

碳包覆 LiFePO_4 的一步固相法制备及高温电化学性能

米常焕 曹高劭 赵新兵*

(浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027)

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4 ; 电化学性能

中图分类号: O614.111; O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0556-05

One-step Solid-state Synthesis and High-temperature Electrochemical Performance of Carbon Coated LiFePO_4 Cathode

MI Chang-Huan CAO Gao-Shao ZHAO Xin-Bing*

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Carbon coated LiFePO_4 cathode material was synthesized by one-step solid-state reaction and characterized by X-ray diffraction (XRD), field-emission-scanning electron microscope (FESEM). Electrochemical performances of the material as cathode in lithium-ion battery were investigated at medium and elevated temperature (30 and 55 °C) by galvanostatic charge-discharge and A.C. impedance tests. The results show that carbon coated LiFePO_4 powder exhibits a well-crystallized olivine structure and spherical morphology with an average particle size of about 500 nm. Galvanostatic charge-discharge tests show that the reversible discharge capacity at 1 C and 1.5 C rates was improved from 121 and 105 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 30 °C to 136 and 123 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 55 °C, respectively, while the enhancement of high temperature on electrochemical performance is less obvious at a rate lower than 0.5 C. Impedance spectra analyses indicate that the cathode material has a remarkably higher lithium-ion diffusivity at 55 °C than that at 30 °C, which improves the electrochemical performance at high temperature.

Key words: lithium-ion battery; cathode materials; lithium iron phosphate; electrochemical performance

近年来, 基于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对的物质引起人们的极大兴趣。与其他正极材料相比, 橄榄石型 LiFePO_4 因其价格低廉, 对环境友好, 循环性能优良, 安全性能突出等优点而成为最具开发和应用潜力的新一代锂离子电池用正极材料^[1-3]。研究发现 LiFePO_4 在 3.5 V 左右有一个充放电平台, 理论比容量达到 170 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。目前该正极材料存在两个问题。一是制备困难。通常, LiFePO_4 的合成均采用 Fe^{2+} 化合物作铁源, 其价格较 Fe^{3+} 化合物高, 制备过程需

多次热处理和研磨, 工艺复杂, 从而使成本增加。而且 Fe^{2+} 易被氧化为 Fe^{3+} , 尽管采用惰性气氛 N_2 或 Ar 保护并严格控制反应条件, 产物中仍不可避免 Fe^{3+} 杂质^[45]。二是其电导率很低。由于纯 LiFePO_4 的离子和电子传导率均较低, 而且在充放电时, Li^+ 在 $\text{LiFeP}_4\text{-FePO}_4$ 两相之间的扩散系数很小, 限制了其在室温下的可逆放电容量和循环性能^[1]。这些都大大限制了其在实际锂离子电池中的应用。

通过掺杂、优化制备工艺或进行高温充放电可

收稿日期: 2004-08-03。收修改稿日期: 2004-11-10。

国家自然科学基金(No.50201014)和高校博士基金(No.20010335045)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

第一作者: 米常焕, 女, 28 岁, 在读博士; 研究方向: 电化学及化学电源材料。

以克服低电导率导致的可逆容量瓶颈,当前研究工作主要集中于改善该材料的导电性能^[6-8],而对其新的制备方法及高温性能的报道较少,其中 Huang 等^[9]采用 Fe^{2+} 为铁源,碳凝胶为导电剂前驱体制备的 LiFePO_4/C 复合电极在 0.5 C 倍率下充放电容量达到理论容量的 90%,已具备实际应用的可能。本课题组以 Fe^{3+} 为铁源,以聚丙烯为还原剂和导电剂前驱体,在 500~800 °C 温度范围内采用一步固相反应成功合成了碳包覆的 LiFePO_4 粉体,而在优化合成温度 700 °C 下制得的碳包覆 LiFePO_4 粉体为锂离子电池正极,室温下以 0.5 C 倍率充放电循环 150 次容量仍保持在 135 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,显示了较理想的电化学性能。本文以一步固相反应法在 700 °C 制备的碳包覆 LiFePO_4 粉体为锂离子电池正极材料,借助恒流充放电和交流阻抗测试技术对其高温(55 °C)和常温(30 °C)的电化学性能进行对比研究。

1 实验部分

1.1 材料合成

将 $\text{FePO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 按化学计量配比后,经球磨混合均匀,然后再与聚丙烯颗粒(化学纯,以每摩尔 FePO_4 加入 36.8 g 聚丙烯的比例)混合。该混合物在 N_2 气氛中 700 °C 恒温 10 h,随炉冷却至室温后研磨得碳包覆 LiFePO_4 样品。因碳包覆和 LiFePO_4 晶体生长在一步内完成,故称为“一步固相反应法”。

1.2 材料表征

采用 Rigaku-D/MAX-2550PC 型转靶 X 射线多晶衍射仪($\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, Ni 滤波片,管流为 20 mA、管压为 40 kV)对合成产物进行物相分析,扫描范围 15°~45°,扫速 10°·min⁻¹。分别采用 FEI-Siron 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 JEM-2010 型透射电镜(TEM)观察粉末试样的微观形貌。

1.3 电化学测试

电化学测试采用锂阳极模型电池进行,其中正极膜质量组成为合成产物:乙炔黑:聚偏氟乙烯(PVDF)=75:10:10;对电极为金属锂片;隔膜为聚丙烯微孔膜(Celgard-2300);电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)+二甲基碳酸酯(DMC),EC/DMC 体积比为 1:1。电池装配在充满氩气的干燥手套箱中进行。采用 PCBT-138-32D 多通道电池程控测试仪进行恒流充放电测试,电压范围 2.5~4.2 V vs Li^+/Li ,充放电倍率分别为 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1 和 1.5 C,测

试温度为 30 °C 和 55 °C。采用 Solartron 公司的 1255B 型频响仪和 1237 型电位仪进行交流阻抗测试,交流电压振幅为 5 mV,频率范围为 10⁵~10⁻³ Hz。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 给出了实验条件下合成的碳包覆 LiFePO_4 产物的 XRD 图谱。对照 JCPDS 卡可知,合成产物为晶型完好的 LiFePO_4 橄榄石结构,其晶胞参数 $a=1.0329\text{ nm}$, $b=0.601\text{ nm}$, $c=0.4694\text{ nm}$,晶胞体积 $V=0.291\text{ nm}^3$,与文献报道相吻合^[1]。采用氧气氛中的热重分析法^[10],实验测得产物中包覆碳量为 3.7%。XRD 图谱未给出碳的衍射峰,可能与碳含量低或非晶态有关。

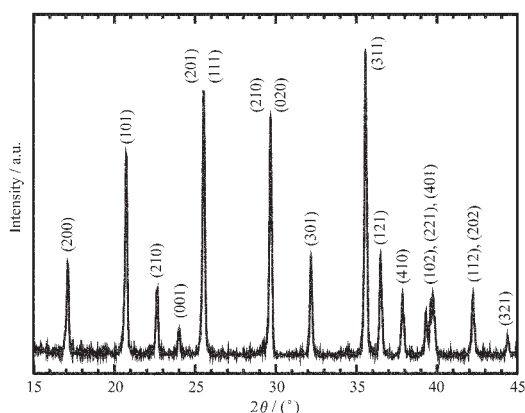


图 1 碳包覆 LiFePO_4 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of carbon coated LiFePO_4 sample

图 2 给出了所得产物的微观形貌。从 SEM 照片(图 2a) 上可以看出碳包覆 LiFePO_4 粉体呈球形,粒径在 500 nm 左右。从一颗大尺寸颗粒的 TEM 照片(图 2b)上,可以清晰地看到颗粒表面的碳覆盖层。本实验采用一步固相反应合成的碳包覆 LiFePO_4 颗粒尺寸明显小于 Yamada 等人^[4]在相当温度下烧结得到的 LiFePO_4 颗粒(~30 μm)。说明碳包覆层在材料的合成过程中,起到了阻碍原子扩散、抑制 LiFePO_4 晶粒长大的作用。由此可得到粒径分布相对集中,颗粒细小的 LiFePO_4 材料。这不仅有助于改善材料的电化学动力学特性,而且也有利于工业生产中正极材料的涂布工艺。

从以上对所得产物的物相和微观形貌分析可知,一步固相反应可成功合成碳包覆 LiFePO_4 粉体,产物纯度高,且具有良好的微观形貌。该方法主要基于聚丙烯(PP)高温分解产生的 H_2 和碳,一方面 H_2

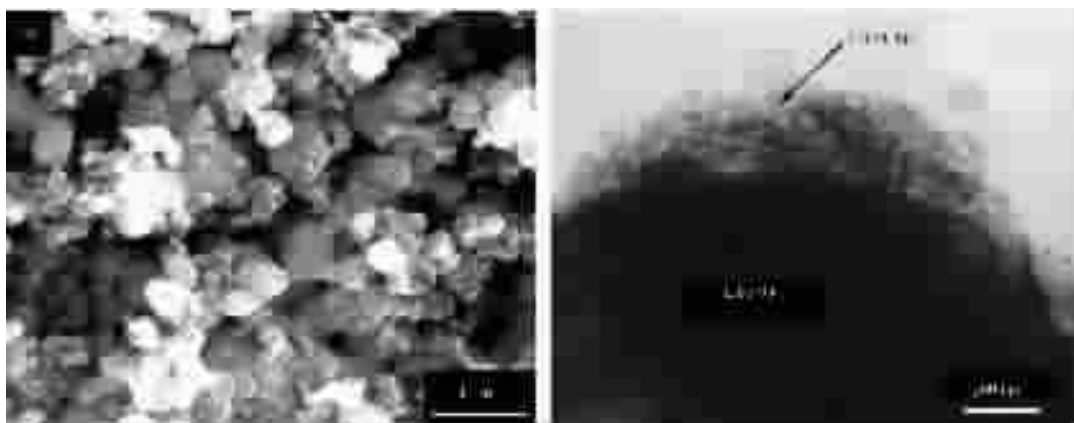


图 2 碳包覆 LiFePO_4 试样的微观形貌(a) SEM 照片,(b) TEM 照片

Fig.2 SEM (a) and TEM (b) images of the carbon coated LiFePO_4 sample

和碳作为还原剂将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ; 另一方面碳包覆在 LiFePO_4 表面提高其电导率并作为阻碍 LiFePO_4 晶粒进一步长大的抑制剂。与传统的以 Fe^{2+} 为原料的制备方法相比,该一步法具有以下优点: Fe^{3+} 作铁源,制备成本低;碳包覆和 LiFePO_4 生长一步完成,工艺简单;碳以化学原位方式包覆在 LiFePO_4 表面,从而使二者结合更紧密,有利于提高 LiFePO_4 的电导率,进而提高活性材料的利用率。

2.2 电化学性能测试

2.2.1 恒流充放电测试

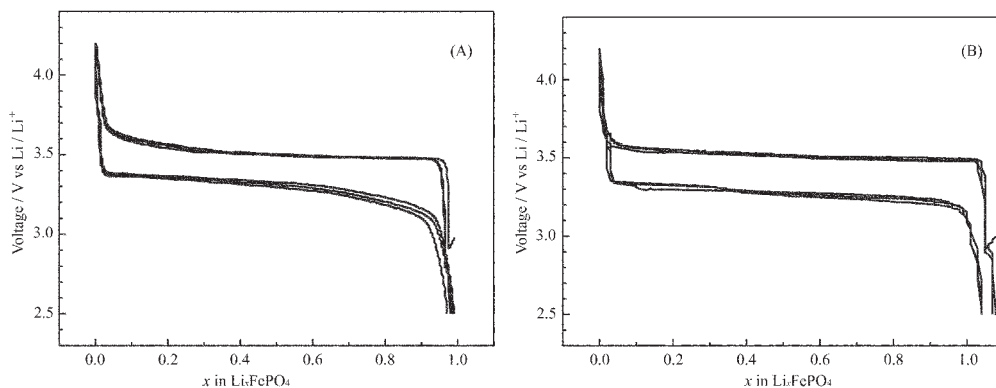


图 3 碳包覆 LiFePO_4 在不同温度下以 0.05 C 倍率前三周的充放电曲线

Fig.3 First three charge-discharge curves of carbon coated LiFePO_4 with 0.05 C rate at (A) 30 °C and (B) 55 °C

为了分析碳包覆 LiFePO_4 正极材料高温下的倍率性能,图 4 给出了其在 30 °C 和 55 °C 时不同倍率 (0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5 C) 下的放电容量关系。从图中可以看出,采用低倍率 (<0.5 C) 充放电时,温度对可逆容量的影响不大。随着循环倍率增加,温度对可逆容量的影响明显。当充放电倍率大于 0.5 C 时,高温 (55 °C) 比常温 (30 °C) 的可逆容量显著增加。其原因可能与高温时 Li^+ 的扩散速率及传荷速率均增加

图 3 给出了所得样品作为锂离子电池正极材料以 0.05 C 倍率在 30 °C 和 55 °C 时前三周的恒流充放电曲线。从图中可以看出,两种温度下均具有很平稳的 3.5 V 附近的充放电平台。30 °C 时,首次放电容量为理论值的 0.99,随循环进行,容量稍有衰减,通常认为是充放电过程中表面膜的形成所致。而 55 °C 时,首次放电容量超过理论值,为 $173 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,分析原因可能是高温下负反应导致的多余可逆脱嵌锂,随循环进行,容量几乎无衰减。

有关。根据 Padhi 等人提出的临界面积模型^[1],对一个正极颗粒而言,在放电过程中,随着 Li^+ 的嵌入, $\text{Li}_x\text{FePO}_4/\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 界面不断往颗粒内部移动,界面面积不断缩小。温度恒定时,单位界面面积的 Li^+ 的传输速度可以认为是固定的。因此,当所有界面面积之和不足以支持放电电流时,放电就终止了,这个面积称为临界面积。放电电流越大,临界面积也越大,因此可嵌入颗粒中的 Li^+ 含量 x 就越少。反之,当放

电流恒定时,温度越高, Li^+ 的传输速度越快,则临界面积就越小,可嵌入的 Li^+ 含量 x 就越大,即可逆容量越大,故高温时可逆放电容量大。

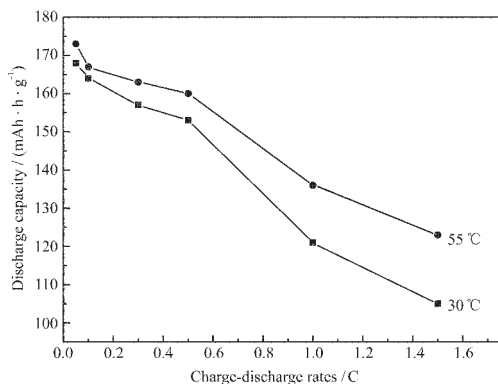


图4 碳包覆 LiFePO_4 正极在不同温度下的可逆放电容量-倍率关系图

Fig.4 Relationship between discharge capacity and cycle rate for carbon coated LiFePO_4 at 30 °C and 55 °C

2.2.2 交流阻抗谱分析

为了研究高温(55 °C)对碳包覆 LiFePO_4 正极反应过程的影响,我们对以 0.05 C 倍率经 3 次循环后的电池在 30 °C 和 55 °C 下进行交流阻抗测试,平衡时间为 2 h。图 5 给出其交流阻抗谱图的试验结果及采用图 6 的等效电路拟合后的相应拟合值。由图 5 可以看出,曲线均由两个部分重叠且压扁的半圆(如 30 °C 下高频半圆在 $Z'=0\sim100\ \Omega$,次高频半圆在 $Z'=100\sim380\ \Omega$)和一个直线组成,通常认为,高频半圆是由 Li^+ 穿过界面的膜电阻引起的,这是由电极表面的氧化-还原过程中形成的分解产物积累所致;次高频半圆主要代表电荷迁移电阻 R_{ct} ,低频直线部分

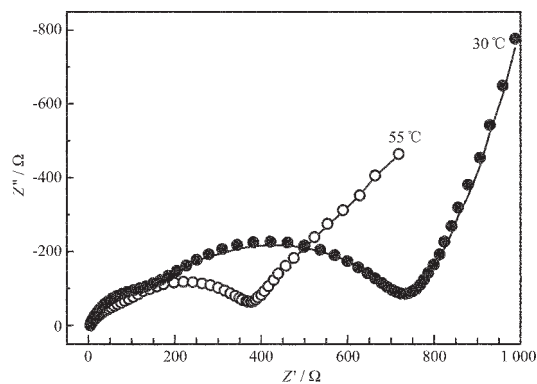


图5 碳包覆 LiFePO_4 在 30 °C 和 55 °C 的交流阻抗谱实验及相应的拟合结果

Fig.5 Experimental data and the corresponding curve fitting results of impedance spectra of carbon coated LiFePO_4 at 30 °C and 55 °C

描述的是 Li^+ 在固相活性物质中扩散的 Warburg 阻抗 Z_w ,其对应的等效电路如图 6 所示,其中: R_e 为溶液电阻, R_f 为 Li^+ 穿过表面膜的膜阻抗,而恒相角元件 CPE 1, CPE 2 只是为拟合阻抗数据引入的实验参数,其具体物理意义尚不清楚。一般认为 CPE 与电极表面的粗糙度有关,本文等效电路中的 CPE 1 和 CPE 2 可能是由表面膜及 LiFePO_4 电极的多孔性质引起的弥散效应所致,弥散使得阻抗复平面图中半圆弧的中心位于横坐标轴以下。

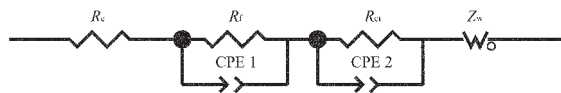


图6 Li/碳包覆 LiFePO_4 电池等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit of impedance for Li/carbon coated LiFePO_4 cell

从图 5 可知,放电时电极上发生的过程为: Li^+ 从液态电解质内部向电极迁移,首先通过电极-电解液界面膜,然后到达固体电极界面,在界面处发生电荷迁移,最后是锂离子由固体表面向内部扩散,脱出反应为上述逆过程。表 1 给出了以上过程在 30 °C 和 55 °C 时的阻抗结果,可以看出,高温下各个过程的阻抗明显减小,说明高温下 Li^+ 的脱嵌过程变得容易,这与前面所得的高温电化学性能一致。根据图 5 中的低频直线部分及公式^[11]: $D_{\text{Li}}=0.515\pi r^2 f_T$,求得 30 °C 和 55 °C 下 Li^+ 在碳包覆 LiFePO_4 中的表观化学扩散系数分别为: $2.60\times10^{-16}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $4.01\times10^{-15}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。因此,在一定高温下,可把 Li^+ 在碳包覆 LiFePO_4 中的扩散系数提高一个数量级,致使高温下 Li^+ 在固相中的扩散更容易,使得碳包覆 LiFePO_4 在高温下表现出较优的电化学性能。

表 1 阻抗参数拟合结果

Table 1 Fitting results of impedance parameters

$T / ^\circ\text{C}$	R_e / Ω	R_f / Ω	R_{ct} / Ω
30	4.65	114	612
55	3.75	58.3	285

3 结 论

采用一步固相反应成功合成了碳包覆 LiFePO_4 正极粉体。XRD 结果显示其具有规整的橄榄石结构;FESEM 表明所得产物具有较好的微观形貌,有利于正极活性物质的充放电循环和利用率的提高。高温(55 °C)和常温(30 °C)的恒流充放电和交流阻抗

测试均说明了碳包覆 LiFePO_4 在高温下具有较高的容量,倍率保持能力和良好的动力学性能。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**(4):1188~1194
- [2] Yang S F, Zavalij P Y, Whittingham M S. *Electrochem. Commun.*, **2001**,**3**:505~508
- [3] SHI Zhi-Cong(施志聪), LI Chen(李 晨), YANG Yong(杨 勇). *Dian Huaxue(Electrochemistry)*, **2003**,**9**(1):9~14
- [4] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(3):A224~A229
- [5] Arnold G, Garche J, Hemmer R, et al. *J. Power Sources*, **2003**,**119**~**121**:247~251
- [6] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. *Solid State Commun.*, **2004**,**129**:311~314
- [7] Chung S Y, Bloking J, Chiang Y M. *Nat. Mater.*, **2002**,**1**:123~128
- [8] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. *Electrochimica Acta*, **2001**, **46**:3517~3523
- [9] Huang H, Yin S C, Nazar L F. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**,**10**(4):A170~A172
- [10] Yang S F, Song Y N, Zavalij P Y J, et al. *Electrochem. Commun.*, **2002**,**(4)**:239~244
- [11] Cabanel R, Barral G, Diard J P, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **1993**,**23**:93~97