

DOI: 10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2016.01.017

锂离子电池正极材料 LiFePO_4/C 的制备及电化学性能研究

徐可, 游才印, 王钦, 张卫华, 郭少华

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 分别以葡萄糖和柠檬酸为碳源, 通过碳热还原法合成橄榄石结构的 LiFePO_4/C 正极材料。采用 X 射线衍射(XRD)及透射电子显微镜(TEM)对产物的结构表面和微观形貌进行了分析, 通过恒流充放电以及交流阻抗谱(EIS)表征了产物的电化学性能, 探讨了产物容量衰减的原因。结果表明: 以葡萄糖为碳源的产物结晶度好, 晶粒尺寸小。恒流充放电测试显示其具有更好的电化学性能: 0.2 C 倍率下首次放电比容量为 140.2 mAh/g, 循环 50 次后基本无衰减; 1 C 的首次放电比容量也达到了 120.5 mAh/g。此外, 在高倍率充放电过程中, 交流阻抗谱显示 LiFePO_4/C 的扩散系数减小, 约为 $1.798 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

关键词: 正极材料; 磷酸铁锂; 碳热还原; 容量衰减

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2016)01-0096-04

Fabrication and electrochemical properties of LiFePO_4/C cathode materials

XU Ke, YOU Caiyin, WANG Qin, ZHANG Weihua, GUO Shaohua

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The olivine-structured LiFePO_4/C cathode material is synthesized with glucose and citric acid as carbon sources via the carbothermal reduction method. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) are used to carry out the analysis of the product structure surface and micro-morphology. The product electrochemical properties are characterized through the galvanostatic charge-discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The product capacity attenuation is discussed. The results show that the product of glucose as carbon source has good crystallinity with small grain size. Galvanostatic charge-discharge tests indicate that it has better electrochemical performance: The initial discharge capacity is 140.2 mAh/g at 0.2 C rate, almost no attenuation after 50 cycles. The capacity at 1 C reaches 120.5 mAh/g. In addition, electrochemical impedance spectroscopy shows that the diffusion coefficient of LiFePO_4/C decreases at the process of high rate, about $1.798 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Key words: cathode material; LiFePO_4/C ; carbothermal reduction; capacity attenuation

橄榄石型 LiFePO_4 具有稳定性高、安全可靠、循环性能良好等优点, 是 21 世纪最有前景的锂离子电池正极材料之一。自 1997 年 Padhi 等^[1]发现橄榄石型结构的 LiFePO_4 正极材料以来, LiFePO_4 材料便成为国内外的研究热点, 其组装的电池放电电压平台为 3.4 V, 电池的理论容量为 170 mAh/g^[2-3]。然而, 纯相 LiFePO_4 因其低的电导率(室温下约为 10^{-9} S/cm)和低的锂离子扩散系数^[4]导致其高倍率

性能差, 这大大限制了它的实际应用。为了克服这种困难, 众多研究者采用了多种方法: 表面包覆导电性良好的材料^[5], 掺杂金属阳离子^[6], 细化材料的粒径和改善颗粒形貌等^[7]。目前制备 LiFePO_4 的方法主要包括高温固相法、水热法^[8-12]、溶胶凝胶法^[9]、共沉淀法等。曹小卫等^[10]采用不同碳源合成 LiFePO_4/C 材料, 并对不同碳源的碳化过程进行了研究, 结果表明, 不同碳源的碳包覆对 LiFePO_4 晶

收稿日期: 2015-08-17

基金项目: 国家国际科技合作专项基金资助项目(2015DFR50350); 陕西省自然科学基金资助项目(2013JQ6008)

作者简介: 徐可, 硕士生, 研究方向为锂离子电池正极材料。E-mail: x15934819601@163.com

通讯作者: 游才印, 教授, 博导, 博士, 研究方向为金属功能材料、锂离子电池正极材料。E-mail: caiyinyou@xaut.edu.cn

体结构有一定影响,包覆后的材料表现出不同的电化学性能。戎葆华^[13]以氧化铁为原料,通过碳热还原法制备 LiFePO_4/C 材料,其性能在 0.1 C 下高达 159.1 mAh/g。综上,本实验选用葡萄糖和柠檬酸为碳源,通过改进的高温固相法制备 LiFePO_4/C 材料,研究了不同碳源产物的物相结构、表面和微观形貌以及电化学性能,并且探究了磷酸铁锂高倍率充放电过程中容量衰减的原因。

1 实验

1.1 材料制备

采用草酸亚铁、碳酸锂、磷酸二氢铵为原料,分别以葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)和柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)为碳源,按照 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}:\text{C}=1:1:1:1$ 的计量比称取原料,混合后球磨 4 h,转速 700 r/min。之后取出原料进行压片,置于 N_2 气氛中,700 °C 保温 6 h 并随炉冷却。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD-7000)测试样品的物相结构,测试参数为管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$,Cu 靶 K_α 波长入射。采用场发射扫描电子显微镜(JSM-6700 F)表征样品的微观形貌,高分辨透射电子显微镜(TEM: JEM3010)表征样品的微观结构。通过 PAR2273 电化学工作站(PARSTAT2273)测试样品的交流阻抗。

1.3 电化学性能测试

手工研磨制备的 LiFePO_4/C 正极材料与乙炔黑、粘结剂 PVDF(聚偏氟乙烯)按质量比 8:1:1 混合后研磨均匀;以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂调制成均匀的浆料,并均匀地涂敷在铝箔上,在普通干燥箱中 80 °C 干燥 8 h,之后置于真空干燥箱中 120 °C 干燥 12 h。采用机械裁片器将干燥好的正极片裁剪成直径 10 mm 的小圆片,称重并作为电池的正极。采用金属锂片为负极,隔膜为 Celgard2400 型,电解液为 1 mol/L 的 LiPF_6 ((EC+DEC)溶液,采用钢片和弹片作为电池的支撑物。在充满 Ar 气氛的手套箱中组装电池。采用蓝电电池测试系统进行恒流充放电测试,电压为 2.5~4.5 V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为采用 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (柠檬酸)和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖)为碳源合成产物的 XRD 图谱。对比橄榄石结构 LiFePO_4 的标准样卡片(PDF # 81-1173),所得衍射图谱与标准峰吻合,没有出现 +3 价铁化合物的衍射

峰,并且衍射峰尖锐,表明合成的磷酸铁锂正极材料结晶度较好。碳源的差异并没有影响正极材料的高温合成,图中并没有出现碳的衍射峰,说明在高温合成过程中,加入的碳源可能发生分解被释放,部分碳也可能以非晶形式包覆在正极材料表面^[10]。

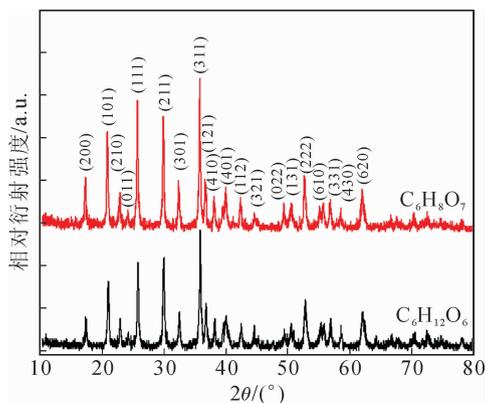


图 1 不同碳源制备出 LiFePO_4/C 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LiFePO_4/C of different carbon sources

2.2 SEM 与 TEM 分析

图 2 为采用不同碳源合成的 LiFePO_4/C 材料的表面形貌图。

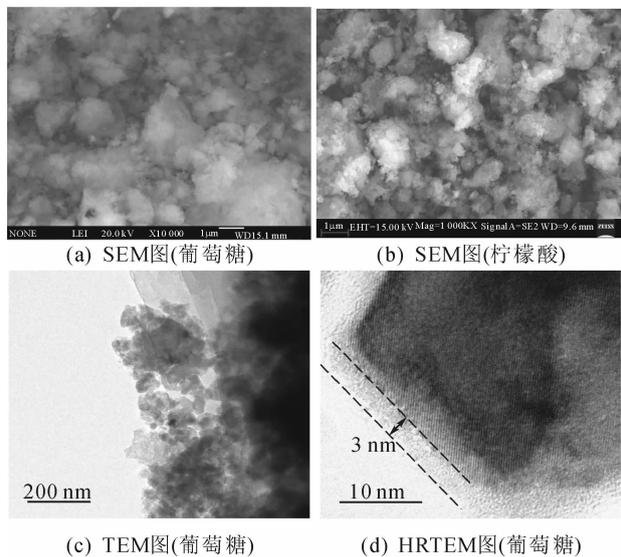


图 2 用不同碳源制备的 LiFePO_4/C 显微形貌

Fig. 2 Micro-morphology of LiFePO_4/C of different carbon sources

图 2(a)碳源为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖),图 2(b)碳源为 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (柠檬酸)。由图可以看出,两种样品的颗粒尺寸均在 $1\ \mu\text{m}$ 内,部分颗粒发生了团聚。图 2(c)为以 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖)为碳源的产物的 TEM 图。由图 2(c)可知,样品的颗粒非常细小,约在 50 nm 左右。SEM 照片中显示的大颗粒实际是纳米级颗粒的团聚物,这种纳米级颗粒可以有效缩短 Li^+ 的扩散距离,进而提高其电化学性能。图 2(d)给出了单个颗粒的高分辨率照片(HRTEM),显示颗粒

表面被一层非晶包覆。结合 XRD 衍射结果,可以推定这是葡萄糖在高温下热解形成的无定型碳,其平均厚度约为 3 nm,这种碳包覆层可以有效提高 LiFePO_4 的导电性,进而提升其电化学性能。

2.3 电化学性能

图 3 为不同碳源制备的 LiFePO_4/C 的首次充放电曲线及其循环-比容量曲线(0.2 C)。采用 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖)为碳源的产物首次放电比容量为 140.2 mAh/g,循环 50 次后比容量仍为 137.2 mAh/g,容量保持率为 98.1%,基本没有衰减;采用 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (柠檬酸)为碳源的产物首次放电比容量为 131.8 mAh/g,循环 50 次后比容量为 128 mAh/g,容量保持率为 97.1%。由于葡萄糖比柠檬酸的分子量大,所以其碳化产物多^[12],能够更加完整的包覆在 LiFePO_4 表面,提高其电化学性能。

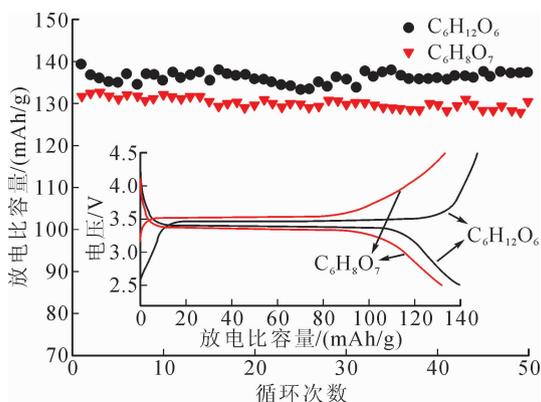


图 3 0.2 C 倍率下不同碳源制备的 LiFePO_4/C 的首次充放电和循环-比容量曲线

Fig. 3 Charge-discharge and rate performance curves of the LiFePO_4/C using different carbon sources at 0.2 C

图 4 为高倍率 1 C 下,不同碳源产物的首次充放电曲线和其循环-比容量曲线。

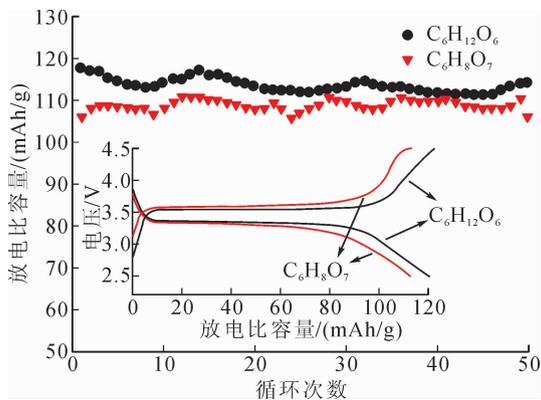


图 4 1 C 倍率下不同碳源制备的 LiFePO_4/C 的首次充放电和循环-比容量曲线

Fig. 4 Charge-discharge and rate performance curves of the LiFePO_4/C using different carbon sources at 1 C

使用 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖)为碳源的产物的首次放电比容量为 120.5 mAh/g,循环 50 次后比容量为 114 mAh/g,保持率为 94.6%。使用 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (柠檬酸)为碳源的产物的首次放电比容量为 105 mAh/g,循环 50 次后比容量为 103.2 mAh/g,容量保持率为 98.2%。两种产物在较高倍率下均有良好的容量保持率。

2.4 磷酸铁锂高倍率容量衰减

图 5 是碳源为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖)的产物在 2 C 倍率下循环 100 次的循环-放电比容量曲线。产物的首次放电比容量为 72 mAh/g,经过 100 次循环后仅为 30.2 mAh/g,减少了 57.1%。产物在高倍率下的容量存在大幅度的衰减。之后,将电池静置 48 h,再于 2 C 倍率下循环 50 次,由图 5 可以看出,其容量由 56 mAh/g 降低到 29 mAh/g,电池的容量局部恢复后又急剧衰减。为了验证电池容量的恢复性,我们将电池再于 0.2 C 倍率下测试,循环 20 次后其容量为 110 mAh/g,较电池在 0.2 C 倍率下直接循环的容量低 30 mAh/g。因此,可以确定电池在高倍率测试下,其容量具有一定恢复性。

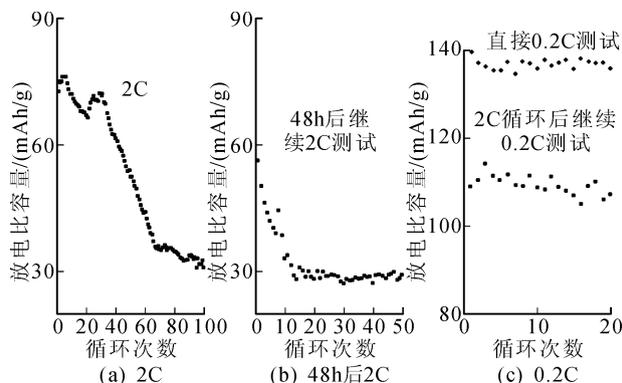


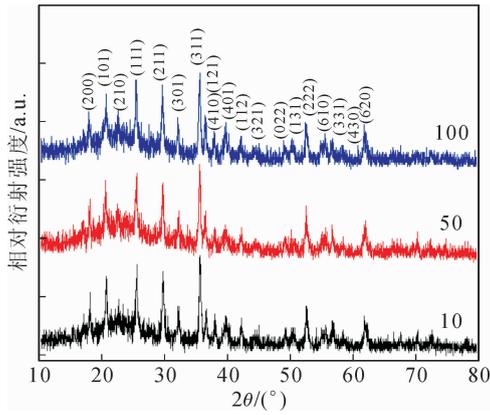
图 5 不同倍率下的循环-放电比容量曲线

Fig. 5 Rate performance curves of the product at different rates

2.4.1 产物在 2 C 倍率下循环容量衰减原因

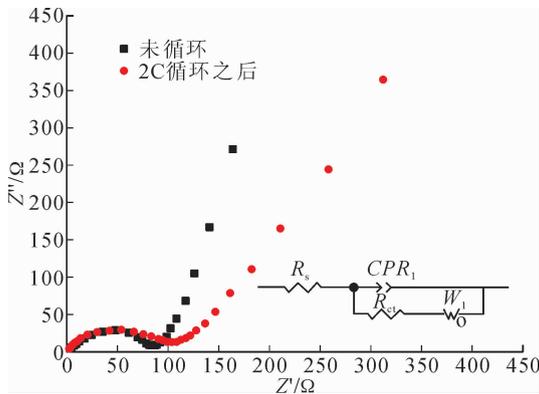
根据电池恢复性实验,我们推测产物容量衰减可能是因为晶体结构变化引起的,因此,我们对循环不同次数的产物进行了 XRD 分析。

图 6 是 2 C 倍率下产物循环不同次数后的物相结构。循环 10 次、50 次、100 次后,产物的结构没有发生明显的变化,对比标准 PDF 卡片可知其仍为 LiFePO_4 。因此,样品在高倍率测试下循环不同次数之后,其结构均没有发生改变,说明结构坍塌不是导致容量衰减的原因。

图 6 2 C 倍率下不同循环次数 LiFePO₄/C 的 XRD 图谱Fig. 6 XRD patterns of the LiFePO₄/C of different cycle numbers at 2 C

2.4.2 交流阻抗分析

图 7 为电池在未循环和 2 C 倍率下循环 100 次后的交流阻抗图,采用图中所示等效电路图拟合, R_s 代表溶液电阻, R_{ct} 代表电荷转移电阻, CPE_1 为电容, W_1 代表 Warburg 阻抗,材料的表现扩散系数 D 可由下式求得^[11]:

图 7 不同循环次数 LiFePO₄/C 的电化学阻抗谱Fig. 7 EIS patterns of the LiFePO₄/C of different cycle numbers

$$D = \frac{R^2 T^2}{2\sigma^2 n^2 F^4 A^2 C_0^2}, Z' = \sigma\omega^{-a/2}, Z'' = \sigma\omega^{-a/2} \quad (1)$$

式中: σ 为 Warburg 系数; n 为电荷转移数目; R 为气体常数,取 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度(K); F 为法拉第常数,取 96485.338 C/mol; A 为电极面积(cm²); C_0 为锂离子的初始浓度(mol/cm³); α 由 Warburg 阻抗斜率求得(rad); ω 为角频率(rad·s⁻¹)。计算结果如表 1 所示。

由表 1 可知,电池在 2 C 循环结束后,其电荷转移阻抗 R_{ct} 增大,且扩散系数 D 减小。这表明产物在高倍率充放电下,由于电荷转移阻抗增加,扩散系数减小,进而锂离子的迁移速率变慢,最终导致了其容量衰减。

表 1 LiFePO₄/C 的阻抗参数Tab. 1 Impedance parameters of the LiFePO₄/C

充放电条件	阻抗参数			
	R_{ct}/Ω	α	σ	$D/(\text{cm}^2/\text{s})$
未循环	84.6	1.335	3.233	5.493×10^{-11}
2 C 循环之后	103.7	1.084	17.869	1.798×10^{-12}

3 结论

分别采用柠檬酸和葡萄糖为碳源成功制备出了 LiFePO₄/C 材料;无定形的 C 均匀包覆在 LiFePO₄ 周围,且结晶度良好。以葡萄糖为碳源的产物在 0.2 C 和 1 C 倍率充放电时,首次放电比容量分别为 140.2 mAh/g 和 120.5 mAh/g,循环 50 次后基本无衰减;以柠檬酸为碳源的产物在 0.2 C 和 1 C 倍率充放电时,首次放电比容量分别为 131.8 mAh/g 和 105 mAh/g,均具有较好的容量保持率。高倍率(2 C)下,正极材料的放电容量衰减严重,低倍率恢复测试显示,正极材料的电化学性能并没有发生永久性衰减。XRD 测试结果显示,在高倍率下循环充放电过后,材料的晶体结构没有发生明显的变化。但在大倍率充放电过程中,电荷转移阻抗增大,扩散系数减小,表明 Li⁺ 的迁移速率降低。因此,认为高倍率下正极材料容量的衰减主要是受制于 Li⁺ 的迁移速率。

参考文献:

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODE-NOUGH J B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] YANG S, ZAVALIJ P Y, WHITTINGHAM M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3(9): 505-508.
- [3] JIANG J, DAHN J R. ARC studies of the reaction between LiFePO₄ and LiPF₆ or LiBOB EC/DEC electrolytes [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(7): 724-728.
- [4] HERLE P S, ELLIS B, COOMBS N, et al. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates [J]. Nature Materials, 2004, 3(3): 147-152.

- Mathematics and Computation, 2015, 255: 228-237.
- [2] ZHANG Zizhen, YANG Huizhong, FU Ming. Hopf bifurcation in a predator-prey system with Holling type III functional response and time delays[J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2014, 44(1): 337-356.
- [3] 唐秋林,吴美云. 基于比率依赖的 Leslie 捕食扩散模型的 Turing 不稳定性[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2010, 34(5): 5-10.
TANG Qiulin, WU Meiyun. Turing instability in a ratio-dependent Leslie predator-prey model with diffusion [J]. Journal of Anhui University (Natural Sciences), 2010, 34(5): 5-10.
- [4] PALLAV J P, PRASHANTA K M, KAUSHIK K L. A delayed ratio-dependent predator-prey model of interacting populations with Holling type III functional response[J]. Nonlinear Dynamics, 2014, 76(1): 201-220.
- [5] 郑宗剑. 双时滞比率依赖 Holling-IV 和 Leslie 型捕食-食饵系统的 Hopf 分支[J]. 北华大学学报, 2015, 16(1): 9-16.
ZHENG Zongjian. Hopf bifurcation of ratio-dependent Holling IV and Leslie type predator-prey system with two delays[J]. Journal of Beihua University, 2015, 16(1): 9-16.
- [6] ABRAMS P A, GINZBURG L R. The nature of predation: prey dependent, ratio dependent or neither [J]. Trends in Ecology & Evolution, 2000, 15(8): 337-341.
- [7] YANG Wensheng. Global asymptotical stability and persistent property for a diffusive predator-prey system with modified Leslie-Gower functional response [J]. Nonlinear Analysis, 2013, 14(3): 1323-1330.
- [8] SHARMA S, SAMANTA G P. A Leslie-Gower predator-prey model with disease in prey incorporating a prey refuge[J]. Chaos, Solitons & Fractals, 2015, 70: 69-84.
- [9] 刘凯丽, 窦家维. 一类脉冲 L-V 系统的周期解和全局渐近性质[J]. 西安理工大学学报, 2012, 28(2): 235-239.
LIU Kaili, DOU Jiawei. The periodic solutions and globally asymptotic properties of L-V system with impulsive effects[J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2012, 28(2): 235-239.

(责任编辑 周 蓓)

(上接第 99 页)

- [5] 刘永胜, 成来飞, 张立同, 等. 熔炼铀和铀合金用涂层研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11): 10-13.
LIU Yongsheng, CHENG Laifei, ZHANG Litong, et al. Progress on coating for metal uranium and its alloys melting [J]. Rare metal Materials and engineering, 2005, 34(11): 10-13.
- [6] DELACOURT C, WURM C, LAFFONT L, et al. Electrochemical and electrical properties of Nb-and/or C-containing LiFePO₄ composites[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(3/4): 333-341.
- [7] AURBACH D, GAMOLSKY K, MARKOVSKY B, et al. The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host materials (M=Ni, Mn)[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(4): 1322-1331.
- [8] HONG S A, KIM S J, LEE B G, et al. Carbon coating on lithium iron phosphate (LiFePO₄): comparison between continuous supercritical hydrothermal method and solid-state method [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198-199: 318-326.
- [9] KIM J K, CHOI J W, CHAUHAN G S, et al. Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(28): 8258-8264.
- [10] 曹小卫, 张俊喜, 颜立成, 等. 用不同碳源对 LiFePO₄ 的碳包覆改性[J]. 材料研究学报, 2009, 23(4): 369-374.
CAO Xiaowei, ZHANG Junxi, YAN Licheng, et al. On the modification of carbon-coated LiFePO₄ materials by different carbon sources[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2009, 23(4): 369-374.
- [11] LIU H, CAO Q, FU L J, et al. Doping effects of zinc on LiFePO₄ cathode material for lithium ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(10): 1553-1557.
- [12] 杨蓉, 邓坤发, 王黎晴, 等. 水热法合成掺杂氮多孔碳及其超级电容特性[J]. 西安理工大学学报, 2015, 31(2): 132-137.
YANG Rong, DENG Kunfa, WANG Liqing, et al. Hydrothermal synthesis and supercapacitive properties of nitrogen-doped porous carbon[J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2015, 31(2): 132-137.
- [13] 戎葆华. 以 Fe₂O₃ 为原料通过碳热还原制备 LiFePO₄/C 正极材料的研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.
RONG Baohua. Synthesis of LiFePO₄/C cathode materials by carbothermal method using Fe₂O₃ as raw material[D]. Nanjing: Nanjing University, 2013.

(责任编辑 周 蓓)