

LiFePO₄ 的软化学合成及锂快离子导体修饰

闫时建 高 亮 张敏刚* 郑建军 刘建生

(太原科技大学材料科学与工程学院, 先进材料研究所, 太原 030024)

摘要: 采用溶剂热法制备正极材料 LiFePO₄, 采用溶胶凝胶法制备 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃(LLTO)粉体, 并通过酒精悬浮法对 LiFePO₄ 进行修饰, 修饰量为 LiFePO₄ 质量的 1%~4%, 获得了薄壁蜂窝状自组装结构的 LiFePO₄ 上修饰有球状 LLTO 纳米颗粒的复合正极材料。通过进行充放电测试、交流阻抗测试及循环伏安测试, 研究了不同修饰量对电池的充放电比容量、循环性能及可逆性的影响, 发现当 LLTO 含量为 3%(w/w)时, 以 2C 和 5C 倍率放电相对于没有修饰 LLTO 的 LiFePO₄ 的比容量分别提高 29.7%和 31.6%, 30 次循环之后, 容量损失率较未改性前减小 4.13%, 循环伏安曲线上氧化还原峰之间的电位差仅为 0.117 V, 以 3%的 LLTO 修饰改性的 LiFePO₄ 显著提高了电池的倍率性能、循环性能和低温性能。

关键词: 锂离子电池; LiFePO₄; Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃; 修饰

中图分类号: O614.111; TM912

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)07-1319-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.160

Soft Chemistry Synthesis and Lithium Fast Ionic Conductor Modification for LiFePO₄ Cathode Material of Li-Ion Battery

YAN Shi-Jian GAO Liang ZHANG Min-Gang* ZHENG Jian-Jun LIU Jian-Sheng

(Institute of Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering,

Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Soft chemistry synthesis and electrochemical properties via Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ (LLTO) fast ionic conductor modification for LiFePO₄ cathode material of Li-ion battery were investigated. LiFePO₄ was synthesized via solvothermal method, LLTO powder was synthesized via sol-gel method, LiFePO₄ was modified by LLTO with the proportion of 1%~4%(w/w) via alcohol suspension mixing method, and the composite cathode materials of thin-wall cellular characteristic self-assembly LiFePO₄ modified by spherical LLTO nano-particles were acquired. The effects of LLTO modified proportion on charge and discharge specific capacity, cycle performance and reversibility were studied by charge/discharge test, AC impedance test and cyclic voltammetry test. The results indicate when LLTO modified proportion is 3% (w/w), the discharge specific capacity increases by 29.7% in the current rate of 2C and increases by 31.6% in the current rate of 5C, the capacity loss rate after 30 charge/discharge cycles decreases by 4.13% compared to unmodified condition, and the potential difference between redox peaks in cyclic voltammetry curve is only 0.117 V. LiFePO₄ modified by LLTO with proportion of 3% significantly improves the current rate capability and cycle performance of Li-ion battery, and also improves the low temperature performance.

Keywords: Li-ion battery; LiFePO₄; Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃; modification

收稿日期: 2018-02-07。收修改稿日期: 2018-05-04。

山西省科技基础条件平台建设(No.2015091011)、山西省重点学科建设经费、晋城市科技计划(No.201501004-21)和太原市科技计划(No.110153)资助项目。

*通信联系人。E-mail: am_lab@yeah.net

0 引言

软化学合成方法的进展降低了制备锂离子电池正极材料的能耗和污染,也使合成的粉末颗粒形貌更加可控,从而提高电化学性能^[1-2]。例如近些年来,国内外研究人员用超临界水热法合成 LiFePO_4 ^[3],粒径细小均匀,缩短了合成时间,产业化前景良好,但是对合成过程中影响因素的研究仍不够全面。形貌和结晶状况是决定 LiFePO_4 电化学性能好坏的前提条件^[4-5], LiFePO_4 由于晶体自身存在导电性差和锂离子扩散系数低的缺点,导致电池在高倍率下充放电比容量低和循环性能差,阻碍了其更大规模的应用^[6-7],提高材料的比表面积可以有效地克服这个问题^[8]。由于在低温下锂离子在 LiFePO_4 中迁移更慢,导致 LiFePO_4 电池的低温性能差强人意^[9-10]。

研究者们通过表面包覆和添加导电剂来提高 LiFePO_4 的性能,如包覆导电金属氧化物、导电聚合物等^[11-12]。目前碳包覆改性对于提高 LiFePO_4 的倍率性能起到一定的作用^[13-14],但是包覆的碳不具有活性不能提供电池容量,碳的加入又会减小材料的振实密度和加工性能,且单靠碳包覆又很难在 LiFePO_4 颗粒表面形成连续、完整的包覆层。近来有学者采用碳纳米管和石墨烯作为导电添加剂直接与 LiFePO_4 复合,添加量不需太多就可实现良好的效果^[15-16],但是分散性不好且价格昂贵。钙钛矿型锂快离子导体 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLTO),在室温下锂离子电导率接近 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 数量级,稳定性好,而且对传导的离子选择性强^[17],用作改性材料时有利于锂离子在正极材料和电解液之间的传输;近几年有研究将 LLTO 用于锂离子电池领域^[18-19],但仅局限于作为导电添加剂进行探讨,而未谈及 LLTO 对活性材料在容量和电压方面的直接贡献。

本研究采用有机溶剂热法合成 LiFePO_4 ,符合绿色化学要求^[20],期望通过控制形貌增加 LiFePO_4 的比表面积,同时添加导电剂 LLTO 以提高 LiFePO_4 电池在常温 and 低温的高倍率充放电性能和循环性能,并就 LLTO 对活性材料在容量和电压方面可能的贡献进行机理探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷酸二氢锂(LiH_2PO_4),分析纯,天津市光复精细化工研究所;草酸亚铁二水合物($\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析

纯,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇(EG),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸锂(LiNO_3),分析纯,上海风舜精细化工有限公司;钛酸四正丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;乙酰丙酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$),分析纯,天津市光复精细化工研究所;无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;导电乙炔黑,电池级,深圳市科晶智达科技有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF),纯度 99.9%,东莞聚氟新材料有限公司;六氟磷酸锂(LiPF_6),纯度 99.9%,金锦乐化学有限公司;碳酸乙烯酯(EC),纯度 99.8%,泰达精细化工有限公司;二甲基碳酸酯(DMC),优级品,天津盛通泰化工有限公司;实验用水为去离子水,太原市太钢纯水制造中心生产。

真空管式高温烧结炉,合肥科晶材料技术有限公司;真空干燥箱,合肥科晶材料技术有限公司;X'Pert Pro Super X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;S-4800 场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;JEOL JEM2010 高分辨透射电子显微镜,日本电子公司;ST-2000 比表面积测定仪,北京北分仪器技术公司;CT2001 电池测试系统,中国武汉蓝电电子股份有限公司;CHI660E 电化学工作站,中国上海辰华仪器有限公司;超级净化手套箱,米开罗那有限公司;TH-80(A-F)型恒温恒湿试验箱,广东东莞泓进检测仪器有限公司。

1.2 材料制备

采用溶剂热法,以 LiH_2PO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料,以 EG、DMAC 为溶剂,按离子物质的量之比为 1:1 称取反应物 LiH_2PO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 各 2.8 mmol,分别溶解于 17.5 mL EG 和 17.5 mL DMAC 中,分别搅拌 30 min 后,将 2 种溶液混合,然后常温下超声处理 1 h,得均匀的混合溶液。再将溶液加入到 50 mL 以聚四氟乙烯为内胆的水热反应釜中,将反应釜放入马沸炉中在 215 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 4 h,然后取出反应釜放入冷水池内快速冷却至室温。打开反应釜将内部混合液倒入烧杯中,静置 5 h,倒去上清液,然后用无水乙醇和去离子水反复清洗 5~6 次,得浅绿色的 LiFePO_4 前驱体于真空干燥箱内 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 10 h。将干燥产物在氮气气氛下 600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 5 h,得到所需 LiFePO_4 粉体。

采用溶胶凝胶法,先称取物质的量之比为 1:1:2

的LiNO₃、La(NO₃)₃和钛酸四正丁酯,再将La(NO₃)₃、LiNO₃溶解于无水乙醇中搅拌30 min,同时钛酸四正丁酯与乙酰丙酮按物质的量之比5:1混合并搅拌30 min。将上述硝酸盐的乙醇溶液逐滴加入到钛酸四正丁酯溶液中,混合搅拌1 h,得到的溶胶放入干燥箱内75℃干燥24 h,后常温静置5 d,得到的LLTO前驱体,用研钵充分研磨,将研磨好的前驱体放入管式炉900℃煅烧5 h,得到所需LLTO粉体^[21]。

采用酒精悬浮法,称取适量的LiFePO₄,参考一般厂商1%~2%(w/w)的碳包覆量,为使比重较大的LLTO不至于体积比太低,适当提高其加入量进行试验摸索最佳修饰量,这里按照LiFePO₄质量的1%、2%、3%、4%(w/w)称取LLTO,将LiFePO₄与LLTO分别溶于5 mL无水乙醇中,充分分散后,搅拌4~5 h,再待两悬浮液都加热到60℃后,用滴管将LLTO乙醇溶液逐滴加入到LiFePO₄悬浮液中,同时持续加热并搅拌,直到悬浮液蒸发至糊状,后放入80℃的干燥箱中干燥12 h,将干燥好的粉末充分研磨,使用管式炉在氮气气氛下450℃热处理5 h,将热处理后的粉末再经过研磨,制得不同比例LLTO的LiFePO₄/LLTO复合材料,将含有1%、2%、3%、4% LLTO的样品编号为S1、S2、S3、S4,不含LLTO的LiFePO₄样品编号为S0。

1.3 性能测试

使用X射线衍射仪分析制得的材料的物相,采用铜靶K α 辐射,波长0.154 056 nm,工作电压65 kV,电流50 mA,以连续方式采样,扫描范围10°~80°,扫描速率为4°·min⁻¹;使用扫描电镜观察形貌,加速电压10 kV,二次电子分辨率1.2 nm;使用高分辨透射电镜观察微区形貌,加速电压200 kV,点分辨率0.2 nm。使用比表面积测定仪测试所制备的LiFePO₄的比表面积,测量范围0.1~1 000 m²·g⁻¹,以比表面积为8 m²·g⁻¹的Al₂O₃粉末为标样,利用液氮在-195℃下进行测定,测量精度 $\pm 3\%$ 。

正极活性材料为LiFePO₄/LLTO复合材料,与导电乙炔黑、粘结剂PVDF按照质量比8:1:1涂敷在铝箔上制成正极,负极为金属锂片,电解液为1 mol·L⁻¹ LiPF₆的碳酸乙烯酯(EC)和二甲基碳酸酯(DMC)混合液(EC与DMC的体积比为1:1),在超级净化手套箱内组装2025型扣式电池。

使用CT2001电池测试系统在2.8~4.2 V电压范围对电池进行充放电测试,使用CHI660E电化学工作站对电池进行交流阻抗测试,测试频率范围为

0.1 Hz~100 kHz,振幅5 mV,并进行循环伏安测试,电压范围为2.8~4.2 V,扫描速率为0.1 mV·s⁻¹。将电池置于恒温恒湿试验箱内,在-20℃下进行低温性能测试。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

图1为制备的LiFePO₄/LLTO和修饰有3% LLTO的LiFePO₄/LLTO复合材料的XRD图,合成的LiFePO₄与橄榄石结构LiFePO₄的标准卡片(PDF No.40-1499)的强烈衍射峰,此外,并没有发现FePO₄、Li₃PO₄等物相的杂质峰,说明合成的LiFePO₄较纯;LLTO结晶性完整;含有3% LLTO的LiFePO₄的复合材料除位置在33.5°、39.8°、46.9°(图1中的小黑点对应所示)出现了对应于LLTO的微小衍射峰外,仍然对应于标准LiFePO₄衍射图有很完整的衍射峰,这是因为LLTO含量较少,且复合后LLTO没有对LiFePO₄基体结构产生影响。

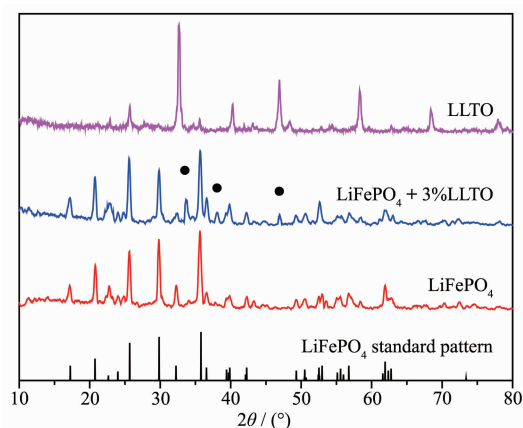


图1 制备的LiFePO₄/LLTO和修饰3% LLTO的LiFePO₄/LLTO复合材料的XRD图

Fig.1 XRD patterns of synthesized LiFePO₄, LLTO, LiFePO₄ modified with 3% LLTO

2.2 扫描电镜观察

随着充放电过程的进行,LiFePO₄/FePO₄界面面积不断减小,导致单位面积上通过的锂离子越来越多,当该界面的面积减小为一个临界值时,单位面积有一部分锂离子将无法继续通过LiFePO₄/FePO₄界面,假设LiFePO₄/FePO₄界面单位面积上最多能通过的锂离子数量一定,那么充放电电流越大时所需要的LiFePO₄/FePO₄界面临界面积极越大,因此活性材料的容量损失也越大,这就是高倍率充放电时容量降低的原因之一,提高材料的比表面积可以有效地

克服这个问题。从图 2 所示的一颗半径约为 $1\ \mu\text{m}$ 的 LiFePO_4 的高倍扫描电镜照片上可以看出, 由于化学反应条件影响了晶体的生长形态, 合成的 LiFePO_4 粉末是蜂窝状的多孔薄壁自组装结构, 不同于固相烧结形成的近球形 (比表面积只有 $10\sim 20\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[22-23], 经氮气吸附-脱附测试测得比表面积为 $84\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

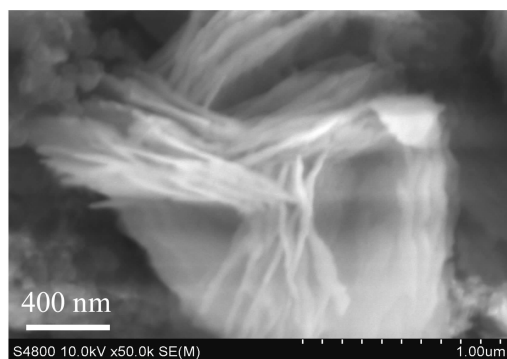


图 2 LiFePO_4 颗粒的扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of LiFePO_4 particle

从图 3 可以看到镶嵌在 LiFePO_4 孔壁上的 LLTO 为粒径 $60\sim 70\ \text{nm}$ 的近球形颗粒, 纳米级的 LLTO 颗粒作为导电添加剂修饰在 LiFePO_4 孔壁上, 改变了传统导电添加剂与 LiFePO_4 颗粒点-点接触的情况, 而成为点-面接触, 同样是欧姆接触, 充放电时锂离子将在更小的界面电阻下扩散通过结合处; 由于 LLTO 结晶性完整, 自身能够作为锂离子传输的通道, 使锂离子迁移的活化能降低, 小半径的锂离子只需要很小的电压就能在“液态亚晶格”中流动, 以间隙机制迅速扩散通过非化学计量的 LLTO, 因此 LLTO 相对于炭黑等其它形态碳物质具有更好的导电性, 添加量不多就可以有效地改善电子电导

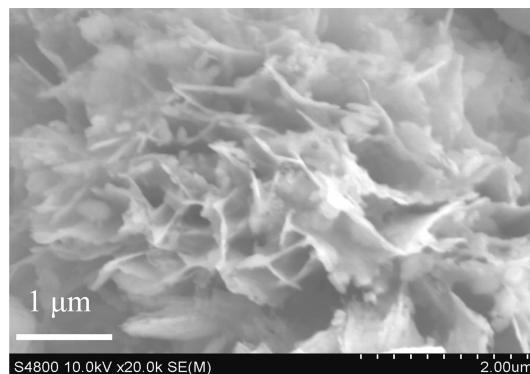


图 3 修饰有 3%LLTO 的 LiFePO_4 的低倍扫描电镜照片

Fig.3 Low power SEM image of LiFePO_4 modified with 3% LLTO

和锂离子传输^[24]。

图 4 为修饰有 LLTO 的 LiFePO_4 的高分辨透射电镜照片, 图 4(a)为低倍照片, 图 4(b)为图 4(a)所圈两相结合部位的高倍照片。左上角显示的是一颗粒径约 $60\ \text{nm}$ 的 LLTO 颗粒(部分), 与右边的 LiFePO_4 有明显的界面区分, 由于蜂窝状 LiFePO_4 的壁很薄, LLTO 颗粒在 LiFePO_4 上粘附得很牢靠, 可以大大减小接触电阻。

图 5(a,b)分别为修饰有 1%、4% LLTO 的高倍扫描电镜照片, 可见修饰量为 1% 时 LLTO 没有充分充填蜂窝状的 LiFePO_4 , 而修饰量为 4% 时 LLTO 不但充分充填了 LiFePO_4 而且发生了局部团聚, 这两者都不利于导电率的提高和锂离子的传输。

2.3 LLTO 修饰对 LiFePO_4 电池放电比容量的影响

图 6 为各样品组装的电池在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线。可以看出, S3 充放电比容量最大, 放

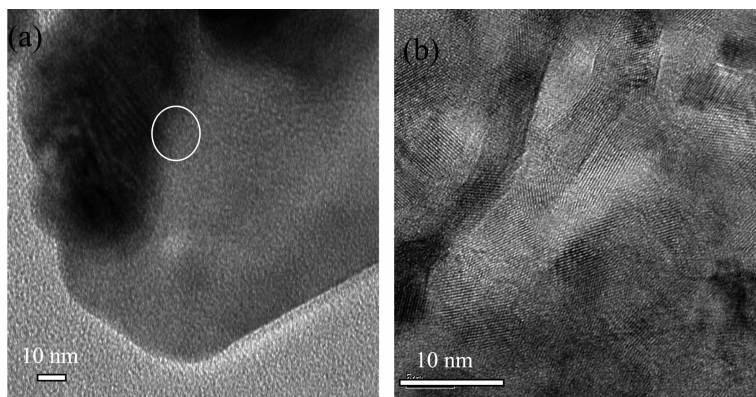
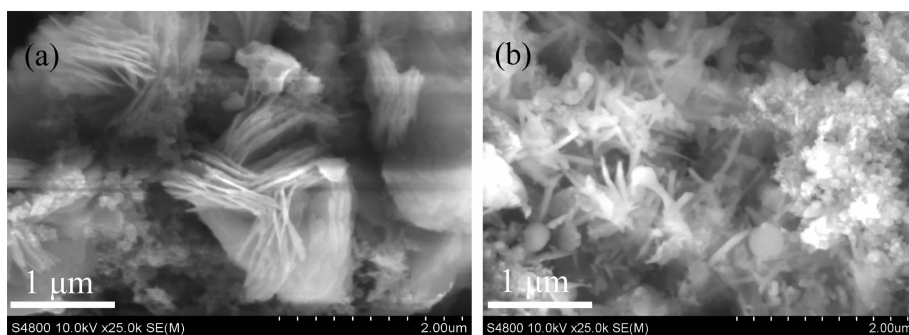


图 4 修饰有 LLTO 的 LiFePO_4 的低倍 (a) 和高倍 (b) 高分辨透射电镜照片

Fig.4 Low power (a) and high power (b) HRTEM images of LiFePO_4 modified with LLTO

图 5 修饰有 1% (a)、4% (b) LLTO 的 LiFePO₄ 的高倍扫描电镜照片Fig.5 High power images of LiFePO₄ modified with 1% (a) and 4% (b) LLTO

电比容量为 $147.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 S0、S1、S2 和 S4 的首次放电比容量分别为 113.7 、 129.7 、 137.5 和 $130.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相比未进行 LLTO 修饰的 LiFePO₄ 样品, 各修饰配比的样品首次放电比容量均有一定程度的提高, 放电比容量先增大后减小, 还可见所有样品都在 3.4 V 左右有一个平坦的放电平台。这表明适当含量的 LLTO 修饰可以在 LiFePO₄ 颗粒表面形成导电网络, 提高材料的电子电导和离子电导率; 在如此小的充放电倍率下样品的比容量出现如此明显的差别, 根据经验可以认为 LLTO 在作为导电材料的同时也为正极材料提供了容量; 不需要太多的 LLTO 就能最大限度地提高正极材料的电导率, 毕竟 LLTO 的比容量远低于 LiFePO₄, 添加过多会增加锂离子的迁移阻力, 弊大于利; 容量和电压无必然联系, LLTO 并没有提升 LiFePO₄ 可测的电压^[25]。

图 7 为各样品在不同倍率下循环的放电比容量。样品首先在 0.1C 下充放电循环 10 次, 接着分别在 0.5C 、 1C 、 2C 、 5C 下各充放电循环 5 次, 随着充放电倍率的不断增加, 各样品放电比容量都在减小, 但

是随 LLTO 添加量的增加, 样品性能先变好后变差, S1、S2、S3、S4 放电比容量相对空白样品 S0 明显提高, 其中 S3 放电比容量最高。在 2C 倍率下, 各样品的首次放电比容量分别为 99.4 、 113.4 、 120.2 、 129 和 $116.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, S3 样品比容量较改性前的 S0 样品提高 29.7% ; 在 5C 倍率下, 各样品的首次放电比容量分别为 91 、 102.5 、 108.9 、 119.8 和 $107.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, S3 样品比容量较改性前的 S0 样品提高 31.6% 。从以上结果可以看出, 适当含量的 LLTO 修饰可提高 LiFePO₄ 电池高倍率下放电比容量, 其原因是 LLTO 修饰使锂离子在正向或反向电压作用下几乎无阻碍地通过 LLTO, 可使 LiFePO₄ 活性物质在高倍率充放电时锂离子嵌入脱出深度提高, 由于锂快离子导体选择性通过锂离子, 维持了电解液的稳定, 有利于提高锂离子扩散速率, 进而使得电池放电比容量增加^[26]。

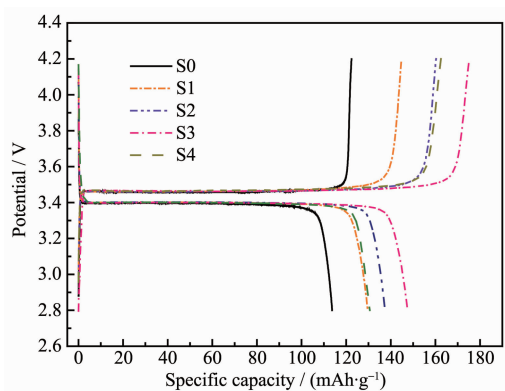
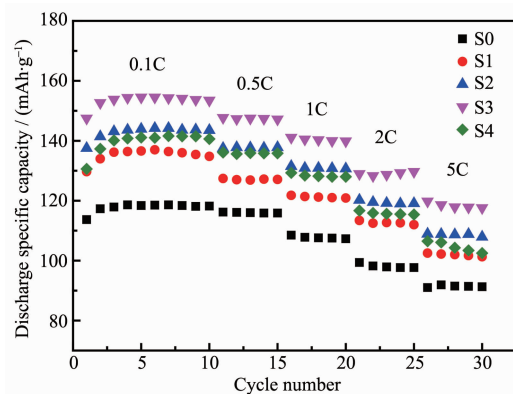
图 6 各样品在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线Fig.6 First charge/discharge curves of different samples in the current rate of 0.1C 

图 7 各样品在不同倍率下的放电比容量

Fig.7 Discharge specific capacities of different samples in various current rates

图 8 是各样品在 0.1C 一次充放电活化后在 $0.1 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 频率范围内的交流阻抗谱。交流阻抗谱上一般可以看到有 2 个半圆和一条直线, 高频区半圆在 Z' 轴上的截距代表电解液电阻(R_s), 中频区半

圆在 Z' 轴上的截距表示电荷转移阻抗(R_{ct}), R_{ct} 可以认为是锂离子穿过 SEI 膜的阻抗以及电荷在电极和电解液之间的界面转移阻抗之和, 低频区的直线与锂离子在电极活性物质粒子和电解液之间的界面上的扩散过程有关, 代表 Warburg 阻抗(Z_w), 如图 6 中的等效电路模型所示, 其中引入了常相位元件 CPE 代表界面双电层电容。样品 S1、S2、S3、S4 的电荷转移阻抗均小于 S0 样品, 其中 S3 样品的电荷转移阻

抗最小, 可见, 适当含量的 LLTO 修饰能够减小正极材料的电荷转移阻抗, 电荷转移阻抗的减小进而减小了放电过程中电子转移的电动阻力, 增大了充放电容量; 而当 LLTO 的修饰量超过最佳值时, 过厚的修饰层阻碍了锂离子的迁移, 从而也导致电荷转移阻抗增大。

应用 Zview 软件拟合图 8 中的交流阻抗曲线, 求出阻抗参数如表 1 所示, 根据公式(1)^[27]:

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-0.5} \quad (1)$$

其中角频率 $\omega^{-0.5} = 2\pi f$, 从高频直线部分不同的频率 f 对应不同的 Z' 和 Z'' 取值可以求出瓦尔堡扩散系数 σ_w 。将求得的 σ_w 值代入公式(2)^[28], 可求出锂离子的扩散系数 D :

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 F^4 C \sigma_w^2} \quad (2)$$

其中气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 温度 $T = 298.5 \text{ K}$, 正极片表面积 $A = 2.01 \text{ cm}^2$, 法拉第常数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, 锂离子的物质的量浓度 $C = 22.8 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。可见, 样品 S3 的锂离子的扩散系数 D 最高, 动力学性能最佳, 其次为 S4, S0 最低。

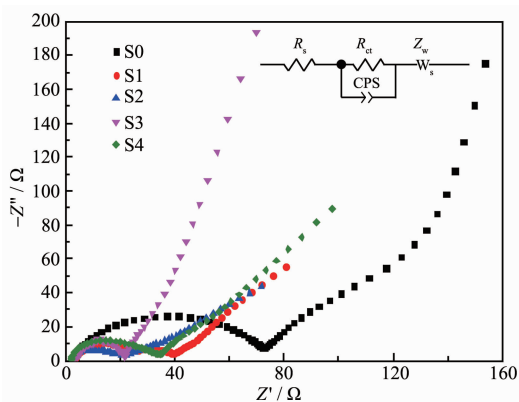


图 8 各样品的交流阻抗谱

Fig.8 AC impedance spectra of different samples

表 1 不同样品的阻抗参数及锂离子扩散系数

Table 1 Impedance parameters and Li-ion diffusion coefficients of different samples

Sample	S0	S1	S2	S3	S4
R_s / Ω	2.834	2.629	1.835	2.566	1.839
R_{ct} / Ω	65.76	28.04	12.69	8.173	28.99
σ_w	1.522	1.416	1.351	0.272	0.284
$D / (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	7.2×10^{-12}	8.433×10^{-12}	9.264×10^{-12}	2.285×10^{-10}	2.096×10^{-10}

2.4 LLTO 修饰对 LiFePO_4 电池循环性能的影响

图 9 为各样品充放电不同循环次数后放电比容量相对首次放电比容量的损失率。样品首先在 0.1C 下充放电循环 10 次, 接着分别在 0.5C、1C、2C、5C 下各充放电循环 5 次, 随着循环次数的增加, 样品的容量损失率逐渐增大。在 5C 充放电条件下, 相比空白样 S0、S1、S2、S3、S4 样品的容量损失率均减小, 其中 S3 样品容量损失率最小。各样品第 20 次循环后与首次放电相比, 容量损失率分别为 10.52%、10.49%、9.46%、9.42%和 9.79%, S3 样品容量损失率较改性前的 S0 样品减小 1.1%; 第 30 次循环的放电比容量与首次放电比容量相比, 容量损失率分别为 28.01%、25.84%、25.17%、23.88%和 27.76%, S3 样品容量损失率较改性前的 S0 样品减小 4.13%。除了前面提到的原因外, 可能还因为 LLTO 修饰可以在一

定程度上减轻因与电解液的长直接接触造成的对 LiFePO_4 颗粒的侵蚀, 所以适当含量的 LLTO 修饰能

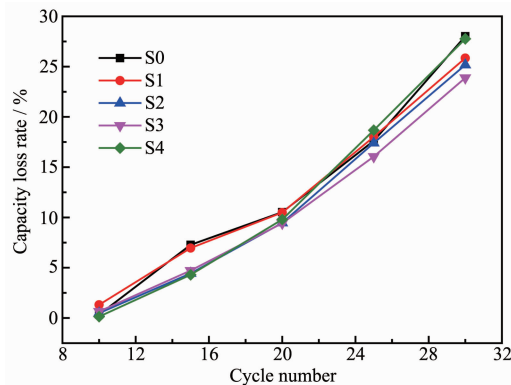


图 9 各样品充放电不同循环次数后相对首次放电比容量的损失率

Fig.9 Capacity loss rates relative to 1st charge/discharge cycle for different samples after various cycles

够改善 LiFePO₄ 电池的循环性能。

图 10 为各样品的循环伏安曲线。不同修饰量对于界面的电子和锂离子的传导率具有很大的影响,电极材料中的氧化还原反应本质是一种电子和锂离子的迁移过程,氧化过程对应锂离子的脱嵌过程,还原过程对应锂离子的嵌入过程,所以表面修饰量也间接影响了电极材料中的氧化还原过程。由图 7 可见 5 种不同样品在 3.3 和 3.5 V 左右有 2 个明显对称的氧化还原峰,S0、S1、S2、S3、S4 峰面积先增大后减小,S3 峰面积最大,说明 S3 样品比容量最大,这与前面恒流充放电过程的比容量相吻合,S3 峰形尖锐具有更大的电流且具有更完美的对称性(氧化峰电压为 3.526 V,还原峰电压是 3.349 V),氧化还原峰之间的电位差 0.117 V 为最小,说明 S3 样品的充放电可逆性最好。循环伏安曲线上的氧化还原峰的形状与电池中的电子和锂离子的传导率相对应,充放电曲线中比容量较大的 S3 样品对应氧化还原峰的电流也较大,充放平台极化较小的 S3 样品氧化还原峰之间的电位差也较小。

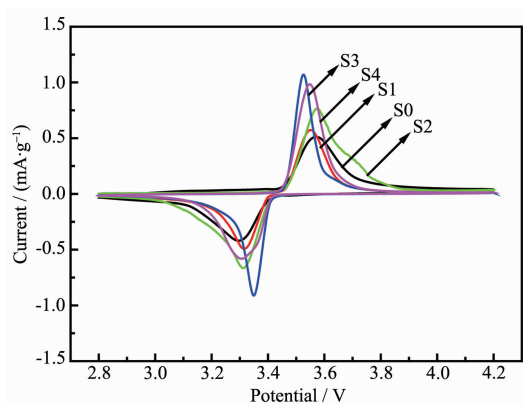


图 10 各样品的循环伏安曲线

Fig.10 Cyclic voltammetry curves for different samples

2.5 低温充放电性能和循环性能

图 11 为各样品在 -20 ℃ 在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线,比 25 ℃ 时测得的对应比容量降低了 20% 左右,同时电压平台也下降了 0.2 V 左右,随着修饰量的增加,充放电比容量先增加后减小,修饰了 3%LLTO 的性能最好。图 12 为各样品在 -20 ℃ 不同倍率下循环的放电比容量,修饰了 3%LLTO 的样品在高倍率放电条件下仍然保持了 100 mAh·g⁻¹ 左右的放电比容量。未经 LLTO 修饰的空白样品的低温性能仍然最差,但是经过 LLTO 修饰的样品的性能指标均优于一般碳包覆的 LiFePO₄ 电池^[29-30]。

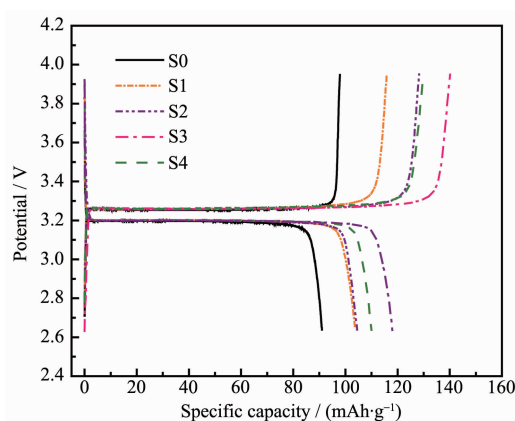


图 11 各样品在 -20 ℃ 在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线

Fig.11 First charge/discharge curves of different samples in the current rate of 0.1C at -20 ℃

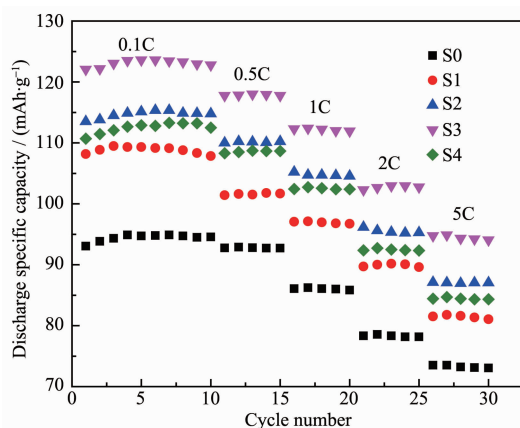


图 12 各样品在 -20 ℃ 测试时不同倍率下的放电比容量

Fig.12 Discharge specific capacities of different samples in various current rates at -20 ℃

3 结 论

软化学方法制备锂离子电池正极材料具有良好的产业化前景,本研究采用溶剂热法制备了自组装蜂窝状薄壁 LiFePO₄,并用溶胶凝胶法制备的锂快离子导体纳米粉体 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃(LLTO)对 LiFePO₄ 进行适量修饰,提高了各项性能指标,尤其是修饰量为 3% 的 S3 样品显著提高了高倍率放电比容量及循环性能,其原因如下:制备的自组装蜂窝状薄壁 LiFePO₄ 具有大的比表面积;LLTO 结晶性完整,锂离子在很小的电压下就可以几乎无阻碍地通过;LLTO 和 LiFePO₄ 以点-面形式接触,显著减小了界面电阻;LLTO 选择性通过锂离子,维持了电解液的稳定,有利于提高锂离子扩散速率;LLTO 修饰可减轻电解液对 LiFePO₄ 的侵蚀;LLTO 在做为导电材料

的同时也为正极材料提供了容量, 这为新型正极活性材料的开发提供了思路。

参考文献:

- [1] Yang S Y, Wang X Y, Yang X K, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2012**,**16**(3):1229-1237
- [2] Lv X W, Chen S L, Chen C, et al. *Solid State Sci.*, **2014**,**31**: 16-23
- [3] Kim J K. *CrystEngComm*, **2014**,**16**:2818-2822
- [4] YUN Qiang(云强), ZHOU Yuan(周园), HAI Chun-Xi(海春喜), et al. *Chineses J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(5):880-887
- [5] WU Yi-Na(吴仪娜), ZHOU Le(周乐), XU Guo-Qing(徐国庆), et al. *Chineses J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(8):1423-1428
- [6] Tang X C, Li L X, Lai Q L, et al. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**(8):2329-2334
- [7] Li Y D, Zhao S X, Nan C W, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**(3):957-960
- [8] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**(4):1188-1192
- [9] Fan J, Tan S. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**:A1081-A1092
- [10] Lei Z G, Zhang C N, Dong Y G. *Journal of Beijing University of Technology*(北京工业大学学报), **2013**,**39**(9):1399-1404
- [11] Jin Y, Yang C P, Rui X H, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**(13):5623-5630
- [12] Boyano I, Blazquez J A, Meatza I D, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**(16):5351-5359
- [13] Zhang W J. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157**(10):A1040-A1046
- [14] Kang F Y, Ma J, Li B H. *New Carbon Mater.*, **2011**,**26**(3): 161-170
- [15] Liu Y J, Li X H, Guo H J, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**184** (2):522-526
- [16] Su F Y, You C, He Y B, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20** (43):9644-9650
- [17] Inaguma Y, Chen L, Itoh M, et al. *Solid State Ionics*, **1994**, **70-71**:196-202
- [18] Yan R Z, Jing Y, Min Z, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**646** (6):612-619
- [19] Le D T, Tran T T, Nguyen N D. *Solid State Ionics*, **2015**, **278**(7):228-232
- [20] FANG Mou(方谋), WANG Yao-Wu(王要武), SHANG Yu-Ming(尚玉明), et al. *J. Chem. Ind. Eng.(China)*(化工学报), **2013**,**64**(S1):194-197
- [21] LIU Li-Yu(刘丽玉), DENG Yuan(邓元), MEI Ao(梅骛), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2007**,**38**:1428-1430
- [22] FEI Ding-Guo(费定国), LIN Yi-Quan(林逸全). *Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术), **2013**,**2** (2):103-111
- [23] WANG Ping(王平), WU Li-Ping(吴利苹), WANG Zi-Cheng(王梓丞). *Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业), **2014**, **46**(5):48-51
- [24] YU Tao(余涛), HAN Yu(韩喻), WANG Hui(王珲), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2016**, **37**(2):306-315
- [25] Ting F Y, Shuang Y Y, Meng T, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**59**(7):377-383
- [26] GAO Liang(高亮). *Thesis or the Master of Taiyuan University of Science & Technology*(太原科技大学硕士论文), **2017**.
- [27] Cui Y, Zhao X L, Guo R S. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**(3): 922-926
- [28] Shenouda A Y, Liu H K. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157** (11):A1183-A1187
- [29] LIU Ping(刘萍), GAO Fei(高飞), ZHANG Na(张娜), et al. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), **2017**,**141**(8): 1112-1113
- [30] Bandhauer T M, Garimella S, Fuller T F. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**,**158**(3):R1-R25