

文章编号: 1006-3471 (2006) 03-0262-004

分散剂 PVA 对水热反应制备 LiFePO_4 性能的影响

李会林, 詹 晖*, 周运鸿

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 应用改进的水热反应法制得粒径小且分布均匀的 LiFePO_4 颗粒, 煅烧时加葡萄糖形成包覆碳. XRD、SEM 和充放电测试表明, 该材料粒径约 200 nm, 颗粒的尺寸分布比较均匀, 具有 3.45 V 的放电平台, 放电容量最高达到 140 mAh/g, 循环到第 40 周容量仅衰减 2.1%. 详细讨论了如何有效调控 LiFePO_4 的粒子尺寸以及包覆碳对其电化学性能的影响.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4 ; 粒径; 包覆碳; 电化学性能

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

以 LiFePO_4 作为锂离子电池正极材料是目前研究的热点之一, 其优点是: 原料来源广泛、价格低廉、结构稳定、平台特性优良、热稳定性佳、对环境友好等^[1]. 但它的电子电导率极低, 室温下仅为 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ S/cm}$, 属于一种半导体材料; 况且该材料的锂离子扩散速率也不如人意, 使得它在大电流充放电时容量迅速下降, 高倍率性能差, 从而制约了它的实际应用^[2].

解决 LiFePO_4 电导率低和离子扩散慢的问题, 目前研究认可的途径主要有二: 1) 合成 LiFePO_4/C 复合材料或通过其他途径增强其导电性; 2) 制备粒径小且分布均匀的 LiFePO_4 颗粒, 以减少锂离子的扩散路径^[3].

据此, 本文采用一种改进的水热法, 首先在水热反应中借助添加 PVA 分散剂制得颗粒小且粒径分布均匀的 LiFePO_4 前驱体, 并于煅烧处理时加入葡萄糖使 LiFePO_4 颗粒表面形成包覆碳, 从而提高材料的导电性. 所得 LiFePO_4 性能优良, 以 50 mA/g 进行充放电时, 容量达到 140 mAh/g, 且循环性能良好, 经过 40 周循环容量仅衰减 2.1%.

1 实验

1.1 LiFePO_4/C 材料制备

以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作原料, 添加 PVA 分散剂, 用水热法制备 LiFePO_4 前驱体的反应釜装置如图 1 所示.

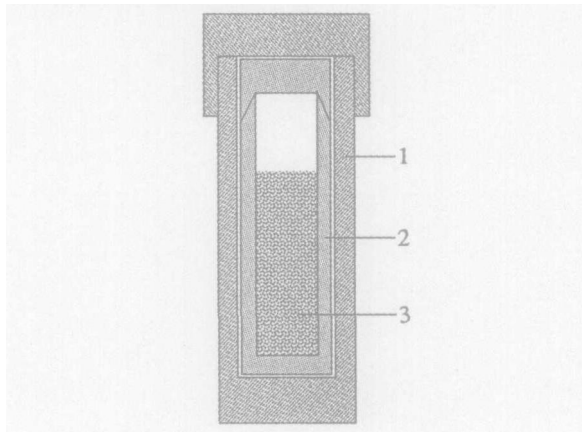
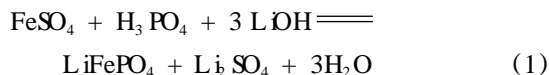


图 1 水热反应装置示意图

Fig 1 Sketch map of the hydrothermal vessel
1) sheath, 2) PTFE vessel, 3) reactant

反应式为:



如上, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 各物质的量按反应式计量比为 1 1 3, 加入的 PVA 是 LiFePO_4 前驱体理论产量的 1% (by mass). 反应物

溶液在聚四氟乙烯反应罐中混合均匀后,迅速密封于不锈钢套中,放在烘箱 150 下加热 5 h,自然冷却后,将沉淀物用二次蒸馏水反复洗涤并抽滤,并于真空干燥箱中 60 烘干,即得 LiFePO_4 前驱体。然后,把它与葡萄糖溶液混合均匀,在氩气气氛中 600 煅烧 6 h,制得 LiFePO_4/C 复合材料。

1.2 电化学性能测试

将活性物质 (LiFePO_4/C)、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 按 85:10:5 的质量比制成膜,压在不锈钢集流网上作正极,金属锂片为负极,1.0 mol/L $\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{DMC}$ (EC 与 DMC 的体积比为 1:1) 作电解液。正负极用 Celguard 2400 膜隔开,在充满氩气的手套箱中装配成扣式电池。用蓝电程控全自动充放电测试仪作恒电流充放电实验,充放电电压范围是:2~4.2 V (vs Li/Li^+ , 下同),充放电电流 50 mA/g,室温下测试。

1.3 材料表征

使用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (日本岛津) 测定产物的结构。镍滤光片和石墨单色器滤波,旋转阴极 Cu 靶 K 辐射,管电压 40 kV,管电流 30 mA,波长 0.154 056 nm,扫描速率 4 °/min。

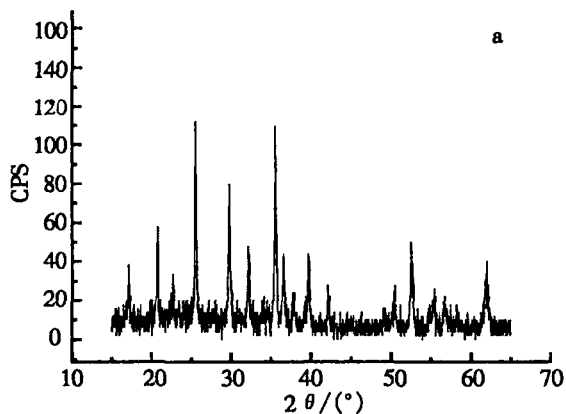
用 FEG SEM Sirion 扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。

LiFePO_4/C 复合材料的碳含量由称重法测定,称取一定量的样品溶于 4.0 mol/L 盐酸溶液,充分反应后,过滤并洗涤残留的碳,之后干燥称量即得样品的含碳量。

2 结果与讨论

2.1 材料的 XRD 分析

图 2 分别示出由水热法制备的 LiFePO_4 前驱体



(a) 及其煅烧后最终产物 (b) 的 XRD 图谱。由图可知,前驱体及其煅烧产物的 XRD 谱线均与 LiFePO_4 标准图谱基本一致。表明该前驱体已经是晶相比较完整的橄榄石型晶体 LiFePO_4 ,这是其他湿法合成难以实现的。这样,其后续的煅烧处理就可在较低的温度和较短的时间内得到目标产物。由图 2b 可见,煅烧产物的衍射峰强度增加,杂质峰强度减弱,表明经过煅烧后样品纯度增加,晶型变好。

2.2 形貌分析

图 3 是水热反应未添加 (a) 和添加 PVA (b) 的前驱体与其煅烧产物 (c) 的扫描电镜照片 (放大 5000 倍)。

由图可见,对于未添加 PVA 的前驱体其晶粒棱角较分明,粒径约 1~2 μm,与前人报道一致, Shoufeng Yang 等^[4]和 Sylvain Franger 等^[3]各用水热反应制得的 LiFePO_4 平均粒径分别为 3 μm 和 ~1 μm。而本文利用添加聚乙烯醇 PVA 制得的 LiFePO_4 粒径明显减小,约为 200 nm,而且粒径分布比较均匀,这主要是因为聚乙烯醇使溶液粘性增大,反应物分散均匀,阻止了晶粒过大生长。

2.3 材料电化学性能分析

图 4 和图 5 分别示出 LiFePO_4/C 复合材料的第 1 周充放电曲线及其放电容量的循环性能变化 (50 mA/g)。图 4 给出,第 1 周的充放电电压平台依次为 3.5 V 和 3.45 V,而充放电容量各为 134.7 和 132.7 mAh/g,充放电效率达到 98% 以上。经第 1 周的充放电后,该材料容量于前 12 周稳步上升,至第 12 周放电容量达到 140 mAh/g (见图 5)。究

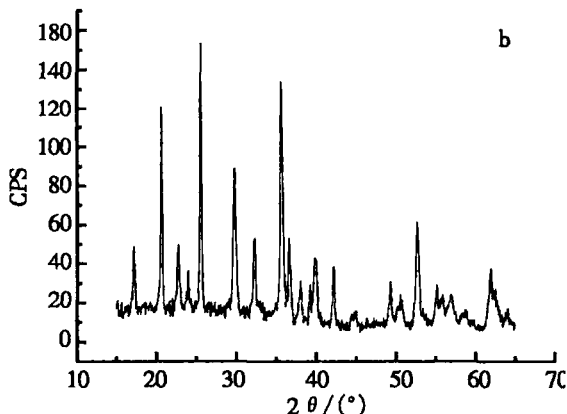


图 2 改进水热法制备的前驱体 (a) 及其煅烧产物 (b) 的 XRD 图谱

Fig 2 XRD pattern for the precursor (a) and the final product (b) prepared by improved hydrothermal method

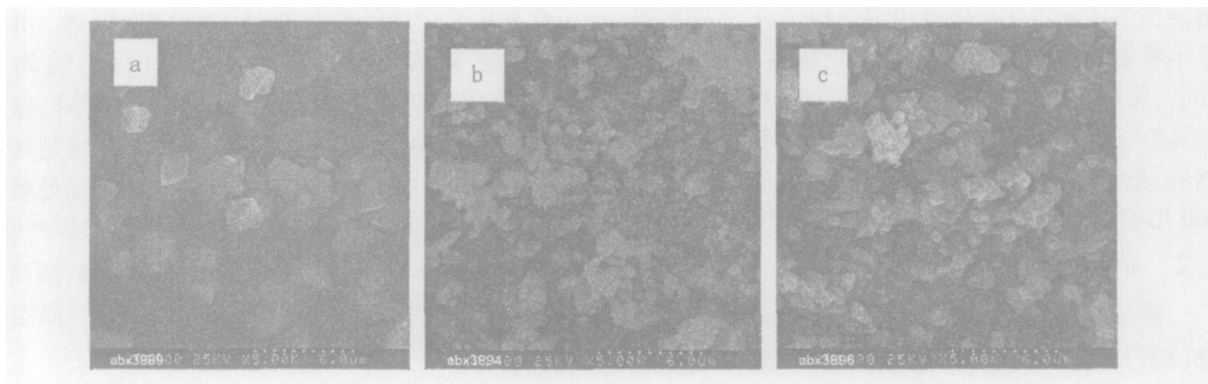


图 3 应用水热法制备的 LiFePO_4 前驱体 未添加 PVA 分散剂 (a), 添加 PVA 分散剂 (b) 的及其煅烧产物 (c) 的扫描电镜照片

Fig 3 SEM images of the LiFePO_4 precursor without PVA addition (a), with PVA addition (b) and its final product (c) prepared by improved hydrothermal method

其原因可能是: 包覆了碳的 LiFePO_4/C 起先并不被电解液充分浸润, 但随着循环的进行, 电解液不断向颗粒之间渗透, 从而产生更多的反应位点, 有利于锂离子在电极/电解液界面上的传输, 于是比容量也逐渐上升^[5]。如图, 经过 40 周循环, 其容量仍余 137 mAh/g, 与最高的 140 mAh/g 相比, 仅衰减 2.1%。(此处比容量计算未除去碳的质量 (含量约 3.6%))。

以上表明, 该材料的容量较高, 电压平台及循环性能均较好, 这主要归因于两个重要因素:

1) 颗粒较小且分布均匀; 2) 颗粒表面比较均匀地包覆了碳。Shoufeng Yang 等^[4] 同样用水热反应制得的包覆碳 LiFePO_4 , 由于颗粒稍大, 以 $0.14 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 放电, 容量只有 $100 \text{ mAh}/\text{g}$; Shigehisa Taji-

mi 等^[6] 使用添加 PEG 的水热反应制得 LiFePO_4 , 虽颗粒小但未包覆碳, 以 $35 \text{ mA}/\text{g}$ 放电, 其第 1 周容量可达 $143 \text{ mAh}/\text{g}$, 但循环到第 15 周就衰减到 $120 \text{ mAh}/\text{g}$

LiFePO_4 的粒径及分布显著地影响其电化学性能, 原因如下: 当 Li^+ 在 LiFePO_4 中嵌入脱出时, LiFePO_4 的晶格会相应地发生膨胀和收缩, 但其结构特点使体积变化受到限制, 导致 Li^+ 的扩散速率很低。又因 Li^+ 在 LiFePO_4 中的嵌脱是一个两相反应^[2], Li^+ 的扩散要经过 LiFePO_4 相和 FePO_4 相的界面, 这更增加了扩散的困难。Takahashi^[7] 分别用循环伏安 (CV) 和交流阻抗 (EIS) 测量并计算了 LiFePO_4 的电子导电活化能和离子扩散活化能, 指出 LiFePO_4 受离子扩散限制的程度更大。因而, 其

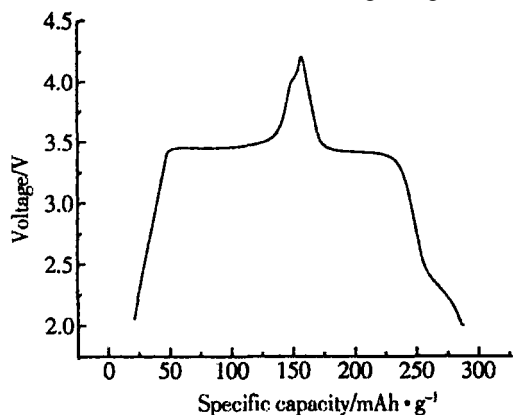


图 4 改进水热法制备的 LiFePO_4/C 第 1 周充放电曲线
Fig 4 First Charge/discharge curve of LiFePO_4/C product prepared by improved hydrothermal method

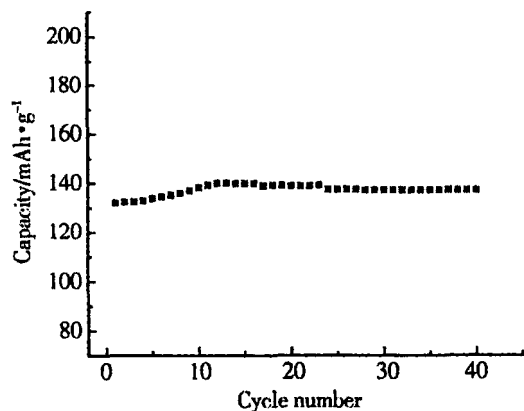


图 5 改进水热法制备的 LiFePO_4/C 的放电容量循环性能
Fig 5 Cycleability of the LiFePO_4/C product prepared by improved hydrothermal method

晶粒尺寸对材料容量就有很大的影响。晶粒半径越大, Li^+ 的固相扩散路程越长, 其嵌入脱出就越困难, LiFePO_4 容量的发挥就愈受到限制。减小晶粒粒径, 有利于 Li^+ 的嵌入脱出, 从而可提高活性材料的充放电性能和循环性能。这也是改善 LiFePO_4 利用率的一个关键。

倘如于 LiFePO_4 晶体内分散或其表面包覆导电碳, 一方面可增强晶粒之间的导电性, 减少电池的极化; 另一方面还能为 LiFePO_4 提供电子隧道, 以补偿 Li^+ 嵌脱过程中的电荷平衡^[8]。同时碳的包覆还可以提高材料的比表面积, 有利于材料和电解质充分接触, 从而改善微粒内层活性 Li^+ 的嵌入脱出性能^[9]。本文利用葡萄糖分解产生碳对 LiFePO_4 颗粒进行了比较均匀的包覆, 较大提高了 LiFePO_4 颗粒的导电性能, 从而提高了它的比容量和循环性能。

3 结 论

应用水热法, 通过添加分散剂 PVA 和葡萄糖制备 LiFePO_4 的确有助于形成颗粒尺寸小且分布均匀的 LiFePO_4 , 同时还能有效改善该材料的导电性, 从而提高其电化学性能。

参考文献 (References):

[1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414: 359 ~ 367.

[2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B, et al Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 (4): 1 188 ~ 1 194.

[3] Sylvain Franger, Carole Bourbon, Carole Bourbon, et al Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, (119 ~ 121): 252 ~ 257.

[4] Shoufeng Yang, Peter Y, Zavalij, et al Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3: 505 ~ 508.

[5] Liao X Z, Ma Z F, He Y S, et al Electrochemical behavior of LiFePO_4/C cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152 (10): A1969 ~ A1973.

[6] Shigehisa Tajimi, Yosuke Ikeda, Kazuyoshi Uematsu, et al Enhanced performance of LiFePO_4 prepared by hydrothermal reaction[J]. *Solid State Ionics*, 2004, (175): 287 ~ 290.

[7] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, (148): 283 ~ 289.

[8] Brian L Cushing, John B Goodenough Influence of carbon coating on the performance of a $\text{LMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode[J]. *Solid State Ionics*, 2002, (4): 1487 ~ 1493.

[9] SHI Zhi-cong (施志聪), LI Chen (李晨), YANG Yong (杨勇). The electrochemical performance studies on novel LiFePO_4 cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2003, 9 (1): 9 ~ 14.

The Influence of PVA as Disperser on LiFePO_4 Synthesized by Hydrothermal Reaction

LI Hui-lin, ZHAN Hui*, ZHOU Yu-hong

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China)

Abstract: LiFePO_4 was synthesized by means of hydrothermal reaction, in which PVA acts as disperser and glucose as carbon source. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electrochemical measurement. SEM results show that the sample is homogeneously composed of grains with a particle size of ca. 200 nm. In the charge/discharge test, the products exhibited a 3.45 V discharge voltage plateau and a maximum specific capacity of 140 mAh/g. After 40 cycles, its capacity only declined by 2.1%. Besides these, the mechanism for the influence of the particle size and carbon coating on the electrochemical property of LiFePO_4 material was discussed in detail.

Key words: Lithium ion batteries, Cathode material, LiFePO_4 , Particle size, Carbon coating, Electrochemical performance