[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201202221

www.whxb.pku.edu.cn

机械活化辅助多元醇法合成锂离子正极材料 LiFePO_4

曹雁冰^{1,2,*} 段建国¹ 姜 锋² 胡国荣¹ 彭忠东¹ 杜 柯¹⁽¹⁾中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083; ⁽²⁾中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以 LiH_2PO_4 和还原铁粉为原料, 通过机械液相活化法获得了棒状形貌的 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_3\text{PO}_4]$ 前驱体, 然后在三甘醇(TEG)介质中采用多元醇工艺制备了 LiFePO_4 材料. 为提高其电导率, 以聚乙烯醇(PVA)为碳源, 对纯相 LiFePO_4 进行碳包覆改性. 通过X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、恒电流充放电和电化学阻抗谱(EIS)等测试方法对制备的材料进行了表征. 结果表明: 采用机械活化辅助多元醇法可在低温下合成结晶良好的 LiFePO_4 , 碳包覆改性的 LiFePO_4/C 材料导电性能得到改善, 电荷转移阻抗减小, 1C、2C 倍率下放电容量分别为 139.8、129.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有良好的倍率性能和循环稳定性.

关键词: 正极材料; LiFePO_4 ; 机械活化; 多元醇法; 碳包覆

中图分类号: O646

Synthesis of LiFePO_4 Cathode Materials by Mechanical-Activation-Assisted Polyol Processing

CAO Yan-Bing^{1,2,*} DUAN Jian-Guo¹ JIANG Feng² HU Guo-Rong¹
PENG Zhong-Dong¹ DU Ke¹⁽¹⁾School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;⁽²⁾School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

Abstract: A low-temperature approach for efficient preparation of LiFePO_4 was developed. The rod-shaped $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_3\text{PO}_4]$ precursor was prepared, using a mechanochemical liquid-phase activation technique, from LiH_2PO_4 and reduction iron powder. Pure LiFePO_4 was then synthesized in boiling tetra(ethylene glycol) (TEG) by polyol processing with the as-prepared precursor. In order to improve the electrical conductivity, carbon coating of the pure LiFePO_4 was carried out, using poly(vinyl alcohol) (PVA) as the carbon source. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), galvanostatic charge-discharge test and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that well-crystallized LiFePO_4 was successfully synthesized by polyol processing at low temperature. Carbon coating significantly improves the conductive properties of LiFePO_4 and reduces charge-transfer impedance. The obtained LiFePO_4/C composite delivers specific discharge capacities of 139.8 and 129.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 1C and 2C rates, respectively, displaying good cycling performance and rate capability.

Key Words: Cathode Material, LiFePO_4 ; Mechanical activation; Polyol processing; Carbon coating

Received: November 2, 2011; Revised: February 4, 2012; Published on Web: February 22, 2012.

* Corresponding author. Email: cybcusu@csu.edu.cn; Tel: +86-731-88830474.

The project was supported by the National Key Technology Research and Development Program of China (2007BAE12B01), Fundamental Research Funds for the Central Universities (2012QNZT018), and Technology Research and Development Program of Hunan Province, China (2009GK3150). 国家科技支撑计划项目(2007BAE12B01), 中央高校基本科研业务费专项资金(2012QNZT018)和湖南省科技计划项目(2009GK3150)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

作为一种新型能源储存与转化的绿色电源,锂离子电池对于缓解世界能源危机及环境污染具有重要的意义.而新型高性能、低成本、环保无毒的电池正极材料是锂离子电池发展的关键.橄榄石型 LiFePO_4 综合性能优良,且原材料矿源丰富、环境友好,具有很高的市场竞争力,现已成为最有潜力的锂离子动力电池材料.¹⁻⁴ 但 LiFePO_4 存在电子电导率低和离子扩散速率低的问题,目前对 LiFePO_4 改性的方法主要有:合成尺寸均匀、粒径较小的 LiFePO_4 ,^{5,6} 与导电相复合;^{7,8} 对 LiFePO_4 进行离子掺杂.^{9,10} 其中,合形成貌规则、尺寸细小的 LiFePO_4 材料可缩短离子和电子在颗粒内部的迁移距离,降低电子和锂离子在材料中的扩散阻力,是有效提高材料电化学性能的关键途径.¹¹⁻¹³

面对日益严峻的环境问题,在新型正极材料的选择与设计,不仅要考虑其应用及废弃对地球资源和能源造成的影响,还必须考虑到其制备过程与环境的协调性.因此寻找一条简单高效,能有效控制 LiFePO_4 粒子尺寸和形貌的高效合成方法是人们一直研究的热点.¹⁴⁻¹⁶

近来 Kim 等¹⁷⁻¹⁹ 将多元醇法引入 LiFePO_4 的制备中,开发了一种常压低温下合成 LiFePO_4 材料的新方法.以 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 LiCH_3COO 为原料,在多元醇回流体系中制备了结晶良好的纯相 LiFePO_4 材料.在常压条件下,多元醇法是利用多元醇在沸点状态下提供的还原性和高温溶剂环境,可使在常温下在溶液中难以进行的化学反应得以顺利进行,从而制备出晶粒发育完整的超细粉体,此工艺已被用来制备高结晶度的金属、合金及氧化物粉末.²⁰ 在反应过程中,多元醇起着溶剂、分散剂和晶体生长介质的作用,可抑制粒子在生长过程中的二次团聚.尤其是多元醇法提供的还原性反应环境对 LiFePO_4 在常压液相下合成特别有利.但此前报道使用的原料为价格较贵的有机盐,反应物转化为生成物的制备过程中原子利用率较低.

本文采用三甘醇为溶剂, LiH_2PO_4 和 Fe 为原料,经过机械液相活化后在相对较低温度下合成了结晶良好的 LiFePO_4 , 可避免合成过程中产生较多副产物.再以聚乙烯醇为碳源,对 LiFePO_4 进行了碳包覆处理,获得了倍率性能良好、循环稳定的 LiFePO_4/C 复合正极材料.

2 实验部分

2.1 样品制备

所用试剂为还原铁粉(99%,北票盛隆粉末冶金有限公司)、 LiH_2PO_4 (99.5%,沈阳北丰化学试剂厂)和三甘醇(AR,国药集团化学试剂有限公司,沸点 290°C).将等摩尔(0.1 mol)的 LiH_2PO_4 、还原铁粉和三甘醇在去离子水中进行高能球磨处理 4 h,获得前驱体后,将样品分散在 250 mL 三甘醇中,转移至装有回流冷凝管和搅拌装置的三口烧瓶中.在持续搅拌下三甘醇悬浮液被加热至沸腾后回流一定时间.获得的产物用丙酮反复清洗,以确保三甘醇溶剂被完全除去,然后在 120°C 真空干燥得到 LiFePO_4 样品.为了提高纯相 LiFePO_4 的导电性,以聚乙烯醇为碳源,将 LiFePO_4 样品与占其 10% 质量比的聚乙烯醇粉末球磨混合 1 h 后,在 Ar 气氛下 700°C 处理 1 h 获得 LiFePO_4/C 复合材料.

2.2 电极制备及半电池组装

将材料制作成 CR2025 型扣式电池进行充放电循环测试.采用涂膜法制备电极,以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂,按质量比 80:10:10 分别称取活性物质、乙炔黑和 PVDF,混合均匀后,涂在预处理过的铝箔上,放入真空干燥箱中在 120°C 干燥得到正极片.在充满氩气的手套箱中,以金属锂片为负极, $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 溶解于碳酸乙烯酯(EC)+二甲基碳酸酯(DMC)+乙基甲基碳酸酯(EMC)(体积比为 1:1:1)的电解液, Celgard2400 多孔聚丙烯膜为隔膜,组装成扣式电池.其中,碳包覆的 LiFePO_4 中碳的重量被看做是活性物质;电流密度 $1\text{C}=170\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$;测试环境为室温 25°C .

2.3 表征测试

采用日本 Rigaku 公司生产的 Minflex 型的 X 射线自动衍射仪(XRD, D/max-r A type Cu $K_{\alpha 1}$, 40 kV, 300 mA, $10^\circ\text{--}70^\circ$)进行晶体结构分析;样品的微观形貌研究采用日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜;采用 TecnaiG²20 型透射电子显微镜观察包覆碳的 LiFePO_4 状态.在 Land 电化学仪上进行电化学测试,充电终止电压为 4.1 V,放电终止电压为 2.5 V.将充放结束后的电池静置 24 h,再采用 Potentiostat/Galvanostat Model 2273A 进行 EIS 测试. LiFePO_4/C 的碳含量分析采用 HW2000 型红外碳硫分析仪.采用英国 MALVERN 仪器有限公司制造的 MALVERN 2000 型激光粒度分析仪对所制备的 LiFePO_4 材料进行粒径测试.采用 FZS4-4B 型振密度

图1 LiH₂PO₄、铁粉和三甘醇机械活化球磨4 h产物 [Fe₃(PO₄)₂·8H₂O+Li₃PO₄]的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of [Fe₃(PO₄)₂·8H₂O+Li₃PO₄] using LiH₂PO₄ and iron powder with adding TEG after mechanical activation for 4 h

测试仪器测试LiFePO₄材料的振实密度。

3 结果与讨论

3.1 前驱体分析

图1为LiH₂PO₄、铁粉和三甘醇机械球磨4 h的产物XRD图谱, XRD图谱中由结晶较好的Fe₃(PO₄)₂·8H₂O和Li₃PO₄组成。LiH₂PO₄、还原铁粉和三甘醇在去离子水中进行高能球磨处理获得前驱体[Fe₃(PO₄)₂·8H₂O+Li₃PO₄]。将[Fe₃(PO₄)₂·8H₂O+Li₃PO₄]前驱体制备和机械活化处理在同一工序中完成, 有利于[Fe₃(PO₄)₂·8H₂O+Li₃PO₄]和三甘醇溶剂充分接触, 强化机械活化的处理效果,²¹ 利于后续多元醇介质中合成反应的顺利进行。

图2给出了LiH₂PO₄、铁粉和三甘醇经过机械液相活化4 h后沉淀产物[Fe₃(PO₄)₂·8H₂O+Li₃PO₄]不同倍数下的SEM图。从图中可以看到, 机械活化后前驱体的形貌主要为长度在1 μm左右的棒状颗粒。三甘醇可能起到模板剂的作用, 可以控制沉淀产物的形貌。沉淀晶核形成之后, 三甘醇会吸附在晶体的

图2 LiH₂PO₄、铁粉和三甘醇机械活化4 h后产物 [Fe₃(PO₄)₂·8H₂O+Li₃PO₄]的SEM图

Fig.2 SEM images of [Fe₃(PO₄)₂·8H₂O+Li₃PO₄] using LiH₂PO₄ and Fe₃(PO₄)₂ particles with adding TEG after mechanical activation for 4 h

图3 不同条件下获得的LiFePO₄材料的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of LiFePO₄ samples prepared at different conditions

(a) by polyol processing; (b) by carbon coating

表面上, 阻止某些晶面的生长, 使晶体沿一定方向上择优生长, 从而形成棒状的结构。²²

3.2 产物XRD分析

图3(a)为多元醇法制备的LiFePO₄产物的XRD图谱。产物与标准谱图具有相同的衍射峰,¹ 衍射峰尖锐且强度较高, 同时也没有发现杂质峰, 表明制备的LiFePO₄具有晶型完好的橄榄石结构, 属于正交晶系, 空间群为Pnma。可见, 以[Fe₃(PO₄)₂·8H₂O+Li₃PO₄]为反应原料, 在固液两相体系下采用多元醇工艺能够生成结晶良好的纯相LiFePO₄。而且在整个工艺过程中, 不需要额外的添加剂或气氛保护, 减少了反应副产物, 提高了原子效率。

图3(b)为碳包覆后LiFePO₄/C材料的XRD图谱。经高温碳包覆后的样品衍射峰与LiFePO₄材料的标准衍射峰一致, 没有发现杂质峰, 特征峰较为明显。图中并没有观察到晶态碳材料的衍射峰, 经碳硫分析仪检测碳包覆样品的碳含量为2.03% (w)。说明PVA无氧分解所形成的碳以无定形的形式存在。

3.3 产物形貌分析

图4(a)为多元醇法制备的LiFePO₄产物的SEM图, 产物颗粒具有规则的形貌, 呈棒状, 晶粒形态生长完整。与Murugan等^{23,24}报道相似, 他们以二价有机铁盐乙酸铁为原料在三甘醇介质中采用微波-溶剂热法获得了棒状LiFePO₄颗粒。三甘醇可能会吸附在晶核的表面, 防止二价铁被氧化的同时控制晶粒生长, 使LiFePO₄晶体沿一定方向上择优生长。碳包覆后样品的高倍SEM照片见图4(b)所示。从图可以看出, 经高温碳包覆之后, LiFePO₄/C材料的颗粒也没有发生异常长大, 但存在颗粒团聚现象。PVA在烧结过程分解出较为细小的碳颗粒, 分布在

图4 多元醇法合成(a)与碳包覆(b)的LiFePO₄样品的SEM图

Fig.4 SEM images of LiFePO₄ samples by polyol processing (a) and carbon coating (b)

LiFePO₄晶粒边缘,起到了阻碍LiFePO₄晶粒长大的作用.经检测碳包覆样品的物理性能如表1所示.从微观形貌来看,一次粒子之间通过碳连接形成聚集体,在保证粒子之间形成有效导电连接的同时,有利于材料的振实密度的提高,改善了LiFePO₄/C复合材料物理性能.

为进一步观察LiFePO₄/C材料形貌和碳存在形式,图5给出了碳包覆LiFePO₄/C材料的TEM照片.如图所示碳包覆后的LiFePO₄颗粒在二维方向上尺寸较小,能够缩短Li离子的固相扩散路程,提高Li离子扩散速率.^{13,23,24}可以看出,由PVA分解产生的碳以纳米形态包覆在LiFePO₄表面,同时颗粒表面附近也存在有絮状碳颗粒,可能由于是在结晶态的LiFePO₄表面进行碳包覆,未能完全原位形成紧密碳层.碳存在于LiFePO₄表面和颗粒间可有效地提高材料整体的电子传导率,利于提高正极活性颗粒

表1 碳包覆改性的LiFePO₄/C材料物理性能
Table 1 Physical properties of LiFePO₄/C material by carbon coating

Size/μm			S/(m ² ·g ⁻¹)	Tap density/(g·mL ⁻¹)
D10	D50	D90		
0.67	3.50	10.23	12.9	1.04

图5 碳包覆LiFePO₄/C样品的TEM图

Fig.5 TEM images of LiFePO₄/C sample by carbon coating

图6 制备的LiFePO₄样品在0.1C倍率下首次充放电曲线
Fig.6 Initial charge-discharge curves of as-prepared LiFePO₄ at 0.1C rate

利用率,改善LiFePO₄的电化学性能.

3.4 产物电化学性能

图6比较了多元醇工艺获得的晶态LiFePO₄样品和碳包覆后的LiFePO₄/C在0.1C倍率首次充放电性能.从充放电曲线来看,多元醇还原得到的纯相LiFePO₄样品首次放电比容量为135.4 mAh·g⁻¹,而且充放电电压平台的差值较大.充放电平台差的大小反映了电极材料在循环过程中的动力学极化程度,差值较大表明材料的动力学极化程度较大.主要是由于颗粒之间缺乏充足的导电连接,电子电导率较低而产生了极化,导致可逆比容量较低.通过碳包覆后的LiFePO₄/C材料首次放电比容量为155.8 mAh·g⁻¹,充放电平台更平坦,而且充放电平台电位差更小,说明碳包覆有效提高了LiFePO₄颗粒间的导电性,从而减小了电化学反应极化,利于提高LiFePO₄活性物质的利用率.²⁵

图7所示为碳包覆后的LiFePO₄/C材料在不同倍率下的充放电曲线和较高倍率下的循环曲线.在0.2C、0.5C、1C、2C倍率下放电比容量分别为152.0、149.2、139.8、129.5 mAh·g⁻¹,保持了0.1C倍率时容量的97.6%、95.8%、89.7%和83.1%,放电电压平台保持很好,且较高倍率下循环稳定,2C下循环15次放电比容量为128.5 mAh·g⁻¹,容量保持率为99.2%.

与纯相LiFePO₄相比, LiFePO₄/C材料具有更好的电化学性能.主要是有机高聚物在高温下分解的碳使得颗粒表面及颗粒之间形成了导电网络,提高了材料的电导率,减小了极化,从而具有较高的可逆容量.图8比较了多元醇合成的纯相LiFePO₄样品和碳包覆后LiFePO₄/C样品的交流阻抗变化,以分析表面改性对LiFePO₄电极充放电过程中电荷转移阻抗的影响.曲线和实轴的交点是电池的欧姆降,

图7 碳包覆LiFePO₄样品在不同倍率下的充放电曲线(a)和循环性能(b)

Fig.7 Charge-discharge curves (a) and cycle performance(b) of LiFePO₄ sample by carbon coating at 1C and 2C rates

图8 碳包覆LiFePO₄/C和纯相LiFePO₄电极的Nyquist图谱

Fig.8 Nyquist plots of LiFePO₄/C and pure LiFePO₄ electrodes

由电解液、隔膜和电接触等产生, 低频区的近45°直线是韦伯阻抗, 与锂离子在电极材料中的扩散有关, 中间的半圆的直径是电荷转移阻抗, 与电极过程的电荷转移有关.²⁶ 从图8可以看出, 实验电池的制备采用相同的工艺, 所以两种样品的欧姆降几乎相同. 但两者的电荷转移阻抗相差甚大, 与纯相

LiFePO₄电极相比, 碳包覆改性后LiFePO₄/C电极的电荷转移阻抗从大于500 Ω减小到250 Ω以内. 电荷转移阻抗的减小有利于克服充放电过程中的动力学限制, 使活性颗粒中锂脱嵌深度得到提高, 利于提高材料的比容量和材料的倍率循环性能.

4 结论

以三甘醇为溶剂, 采用机械活化辅助多元醇法制备了结晶良好的纯相LiFePO₄, 0.1C首次放电比容量为135.4 mAh·g⁻¹. 为了提高纯相LiFePO₄的电子电导率, 通过碳包覆处理获得了LiFePO₄/C材料. 碳包覆工艺并未影响LiFePO₄材料的结构, 降低了锂离子脱嵌过程中的电荷转移阻抗, 改善了正极材料的电化学性能. 合成的LiFePO₄/C在0.1C倍率下放电比容量为155.8 mAh·g⁻¹, 2C倍率下放电比容量保持在129.5 mAh·g⁻¹, 具有良好的倍率性能和循环稳定性.

References

- (1) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.
- (2) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C.; Okada, S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1609.
- (3) Kang, B.; Ceder, G. *Nature* **2009**, *458*, 190.
- (4) Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587.
- (5) Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A224.
- (6) Wang, Y. G.; Wang, Y. R.; Hosono, E.; Wang, K. X.; Zhou, H. S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 7461.
- (7) Yu, H. M.; Zheng, W.; Cao, G. S.; Zhao, X. B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2009**, *25*, 2186. [余红明, 郑威, 曹高劭, 赵新兵. 物理化学学报, **2009**, *25*, 2186.]
- (8) Shin, H. C.; Cho, W.; Jang, H. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1472.
- (9) Chung, S. Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 123.
- (10) Chen, Y.; Wang, Z. L.; Yu, C. Y.; Xia, D. G.; Wu, Z. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1498. [陈宇, 王忠丽, 于春洋, 夏定国, 吴白玉. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1498.]
- (11) Delacourt, C.; Poizot, P.; Levasseur, S.; Masquelier, C. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A352.
- (12) Lim, S. Y.; Yoon, C. S.; Cho, J. P. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4560.
- (13) Zhang, S. P.; Ni, J. F.; Zhou, H. H.; Zhang, Z. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2008**, *23*, 830. [张淑萍, 倪江峰, 周恒辉, 张占军. 物理化学学报, **2008**, *23*, 830.]
- (14) Liao, X. Z.; Ma, Z. F.; Wang, L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, 522.
- (15) Murugan, A. V.; Muraliganth, T.; Manthiram, A. *Electrochem.*

- Commun.* **2008**, *10*, 903.
- (16) Recham, N.; Dupont, L.; Courty, M.; Djellab, K.; Larcher, D.; Armand, M.; Tarascon, J. M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1096.
- (17) Kim, D. H.; Kim, J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A439.
- (18) Kim, D. H.; Kim, J. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 734.
- (19) Kim, D. H.; Sim, J.; Kang, J. W. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 3949.
- (20) Li, Q. H.; Bi, D. D.; Liu, Z. H.; Liu, Z. Y.; He, F. *Chin. Mater. Sci. Eng. Powder Met.* **2008**, *13*, 79. [李启厚, 毕丹丹, 刘志宏, 刘智勇, 何峰. 粉末冶金材料与工程, **2008**, *13*, 79.]
- (21) Liu, X. H.; Zhao, Z. W. *Powder Technology* **2010**, *197*, 309.
- (22) Titirici, M. M.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3808.
- (23) Murugan, A. V.; Muraliganth, T.; Manthiram, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14665.
- (24) Muraliganth, T.; Murugan, A. V.; Manthiram, A. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5661.
- (25) Shin, H. C.; Cho, W. I.; Jang, H. J. *Power Sources* **2006**, *159*, 1383.
- (26) Liu, H.; Cao, Q.; Fu, L. J.; Li, C.; Wu, Y. P.; Wu, H. Q. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1553.