

复合正极材料 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 的制备及性能研究

陈 威^{1,2}, 彭文杰¹, 王志兴¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 湖南杉杉户田新材料有限公司, 长沙 410205)

摘 要: 采用二步固相法制备了 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合正极材料. 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜和透射电镜表征样品的晶体结构、形貌、粒径和包覆状态, 并研究了铝粉加入量对复合材料电化学性能的影响. 结果表明, 金属 Al 与 LiFePO_4 发生了界面反应, 生成多种副产物, 并在 LiFePO_4 的表面形成钝化膜. 在 LiFePO_4 颗粒的表面包覆有不规则形状的金属铝和 1~2 nm 的碳层. 当铝粉加入量为 3wt% 时, $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料的电化学性能最佳, 室温 10C 倍率下放电克容量为 117.8 mAh/g; 样品在 -20°C 下, 0.1C 放电克容量为 105.6 mAh/g, 相对于常温的放电容量比率为 73.8%.

关 键 词: 磷酸铁锂; 复合正极材料; 铝; 碳包覆

中图分类号: TM912 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ Composite Cathode Material

CHEN Wei^{1,2}, PENG Wen-Jie¹, WANG Zhi-Xing¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Hunan Shanshan Toda Advanced Material Co. Ltd., Changsha 410205, China)

Abstract: $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ composite cathode materials were synthesized by two-step solid-state method. The crystalline structure, morphology, the particle size and the coated state of the samples were characterized by XRD, SEM and TEM. The effect of the amounts of Al powder on the electrochemical properties of the composite was investigated. The results show that the interface reaction occurs between metal Al and LiFePO_4 , resulting in the formation of several by-products and the passive film on the surface of LiFePO_4 . The surface of LiFePO_4 particles are coated by the irregularly shaped metal Al and a thin carbon layer of 1–2 nm. The $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ containing 3wt% Al shows the best electrochemical performances, with discharge specific capacity of 117.8 mAh/g at 25°C and 10C rate, and discharge specific capacity of 105.6 mAh/g at -20°C and 0.1C rate, and discharge capacity of samples at -20°C is 73.8% of that of samples at 25°C .

Key words: lithium iron phosphate; composite cathode material; aluminium; carbon coating

Padhi 等^[1]1997 年首次发现具有橄榄石结构的磷酸盐化合 LiFePO_4 是一种有前途的锂电正极材料. LiFePO_4 的理论容量为 170 mAh/g, 能量密度为 550 Wh/kg, 以金属锂为负极, 工作电压在 3.4 V 左右. 与 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 和镍锰钴三元系等电极材料相比, LiFePO_4 具有价格便宜、环境友好、充放电

压平缓、循环寿命长等优点, 因而引起人们的广泛关注, 成为最具潜力的正极材料之一^[2]. 然而, 该材料又有电子电导率低, 锂离子扩散系数小^[3], 倍率放电性能差, 振实密度不高等不足, 从而限制了其实际应用. 针对这些问题, 国内外学者开展了大量研究, 主要改善方法有: (1) 表面包覆或混合导电

收稿日期: 2011-11-15; 收到修改稿日期: 2011-12-31

基金项目: 长沙高新技术开发区项目(K0904114-11)

Project of High and New Technology Development Zone of Changsha(K0904114-11)

作者简介: 陈 威(1984–), 女, 硕士. E-mail: chenweition@yahoo.com.cn

剂来提高导电性^[4-7]; (2)体相掺杂高价金属离子, 改善晶体局域能级, 提高材料的体相电导^[8-10]; (3)制备纳米材料, 缩短锂离子固相扩散路径, 提高锂离子的扩散能力^[11-13], 上述方法都在某种程度上改善磷酸铁锂材料的性能。

为了改善磷酸铁锂材料的高倍率充放电性能, 可以通过在磷酸铁锂表面包覆碳层或如金属银等导电剂层, 来提高磷酸铁锂材料的导电性, 同时细化材料一次粒子晶粒, 从而达到改善材料电性能的目的^[4-6]。为了显著提高磷酸铁锂材料的导电性, LiFePO_4/C 复合材料中的碳含量通常高达 5%~10%。但是碳是非活性物质, 且密度为 2.2 g/cm^3 , 仅为 LiFePO_4 材料(3.6 g/cm^3)的 61%。因此, 过多的碳含量会大幅度降低 LiFePO_4/C 复合材料的能量密度。除此之外, Mi 等^[4]对导电剂金属银包覆磷酸铁锂进行了研究, 由于银的密度较大为 10 g/cm^3 , 提高了复合材料的能量密度。但是金属 Ag 的价格较高, 采用银包覆会大幅度增加复合材料的成本, 不利于商业化应用。金属铝密度为 2.7 g/cm^3 , 较碳的密度大, 且金属铝的导电性较碳高了近两个数量级, 仅次于金属银, 而金属铝的价格却比金属银低很多, 采用铝包覆磷酸铁锂碳复合材料的工艺会是一种有前途的改进方法。

本工作采用高纯球形铝粉作为导电剂, 根据金属铝熔点较低(660.4°C)的特点, 对磷酸铁锂预烧结后样品在高温下进行熔融反应, 制备了 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料, 并研究了铝粉添加量对样品电性能的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

$\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料的制备方法可分为如下两个步骤: 通过碳热还原法制备预烧后的 LiFePO_4/C 复合材料, 然后加入高纯球形铝粉, 在高温下进行熔融反应。首先, 按化学计量比称取一定量的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 , 采用酚醛树脂作为碳源, 酚醛树脂的加入量为烧结后残余碳量的 3%。将上述材料加入到无水乙醇中, 在室温下球磨 6 h, 使上述物质充分混合。干燥后采用箱式气氛炉, 在高纯氩气(99.999%)的保护下于 450°C 煅烧 6 h, 得到预烧后的 LiFePO_4/C 样品。按照 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料的质量比加入一定量的高纯球形铝粉(99.9%), 以无水乙醇为介质在室温下球磨 6 h, 使上述物质充分混合。干燥后采用管式炉, 在高纯氩气

(99.999%)的保护下于 750°C 煅烧 18 h 制得 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料。

按照质量比 0、1wt%、3wt%、5wt%加入高纯球形铝粉的 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合正极材料, 分别标记为样品 Al-0, Al-1wt%, Al-3wt%, Al-5wt%。

1.2 材料的表征

实验采用日本 Rigaku D/max2550VB+18kW 转靶 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)进行物相分析, 分析条件为: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 40 kV, 300 mA, 步宽 0.02° 。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 扫描电镜在 20 kV 下观察样品的表面形貌。采用日本电子的 JEM-2100F 型场发射高分辨透射电镜观察合成材料的表面形貌、粒径大小和包覆状态。

1.3 电池的组装与测试

将 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合正极材料、导电炭黑和粘结剂(PVDF)按质量比 8:1:1 混合, 以铝箔为基体制成 $\phi 14 \text{ mm}$ 的正极片, 将正极片与负极片(锂)、电解液(浓度为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC}$, 体积比为 1:1:1)和隔膜(Celgard 2300 PP/PE/PP)在充满氩气的手套箱中组装成 CR2430 型扣式电池, 电池静置 10 h 后, 采用新威电池测试系统进行测试, 充放电电压范围为 2.5~4.1 V, 在常温下测试样品的倍率性能, 在恒温恒湿箱 -20°C 的条件下测试样品的低温放电性能。

2 结果与讨论

2.1 样品的物化性能分析

均匀混合后的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 和酚醛树脂, 在预烧过程中发生了碳热还原反应, 生成了 LiFePO_4/C 样品。图 1 为预烧后 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图谱, 由图中可以看出, LiFePO_4/C 样品具有纯相的橄榄石结构, 衍射峰型非常狭窄尖锐且强度较高, 没有杂项。说明在 450°C 的低温下进行预烧,

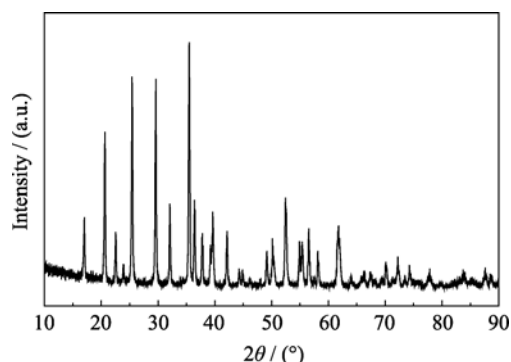
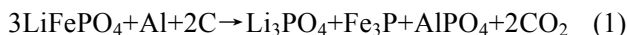


图 1 预烧后的 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the pre-sintered LiFePO_4/C

碳热还原反应已基本进行完全, 生成了纯相的 LiFePO_4 结构, 有机物热解炭也为无定形态。

在预烧后 LiFePO_4/C 复合材料中, 加入不同铝粉量而烧结合成的 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料的 XRD 图谱如图 2 所示。当铝粉加入量小于 1wt% 的时候, XRD 图谱中只出现了金属 Al 的特征峰和较强的碳石墨化的特征峰。部分无定形碳出现了石墨化现象, 可能由于碳含量在 LiFePO_4/C 复合材料中不足 3wt%, 加入铝粉后引起的石墨化可以看做铝在超高碳钢中引起石墨化的机理。石墨化倾向可以用石墨生成的驱动力或简单地用石墨形成前组织处于平衡时碳的活度表示^[14]。铝的加入引起了碳的活度的变化, 若碳活度大于 1.0, 则有石墨化的倾向。随着铝粉量的不断增加, 金属铝的峰强不断增强, 石墨化峰强逐渐减弱。在铝粉添加量为 3wt% 时, 同时出现了 AlPO_4 和 Fe_3P 杂相。在铝粉添加量为 5wt% 时, 除了上述杂项外, 还出现了微弱的 Li_3PO_4 杂相。由此可以推断, 加入铝粉后, 由于铝具有较强的还原性, 在高温下, 熔融的金属铝与 LiFePO_4/C 复合材料发生了如下界面反应:



正因为 Al 加入后, 金属铝与 LiFePO_4/C 复合材料发生了上述反应, 生成的 Li_3PO_4 , AlPO_4 和 Fe_3P 杂相在 LiFePO_4 表面形成一层钝化膜, 从而阻止了反应的进一步进行。当铝粉加入量较少时, 基本观

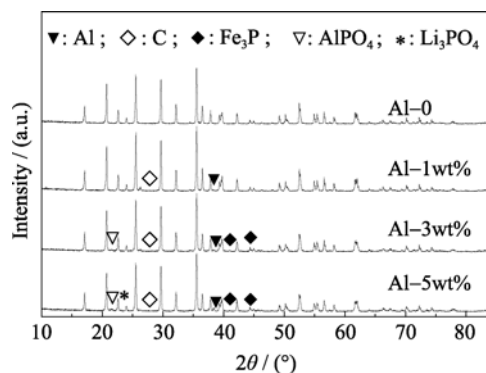


图 2 加入不同铝粉量制备的 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ composites with different amounts of aluminium powder

察不到 Li_3PO_4 杂相, 说明极少的 Li_3PO_4 可以使游离出的 PO_4^{3-} 与复合材料中的杂质金属离子发生磷酸化反应, 从而也避免了金属氧化物的形成。

图 3 为加入不同铝粉量制备的 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料的 SEM 照片。从图 3 可以看出, 四种样品均在不同程度上发生了团聚。随着铝粉加入量的增加, 样品的一次颗粒有减小的趋势。这可能是由于铝粉在高温下出现熔融现象, 液态铝金属包覆在 LiFePO_4 颗粒的表面, 阻隔了 LiFePO_4 颗粒间的融合长大, 从而起到了进一步细化晶体颗粒的作用。其中 Al-3wt% 样品中, 出现了粒径为 1~2 μm 的颗粒, 在光滑的颗粒表面粘附了部分小颗粒, 这很有可能

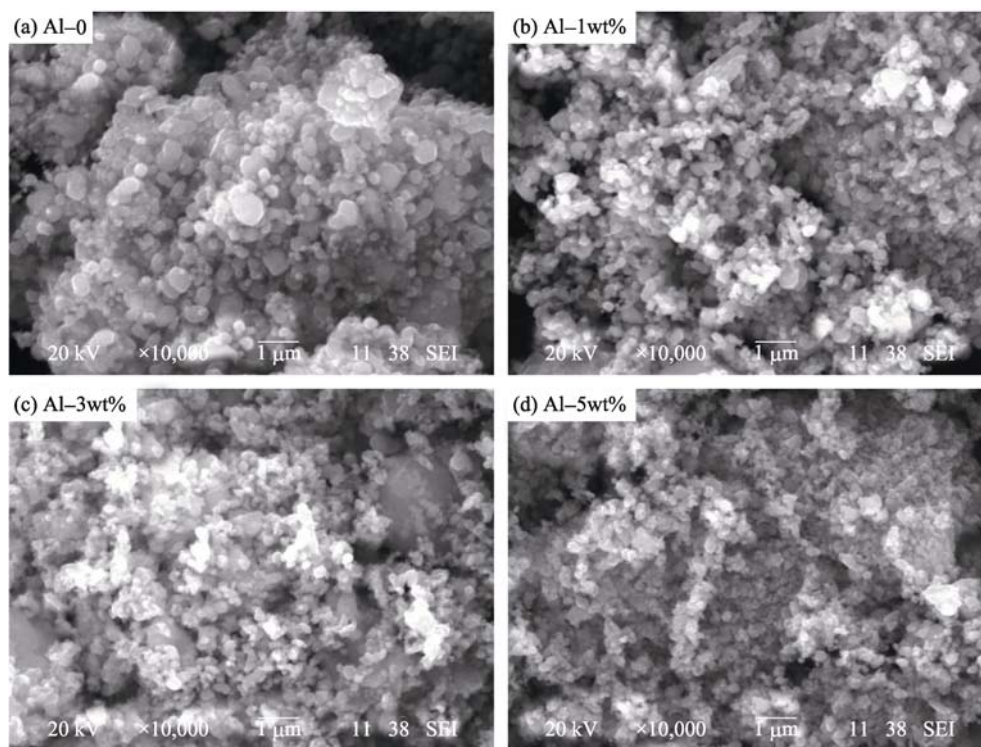


图 3 加入不同铝粉量制备的 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ composites with different amounts of aluminium powder

是没有完全熔融的铝粉与 LiFePO_4 相互融合产生的。

为了进一步了解 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料的颗粒表面状态, 选择了铝含量为 5wt% 的 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料进行 TEM 分析。图 4 为 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料的 TEM 照片。由图 4(a) 中可以看出, LiFePO_4 样品的粒径基本在 100 nm 左右, 团聚颗粒较多。箭头标志的形状不规则的包覆在 LiFePO_4 表面的物质应该为金属 Al, LiFePO_4 颗粒与颗粒之间通过金属铝的融合团聚在一起。还有一些由热解碳形成的絮状物质分散在颗粒之间。为了更好地分析材料表面的包覆层, 在高分辨的情况下观察图 4(a) 中 A 颗粒的表面状态, 如图 4(b) 所示, 在 LiFePO_4 颗粒表面均匀的包覆了 1~2 nm 的碳层, 这有助于提高 LiFePO_4 的导电性。

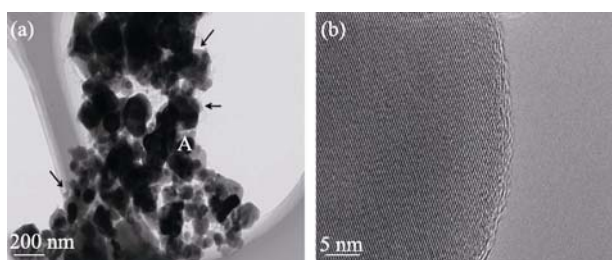


图 4 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料的 TEM 照片和图(a)中 A 颗粒的 HRTEM 照片

Fig. 4 TEM image of $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ composite (a) and HRTEM image of particle A (b)

2.2 样品的电化学性能分析

图 5 为加入不同铝粉量的 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料在不同倍率下的放电曲线。在以 0.1C 倍率放电时, 加入铝含量为 1wt% 时, 样品的放电克容量最高, 这是由于加入少量的铝粉, 提高了 LiFePO_4 的导电性。而随着铝粉量的增加, 样品在 0.1C 倍率下放电容量呈下降趋势, 这说明加入过量的铝粉会降低 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料中的活性物质含量, 从而导致样品放电克容量的降低。在 5C 和 10C 高倍率放电下, 铝粉加入量为 3% 的样品电极极化最小, 放电克容量最高, 其中在 10C 倍率下放电克容量为 117.8 mAh/g。从图 2 的 XRD 图谱中可以看出, 当铝粉加入量为 3% 时, Fe_3P 杂相峰明显加强。Nazar 等^[15]认为具有纳米网络结构的金属磷化物是加强掺杂后磷酸铁锂电子导电性的原因。因此, 除了 Al 和 C 的包覆层有增强 LiFePO_4 材料的导电性外, 生成的 Fe_3P 项也极大地改善了材料的导电性。当铝粉加入量为 5wt% 时, 样品的高倍率放电容量较样品 Al-3wt% 明显降低, 与 XRD 结果相对照, 样品出现了较明显的 Li_3PO_4 杂相, 这可能也是材料导电性降低的原因之一。

图 6 为加入不同铝粉量的 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料以 0.1C 倍率放电, 在 -20°C 下的放电曲线。由图 6

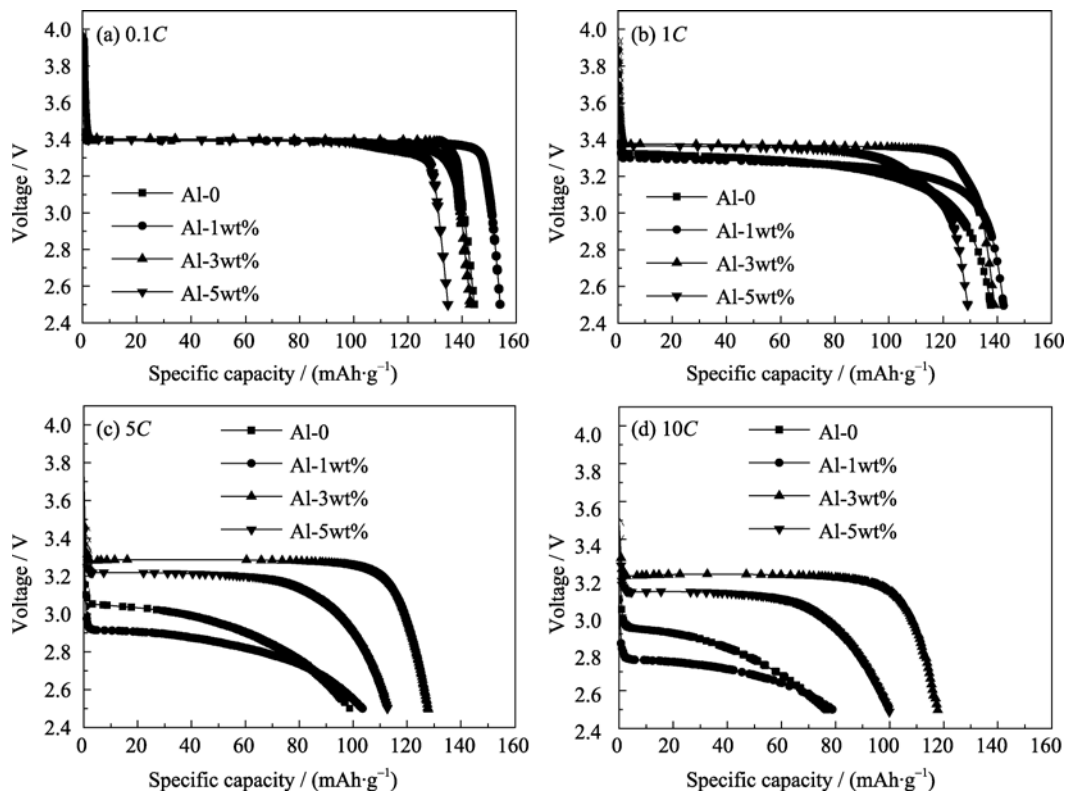


图 5 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料在不同倍率下的放电曲线(25°C)

Fig. 5 Discharge curves of $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ composites at various rates (25°C)

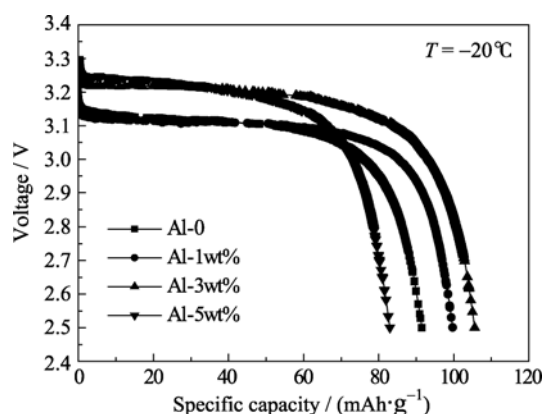


图 6 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料以 0.1C 倍率 -20°C 的放电曲线
Fig. 6 The discharge curves of $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ composites at 0.1C rate at -20°C

可以看出, 加入铝粉量为 0、1wt%、3wt% 和 5wt% 的样品在低温下的放电克容量分别为 91.5、99.8、105.6 和 83.0 mAh/g , 四个样品相对于常温下 0.1C 放电克容量的比率分别为 63.3%、64.8%、73.8% 和 61.6%。由此可以看出加入铝粉量为 3wt% 的样品无论是低温下的放电克容量, 还是低温与常温放电容量比率都是最高的。由此可以看出, 样品 Al-3wt\% 拥有最佳的导电性。

3 结论

1) 通过高温固相法制备了新型 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料。

2) 加入铝粉后, 金属 Al 除了细化了 LiFePO_4 晶粒外, 还与 LiFePO_4 发生了界面反应, 生成的副产物在颗粒表面形成钝化膜, 抑制了反应的进一步进行。

3) 加入铝粉量为 3wt% 的 $\text{LiFePO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 复合材料拥有最佳的导电性, 样品在室温 10C 倍率下, 放电克容量为 117.8 mAh/g ; 样品在 -20°C 下, 0.1C 放电克容量为 105.6 mAh/g , 相对于常温的放电容量比率为 73.8%。

参考文献:

[1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivine as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(4): 1188–1194.
[2] Takahashi Masaya, Tobishima Shin-ichi, Takei Koji, *et al.* Reaction

behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 2002, **148**(3/4): 283–289.

- [3] Prosini P P, Lisi M, Zane D, *et al.* Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 . *Solid State Ionics*, 2002, **148** (1/2): 45–51.
[4] Mi C H, Cao Y X, Zhang X G, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{LiFePO}_4/(\text{Ag}+\text{C})$ composite cathodes with nano-carbon webs. *Powder Technology*, 2008, **181**(3): 301–306.
[5] Lin Y, Gao M X, Zhu D, *et al.* Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO_4/C . *J. Power Sources*, 2008, **184**(2): 444–448.
[6] Konarova Muxina, Taniguchi Izumi. Preparation of carbon coated LiFePO_4 by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties. *J. Power Technology*, 2009, **191**(1/2): 111–116.
[7] Bai Yong-mei, Qiu Peng, Wen Zhong-liu, *et al.* Improvement of electrochemical performances of LiFePO_4 cathode materials by coating of polythiophene. *J. Alloys Compd.*, 2010, **508**(1): 1–4.
[8] Lee Kyung Tae, Lee Kyung Sub. Electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{Fe}_2\text{P}$ cathode material by mechanical alloying. *J. Power Sources*, 2009, **189**(1): 435–439.
[9] 李旭, 彭文杰, 李新海, 等. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 的制备及其电化学性能. 中国有色金属学报, 2008, **18**(6): 1123–1128.
[10] Wang Y, Yang Y U, Hu X, *et al.* Electrochemical performance of Ru-doped LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2009, **481**(1/2): 590–594.
[11] Konarova Muxina, Taniguchi Izumi. Synthesis of carbon-coated LiFePO_4 nanoparticles with high rate performance in lithium secondary batteries. *J. Power Technology*, 2010, **195**(11): 3661–3667.
[12] Dominko R, Bele M, Gaberscek M, *et al.* Porous olivine composites synthesized by Sol-Gel technique. *J. Power Sources*, 2006, **153**(2): 274–280.
[13] Bodoardo S, Gerbaldi C, Meligrana G, *et al.* Optimisation of some parameters for the preparation of nanostructured LiFePO_4/C cathode. *Ionics*, 2009, **15**(1): 19–26.
[14] Hillert M. Phase Equilibria, Phase Diagram and Phase transformation. Britain Lundui: Cambridge University Press, 1998: 170–182.
[15] Herle P S, Ellis B, Coombs N, *et al.* Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nature materials*, 2004, **3**(3): 147–152.