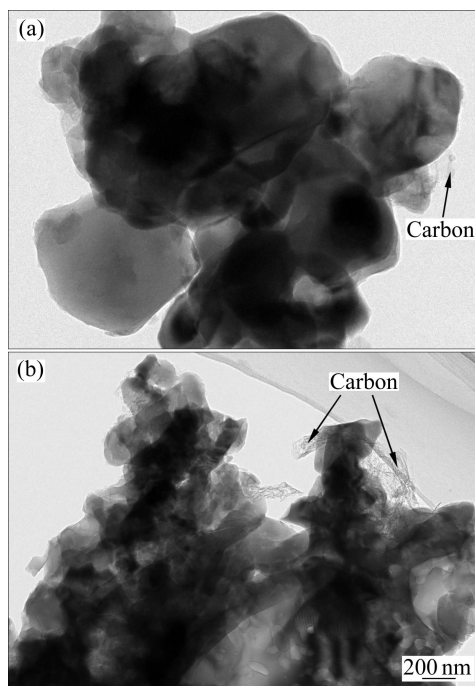


图4 样品 LFP 和 LFP-NQ 的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of samples LFP (a) and LFP-NQ (b)

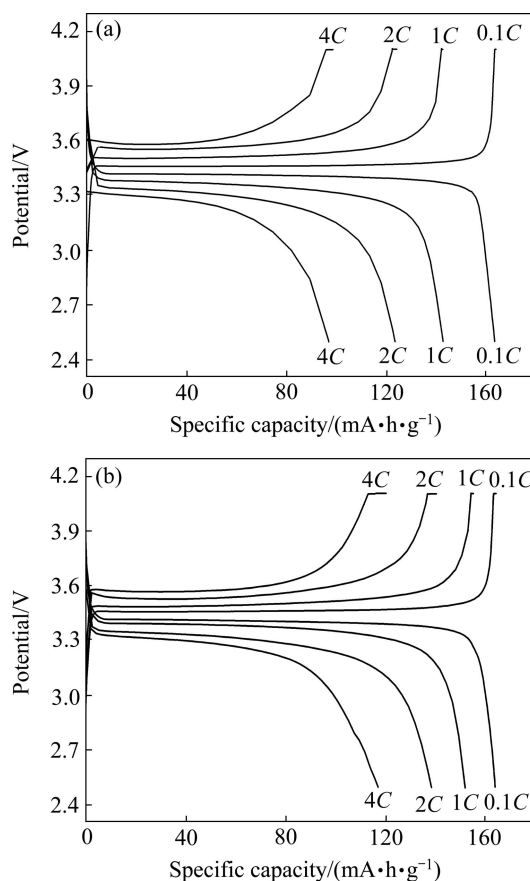


图5 样品 LFP 和 LFP-NQ 在不同倍率下的首次充放电曲线

Fig. 5 Initial charge and discharge curves of LFP(a) and LFP-NQ(b) at various rates

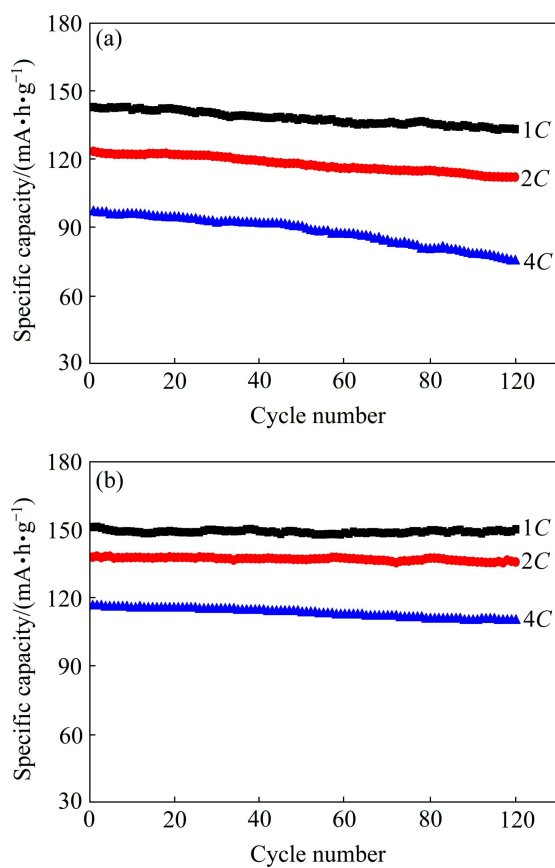


图6 样品LFP和LFP-NQ在不同倍率下的循环性能曲线
Fig. 6 Cycle performance profiles of LFP(a) and LFP-NQ(b) at various rates

$\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 容量保持率高达99.3%、98.6%和94.5%。根据前面的分析,液氮淬火对 LiFePO_4 电化学性能显著改善的原因如下:1) 淬火使得晶体中产生缺陷(如Li空位),有助于改善 LiFePO_4 的导电性;2) 淬火使得 LiFePO_4 的一次颗粒减小,防止其团聚,有利于充放电过程中锂离子的传递。

2.5 样品的循环伏安分析

图7所示为LFP和LFP-NQ电极的循环伏安曲线。由图7可知,各样品均有且仅有一对氧化还原峰,氧化峰在3.6 V附近,还原峰在3.4 V附近。但是,LFP-NQ电极氧化还原峰之间的电势差明显小于LFP电极的电势差,说明LFP-NQ电极的极化更小,反应可逆性更好,电极反应更易进行。

2.6 样品的交流阻抗分析

图8所示为LFP和LFP-NQ电极的交流阻抗谱。图8中两条谱线均由一个半圆和一条直线组成,高频区的半圆对应于电解质/电极材料界面的电荷转移阻

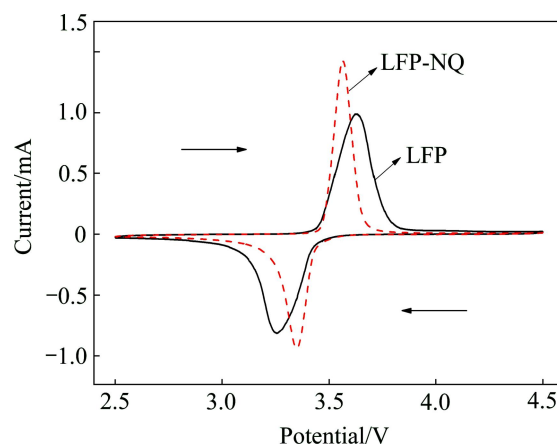


图7 样品LFP和LFP-NQ的循环伏安曲线
Fig. 7 Cyclic voltammetry profiles of samples LFP and LFP-NQ (Sweep rate: 0.1 mV/s, sweep potential: 2.5–4.5 V)

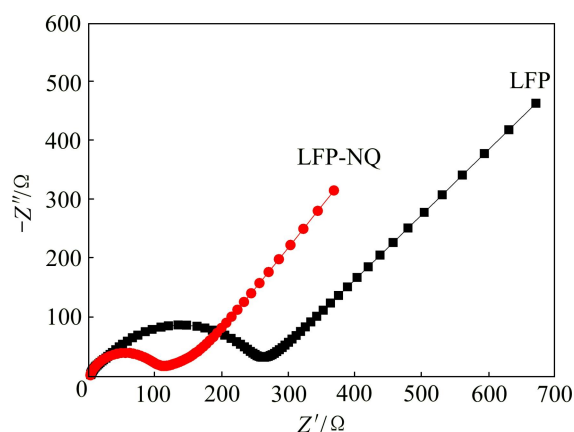


图8 样品LFP和LFP-NQ的交流阻抗谱
Fig. 8 EIS curves of samples LFP and LFP-NQ (Discharge state frequency range: 0.01 Hz–100 kHz; amplitude: 5 mV)

抗(Z_{ct}),低频区的直线代表 Li^+ 在电极材料中扩散所引起的Warburg阻抗(Z_{w})^[22]。由图8可知,LFP-NQ电极的 Z_{ct} (112 Ω)低于LFP电极的(261 Ω),电荷转移阻抗的减小有利于克服充放电过程中的动力学限制,从而有助于材料比容量的提高和循环性能的改善。

3 结论

1) 用液氮淬火法制备了锂离子电池正极材料 LiFePO_4/C ,淬火并未改变 LiFePO_4 的晶体结构,但使得晶体产生缺陷(如Li空位),提高了其电子导电性。

2) 淬火使得 LiFePO_4 的形貌发生较大变化,使得其一次颗粒细小,并且可有效防止其团聚。液氮淬火

制备的 LiFePO_4 具有优异的倍率性能和循环性能。

REFERENCES

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH G B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [2] PROSINI P P, CAREWSKA M, SCACCIA S, WISNIEWSKI P, PASQUALI M. Long-term cyclability of nano-structured LiFePO_4 [J]. *Electrochim Acta*, 2003, 48(28): 4205–4211.
- [3] CABALLERO A, CRUZ-YUSTA M, MORALES J, SANTOS-PENA J, RODRIGUEZ-CASTELLON R. A new and fast synthesis of nanosized LiFePO_4 electrode materials[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 2006(9): 1758–1764.
- [4] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nat Mater*, 2002, 1(2): 123–128.
- [5] PROSINI P P, LISI M, ZANE D, PASQUALI M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 45–51.
- [6] WANG D, LI H, SHI S, HUANG X, CHEN L. Improving the rate performance of LiFePO_4 by Fe-site doping[J]. *Electrochim Acta*, 2005, 50(14): 2955–2958.
- [7] SHI S, LIU L, OUYANG C, WANG D S, WANG Z, CHEN L, HUANG X. Enhancement of electronic conductivity of LiFePO_4 by Cr doping and its identification by first-principles calculations[J]. *Phys Rev B*, 2003, 68(19): 195108.
- [8] 伍 凌, 王志兴, 李新海, 李灵均, 郑俊超, 郭华军, 刘久清. 前驱体掺杂-常温球磨还原制备 Ti^{4+} 掺杂 LiFePO_4 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2009, 40(2): 288–293.
WU Ling, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, LI Ling-jun, ZHENG Jun-chao, GUO Hua-jun, LIU Jiu-qing. Preparation of Ti^{4+} -doped LiFePO_4 by precursor-doping and room temperature reduction via ball-milling[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2009, 40(2): 288–293.
- [9] MEETHONG N, KAO Y H, SPEAKMAN S A, CHIANG Y M. Aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1060–1070.
- [10] MI C H, CAO Y X, ZHANG X G, ZHAO X B, LI H L. Synthesis and characterization of $\text{LiFePO}_4/(\text{Ag}+\text{C})$ composite cathodes with nano-carbon webs[J]. *Powder Technol*, 2008, 181(3): 301–306.
- [11] CROCE F, EPIFANIO A D, HASSOUN J, DEPTULA A, OLCZAC T, SCROSATI B. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2002, 5(3): A47–A50.
- [12] CHEN Z, DAHN J R. Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(9): A1184–A1189.
- [13] LIU H P, WANG Z X, LI X H, GUO H J, PENG W J, ZHANG Y H, HU Q Y. Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO_4 prepared by a carbothermal reduction method[J]. *J Power Sources*, 2008, 184: 469–472.
- [14] 张 宝, 李新海, 朱炳权, 王志兴, 郭华军. 低温合成 LiFePO_4/C 正极材料及其电化学性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(3): 505–508.
ZHANG Bao, LI Xin-hai, ZHU Bing-quan, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Low temperature synthesis and electrochemical properties of LiFePO_4/C cathode[J]. *J Cent South Univ: Science and Technology*, 2006, 37(3): 505–508.
- [15] YU F, ZHANG J, YANG Y, SONG G. Preparation and characterization of mesoporous LiFePO_4/C microsphere by spray drying assisted template method[J]. *J Power Sources*, 2009, 189: 794–797.
- [16] 郑俊超, 李新海, 王志兴, 郭华军, 王丹琴. 制备过程 pH 值对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 LiFePO_4 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 867–872.
ZHENG Jun-chao, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, WANG Dan-qin. Effect of pH value on performance of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and LiFePO_4 in synthesis process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(5): 867–872.
- [17] KIM D H, KIM J. Synthesis of LiFePO_4 nanoparticles in polyol medium and their electrochemical properties[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2006, 9(9): A439–A442.
- [18] ZHENG J C, LI X H, WANG Z X, LI J H, LI L J, WU L, GUO H J. Characteristics of $x\text{LiFePO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ electrodes for lithium batteries[J]. *Ionics*, 2009, 15: 753–759.
- [19] WANG L, LI Z, XU H, ZHANG K. Studies of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ additives for the LiFePO_4 -based Li ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 308–312.
- [20] ZHENG J C, LI X H, WANG Z X, LI L J, LI J H, WU L, GUO H J. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ composite material with porous structure and nano-carbon webs synthesized through liquid nitrogen quenching[J]. *Chem Lett*, 2009, 38(8): 818–819.
- [21] ZHANG B, ZHENG J C. Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ with high tap-density and high-rate performance by spray drying and liquid nitrogen quenching method[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 67: 55–61.
- [22] CHANG Y C, SOHN H J. Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphitized carbons[J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(1): 50–58.

(编辑 龙怀中)