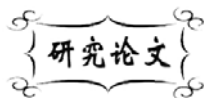


中图分类号: TM912
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 03-0204-06
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.01.002



碳热还原法制备 LiFePO_4/C 粉体及其电化学性能

汪 洁, 戴 英, 裴新美

武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070

摘 要: 以 FePO_4 为铁源、 Li_2CO_3 为锂源、葡萄糖为碳源和还原剂, 采用碳热还原法合成了 LiFePO_4/C 粉体。采用热重-差热 (TG-DSC), X 射线衍射 (XRD), 循环伏安 (CV) 及恒电流充放电测试等分析方法研究不同葡萄糖用量 (7 wt%、10 wt%、12 wt%、14 wt%、17 wt%) 对 LiFePO_4/C 粉体的结构及电化学性能影响。结果表明, 葡萄糖用量为 12 wt% 的粉体具有最佳的电化学性能, 首次放电比容量为 150 mAh/g, 经 30 次循环后放电比容量仍有 152.2 mAh/g, 容量保持率为 101.5%。

关键词: 葡萄糖用量; 磷酸铁锂; 碳热还原法; 电化学性能

1997 年, 有序橄榄石结构的 LiFePO_4 问世^[1]。此后, LiFePO_4 作为锂电池正极材料就备受科研工作者们关注。 LiFePO_4 具有原料来源广泛、储量丰富、无污染、放电平台宽、热稳定性好、安全性高等诸多优势, 在锂离子电化学能量储存方面起到了重要的作用。由其组装的电池放电容量可达到 170 mAh/g, 有效容量优于 LiCoO_2 和 LiNiO_2 , 被认为是最有应用前景的锂离子电池正极材料之一。但磷酸铁锂也存在一些问题, 如电子导电率低、锂离子扩散系数小等。

为了改善 LiFePO_4 的电化学性能, 目前主要有以下几种解决方案: (1) 对 LiFePO_4 颗粒表面进行碳包覆^[2]; (2) 掺杂金属离子以提高 LiFePO_4 的电导率^[3]; (3) 合成小粒径 LiFePO_4 , 缩短 Li^+ 的扩散路程^[4]。Dominko 等人^[5]通过研究碳层厚度对合成磷酸铁锂性能的影响, 发现过厚或者不均匀的碳层将导致 Li^+ 在嵌入过程中发生额外的极化, 降低电化学性能。均匀碳包覆则可以避免这种情况。此外, 碳源的添加量将直接影响碳层厚度, 因而研究葡萄糖用量对合成 LiFePO_4/C 材料电化学性能的影响是非常有必要的。

本文以实验室自制 FePO_4 为铁源、 Li_2CO_3 为锂源、葡萄糖为还原剂和碳源, 采用碳热还原法合成了 LiFePO_4/C 材料, 通过充放电试验和循环伏安测试研究了葡萄糖用量对 LiFePO_4/C 材料性能的影响, 并将其与商用的 FePO_4 作为铁源获得的 LiFePO_4/C 材料进行了电化学性能比较。

收稿日期: 2017-01-09

第一作者: 汪 洁 (1989-), 女, 浙江宁波人, 硕士研究生。E-mail: chenlwhu@163.com。

通讯作者: 戴 英 (1964-), 女, 湖北武汉人, 教授。E-mail: daiying@whut.edu.cn。

1 实验

1.1 样品的制备

将自制 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 经 400°C 热处理后得到脱水 FePO_4 粉体。以得到的 FePO_4 粉体作为铁源、 Li_2CO_3 作为锂源, 按照化学计量比 1:1 准确称量后放入行星式球磨机中, 加入 10 wt% 葡萄糖 (LiFePO_4 质量的 10%), 以适量乙醇作为介质, 以 400 r/min 的转速球磨 8 h 均匀混合后将浆料倒出干燥。将干燥后的粉末装入坩埚置于管式炉中, 通入氮气, 在 400°C 预处理 4 h, 650°C 保温 12 h, 经冷却、研磨后得到 LiFePO_4/C 材料。

采取相同制备流程, 改变葡萄糖用量分别为 7 wt%、10 wt%、12 wt%、14 wt%、17 wt%, 制得同类系列产物。

以商用的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (广西比莫比科技开发有限公司) 作为铁源, 采取同样配比和相同的热处理工艺获得了碳包覆的 LiFePO_4 材料, 将其与上述 LiFePO_4/C 材料进行对比。

1.2 电池组装

按 80:15:5 的质量比分别称取正极材料、乙炔黑、粘结剂 (质量分数为 5% 的 PVDF 水溶胶), 以一定量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂, 混合均匀后得到粘稠浆状黑色混料。将其均匀涂敷在铝箔上, 在恒温干燥箱中 80°C 干燥 6 h ~ 7 h; 取出后放在油压机下以 6 MPa 的压力压片, 接着在真空干燥箱中 120°C 下干燥 12 h 即制得工作电极。

电池的装配在充满 Ar 保护气和湿度严格控制的手套箱中进行, 以金属锂作为负极, $\text{LiPF}_6/(\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC})$ 溶液为电解液, 使用美国 Celgard 隔膜有限公司生产的 2300 隔膜 (直径为 18 mm)。装入的顺序依次为: 负极壳、泡沫镍、锂片、隔膜、正极片、镍网、正极壳。使用油压机, 组装成扣式半电池 (电池壳型号为 2032)。

1.3 测试

采用德国 Netzsch 公司的 STA409PC/PG 型同步热分析仪对样品进行热重-差热分析。测试温度范围为 $40^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。采用德国 Bruker 公司的 D8 型多晶 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析。测试参数为: Cu 靶 $K\alpha$ 线 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用武汉胜蓝电子科技有限公司的 LAND 电池充放电仪对粉体进行恒流充放电循环测试, 电压范围为 2.5 V ~ 4.2 V。采用 CHI660C 电化学工作站对电池进行循环伏安测试, 扫描电压范围为 2.0 V ~ 4.5 V, 扫描速度为 0.2 mV/s ~ 0.5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 FePO_4 的结构

图 1 为以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度在 $40^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 温度范围测得的自制 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DSC 图谱。由图中可以看出, 在 181.5°C 附近存在一个尖锐的吸热峰。结合 TG 曲线可知, 在 180°C 附近样品结晶水脱去。原材料 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 最终的失重量为 20.63% (与理论值 19.27% 有所偏差, 原因可能是由于样品未完全烘干, 将吸附水的质量算在其中), 经过分析可以确定 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的结晶水个数为 2, 从而确定其化学式为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

图 2 为自制 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 以及对其进行 400°C 热处理后得到的 FePO_4 的 XRD 图谱。可以看出, 自制 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰与标准卡片 (卡片号 01-076-0451) 中的衍射峰一致, 说明自制

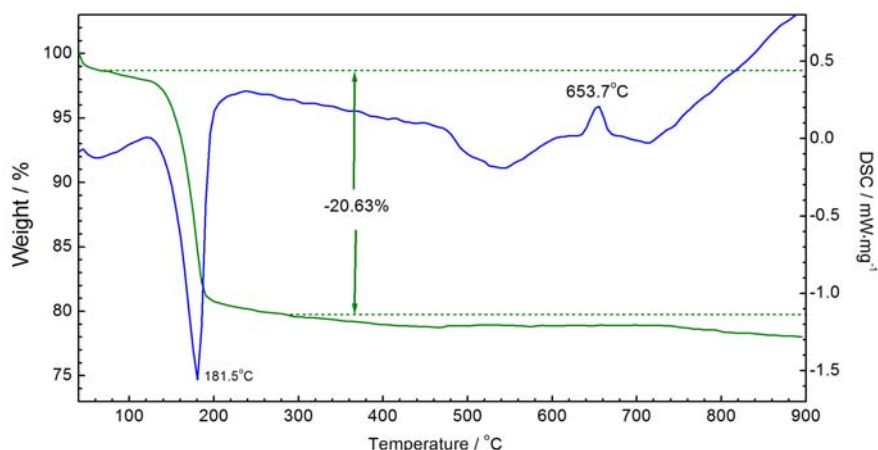


图 1 自制 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 曲线
Figure 1 TG-DSC curve of homemade $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

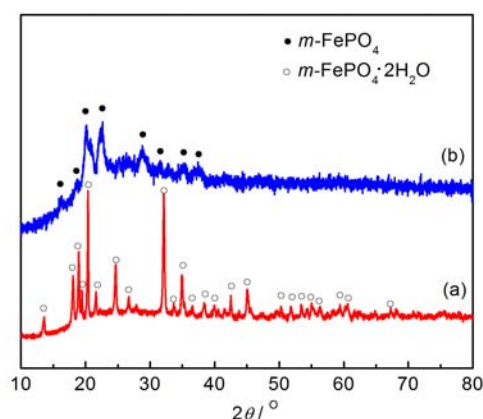


图 2 自制 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粉体 (a) 及其经 400°C 热处理后得到的 FePO_4 (b) 的 XRD 图谱
Figure 2 XRD patterns of (a) the homemade $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and (b) FePO_4 obtained by heat-treating $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ at 400°C

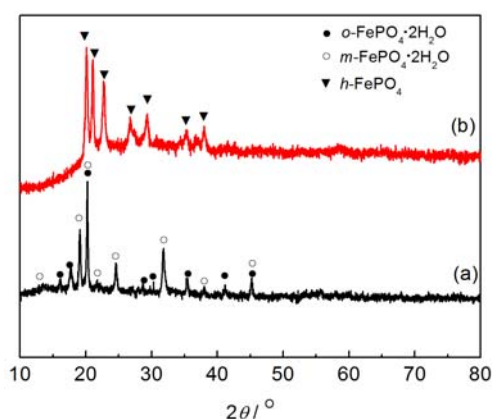


图 3 商用 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉体 (a) 及其经 400°C 热处理后得到的 FePO_4 (b) 的 XRD 图谱
Figure 3 XRD patterns of (a) the commercial $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and (b) FePO_4 obtained by heat-treating $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 400°C

$\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为含两个结晶水的单斜 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 这一结论与 TG-DSC 分析所得到的结论一致。在 XRD 图谱中没有发现其它峰存在, 说明自制 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为纯相 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 400°C 热处理后得到的 FePO_4 的 XRD 图谱经 Find It 模拟 (模拟条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 线) 比对后发现与单斜 FePO_4 的 XRD 衍射峰完全相符, 由此说明 400°C 热处理得到的 FePO_4 为单斜 FePO_4 。这种新的 FePO_4 相最先由 Song 等人^[6] 提出, 他们通过对单斜 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在低温进行长时间热处理, 得到了脱水单斜 FePO_4 粉体。

图 3 为商用 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图谱。由图可知, 与自制单斜 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不同, 商用 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 主晶相为正交和单斜共存的混合相 (卡片号 00-033-0666, 00-015-0513)。

2.2 LiFePO_4/C 粉体的结构

图 4 为以自制 FePO_4 为前驱体、不同葡萄糖用量合成的 LiFePO_4/C 粉体的 XRD 图谱。由图可知, 葡萄糖用量分别为 7 wt%、10 wt%、12 wt%、14 wt%、17 wt% 合成的粉体均与 LiFePO_4 的标准图 (卡片号 01-08-1173) 相吻合, 而且未出现其他峰, 说明所合成的粉体都是具有橄榄石结构的 LiFePO_4 正交相。图中各粉体的衍射峰强度相近, 说明葡萄糖用量的增加并未对 LiFePO_4 物相产生太大影响。

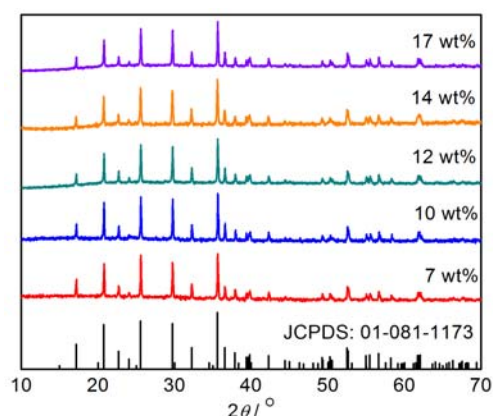


图4 不同葡萄糖用量合成的LiFePO₄/C粉体的XRD图谱
Figure 4 XRD patterns of LiFePO₄/C powders prepared with various amounts of glucose

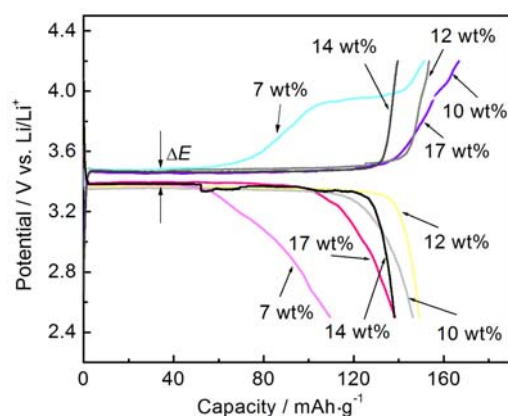


图5 自制FePO₄为前驱体、不同葡萄糖用量制备的LiFePO₄/C粉体的首次充放电曲线
Figure 5 The first charge-discharge curve of LiFePO₄/C derived from homemade FePO₄ and coated with different amounts of glucose

此外，没有检测到C的晶相，说明碳以非晶态形式存在。

2.3 LiFePO₄电化学性能测试

图5为以自制FePO₄为前驱体、不同葡萄糖用量制备的LiFePO₄/C粉体的首次充放电曲线。可以看出，葡萄糖用量为7 wt%、10 wt%、12 wt%、14 wt%、17 wt%的LiFePO₄/C粉体均具有明显的放电平台，所有粉体的充放电平台电压分别在3.47 V和3.38 V附近，平台间的电压差 ΔE 仅为0.09 V，这表明所得LiFePO₄/C粉体的电化学极化较小，而且极化程度相近，说明材料的导电性较好。不同之处在于，各个LiFePO₄/C粉体呈现出不同的放电比容量。随着葡萄糖用量从7 wt%增加到12 wt%，放电比容量逐渐增大；当葡萄糖用量达到12 wt%时，粉体的放电比容量达到最大，为150 mAh/g。当葡萄糖用量继续增加至14 wt%和17 wt%时，粉体的放电比容量不仅没有增加反而减小，只有138 mAh/g，这说明葡萄糖用量过高会使得包覆层加厚，阻碍了锂离子从电解液向LiFePO₄扩散，从而导致电化学性能下降。因此，只有合适的葡萄糖用量才能使样品具有良好的导电性，同时不至于对锂离子的扩散造成负面影响，以保证材料良好的电化学性能。

图6(a)所示为以自制FePO₄为前驱体、不同葡萄糖用量制备的LiFePO₄/C粉体的放电循环曲线。可以看出，葡萄糖用量为7 wt%条件下制得的材料循环性能较差，首个循环和第30个循环的比容量分别为109 mAh/g和76.3 mAh/g，容量保持率只有70%。葡萄糖用量为10 wt%时，LiFePO₄/C粉体的初始放电比容量为147.4 mAh/g，30个循环后的容量保持率为99%，呈现较好的循环稳定性。葡萄糖用量为12 wt%时，LiFePO₄/C粉体呈现出最佳的循环稳定性，初始放电比容量为150 mAh/g，第30个循环的放电比容量为152 mAh/g，容量保持率高达101.5%。继续增加葡萄糖用量至14 wt%和17 wt%，两者的容量保留率没有明显下降，分别为99.6%和99.3%。由此可见，葡萄糖用量对以自制FePO₄为前驱体制备的LiFePO₄/C粉体的循环稳定性的影响不大。

图6(b)给出了以商用FePO₄为前驱体、不同葡萄糖用量制备的LiFePO₄/C粉体的放电循环曲线。对比图6(a)和图6(b)不难发现，以商用FePO₄为前驱体制备的LiFePO₄/C材料的电化学性能明显低于以自制FePO₄为前驱体制备的材料，循环稳定性也较差。商用FePO₄为前驱体制备的材料中，葡萄糖用量为10 wt%的样品具有最佳放电比容量，其首次放电容量133 mAh/g。

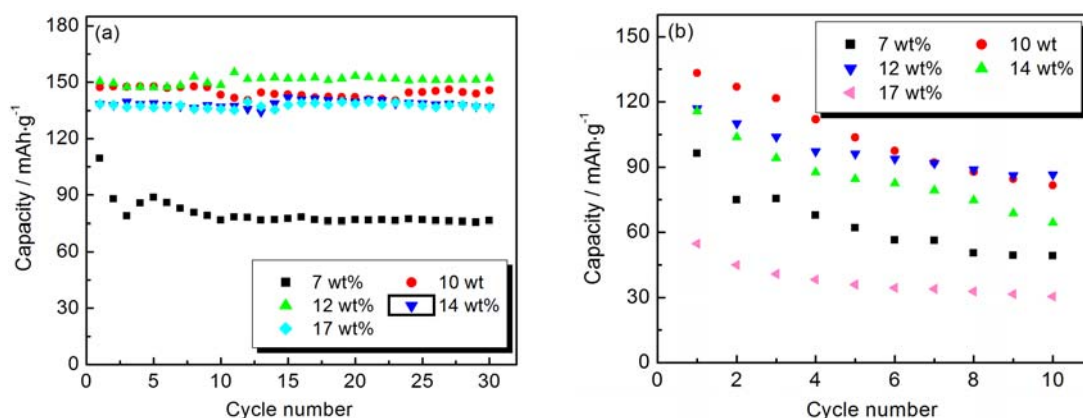


图 6 不同 FePO_4 前驱体、不同葡萄糖用量制备的 LiFePO_4/C 粉体的放电循环曲线:

(a) 自制 FePO_4 ; (b) 商用 FePO_4

Figure 6 The discharge cycle curves of LiFePO_4/C coated with different amounts of glucose, which are derived from (a) homemade FePO_4 and (b) commercial FePO_4 , respectively

为了进一步确定 12 wt% 葡萄糖用量是否为合适的用量, 对以自制 FePO_4 为前驱体的 LiFePO_4/C 粉体组装成的电池进行循环伏安分析。图 7 所示为不同葡萄糖用量, 以自制 FePO_4 为铁源所制备的 LiFePO_4/C 的循环伏安曲线, 扫描速率为 0.2 mV/s , 扫描范围是 $2.0 \text{ V} \sim 4.5 \text{ V}$ 。可以看出, 在整个扫描范围内, 5 种材料均呈现明显的氧化峰和还原峰, 分别对应的是 Li^+ 在 LiFePO_4 和 FePO_4 两相间脱嵌过程中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电子对的氧化还原。随着葡萄糖用量从 7 wt% 增加到 12 wt%, 氧化还原峰越来越尖锐, 两峰的电位差 ΔV 也逐渐减小, 依次为 0.49 V 、 0.32 V 和 0.25 V , 这说明材料的极化程度减小。但当葡萄糖用量继续增加时, 峰形变得越来越圆润, 电位差也越来越大, 葡萄糖用量分别为 14 wt% 和 17 wt% 时, 电位差分别为 0.47 V 和 0.98 V , 说明碳含量超过一定值后会使材料的电极极化增大, 对材料性能产生不利影响。这一分析结果和前面得到的材料放电比容量结果是一致的。

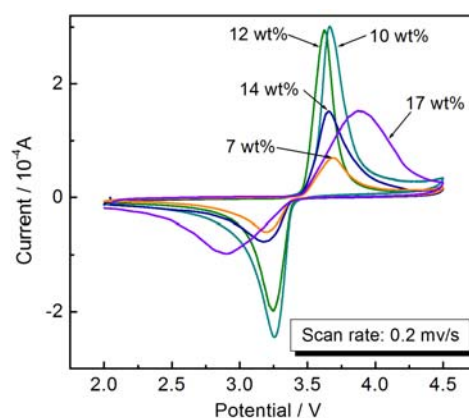


图 7 自制 FePO_4 为前驱体、不同葡萄糖用量制备的 LiFePO_4/C 粉体的 CV 图

Figure 7 The CV curve of LiFePO_4/C coated with different amounts of glucose and derived from homemade FePO_4

综合以上分析结果可知, 随着葡萄糖用量的增加 (从 7 wt% 到 17 wt%), LiFePO_4/C 粉体的放电比容量先增加后减小, 在葡萄糖用量为 12 wt% 时具有最佳的电化学性能。以自制 FePO_4 为前驱体的 LiFePO_4/C 粉体的电化学性能优于商用 FePO_4 为前驱体的材料。

3 结 论

本实验采用自制 FePO_4 为铁源、采用碳热还原法制备了 LiFePO_4/C 正极材料, 研究了葡萄糖用量对合成的 LiFePO_4/C 粉体电化学性能的影响, 得到了以下结论:

(1) 随着葡萄糖用量的增加, 材料的放电比容量先增大后减小。

(2) 自制 FePO_4 为单斜相, 而商用 FePO_4 为正交和单斜共存的混合相。

(3) 自制 FePO_4 为前驱体的材料性能更为优异。其中, 葡萄糖用量为 12 wt% 时, 合成的 LiFePO_4/C 粉体具有良好的电化学性能。在 0.1 C 倍率下首次放电比容量达 150 mAh/g; 经过 30 次充放电后, 放电比容量仍为 152.2 mAh/g, 容量保持率 101.5%。

参考文献

- [1] PADHI AK, NANJUNDASWAMY KS, GOODENOUGH JB. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 (4): 1188–1194.
- [2] MACCARIO M, CROGUENNEC L, CRAS FL, et al. Electrochemical performances in temperature for a C-containing LiFePO_4 composite synthesized at high temperature [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183 (1): 411–417.
- [3] SUN CS, ZHOU Z, XU ZG, et al. Improved high-rate charge/discharge performances of LiFePO_4/C via V-doping [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193 (2): 841–845.
- [4] MELIGRANA G, GERBALDI C, TUEL A, et al. Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO_4 powders as cathode for Li-ion cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160 (1): 516–522.
- [5] DOMINKO R, GABERSCEK M, DROFENIK J, et al. The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119–121 (6): 770–773.
- [6] SONG Y, ZAVALIJ PY, SUZUKI M, et al. New iron (III) phosphate phases: crystal structure and electrochemical and magnetic properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41 (4): 5778–5786.

※ ※

Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Cathode Materials Synthesized by Carbon Thermal Reduction

WANG Jie, DAI Ying, PEI Xin-Mei

*School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070, China*

Abstract: LiFePO_4/C materials were prepared with different glucose contents by carbon thermal reduction method, using FePO_4 as iron source and Li_2CO_3 as lithium source. The structure, morphology and electrochemical performance of the samples were characterized by thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC), X-ray diffraction (XRD), cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge test. The results demonstrate that when the glucose content was 12 wt%, as-prepared LiFePO_4/C showed the best electrochemical performances. The initial discharge capacity was 150 mAh/g at 0.1 C, and after 30 cycles, the discharge capacity was 152.2 mAh/g, capacity retention rate being 101.5%.

Key words: Glucose content; Lithium iron phosphate; Carbon thermal reduction; Electrochemical performance