

高振实密度圆饼状 LiFePO_4/C 的制备及电化学性能

吴仪娜 周 乐 徐国庆 黄 洁 方 雄 王 涛

刘文明 晋 媛 汪 洋 唐新村*

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 以乙二醇为溶剂, 采用溶剂热法一步合成圆饼状 LiFePO_4 , 然后以葡萄糖为碳源与合成的 LiFePO_4 前驱体高温烧结得到碳包覆的 LiFePO_4/C 复合材料, 其振实密度高达 $1.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM) 对 LiFePO_4/C 复合材料进行了物相和形貌表征, 研究结果表明制备得到的 LiFePO_4 呈圆饼状, 且生成的圆饼是由单晶 LiFePO_4 纳米片堆积而成。此外, LiFePO_4 颗粒表面碳层包覆均匀。将制备的 LiFePO_4/C 用作锂离子电池正极材料, 电化学性能测试表明其具有高的充放电比容量(在 0.1C 时放电, 其初始放电比容量为 $157.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)与良好的循环性能(500 次循环后容量保持率为 82.4%)。

关键词: 磷酸铁锂; 溶剂热法; 圆饼状; 电化学性能

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)08-1423-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.163

Synthesis and Electrochemical Properties of Cake-like LiFePO_4/C with High Tap Density

WU Yi-Na ZHOU Le XU Guo-Qing HUANG Jie FANG Xiong WANG Tao

LIU Wen-Ming JIN Yuan WANG Yang TANG Xin-Cun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The cake-like LiFePO_4 is synthesized through a solvothermal method with ethylene glycol as the solvent. After that, the LiFePO_4 precursor and glucose are mixed and calcined in a reduced atmosphere to obtain the LiFePO_4/C composite with a high tap density of $1.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The LiFePO_4/C samples were characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopies, whose results demonstrate that the cake-like LiFePO_4/C consists of single-crystalline LiFePO_4 nanoplates. Additionally, an amorphous carbon layer is evenly coated on LiFePO_4 . The electrochemical properties of the cathode material LiFePO_4/C indicate that it possess a high charge/discharge specific capacity (the initial discharge capacity reach to $157.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1C) and good cycle stability (82.4% of capacity retention at 1C after 500 cycles).

Keywords: LiFePO_4 ; solvothermal method; cake-like; electrochemical performance

0 引 言

近年来, 锂离子电池以其高能量密度和优异循环性能等特点受到了研究者的广泛关注, 其现已在

便携式电子产品、通讯工具、电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)等行业中得到大量应用^[1-2]。橄榄石型 LiFePO_4 作为锂离子电池正极材料具有价格低廉、理论比容量高($170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、循环稳定性好和绿色

收稿日期: 2017-03-06。收修改稿日期: 2017-04-19。

国家自然科学基金(No.21476268, 21276286)、新疆镍钴资源与 $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 三元(No.738010043)资助项目。

*通信联系人。E-mail: tangxincun@163.com

环保等优点^[3-5],被认为是最实用的锂离子电池正极材料之一,也是目前商业化最成功的锂离子电池正极材料。然而 LiFePO_4 在实际应用中仍然面临一些问题,首先其较低的电导率($10^{-7} \sim 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和锂离子扩散系数($10^{-12} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)使得未经改性的 LiFePO_4 材料的充放电比容量低且倍率性能差。其次,相比于其它锂离子电池正极材料^[6](LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等),其相对低的振实密度也限制了 LiFePO_4 电池的体积比容量,从而难于满足迅猛发展的电动汽车等大功率移动储能设备对高能量密度电池的需求^[7-8]。因此开发储锂性能优良的高能量密度的 LiFePO_4 正极材料变得尤为迫切。

目前改善 LiFePO_4 在锂离子电池中的电化学性能的方法主要有纳米化^[7-9]、表面包覆^[10]和金属离子掺杂^[11-12]等方法。Wang 等^[13]通过高温固相法合成了 20~40 nm 的 LiFePO_4 纳米颗粒,在 0.6C (1C=170 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)倍率下的放电容量达到了 168 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外, $\text{Li}^{[14]}$ 通过溶剂热法合成出了超薄纳米片,其在 20C 倍率下的放电容量为 122 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而,比面积较大的低维纳米材料(纳米粒子、纳米线和纳米片等)在充放电循环过程中容易引发活性物质团聚,阻挡电子的离子传输路径,从而造成电池的循环性能降低。此外简单的低维纳米 LiFePO_4 材料的振实密度通常小于 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,不利于提高 LiFePO_4 正极材料的体积比容量。研究表明,三维分级结构的纳米材料具有优异的物理和化学性能^[15-18]。由低维的纳米粒子或者纳米片组装而成的三维分级结构的 LiFePO_4 ,不仅保留了 LiFePO_4 充放电平台长、充放电容量高等特点,而且提高了材料的电化学稳定性和振实密度,因此三维分级结构的 LiFePO_4 材料通常具有高的充放电比容量和良好的循环稳定性。Sun 等^[19]采用溶剂热法制备出了由 80 nm 厚的纳米片组装成的大小为 1~3 μm 的多孔花状 LiFePO_4 ,振实密度达到 $1.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,其在 0.1C 倍率下的放电容量为 140 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。我们课题组前期通过溶剂热法制备出了纳-微球形 LiFePO_4 ^[20],振实密度达到 $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,其在 0.1 C 倍率下的放电容量为 132.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而,由纳米片或纳米粒子过于紧密堆积而成的材料虽然具有较高的振实密度,但电解液很难渗透进入材料体相内部,导致电子和锂离子扩散距离过长,从而在充放电过程中难于达到 LiFePO_4 的理论比容量。因此,合成一种兼顾高比容量以及高振实密度的 LiFePO_4 材料显得尤为重要。

本文中,我们通过溶剂热法制备了圆饼状三维分级结构 LiFePO_4 ,该分级结构 LiFePO_4 由单晶纳米片自组装而成,纳米片之间适度的堆积,既保证了材料的振实密度(振实密度达到 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),有利于提高材料的电解液充分渗透到颗粒内部,缩短了电子和锂离子的扩散距离,使得材料具有优异的储锂性能。同时我们也探讨了圆饼状分级结构 LiFePO_4 的生长机理。

1 实验部分

1.1 材料的制备

将 20 mmol $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (天津市风船化学试剂科技有限公司)和 10 mmol $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (西陇化工股份有限公司)溶于 35 mL 乙二醇中,然后将 10 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司)加入到乙二醇溶液中磁力搅拌 5 h 后,转入到 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,密闭后置入恒温磁力搅拌器中,于 180 $^\circ\text{C}$ 下反应 8 h。自然冷却后,分别用去离子水和无水乙醇离心洗涤 3 次。80 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h,得 LiFePO_4 前驱体样品。将 LiFePO_4 前驱体与适量葡萄糖混合均匀后,转至氢氩混合气(5% H_2 +95% Ar)气氛管式炉中,在 700 $^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 6 h,冷却得到 LiFePO_4/C 样品。

1.2 材料的表征

采用日本理学 Rigaku 公司生产的 D/Max 2500VB+X 线衍射分析仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 056 \text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 250 mA,扫描范围为 $2\theta=10^\circ \sim 85^\circ$)对产物进行物相分析;采用美国 FEI 公司生产的 QUANTA 200 环境扫描电子显微镜观察粒子的粒径和形貌;采用日本电子公司生产的 JEM-2100F 场发射高分辨透射电子显微镜观察样品的微观结构和晶型。

1.3 电化学性能测试

将制备的 LiFePO_4/C 、乙炔黑、PVDF 按质量比 80:10:10 混合,充分研磨混合均匀后加入一定量的 NMP 溶剂,搅拌均匀后在铝箔上涂膜,制成正极片,80 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h。以金属锂片为负极,1 mol·L⁻¹ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (质量比为 1:1)为电解液,在手套箱中组装成双电极电池。采用 NEWARE 电池测试检测系统测试电池在 2.5~4.2 V 范围内的充放电性能。采用上海辰华电化学工作站(CHI660e)测试电池的循环伏安曲线(扫速为 $0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压范围为 2.5~4.2 V)和交流阻抗(频率范围为 0.01 Hz~0.1 MHz)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1为溶剂热法合成的 LiFePO_4 前驱体和高温碳包覆后的 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图。由图可知 LiFePO_4 样品在煅烧前后 X 射线衍射峰位置和峰强度并无明显变化,且 LiFePO_4/C 样品中没有出现碳对应相关的衍射峰。2 个样品衍射峰位置均与正交晶系橄榄石型结构的 LiFePO_4 标准卡片(JCPDS No. 40-1499)的衍射峰位置对应完好,没有发现其它杂峰,其主要衍射峰为(011)、(111)、(121)、(131)。峰强且半峰宽窄,说明我们制得的 LiFePO_4 具有很好的结晶度。由 XRD 图计算出 LiFePO_4/C 样品中 LiFePO_4 的晶胞参数分别为 $a=0.6019\text{ nm}$, $b=1.0347\text{ nm}$, $c=0.4704\text{ nm}$ 。根据谢乐公式,估算得出煅烧后的 LiFePO_4/C 样品的平均晶粒度为 66 nm 。

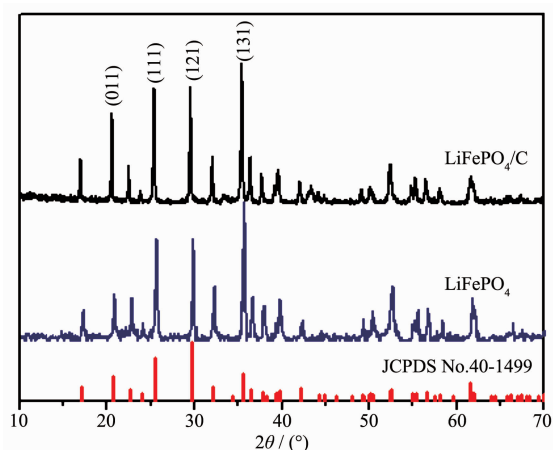


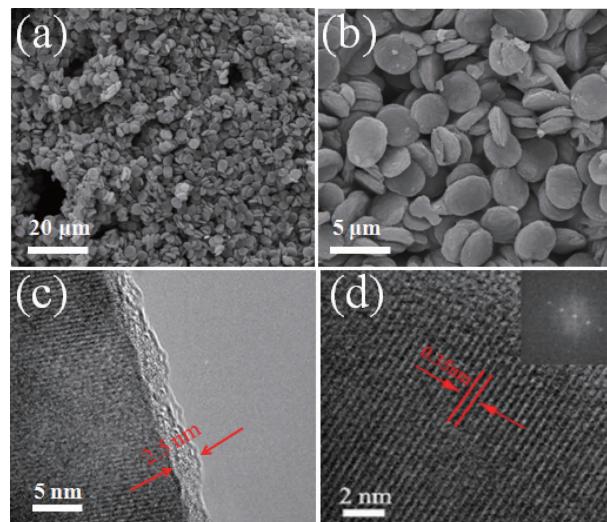
图1 LiFePO_4 前驱体和 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the LiFePO_4 precursor and LiFePO_4/C

2.2 SEM 和 TEM 表征

LiFePO_4 正极材料的形貌对其振实密度和电化学性能有着非常重要的影响,图2(a)和(b)为制得的 LiFePO_4/C 样品的扫描电镜图,由图可知我们制备的 LiFePO_4 呈圆饼状且圆饼尺寸均一,其直径为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$,厚度为 $500\sim 700\text{ nm}$ 。此外我们看到圆饼状的 LiFePO_4 表面较为光滑且堆积紧密,有利于提高材料的振实密度,经测的样品的振实密度高达 $1.3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。图2(c)和(d)是制备的 LiFePO_4/C 的高分辨透射电镜图。如图2(d)所示,我们可以看到 LiFePO_4 晶体晶格条纹排列明显且非常完整,说明我们制备的样品中 LiFePO_4 结晶度高,与 XRD 结果相符合。由其放大图可知,晶格条纹间距为 0.35 nm ,与 LiFePO_4

的(111)晶面的晶面间距相一致。图2(d)里插图对应着其傅里叶转换图,光斑排列规整,表明样品为单晶 LiFePO_4 纳米片。同时我们在图2(c)中看到 LiFePO_4 晶体表面有明显的碳层,碳层没有明显的晶格条纹,说明包覆碳层为无定形碳,碳层厚度约为 2.5 nm 左右。



Inset in (d): FFT pattern

图2 (a)、(b)为 LiFePO_4/C 样品的扫描电镜图; (c)、(d)为 LiFePO_4/C 样品的高分辨透射电镜图

Fig.2 SEM images of LiFePO_4/C (a, b); HRTEM images of LiFePO_4/C (c, d)

2.3 Raman 分析

为进一步表征包覆碳层的石墨化程度,如图3所示,我们通过 LiFePO_4/C 的拉曼散射光谱发现其在 1340 和 1579 cm^{-1} 处有 2 个宽峰,分别对应的是无定形 C(D band)和石墨化 C(G band)。计算 $I_D/I_G=1.06$,说明其石墨化程度较低,与 TEM 结果一致。

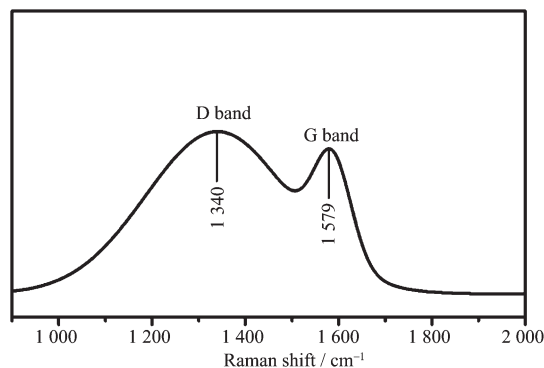


图3 LiFePO_4/C 样品的 Raman 谱图

Fig.3 Raman spectra of the LiFePO_4/C

2.4 圆饼状分级结构 LiFePO_4 生长机理分析

为了研究 LiFePO_4 晶体的生长过程,我们通过

调控溶剂热反应时间,获得了不同反应时间下产物的 SEM 图,探究了圆饼状分级结构 LiFePO_4 的结构变化及形貌演变过程。图 4 显示了不同反应时间制得的产物的 SEM 图,在反应 1 h 的最初阶段,产物是由细小的纳米颗粒组成。当反应进行到 2 h 时,纳

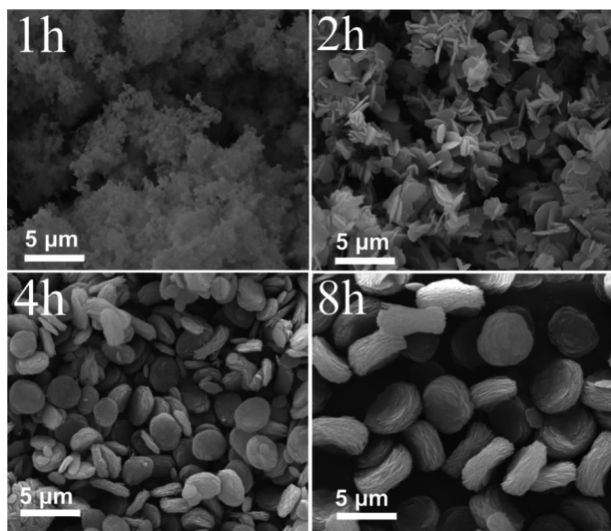


图 4 不同溶剂热时间下 LiFePO_4 的 SEM 图

Fig.4 SEM images of LiFePO_4 after different reaction time

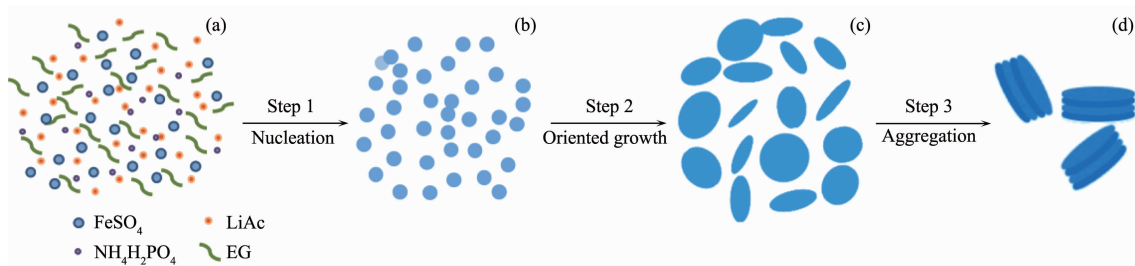


图 5 圆饼状分级结构 LiFePO_4 生长机理示意图

Fig.5 Schematic illustration of the growth mechanism of cake-like LiFePO_4 hierarchical structures

2.5 电化学性能分析

将制得的 LiFePO_4/C 样品组装成扣式锂离子电池,并对其电化学性能研究。图 6 为 LiFePO_4/C 样品的循环伏安图,扫描范围为 2.5~4.2 V,扫速为 $0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从图中可以看出, LiFePO_4/C 电极在第二次和第三次的循环曲线重合度高,说明电极具有优良的循环稳定性。

图 7(a)为 LiFePO_4/C 样品在 0.1 C 倍率下的充放电曲线,其充放电比容量分别为 160.2 、 $157.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次充放电库伦效率为 98%。图 7 (b)为 LiFePO_4/C 样品在不同倍率下的充放电曲线。在 0.2C、0.5C、1C 和 2C 下放电时, LiFePO_4/C 样品的放电比容量分别为 141.8 、 131.1 、 116.5 和 $99.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,保持了 0.1C 倍率时容量的 90%、83.1%、73.9%

米颗粒消失,产物中出现大量的纳米薄片。当反应进行到 4 h 时,纳米片组装成直径为 $1 \sim 2 \text{ μm}$, $300 \sim 500 \text{ nm}$ 厚的圆饼。继续延长反应时间至 8 h 时,明显观察到相比 4 h 的产物,形貌并未发生太大变化,但尺寸增大,圆饼直径为 $2 \sim 3 \text{ μm}$,厚度为 $500 \sim 700 \text{ nm}$ 。相比于低维结构的 LiFePO_4 纳米材料,这种三维分级圆饼状的材料有更高的振实密度,有利于提高材料在锂离子电池中得到体积比容量。同时这种结构也有利于电解液渗透到圆饼状结构的内部,缩短锂离子在材料内部的扩散距离,提高材料的电化学性能。

通过一系列时间条件对比试验,我们提出了圆饼状 LiFePO_4 的生长机理。首先,分散在乙二醇的 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 随着反应釜内温度压强的升高发生反应生成 LiFePO_4 纳米粒子(Step 1)。随着反应时间的延长,在乙二醇^[21]的作用下, LiFePO_4 纳米粒子逐渐聚合生成 LiFePO_4 纳米片(Step 2)。由于这些薄的 LiFePO_4 纳米片有着巨大的比表面能,使其在之后的反应过程中发生堆积生成层层堆积状的圆饼状 LiFePO_4 (Step 3)。

和 62.9%。与文献^[22-23]报道合成的 LiFePO_4 相比,我们合成的圆饼状分级结构材料 LiFePO_4 充放电性能

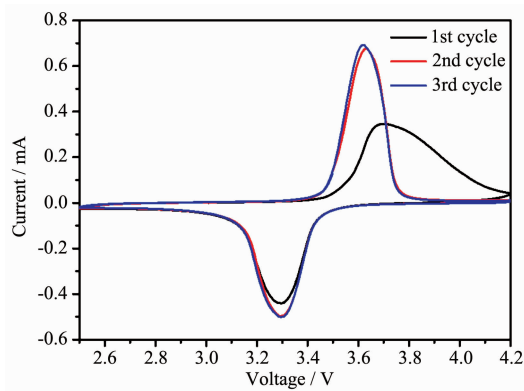


图 6 LiFePO_4/C 样品的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammogram (CV) of LiFePO_4/C

有很大的提高。图 7(c)为 LiFePO_4/C 样品的倍率性能图, LiFePO_4 样品在 0.1C 升至 5C 倍率下充放电, 放电容量都很平稳, 并没有明显的衰减。经过倍率测试之后, 在 0.1C 倍率下对 LiFePO_4/C 材料进行恢复, 容量仍能保持在 $154.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 98%。图 7(d)为 LiFePO_4/C 样品的循环性能图, 在 1C 倍率下充放电, 经过 500 次循环后, LiFePO_4/C 样品

的放电比容量保持在 $97.28 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 82.4%。说明材料具有优异的稳定性和循环性能。

图 8(a)为 LiFePO_4/C 样品的交流阻抗图, 高频区出现的半圆对应的是电荷转移电阻, 低频区出现的直线对应的是锂离子扩散系数。我们合成的圆饼状分级结构 LiFePO_4/C 的电荷转移电阻 R_{ct} 为 120Ω , 比文献^[24-25]报道合成的 LiFePO_4 小。根据公式 $D =$

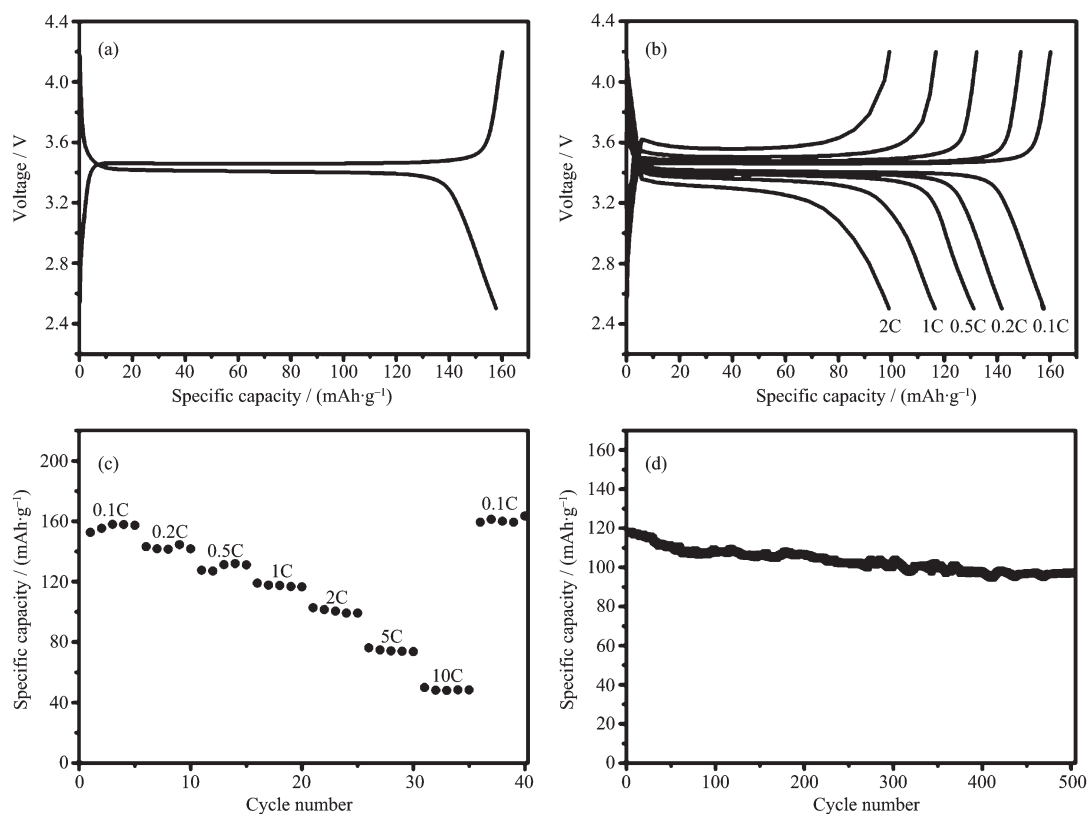


图 7 (a) LiFePO_4/C 样品在 0.1C 倍率下的充放电曲线; (b) LiFePO_4/C 样品在不同倍率下的充放电曲线; (c) 倍率性能; (d) 循环性能(在 1C 倍率下)

Fig.7 (a) Charge-discharge curves of LiFePO_4/C cathode at 0.1C; (b) Charge-discharge curves at various current rates, (c) rate capability and (d) cycling performance of LiFePO_4/C at 1C

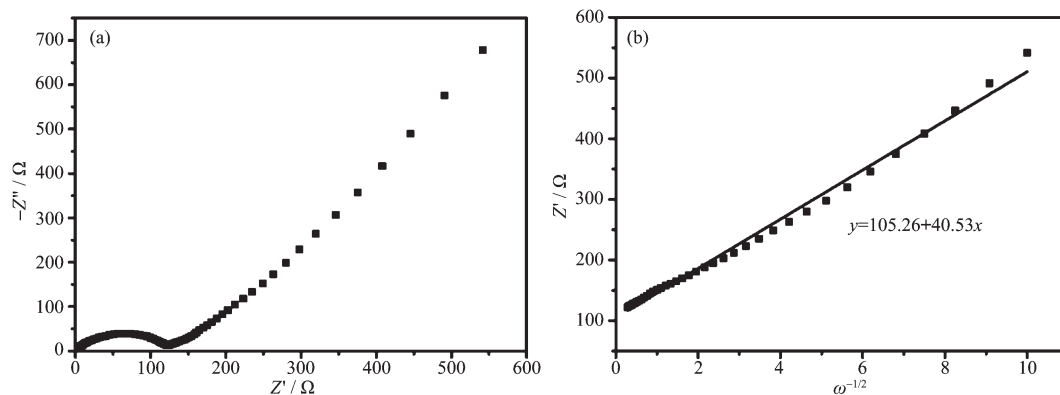


图 8 (a) LiFePO_4/C 样品的交流阻抗图; (b) $Z' \sim \omega^{-1/2}$ 的直线拟合

Fig.8 (a) Electrochemical impedance spectra measurements (EIS) of LiFePO_4/C ; (b) linear fitting of $Z' \sim \omega^{-1/2}$

$R^2T^2/(2A^2n^4F^4C^2\sigma^2)$ 计算锂离子扩散系数, 其中 R 为气体常数, T 为开尔文温度, A 为电极面积, n 为反应过程中转移的电子数, F 为法拉第常数 96 500, σ 是直线拟合 $Z' \sim \omega^{-1/2}$ 的斜率(40.53), 如图 8(b), C 为锂离子体相浓度($2.28 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), 代入计算得出锂离子扩散系数为 $3.25 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3 结 论

本文以乙二醇为溶剂采用剂热法一步合成了三维圆饼状分级结构 LiFePO_4 , 其是由二维的单晶纳米片叠加堆积而成的直径约为 $2 \mu\text{m}$ 圆饼形貌。通过溶剂热反应时间对比实验分析了圆饼形状分级结构 LiFePO_4 生长机制, 在乙二醇的作用下其产物相貌演化过程为纳米颗粒纳米片圆饼状分级结构。圆饼状分级结构 LiFePO_4/C 在 0.1C 倍率放电时, 放电比容量为 $157.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 1C 倍率下循环 500 次后的容量保持率为 82.4%。本文制备的圆饼状三维分级结构 LiFePO_4 , 纳米片之间适度的堆积, 既保证了材料具有较高的振实密度 ($1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 又缩短了电子和锂离子的扩散距离, 使得材料具有优异的电化学性能。

参考文献:

- [1] Scrosati B, Garche J. *J. Power Sources*, **2010**, **195**(9):2419-2430
- [2] Xu G, He H, Wan H, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2016**, **46**(8):879-885
- [3] Gibot P, Casas-Cabanas M, Laffont L, et al. *Nat. Mater.*, **2008**, **7**(9):741-747
- [4] Amol N, Sajan C P. *Dalton Trans.*, **2016**, **45**(19):8021-8027
- [5] HANG Fu-Qin(黄富勤), TANG Xin-Cun(唐新村), XIAO Yuan-Hua(肖元化), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(2):235-241
- [6] Parakandy M P, Erabhoina H M, Bulusu V S, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, **19**:175-188
- [7] Li L, Tang X, Liu H, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **56**(2):995-999
- [8] Churikov A V, Ivanishchev A V, Ivanishcheva I A, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**(8):2939-2950
- [9] Liu Y, Gu J, Zhang J, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **173**:448-457
- [10] Zhao J, He J, Zhou J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(6):2888-2894
- [11] Kang B, Ceder G. *Nature*, **2009**, **458**(7235):190-193
- [12] Chung S Y, Chiang Y M. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **2003**, **6**(12):A278-A281
- [13] Oh S W, Bang H J, Myung S T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, **155**(6):A414-A420
- [14] Li Z, Peng Z, Zhang H, et al. *Nano Lett.*, **2016**, **16**(1):795-799
- [15] Ding Y S, Shen X F, Gomez S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, **16**(4):549-555
- [16] He Z, Chen Z, Li Y, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**(7):2557-2565
- [17] Lu F, Cai W, Zhang Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, **18**(7):1047-1056
- [18] ZHENG Zhen-Miao(郑贞苗), TANG Xin-Cun(唐新村), WANG Yang(汪洋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(2):235-241
- [19] Sun C, Rajasekhara S, Goodenough J B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(7):2132-2135
- [20] Jin Y, Tang X C, Wang H Y. *RSC Adv.*, **2016**, **6**:75602-75608
- [21] Kang W, Zhao C, Liu R, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**(6):2245-2250
- [22] Zhou N, Uchaker E, Wang H Y, et al. *RSC Adv.*, **2013**, **3**(42):19366-19374
- [23] Di Lupo F, Meligrana G, Gerbaldi C, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **156**:188-198
- [24] Fathollahi F, Javanbakht M, Omidvar H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **627**:146-152
- [25] Huang Y, Zheng F, Zhang X, et al. *Solid State Ionics*, **2013**, **29**:158-164