

聚羧酸对 LiFePO_4 正极材料结构和性能的影响

莫祥银¹, 冯晓叁¹, 俞琛捷¹, 丁毅², 康彩荣², 倪聪²

(1. 南京师范大学分析测试中心, 江苏 南京 210046)

(2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 为了改善磷酸铁锂的电化学性能,以碳酸锂、草酸亚铁、磷酸二氢铵为原料,聚羧酸为碳源,用两步球磨高温固相法合成了锂离子电池正极 LiFePO_4/C 复合材料. 讨论了聚羧酸含量对 LiFePO_4/C 的结构和性能的影响. 一方面,用 X 射线衍射、扫描电子显微镜/X-射线能谱仪等方法研究了聚羧酸对 LiFePO_4/C 晶体结构和表面形貌的影响. 另一方面,用电化学方法研究了聚羧酸对 LiFePO_4/C 的充放电性能和循环稳定性的影响. 研究结果表明:聚羧酸作为碳源包覆合成的 LiFePO_4/C 具有单一的橄榄石结构,颗粒大小均匀,具有良好的电化学性能和循环稳定性. 其中,加入聚羧酸量为 10wt. % 的样品表现出最好的电化学性能,在 0.1C 下首次放电比容量为 130.6 mAh/g.

[关键词] 锂离子电池, 正极材料, LiFePO_4 , 聚羧酸, 包覆

[中图分类号] TM912.9 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)01-0058-05

Effect of Polycarboxylate on Structure and Performance of LiFePO_4 Cathode Material

Mo Xiangyin¹, Feng Xiaosan¹, Yu Chenjie¹, Ding Yi², Kang Cairong², Ni Cong²

(1. Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical performance of LiFePO_4 , LiFePO_4/C cathode material was synthesized for lithium rechargeable batteries by two step ball-milling and high temperature solid-state reaction, using Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ as raw materials and polycarboxylate as carbon source. The effect of different contents of polycarboxylate on the structure and performance of the samples was discussed. On the one hand, the effect of polycarboxylate on crystal structure and surface morphology of LiFePO_4/C composite material was investigated by using X-ray diffraction, and scanning electron microscope/X-ray energy dispersive spectroscopy. On the other hand, electrochemical measurements were used to study the effect of polycarboxylate on charge/discharge performance and cycle stability of LiFePO_4/C composite material. The results indicated that the prepared samples by coating polycarboxylate had single olivine structures and uniform particle sizes, and exhibited excellent electrochemical performances and enhanced stabilities. Among them, the product with polycarboxylate content of 10wt. % showed the best specific discharge capacity and cycle performance, and its first specific discharge capacity was 130.6 mAh/g at 0.1C.

Key words: lithium rechargeable batteries, cathode material, lithium iron phosphate, polycarboxylate, coating

自从 Padhi 等^[1]发现磷酸铁锂能可逆地嵌入和脱嵌锂离子,可充当锂离子电池正极材料以来,磷酸铁锂引起了研究人员的广泛关注. 磷酸铁锂具有比能量高、放电电压高且平稳、较好的循环性能、无污染、无记忆效应等优点,是最具发展前景的锂离子电池正极材料之一. 然而,磷酸铁锂自身极低的电子电导率和锂离子扩散速率限制了其大规模的应用^[2]. 目前改善磷酸铁锂电子电导率和锂离子扩散速率的方法主要

收稿日期: 2011-04-22.

基金项目: 国家“973”项目(6134501ZT01-004-02)、江苏省自然科学基金项目(2007191SB90098)、德意志学术交流基金项目(DAAD Section 423-China, Mongolia).

通讯联系人: 莫祥银, 博士, 教授, 研究方向: 应用化学. E-mail: moxiangyin@njnu.edu.cn

有3种^[3]: (1) 在材料表面包覆一层电子电导率高的材料,如碳或金属^[4-6],可以提高 LiFePO_4 的电化学性能,本论文中包覆聚羧酸 10wt. % 时在 0.1C 下首次放电比容量为 130.6 mAh/g,与 Fei Gao^[7] 等中的电化学性能相当; (2) 在 LiFePO_4 的锂位或者铁位掺杂高价金属离子,提高材料的本征电导率^[8]; (3) 合成粒径和形貌均匀的小尺寸颗粒,缩短锂离子的嵌入/嵌出距离,改善锂离子的扩散速率^[9,10].

本文采用两步球磨固相法,锂源选用碳酸锂,铁源选用草酸亚铁,磷源选用磷酸氢二铵,以聚羧酸为碳源,原料经过球磨混合后进行热处理得到 LiFePO_4/C 复合材料.

1 实验

1.1 样品的制备

按照化学计量比 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 0.5:1:1$ 配料3份,分别加入 0wt. %, 10wt. % 和 20wt. % 的聚羧酸,在室温下以乙醇为球磨介质,球料比为 10:1,球磨时间为 10 h,得到混合原料.球磨后移至自制管式炉,通氩气保护,以一定升温速率加热到一定温度,预烧温度 330℃ 保温 10 h,得到前驱体,取出再次球磨 6 h,移至管式炉,氩气保护于 650℃ 恒温 10 h,随炉冷却后得到样品 a, b, c.

1.2 材料表征

实验采用美国 Erkiecm-Er 型热重-差热仪(TG/DTA)对材料进行热反应分析;采用日本理学公司的 D/Max2500VL/PC 型阳极转靶 X 射线衍射仪对样品进行物相晶体结构分析;采用日本电子公司的 JSM-5610LV 扫描电子显微镜观察样品的形貌与微结构;采用美国 Thermo Fisher 公司的 Vantage IV 型 X-射线能谱仪进行样品所含元素的成分分析.

1.3 电池组装与测试

采用涂片法制备电极,以 NMP(N-methyl-2-pyrrolidinone)为溶剂,将原料按比例(LiFePO_4 : 乙炔黑: PVDF = 80:10:10)经充分研磨混合成正极液涂在铝箔上,真空烘箱中干燥 12h,压片得到正极片,以金属锂片为对电极片,1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}$ (1:1)为电解液,Celgard2400 为隔膜,在氩气保护手套箱中组装成不锈钢模拟电池,用蜡密封该电池.在 Arbin 电化学工作站进行恒流充放电性能测试,测试条件:2.5 V ~ 4.2 V,以 0.1C 恒流充放电.

2 结果与讨论

2.1 TG/DTA 分析

图1为 LiFePO_4/C 前驱体在氩气保护条件下从室温到 800℃ 的 TG/DTA 曲线.从图中可以看出,在 100℃ ~ 400℃,TG 曲线呈现明显下降趋势,在 307.2℃ 和 411.2℃ 存在放热峰,是由于前驱体在此温度范围内发生了分解反应,释放出了 NH_3 、 CO_2 和 H_2O ,造成了明显的质量损失.450℃ 之后,曲线渐渐平缓,质量损失趋于平稳.在 632.7℃ 时出现放热峰,主要与 LiFePO_4/C 的形成有关.因此,本实验中将选择合成温度为 650℃.

2.2 XRD 分析

图2为聚羧酸包覆后合成样品的 XRD 晶相分析结果.从图中可以看出,所制备的材料均有尖锐的衍射峰,样品衍射峰的位置与 JCPDS(40-1499)磷酸铁锂相一致,为单一的橄榄石结构,空间群为 Pmnb.由于所制备的材料表面包覆聚羧酸形成的碳很少,因此在 XRD 图上没有观测到有关碳的衍射峰,碳的包覆没有改变磷酸铁锂的橄榄石结构.这也是碳包覆对磷酸铁锂进行改性以提高其性能的理论基础.通过对比发现,包覆碳的样品的特征衍射峰比没有包覆的样品更加尖锐,而晶粒大小和峰的半高宽成反比,由此可见,包覆碳的样品的粒径更大,结晶更加完整.这是因为

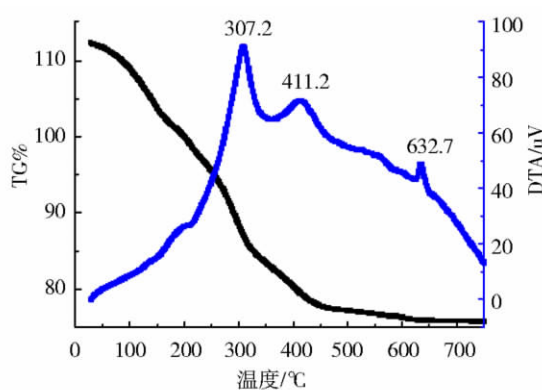


图1 LiFePO_4/C 前驱体 TG/DTA 图
Fig.1 TG/DTA diagrams for LiFePO_4/C precursor with polycarboxylate

包覆的碳在提高电导率的同时也有效地抑制了磷酸铁锂晶粒的生长.

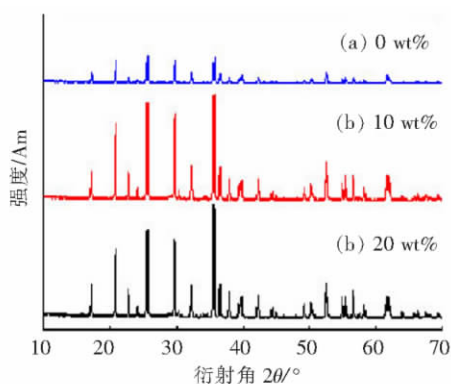


图2 样品 LiFePO_4/C 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns for LiFePO_4/C powders with different polycarboxylate

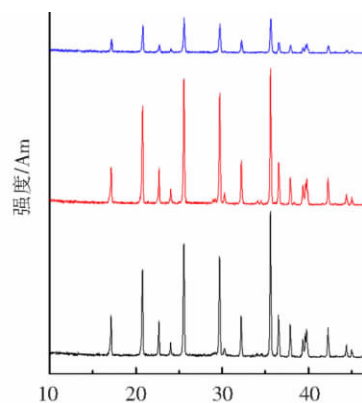


图3 图2的局部放大图

Fig.3 Partial enlargement of Fig.2

2.3 SEM/EDS 分析

图4是包覆聚羧酸后合成的 LiFePO_4/C (0wt. % ,10wt. % 和 20wt. %) 的 SEM 图. 从图中可以看出,未包覆的磷酸铁锂颗粒分布不均匀且棱角分明,颗粒较大,部分区域呈块状. 在包覆了聚羧酸之后,磷酸铁锂颗粒的粒径明显减小,碳分布在磷酸铁锂颗粒之间或包覆在颗粒表面. 与未包覆的样品相比,包覆碳后的磷酸铁锂粒度分布更加均匀. 从图中同样可以看出,与其他平行组相比,包覆 10wt. % 的磷酸铁锂的粒径最小,分布最均匀. 聚羧酸是一种性能优异的表面活性剂,对固态粉体能起到良好的分散作用. 其作为碳源进行表面包覆,一方面,可以营造还原气氛,抑制 Fe^{2+} 的氧化;另一方面,可以包覆在磷酸铁锂颗粒表面,有效阻止磷酸铁锂晶体颗粒的长大. LiFePO_4/C 复合材料的粒径越小,导电性越好,电化学迁移过程中 Li^+ 的扩散路径越短,电化学性能越优异.

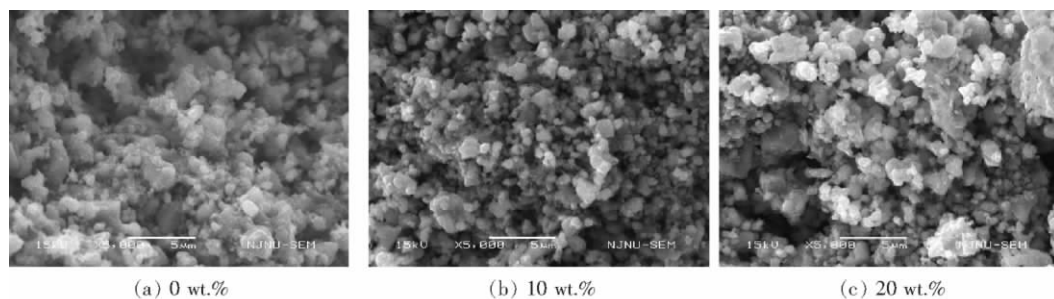


图4 样品 LiFePO_4/C 的 SEM 图

Fig.4 SEM images of LiFePO_4/C powders with different polycarboxylate

图5是样品的 EDS 分析图谱. 本实验利用 EDS 分析图谱对样品进行所含元素的定性分析. 从图谱中可以看出,除了样品中的组成元素主要有 Fe、P、O 和 C 等. 因为能谱仪所测元素范围一般为 $4\text{Be} \sim 94\text{Pu}$, 对于磷酸铁锂材料中所含的轻元素 Li 不在能谱仪检测范围内,所以在谱图中没有能够得到体现.

2.4 电化学性能测试

图6为加入聚羧酸合成的样品在 0.1C 倍率下进行充放电测试的首次放电曲线. 图中曲线 a 为没有包覆碳的纯磷酸铁锂的首次放电曲线. 从图中可以看出,未包覆的磷酸铁锂的放电平台为 3.25 V ~ 3.37 V 之间,放电平台最短. 同时放电电压变化比较大,首次放电比容量仅为 117 mAh/g,与理论放电比容量的差距较大. 和加入聚羧酸制得的磷酸铁锂的首次放电曲线相比,从图中可以看出 2 个样品均在 3.3 V 左右出现了放电平台,其中包覆 10wt. % 的放电平台在 3.25 V ~ 3.30 V 之间,放电平台最长;同时放电电压的变化非常平缓,首次放电比容量为 130.6 mAh/g,与理论放电比容量最接近. 20wt. % 的放电平台在 3.30 V ~ 3.37 V 之间,放电电压的变化比较平缓,首次放电比容量为 120 mAh/g.

同时结合图7循环曲线可以看出,经 10 次循环后,未包覆的磷酸铁锂容量保持率为 80.8%,包覆 20wt. % 的磷酸铁锂容量保持率为 87.1%,而包覆 10wt. % 的磷酸铁锂容量保持率为 92.9%,容量仅损失 7.1%,表现出最好的电化学性能. 这与前面的 XRD 和 SEM 形貌观察结果相一致.

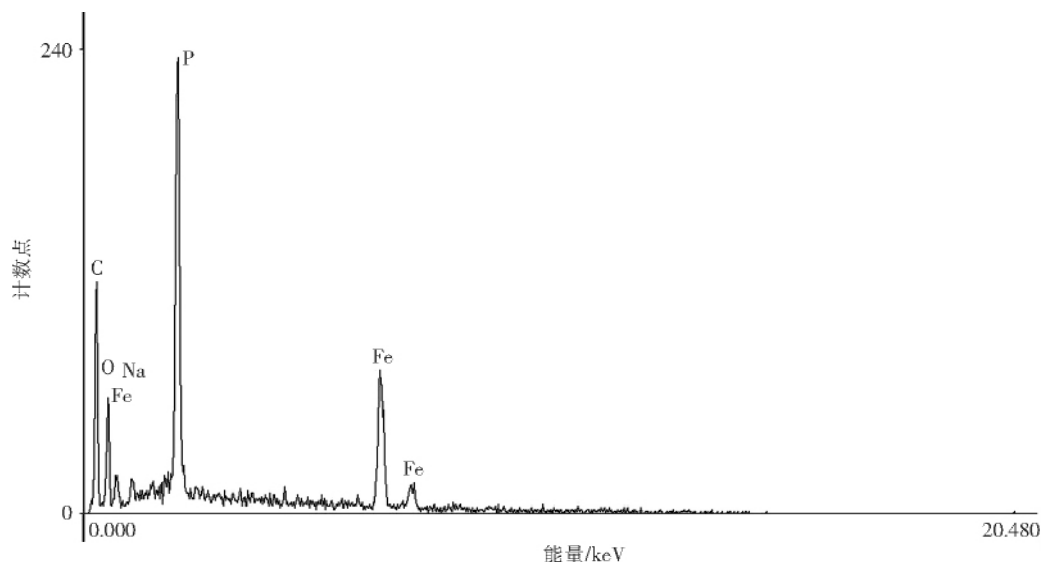


图 5 样品 EDS 分析图谱

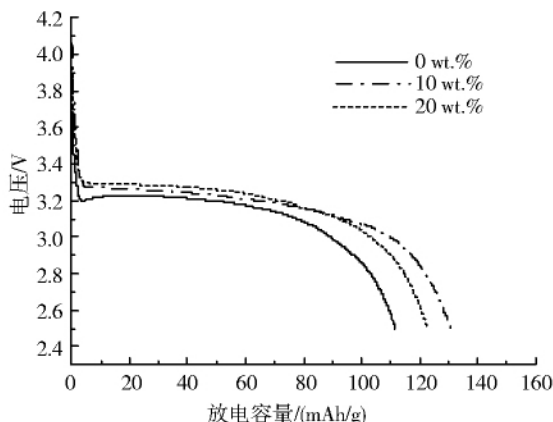
Fig.5 EDS pattern of doped- LiFePO_4/C 

图 6 样品在 0.1C 下的首次放电曲线

Fig.6 Initial discharge curve of the samples at 0.1C

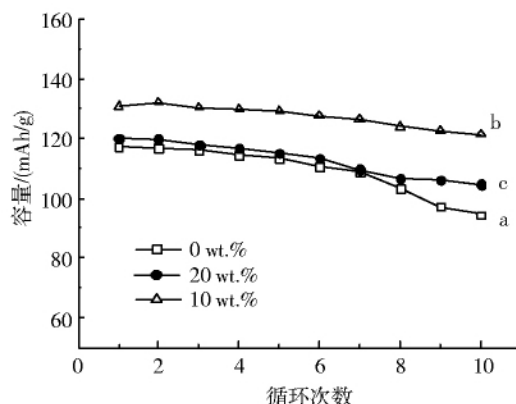


图 7 样品的循环曲线

Fig.7 Cycle curves of the samples

以上结论充分说明:加入聚羧酸能提高磷酸铁锂的电化学性能,表面包覆的碳是良好的导电性材料,具有很好的传递电子的能力,提高了电子电导率.包覆 10wt.% 聚羧酸的磷酸铁锂的颗粒最小且分布较均匀,电化学性能良好,而没有包覆的磷酸铁锂的颗粒最大,甚至呈块状,放电比容量低.大颗粒影响了锂的扩散,这是由于脱嵌锂过程是 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面反应,锂离子扩散是反应的限制性步骤,在充放电过程中,锂离子的扩散有一个临界面积,当 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面面积小于临界面积时,锂离子就不可能发生可逆的脱嵌,而在颗粒内部形成非活性中心,从而造成磷酸铁锂材料容量损失.颗粒尺寸越大,能可逆脱嵌锂离子的临界面积就越大,残留在颗粒内部的非活性中心就越大,活性材料损失就越大.

3 结语

以碳酸锂、草酸亚铁和磷酸氢二铵为原料,聚羧酸为碳源,采用两步球磨固相法合成了 LiFePO_4/C 复合正极材料.包覆聚羧酸量为 10wt.% 的样品在 0.1C 下首次放电比容量为 130.6 mAh/g,且循环性能良好,10 次循环后容量保持率为 92.9%,性能均优于包覆量为 0wt.% 和 20wt.% 的样品,表现出最好的电化学性能.添加聚羧酸可以改善磷酸铁锂的电化学性能,是一种很好的碳源.

[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]. J Electrochem Soc ,1997 ,144(4) : 1 188-1 194.
- [2] 倪聪,莫祥银,俞琛捷,等. 纳米磷酸铁锂的研究进展[J]. 化工新型材料,2010,38(5) : 1-4.
- [3] 康彩荣,沈丽娜,丁毅,等. 锂离子电池正极材料锰酸锂的制备与改性研究[J]. 无机盐工业,2009(2) : 10-13.
- [4] Belharouak I ,Johnson C ,Amine K. Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated LiFePO_4 [J]. Electrochemistry Communications ,2005 ,7: 983-988.
- [5] 康彩荣,莫祥银,丁毅,等. 两步合成法制备 LiFePO_4 -C 复合材料及其性能[J]. 材料导报,2009,23(5) : 320-321, 333.
- [6] Park K S ,Son J T ,Chung H T ,et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. Solid State Communications ,2004 ,129: 311-314.
- [7] Fei Gao ,Tang Zhiyuan ,Xue Jianjun. Effects of different iron sources on the performance of LiFePO_4/C composite cathode materials [J]. Journal of University of Science and Technology 2008 ,15(6) :802
- [8] 康彩荣,莫祥银,丁毅,等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiFe}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的电化学性能研究[J]. 功能材料,2010,41(2) : 208-210.
- [9] 康彩荣,莫祥银,丁毅,等. 锰离子掺杂磷酸铁锂的制备与电化学性能研究[J]. 电子显微学报,2009,28(特刊) : 72.
- [10] Lee S B ,Cho S H ,Cho S J ,et al. Synthesis of LiFePO_4 material with improved cycling performance under harsh conditions [J]. Electrochemistry Communications ,2008 ,10: 1 219-1 221.

[责任编辑:顾晓天]