

文章编号:1673-9981(2013)04-0252-04

LiFePO₄/C 材料电化学性能研究及结构表征*

王 英,黄文浩,肖方明,肖志平,唐仁衡,李 伟

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)稀有金属研究所,广东 广州 510650

摘 要:以葡萄糖为碳源,采用碳热还原法制得一系列 LiFePO₄/C 材料,其中葡萄糖的添加量分别为 10%,15%,20%,25%和 30%。通过 XRD,SEM 和恒流充放电等测试方法,研究了葡萄糖添加量对 LiFePO₄/C 材料结构和电化学性能的影响。结果表明:当葡萄糖添加量为 20%时,LiFePO₄/C 材料以 0.2 C 充放电,放电比容量为 140.6 mA·h/g;1 C 倍率 50 次循环后,容量保持率达到 97%;以 0.2 C 充电,在 0.2 C,1 C,2 C,5 C 和 10 C 不同倍率下放电,其中 10 C 倍率放电比容量为 89.1 mA·h/g,合成材料表现出良好的综合电化学性能。经 XRD 和 SEM 测试发现,制得的材料均为橄榄石型结构,不同碳含量对材料的颗粒尺寸有一定的影响。

关键词:锂离子电池;正极材料;LiFePO₄;碳包覆;碳热还原

中图分类号:TM912.9;TM531 **文献标识码:**A

目前,在纯电动、混合动力新能源汽车及可再生能源等领域中使用的动力与储能锂离子电池,由于其存在安全性差、快速充放电性能差、原材料价格较高等行业共性难题,因此电池正极材料的开发和应用,成为提高锂离子电池性能的重要因素之一。具有橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO₄)凭借原材料价格低、充放电特性好、高功率性能稳定、可快速充电、循环寿命长、高温稳定性好等特点,成为当前动力与储能锂离子电池的主要正极材料,其理论容量为 170 mA·h/g,工作电压约为 3.45 V。近年来,针对 LiFePO₄的研究主要集中在改善材料的导电性能方面,如在 LiFePO₄材料表面包覆一层导电碳,成为有效手段之一。李军等人^[1]采用沉淀法制备出高比能量 LiFePO₄/C 材料,0.1 C 首次放电容量达到 144.6 mA·h/g;夏圣安等人^[2]采用喷雾干燥法合成 LiFePO₄/C 材料,组装成单体动力电池,1.0 C 倍率下经 150 次循环后,容量保持率大于 98%。碳包覆改性过程中可用的碳源材料种类很多,不同的碳源对材料的电化学性能有一定的影响^[3]。

本文以葡萄糖为碳源,采用碳热还原法制备

LiFePO₄/C 材料,考察了不同葡萄糖添加量对 LiFePO₄/C 材料电化学性能的影响,并对材料的结构进行表征,合成的材料具有良好的循环稳定性和倍率放电性能。

1 实验部分

1.1 LiFePO₄/C 的制备

试验所用的原料为 LiH₂PO₄,Fe₂O₃和葡萄糖,它们均为分析纯。首先称取一定量的原料,放入球磨罐中混合 24 h,球料质量比为 3:1。将混合物置于通有氩气气氛的热处理炉中,在设定的温度和时间参数下进行煅烧,煅烧结束后随炉冷却到 100℃以下,然后再进行二次球磨 6 h,球料质量比为 6:1,经筛分,最后得到各种 LiFePO₄/C 材料。

1.2 实验方法及仪器

将所制备的 LiFePO₄/C 材料、导电乙炔黑及聚偏聚乙烯(PVDF),按质量比 80:10:10 称量混合,以 N-甲-2-吡咯烷酮为溶剂,搅拌均匀制成浆料。

收稿日期:2013-07-23
* 基金项目:珠海市产学研合作专项资金(2011A050101003);珠海市战略性新兴产业重大项目(珠科工贸信字[2011]29)
作者简介:王英(1971-),女,山西太原人,教授级高工,硕士。

将浆料均匀涂敷于铝箔基体上,制成电极.把湿电极放入真空干燥箱内烘干,然后在干燥的真空手套箱中组装模拟电池.模拟电池采用两电极体系,以自制的电极为正极,金属锂片为负极,电解液为浓度 1 mol/L 的 LiPF₆、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC),体积比为 1:1:1,选用 Celgard 2500 为隔膜,最终组装成 2032 型扣式模拟电池,并对其进行电化学性能测试.

用日本理学 RINT-1100 型 X 射线衍射仪(CuK α),测试 LiFePO₄/C 的晶体结构;用日本电子公司生产的 JXA-8100 型扫描仪,测试材料颗粒形貌;用武汉市蓝电电子有限公司生产的 Land 充放电测试系统,测试材料的电化学性能.

2 结果及讨论

2.1 充放电性能

在其它原材料用量固定的条件下,按混合物质量分数的 10%,15%,20%,25%和 30%添加葡萄糖,从而制备出一系列的 LiFePO₄/C 复合材料.图 1 为各种材料的 0.2 C 充放电曲线.从图 1 可以看出,所有材料的充电平台位于 3.4~3.5 V 之间,放电平台为 3.4 V,充放电平台较平.当葡萄糖添加量为 10%时,材料的放电平台较短,当放电比容量接近 70 mA·h/g 时,容量下降很快,故材料放电比容量最低,仅为 122.3 mA·h/g.当葡萄糖添加量超过 15%时,合成材料具有较长的放电平台,放电比容量较高,其中葡萄糖添加量为 20%时合成的 LiFePO₄/C 材料放电比容量最高,达到 140.6 mA·h/g.继续增加葡萄糖量,即材料中的碳含量增加,材料的放电比容量反而下降.这表明一定量的碳可以改善 LiFePO₄材料的电性能,但碳量过少不足以使材料的电性能显著提高,过多又将因碳为非活性物质,而造成容量下降.同时,高碳含量使得材料表面的碳膜增厚,会对 Li⁺在电极材料和电解液之间的传输过程起到阻碍作用^[4].此外,制备的各种 LiFePO₄/C 材料的首次充放电效率较高,均超过 96.4%,意味着电极材料中 Li⁺的脱嵌具有良好的动力学可逆性.

2.2 循环性能

图 2 为采用不同葡萄糖添加量制备的 LiFePO₄/C 材料,在 0.2 C 充、1 C 放电条件下的循环曲线.从图 2 可以看出,葡萄糖添加量为 20%的材料

放电比容量仍然最高,达到 130.3 mA·h/g,而且曲线较平稳,波动较小.经 50 次循环后,容量保持率为 97%,显示出良好的循环稳定性.

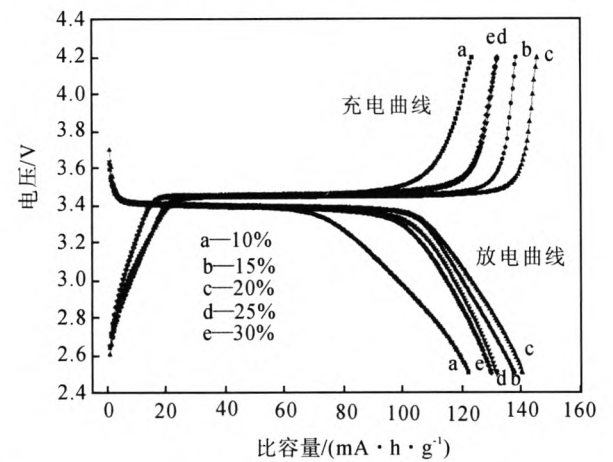


图 1 不同葡萄糖添加量制得 LiFePO₄/C 的 0.2 C 充放电曲线图

Fig. 1 Charge-discharge curves of LiFePO₄/C with different amounts of glucose at 0.2C

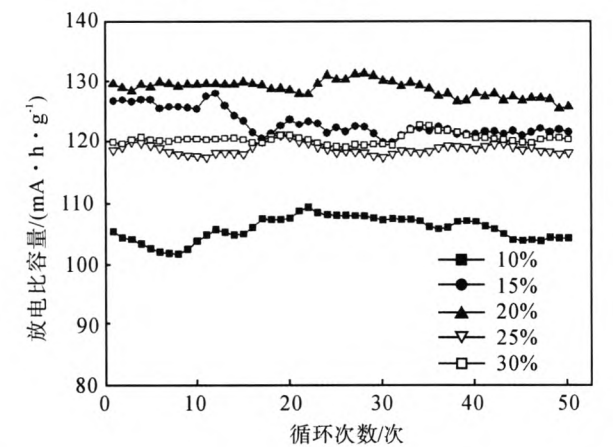


图 2 不同葡萄糖添加量制得 LiFePO₄/C 材料 1 C 放电循环曲线图

Fig. 2 The cycling performance of LiFePO₄/C with different amounts of glucose at 1C

2.3 倍率性能

图 3 为 LiFePO₄/C 复合材料以 0.2 C 充,分别在 0.2 C,1 C,2 C,5 C 和 10 C 倍率下的放电曲线.从图 3 可以看出,同一材料在低倍率(不超过 1 C)放电条件下,放电比容量下降较缓慢.随着放电电流增大,材料的放电比容量下降幅度较大.不同葡萄糖添加量制得的 LiFePO₄/C 材料随着放电倍率增加,放电比容量差异变大.葡萄糖添加量为 20%时,在 5 C 倍率以下的首次放电比容量最高,10 C 首次放电

比容量为 89.1 mA · h/g,略低于葡萄糖添加量为 15%的 LiFePO₄/C 合成材料(放电比容量 91.5 mA · h/g),但经过 10 次循环后,两者的放电比容量仅相差 0.5 mA · h/g.

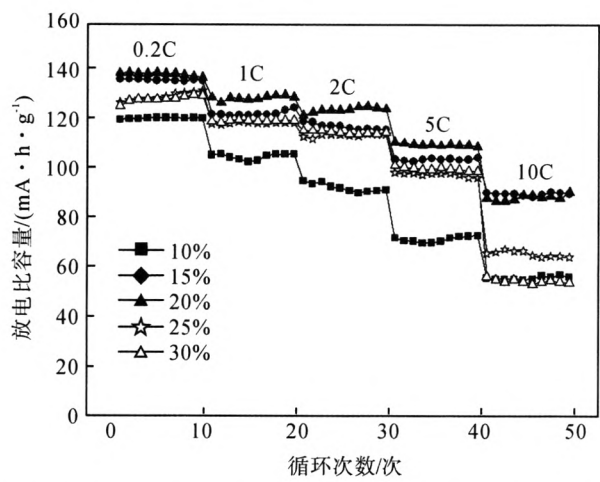


图 3 不同葡萄糖添加量制得的 LiFePO₄/C 材料在不同倍率下的放电曲线

Fig.3 Discharge capacity of LiFePO₄/C with different amounts of glucose at different rate

2.4 晶体结构及形貌

图 4 为不同葡萄糖添加量合成的 LiFePO₄/C 材料的 X 射线衍射图.从图 4 可见,与 LiFePO₄ 材料标准卡(PDF NO. 81-1173)对比,所合成的材料均为单

一橄榄石型磷酸铁锂材料,无杂相、衍射峰尖锐、结晶完整.没有出现碳的衍射峰,表明产物中碳含量是以无定形态存在的.利用 Unitcell 软件计算出葡萄糖添加量为 20%时,所制备材料的晶格参数及晶胞体积,与 LiFePO₄ 材料相比,合成材料的晶格在各轴向有一定程度的收缩,且晶胞体积略微变小,具体变化如下:
 $\Delta a=0.2\%$, $\Delta b=0.3\%$, $\Delta c=0.3\%$, $\Delta V=0.7\%$.

图 5 给出了葡萄糖加入量为 10%,15%,20% 和 30%时,所合成的 LiFePO₄/C 材料的扫描电镜图.

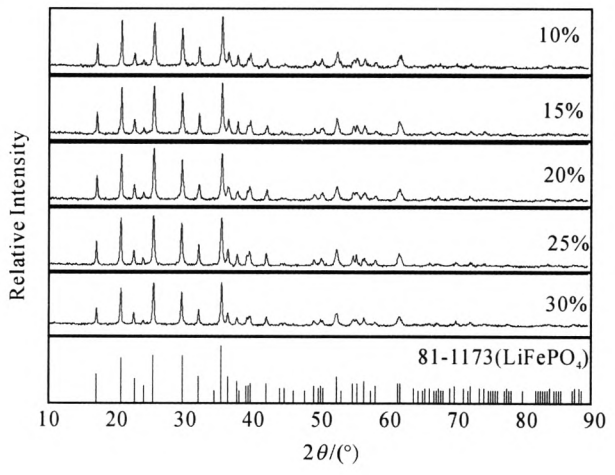


图 4 不同葡萄糖添加量制备 LiFePO₄/C 材料的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of LiFePO₄/C synthesized with different amounts of glucose

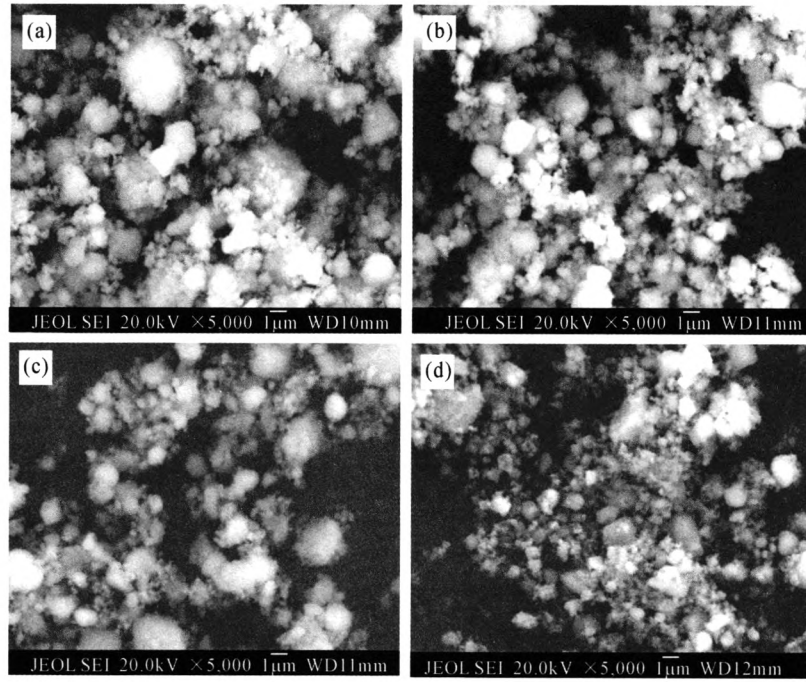


图 5 不同葡萄糖添加量制得 LiFePO₄/C 材料的 SEM 照片
(a)10%;(b)15%;(C)20%;(d)30%

Fig.5 SEM images of LiFePO₄/C synthesized with different amounts of glucose

从图 5 可以看出,葡萄糖添加量为 10%时,材料颗粒团聚现象较严重,颗粒粒径较大且分布不均匀.当葡萄糖添加量超过 15%时,颗粒粒径不断减小,颗粒分散性变好.表明 C 的引入可以抑制 LiFePO₄ 晶粒长大.材料颗粒较小,可以缩短 Li⁺ 的扩散路程,而且 C 在颗粒四周,与颗粒之间形成良好的导电网络,有助于提高材料的电子导电性,进而提高材料的电性能.值得一提的是,材料的倍率性能与材料的颗粒尺寸、碳包覆及合成工艺等因素密切相关^[6],故适量的葡萄糖对改善材料的高倍率放电性能是有利的.这一点前面的试验数据已证实.

3 结 论

葡萄糖添加量的多少对 LiFePO₄/C 复合材料的电化学性能有一定的影响.当葡萄糖添加量为 20%时,LiFePO₄/C 材料以 0.2 C 充放电,放电比容量为 140.6 mA · h/g;1 C 倍率 50 次循环后,容量保持率达到 97%;以 0.2 C 充电,在 0.2 C,1 C,2 C,5 C 和 10 C 不同倍率下放电,其中 10 C 倍率放电比容量为 89.1 mA · h/g.表明添加适量葡萄糖合成的材料,具有良好的综合电化学性能.在葡萄糖添加

量为 10%~30%的范围内,制备得到的所有 LiFePO₄/C 材料均为单一橄榄石结构,无其他杂相.随着葡萄糖添加量的增加,材料的颗粒粒径不断变小,从而缩短了锂离子的扩散路径;同时由于葡萄糖的分解沉积在材料表面形成碳膜,提高了材料的导电能力,改善了材料的高倍率放电性能.

参考文献:

[1] 李军,郑育英,李大光,等. 新型高比能量磷酸铁锂的制备及电化学性能[J]. 材料导报,2008,22(4):138-140.

[2] 夏圣安,李新有,李新宏,等. 喷雾干燥法制备 LiFePO₄/C 正极材料[J]. 华中科技大学学报:自然科学版,2011,39(3):1-5.

[3] ZHAO Dan, FENG Yunlong, WANG Yonggang, et al. Electrochemical performance comparison of LiFePO₄ supported by various carbon materials[J]. Electrochimica Acta,2013,88:632-638.

[4] DOMINKO R,BELE M,GABERSCEK M,et al. Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO₄ composites [J]. Journal of the Electrochemical Society,2005,152(3):A607- A610.

[5] 李海明,张旭东,何文. LiFePO₄ 正极材料高倍率性能的研究进展[J]. 山东陶瓷,2012,35(6):20-24.

Study on electrochemical performances and structure characterization of LiFePO₄/C

WANG Ying, HUANG Wenhao, XIAO Fangming, XIAO Zhiping, TANG Renheng, LI Wei
Research Institute of Rare Metal, Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: A series of LiFePO₄/C materials were prepared by carbothermal reduction method, and the glucose was used as the carbon source with different amounts (10wt%, 15wt%, 20wt%, 25wt%, 30wt%) in this paper. The effect of different amounts of glucose on the phase structures and electrochemical performances was studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and constant current charge-discharge tests. The results showed that better electrochemical performance appeared when the amount of glucose was 20wt%. When the electrode was charged and discharged at 0.2 C, its discharge specific capacity of LiFePO₄/C was 140.6 mA · h/g. And capacity retention ratio of this material got up to 97% at 1C for 50 cycles. The electrodes were charged at the same rate, but those were discharged at different discharge rates (0.2C, 1C, 2C, 5C, 10C), the discharge specific capacity of LiFePO₄/C was 89.1 mA · h/g at 10C. It was also found that all prepared materials had phosphor-olivine type structure and the different content of carbon had different effect on its particles size by means of SEM and XRD.

Key words: lithium batteries; cathode materials; LiFePO₄; carbon-coated; carbothermal reduction