

以 Fe_2O_3 为铁源制备 LiFePO_4/C 及其电化学性能

张交辉, 谢 健, 曹高劭, 赵新兵

(浙江大学 材料科学与工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 以 Fe_2O_3 和 LiH_2PO_4 为原料, 聚丙烯为还原剂和碳源, 采用一步固相法制备了 LiFePO_4/C 复合正极材料, 研究了不同温度对合成材料电化学性能的影响。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等测试手段对合成材料进行了表征, 通过恒电流充放电测试研究了材料的电化学性能。结果表明: 于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的 LiFePO_4/C 复合材料在 0.1 、 1 、 5 C 倍率下的首次放电比容量分别为 160.4 、 143.0 、 108.3 mAh/g 。在 1 C 和 5 C 经 100 次循环后, 放电比容量分别为 138.5 mAh/g 和 100.2 mAh/g , 表现出良好的高倍率循环性能。

关键词: 锂离子电池; 磷酸铁锂; 三氧化二铁; 聚丙烯; 电化学性能

中图分类号: TM 912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-087 X(2012)05-0629-04

Preparation and electrochemical performance of LiFePO_4/C using Fe_2O_3 as raw material

ZHANG Jiao-hui, XIE Jian, CAO Gao-shao, ZHAO Xin-bing

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

Abstract: LiFePO_4/C composites were synthesized by one-step solid-state reaction using Fe_2O_3 and LiH_2PO_4 as raw materials, and polypropylene as reductive agent and carbon source. The effect of synthesis temperature on the electrochemical performance of the LiFePO_4/C composites was studied. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and so on. The electrochemical properties of the samples were investigated by galvanostatic tests. The results show that the sample synthesized at $700\text{ }^\circ\text{C}$ exhibits a first discharge specific capacity of 160.4 , 143.0 , 108.3 mAh/g at 0.1 , 1 C and 5 C respectively. The sample also exhibits a good rate capability. After 100 cycles at 1 C and 5 C , the specific capacities of 138.5 and 100.2 mAh/g are still maintained.

Key words: lithium ion battery; LiFePO_4 ; Fe_2O_3 ; polypropylene; electrochemical performance

自从 1997 年 Padhi^[1]等首次提出 LiFePO_4 作为锂离子二次电池正极材料以来, 由于其理论比容量(170 mAh/g)高, 原料价格低廉, 环境友好和安全等优点^[2], 橄榄石型 LiFePO_4 受到了人们的广泛关注, 有望成为锂离子电池的理想正极材料^[3]。然而, LiFePO_4 低的电子电导率($10^{-9}\sim 10^{-10}\text{ S/cm}$)和锂离子扩散系数($1.8\times 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{S}$)导致其高倍率性能较差^[4], 限制了其商业化应用。目前, 对 LiFePO_4 的研究集中在掺杂金属离子^[5], 碳包覆^[6,7]和优化制备工艺上。在 LiFePO_4 中分散或包覆导电碳, 不仅可以增强粒子与粒子之间的导电性, 减少电池的极化, 而且还能材料提供电子隧道, 以补偿 Li^+ 脱嵌过程中的电荷平衡, 这已成为研究者首选的改性方法。Raver^[7]等通过合成 LiFePO_4 的过程中包覆蔗糖裂解碳, 来增强 LiFePO_4 颗粒间的导电性, 使

其电化学性能有明显改善。Amine 和 Belharouak^[8]采用在烧结的气氛中混入一定含量的丙烯(C_3H_6), 得到的材料在室温和 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 时均表现出良好的循环性能。另外, 在 LiFePO_4 合成过程中加入碳可抑制晶粒生长, 减少锂离子的扩散距离, 从而提高材料的倍率性能。

本实验以三价铁(Fe_2O_3)为铁源、 LiH_2PO_4 为锂源和磷源、以聚丙烯为还原剂和碳源, 采用一步固相法制备了 LiFePO_4/C 复合正极材料, 研究了不同合成温度对所得材料性能的影响。

1 实验

1.1 LiFePO_4/C 复合材料的合成与分析

按照 LiFePO_4 化学计量比, 称取原料 Fe_2O_3 (上海国泰)、 LiH_2PO_4 (武汉百杰瑞), 以丙酮为分散剂, 按照球料比 $9:1$ 混料在行星球磨机中以 300 r/min 的转速球磨 10 h 。混合物在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌干燥后, 按照每摩尔 LiFePO_4 称取 42 g 聚丙烯, 加入干燥后的产物中, 然后在研钵中研磨处理 30 min , 得到前驱体。前驱体在氮气保护真空管式炉中焙烧, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 从室温升至 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 后分别再升温至 600 、 650 、 700 、 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 h , 随炉冷却至室温, 得到

收稿日期: 2011-12-15

基金项目: 浙江大学紫金计划; 教育部博士点基金(2010010112-0024); 浙江省教育厅科研项目(Y201016484)

作者简介: 张交辉(1987—), 男, 浙江省人, 硕士生, 主要研究方向为锂离子电池正极材料。

联系人: 赵新兵

LiFePO₄/C 复合材料。

前驱体的热分析在 DSCQ1000 型差示扫描量热仪上进行,在 N₂ 气氛下以 10 (°)/min 从室温升温至 850 °C。试样的物相分析在 Rigaku D/MAX-2500PC 型 X 射线粉末衍射仪上进行,使用 Cu 靶 K_α 射线(λ = 0.154 06 nm),Ni 滤波片,管压 40 kV,管电流 300 mA,扫描范围 10° ~ 80°。采用 FEI-Sirion 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察粉末试样的微观形貌。拉曼光谱分析在 Labor Raman HR-800 型激光拉曼光谱仪上进行,功率为 10 mW,波长为 514.5 nm。采用美国 ThermoFinnigan 公司的 Flash EA-1112 型元素分析仪测定合成产物中的碳含量。

1.2 电化学性能测试

装配 CR2025 型扣式电池对各试样进行电化学性能测试。正极材料组成为:正极活性物质(LiFePO₄/C):乙炔黑:聚偏氟乙烯 = 80:10:10(质量比),正极材料的质量约为 8~10 mg,对电极为金属锂片,隔膜为 Celgard2325 复合膜,电解液为 1 mol/L LiPF₆ 的等体积比的碳酸乙酯(EC)、二甲基碳酸酯(DMC)溶液。电池组装在充满氩气的手套箱中完成。采用武汉力兴 PCBT-100-64D 多通道电池程控测试仪在室温下进行恒电流充放电测试,充电电流与放电电流相等,测试电压范围为 2.5~4.3 V(vs. Li/Li),充放电倍率为 0.1、1、2 C 和 5 C。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的热分析

图 1 所示为 LiH₂PO₄、Fe₂O₃ 和聚丙烯混合物在 N₂ 气氛下以 10 °C/min 升温速率从室温加热到 850 °C 的 TG-DTA 图谱。

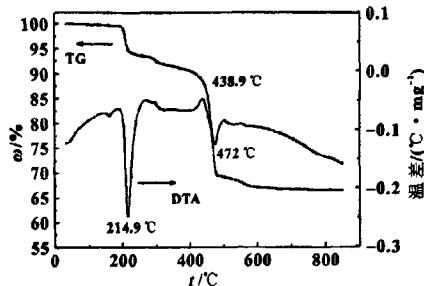


图 1 LiH₂PO₄、Fe₂O₃ 和聚丙烯混合物的 TG-DTA 曲线

从图 1 可以看出,TG 曲线上有两个明显的失重过程,从室温到 214.9 °C 的失重是由于原料中残留的丙酮、吸附的水分失去的结果。从 214.9 °C 到 472 °C 的失重对应着聚丙烯的热裂解及 LiFePO₄ 的生成过程,这与 Luyt 等^[9]报道的聚丙烯热解数据吻合,温度高于 575 °C 后质量基本不在发生变化。在图 1 的 DTA 曲线上可以看到,214.9 °C 和 472 °C 的吸热峰对应于上述两个失重过程,图中 438.9 °C 的放热峰对应于 LiFePO₄ 的合成反应,而 472 °C 的吸热峰是由聚丙烯的热解所引起^[9]。575 °C 以后无明显的质量损失,表明该体系 LiFePO₄ 的合成温度宜高于 575 °C。因此,选择 600、650、700、750 °C 和 800 °C 为合成温度。

2.2 LiFePO₄/C 的结构与形貌

原料经过球磨混料、搅拌干燥后得到红色粉末状的混合

物,其 XRD 如图 2 (A) 所示。其主要物相为 Fe₂O₃(JCPDS: 89-0596)和 LiH₂PO₄(JCPDS: 83-1340),没有观察到其他杂相,说明球磨和搅拌干燥过程中 Fe₂O₃ 和 LiH₂PO₄ 不发生反应。图 2(B)是不同温度合成的 LiFePO₄/C 复合材料的 XRD 图谱。对照 LiFePO₄ 标准图谱(JCPDS: 83-2092)可以看出,所合成材料的主相均为正交晶系 Pnmb 空间群的橄榄石型 LiFePO₄。600 °C 合成材料中含有 Fe₂P₂O₇ 杂相,与热力学上 Fe³⁺ 转化为 Fe²⁺ 的温度宜高于 650 °C 的报道相吻合^[10]。从 650 °C 开始,杂相消失,并随着合成温度的升高,LiFePO₄ 各晶面衍射峰变得尖锐,说明随着产物颗粒增长、晶体结构有序化、晶格应变释放使得产物结晶逐渐完善。

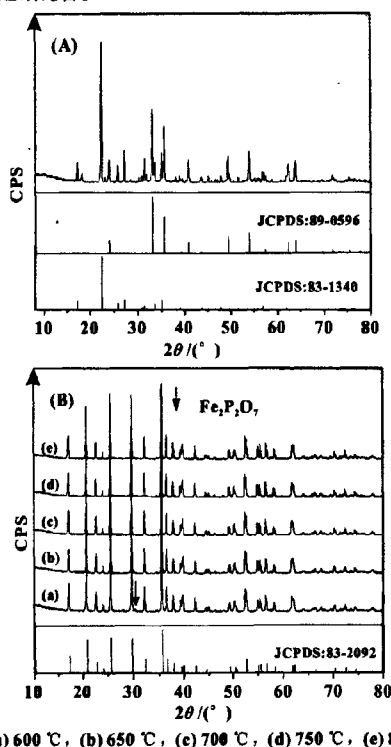
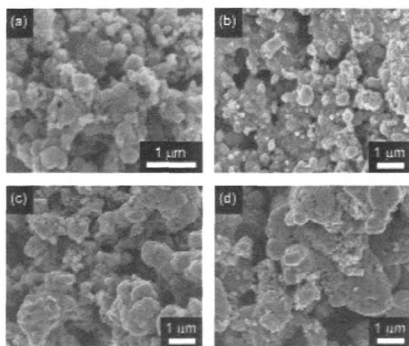


图 2 (A) 球磨干燥产物的 XRD 图谱;(B)不同温度合成的 LiFePO₄/C 的 XRD 图谱

图 3 为 650、700、750 °C 和 800 °C 下合成的 LiFePO₄/C 的 SEM 照片。从图中可以看出,不同温度下合成的 LiFePO₄/C 均呈现出球状的颗粒形貌,各试样的一次颗粒直径在 100~500 nm 左右,并且随着温度的升高逐渐团聚成微米级的大颗粒。颗粒间相互连接并有较大的孔隙,这种结构有利于电解液在电极中的渗透和扩散。固相反应材料的长大阶段的主要因素为原子和离子的扩散,根据 Arrhenius 公式可知,扩散系数与 T⁻¹ 成指数关系^[11],随着温度的升高而升高,在同样的合成时间下,颗粒从 100 nm 团聚长大至 1~2 μm 左右。

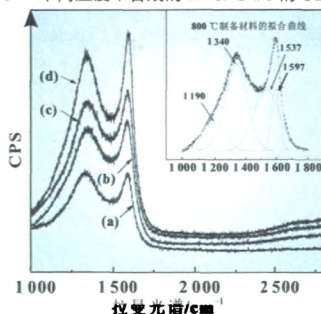
2.3 LiFePO₄/C 的碳含量及拉曼光谱分析

元素分析显示 650、700、750 °C 和 800 °C 合成产物的碳含量分别为 4.3%、3.5%、3.6% 和 3.7%(质量分数)。图 4 为合成材料的拉曼光谱,碳拉曼光谱的典型特征^[12] 出现在 1 350



(a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C

图3 不同温度下合成的LiFePO₄/C的SEM照片



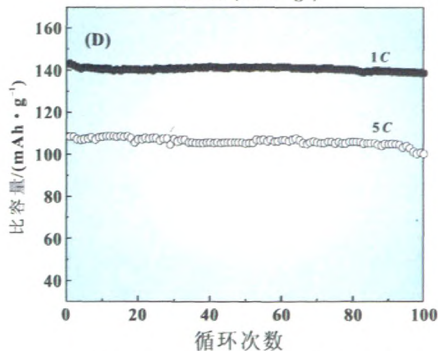
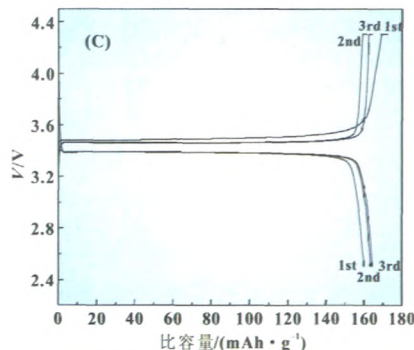
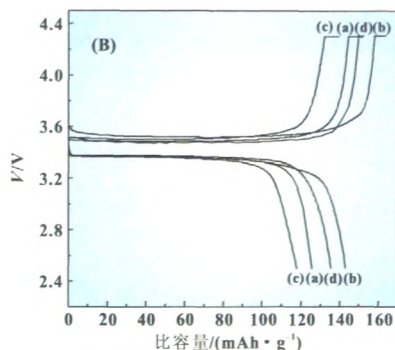
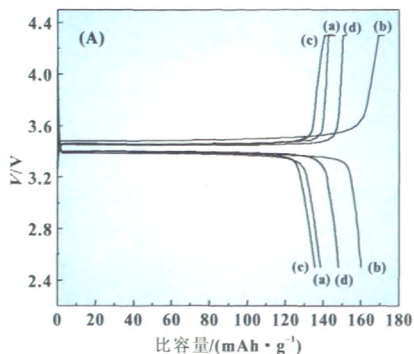
(a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C

图4 不同温度下合成LiFePO₄/C的拉曼光谱

cm^{-1} 附近的D峰(反映碳无序化)和 1590 cm^{-1} 附近的G峰(反映碳石墨化)处^[13-14]。通常认为D峰和G峰的Raman峰强度比 I_D/I_G 是表征碳石墨化程度的重要参数,石墨化程度越高的碳导电率更高。为了更精确得分析结果,将拉曼光谱进行如图4右上所示的高斯拟合,800 °C制备材料的四个拟合峰分别出现在 $1190, 1340, 1537\text{ cm}^{-1}$ 和 1597 cm^{-1} 处,且4个温度制备试样之间的峰位变化较小。各温度制备试样的 I_D/I_G 值分别为 $1.02, 0.94, 0.92$ 和 0.90 。随着温度的升高, I_D/I_G 逐渐减小,800 °C合成材料的 I_D/I_G 比值最小,石墨化程度最高,具有最高的电导率。

2.4 LiFePO₄/C的电化学性能

图5所示为不同温度下合成材料的电化学性能。图5(A)和图5(B)所示分别为所合成材料在 0.1 C 和 1 C 倍率下的充放电曲线。在 0.1 C 倍率充放电时,650、700、750和800 °C合成材料的首次放电比容量分别达到 $138.6, 160.4, 131.0, 137.8\text{ mAh/g}$;在 1 C 倍率充放电时,各温度合成材料的首次放电比容量分别达到 $125.6, 143.0, 121.0\text{ mAh/g}$ 和 121.5 mAh/g ,趋势与 0.1 C 时相同,700 °C合成材料具有最高的首次放电比容量。烧结温度低,材料结晶不够完善;但随着合成温度的升高,材料的性能先升高后下降,这是由于随着温度的升高,颗粒团聚导致材料粒径增大,增加了锂离子之间的扩散距离,使充放电时的极化增大。800 °C的容量较750 °C有所升高,是因为随着温度的升高,合成材料的电导率增加所致。图5(C)为700 °C合成产物在 0.1 C 倍率下前三周的充放电曲线,从图中可以看出其在 3.5 V 左右具有很平稳的充放电平台,随着循环的进



(a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C

图5 不同温度下合成的LiFePO₄/C的电化学性能
行,容量有所上升,是因为电解液浸润到电极材料的内部需一定时间。随着电解液的浸润,磷酸铁锂有效物质的脱嵌锂反应更易进行,从而提高了放电容量。

图5(D)为700 °C合成材料分别经过 1 C 和 5 C 倍率充放电100次的性能曲线,100次循环后, 1 C 和 5 C 放电比容量分

别为 138.5 mAh/g 和 100.2 mAh/g, 表现出良好的高倍率循环稳定性。其原因是 700 °C 下获得的 LiFePO₄/C 电导率较高、晶型比较完整、颗粒比较均匀, 有利于锂离子的扩散。

3 结论

以廉价的 Fe₂O₃ 为铁源, LiH₂PO₄ 为锂源和磷源, 聚丙烯为还原剂和碳源, 采用一步固相法成功合成了 LiFePO₄/C 复合正极材料。研究发现不同合成温度对合成碳包覆磷酸亚铁锂的电化学性能有较大影响, 从 650 °C 到 800 °C 均能制备出橄榄石结构的磷酸亚铁锂正极材料, 在 700 °C 制备出的材料结晶完整, 电化学性能最好; 0.1 C 倍率首次放电比容量达到 160.4 mAh/g, 100 次循环后, 1 C 和 5 C 放电比容量分别为 138.5 mAh/g 和 100.2 mAh/g, 表现出良好的高倍率循环性能。该方法所用原材料来源广泛, 价格低廉, 制备工艺简单, 具有良好的应用价值。

参考文献:

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Electrochemical Society, 1997, 144 (4): 1188-1194.
- [2] MACNEIL D D, LU Z H, CHEN Z H, et al. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes [J]. Journal of Power Sources, 2002, 108 (1/2): 8-14.
- [3] TAKAHASHI M, TOBISHIMA S, TAKEI K, et al. Reaction behavior of LiFePO₄ as a cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2002, 148(3/4): 283-289.
- [4] YANG S F, ZAVALI P Y, WHITTINGHAM M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3(9): 505-508.
- [5] THACKERAY M. Lithium-ion batteries-An unexpected conductor [J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 81-82.
- [6] BEWLEY S L, KONSTANTINOV K, WANG G X, et al. Conductivity improvements to spray-produced LiFePO₄ by addition of a carbon source [J]. Materials Letters, 2004, 58(11): 1788-1791.
- [7] RAVET N, CHOUINARD Y, MAGNAN J, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 503-507.
- [8] AMINE K, LIU J, BELHAROUAK I. High temperature storage and cycling of C-LiFePO₄/graphite Li-ion cells [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(7): 669-673.
- [9] LUYT A S, DRAMICANIN M D, ANTIC Z, et al. Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and nanostructured wollastonite filler [J]. Polymer Testing, 2009, 28(3): 348-356.
- [10] BARKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. Lithium iron(II) phospho-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, 6(3): A 53-A 55.
- [11] 郑威, 余红明, 曹高劼, 等. 合成温度对 LiFePO₄/C 复合材料电化学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 572-577.
- [12] KIM J K, CHOI J W, CHAUHAN G S, et al. Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(28): 8258-8264.
- [13] LOU X M, ZHANG Y X. Synthesis of LiFePO₄/C cathode materials with both high-rate capability and high tap density for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(12): 4156-4160.
- [14] LI L X, TANG X C, LIU H T, et al. Morphological solution for enhancement of electrochemical kinetic performance of LiFePO₄ [J]. Electrochimica Acta, 2010, 56(2): 995-999.



产品博览

DYG-703B油压式对辊机

邵阳市达力电源实业有限公司生产的油压对辊机系列产品, 广泛应用于国内各大锂离子电池、氢镍电池生产厂家。轧辊尺寸分别为 $\phi 200$ mm、 $\phi 300$ mm、 $\phi 400$ mm、 $\phi 500$ mm、 $\phi 600$ mm 等, 压力 60~400 t, 油压系统采用美国原装动力系统, 轴承采用进口轴承, 轧辊采用高性能合金材料, 设备性能稳定, 压力大, 轧制极片平整, 配套有放卷、切边、刷片、收卷组成极片轧片自动线, 此机已在奥柯玛、肇庆风华、TCL 等著名企业使用。



DYG-703B油压式对辊机

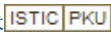
主要技术指标:

- (1) 轧辊尺寸: $\phi 600$ mm \times 650 mm, $\phi 500$ mm \times 550 mm, $\phi 400$ mm \times 450 mm, $\phi 300$ mm \times 350 mm;
- (2) 油压压力: 400 t, 300 t, 200 t, 60 t;
- (3) 功率: 15 kW, 11 kW, 7.5 kW, 5.5 kW;
- (4) 轧辊精度圆柱度: $\leq \pm 0.005$ mm;
- (5) 轧辊硬度: \geq HRC62-65;
- (6) 纠偏精度: $\leq \pm 0.5$ mm。

欢迎来电来函咨询

地址: 湖南省邵阳市建设南路 (白马田)
邮编: 422001
电话: 0739-5161769 5161291
13907390621 13007390621
传真: 0739-5161769 5161291
网址: www.dalipower.com
网络实名: 电池设备
E-mail: dali08@sina.com

以Fe2O3为铁源制备LiFePO4/C及其电化学性能

作者: 张交辉, 谢健, 曹高邵, 赵新兵, ZHANG Jiao-hui, XIE Jian, CAO Gao-shao, ZHAO Xin-bing
作者单位: 浙江大学材料科学与工程学系, 浙江杭州, 310027
刊名: 电源技术 
英文刊名: Chinese Journal of Power Sources
年, 卷(期): 2012, 36(5)

本文读者也读过(10条)

1. 曾志峰, 张海燕, 胡西多, 徐永钊, ZENG Zhi-feng, ZHANG Hai-yan, HU Xi-duo, XU Yong-zhao 磷酸铁锂掺碳纳米管的电化学性能研究[期刊论文]-电源技术2012, 36(5)
2. 马平平, 夏定国, 刘振刚, 陈宇, 胡朴, MA Ping-ping, XIA Ding-guo, LIU Zhen-gang, CHEN Yu, HU Pu 正极集流体铝箔高温预处理的耐腐蚀性研究[期刊论文]-电源技术2012, 36(5)
3. 莫祥银, 冯晓叁, 俞琛捷, 丁毅, 康彩荣, 倪聪, Mo Xiangyin, Feng Xiaosan, Yu Chenjie, Ding Yi, Kang Cairong, Ni Cong 聚羧酸对LiFePO4正极材料结构和性能的影响[期刊论文]-南京师大学报(自然科学版)2012, 35(1)
4. 黄远提, 卢周广, 郭忻, 胡菁, 唐有根, HUANG Yuan-ti, LU Zhou-guang, GUO Xin, HU Jin, TANG You-gen 双层碳包覆LiFePO4合成和电化学性能研究[期刊论文]-电池工业2012, 17(1)
5. 刘雅敏, 赵秀芸, 夏定国, LIU Ya-min, ZHAO Xiu-yun, XIA Ding-guo 微/纳米结构MnO负极材料的制备与储锂性能[期刊论文]-电源技术2012, 36(5)
6. 刘春娜 锂氟化碳电池技术进展[期刊论文]-电源技术2012, 36(5)
7. 常泽辉, 田瑞, 侯静, CHANG Ze-hui, TIAN Rui, HOU Jing 太阳能电池光伏光热一体化系统的性能研究[期刊论文]-电源技术2012, 36(5)
8. 唐致远, 王晓静, 闫继, 马莉, TANG Zhi-yuan, WANG Xiao-jing, YAN Ji, MA Li 锂离子电池正极材料LiFePO4的研究进展[期刊论文]-电源技术2012, 36(5)
9. 张丹红, 汪江卫, 刘开培, 苏义鑫, ZHANG Dan-hong, WANG Jiang-wei, LIU Kai-pei, SU Yi-xin HEV车载复合电源系统控制策略优化研究[期刊论文]-电源技术2012, 36(5)
10. 刘丽英, 张海燕, 张映慧, LIU Li-ying, ZHANG Hai-yan, ZHANG Ying-hui 焙烧温度对溶胶-凝胶法制备磷酸铁锂的性能[期刊论文]-电源技术2012, 36(5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dianyjs201205005.aspx