

机械活化辅助固相法合成 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 材料及性能

宋月丽, 李 晶, 曹笃盟, 苑 春, 彭汝芳

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 为研究机械活化处理对原料形貌和终产物电化学性能的影响, 通过机械化学活化辅助固相法, 以碳酸锂 (Li_2CO_3)、磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 和草酸亚铁 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为原料, 蔗糖为碳源, 合成 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料。利用 X 射线衍射、扫描电镜、LAND 电池测试系统等对合成材料进行表征和电化学性能检测。结果表明, 通过机械活化, 原料达到微米级的均匀混合和充分接触, 提高了反应活性, 利于传质过程 and 高温固相反应, 获得颗粒细小均匀、结晶良好的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 材料, 放电比容量为 $146.93 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ (充放电倍率为 0.2 C), 40 次循环后放电比容量为 $143.40 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 容量保持率为 97%。

关键词: 正极材料; 机械活化; 电化学性能

中图分类号: X591 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2012)04-0066-04

Synthesis and Characteristics of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ Materials Prepared by Mechanical Activation and Subsequent Solid State Reaction

SONG Yueli, LI Jing, CAO Dumeng,

YUAN Chun, PENG Rufang

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: To investigate the influence of mechanical activation treatment on morphology and electrochemical properties of in-situ carbon-coated LiFePO_4 cathode materials, the mechanical activation and subsequent solid state reaction was employed, Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were used as starting materials, and sucrose was used as carbon source. The crystalline structure and morphology and the electrochemical tests of the prepared materials were investigated with XRD, SEM and LAND battery testing system. The results show that the precursor with the high reacting activity is prepared by ball-milling, which attain the micron grade mixing and full contact. The well-crystallized $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ composite materials with homogeneous fine particle size are obtained, which have the discharge specific capacity of $146.9 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ at 0.2 C current, and the discharge capacity remains at $143.40 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ after 40 cycles with a

capacity maintenance of 97%.

Key words: cathode materials; mechanical activation; electrochemical performance

橄榄石结构 LiFePO_4 锂离子电池正极材料^[1-2]具有原料丰富、高比容量、高安全性和热稳定性等优点, 使得其在各种可移动电源领域, 特别是电动车等大型动力电源领域有着极大的市场前景, 成为最具开发和应用潜力的新一代锂离子电池正极材料。

固相合成法是制备 LiFePO_4 材料的传统方法, 但是该合成法所得到的产物电化学性能较差, 这是由于锂盐、铁盐和磷酸盐未充分接触, 导致了产物局部结构的非均匀性造成的。机械活化法^[3-4]是改善颗粒分布均匀性制备高分散性化合物的有效方法。H. C. Shin 等^[5]通过机械球磨后加热处理的方法合成了表面包覆纳米碳膜的 LiFePO_4 颗粒, 大大提高了其电导率, 获得良好的电化学性能。S. Franger 等^[4]以 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 Li_3PO_4 为原料, 蔗糖作为碳的前驱体, 合成出 LiFePO_4 粉体, 颗粒粒径在 $0.5\sim 2 \mu\text{m}$, 在充放电倍率为 0.2 C 时放电比容量为 $160 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 20 次循环后容量衰减小于 1%。

本文中采用机械活化辅助固相法合成 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料, 探讨机械活化处理对原料形貌和终产物电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品处理

以 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 蔗糖为碳源, 通过机械化学活化辅助固相法合成原位碳包覆的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料。原料混合并置于行星球磨机球磨罐中, 转速为 350 r/min, 球磨 4 h, 得到浆状混合物。在 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 下真空干燥得到均匀混合物, 研磨后装入刚玉坩埚中, 置于氩气氛炉中, 以一定速度升温至合成温度并保温。最后冷却气氛炉至室温, 获得 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料。

1.2 测试表征

采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型多功能 X 射线衍射 (XRD) 仪分析原料的物相组成; 用 Leica

收稿日期: 2011-12-20, 修回日期: 2012-02-16。

第一作者简介: 宋月丽 (1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为新能源材料。E-mail: songzhencen@163.com。

通信作者: 李晶 (1975—), 男, 博士, 讲师, 从事新能源材料研究。E-mail: xy13787103391@126.com。

Cambridge LTD 公司 S440 型立体扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品微观形貌; 样品的粒度分布曲线采用 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测定。

1.3 电池的组装与电化学性能测试

按质量比 85:10:5 准确称取 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯 (PVDF), 溶于氮甲基吡咯烷酮 (NMP), 研磨均匀后涂覆于腐蚀铝箔上, 鼓风干燥, 打孔制得直径为 10 mm 的圆形正极片。以金属锂片为负极, Celgard 2400 膜为隔膜, 以浓度为 1 mol/L 六氟磷酸锂 (LiPF_6)-环状碳酸酯 (EC)+碳酸丙烯酯 (PC)+链状碳酸酯 (DMC) (体积比 1:1:1,) 为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成自制扣式电池。用 LAND CT20YA01A 电池测试系统对扣电进行充放电性能测试, 电压为 2.6~4.5 V。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

为了考察机械活化对前驱体结构的影响, 对机械活化处理的前驱体混合物进行 X 射线衍射分析, 如图 1 所示。从图中可以看到, 在球磨 0.5 h 条件下, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基本保持各自的衍射峰; 随着机械活化时间延长, 原料的衍射峰发生变化, 球磨 4 h 后, 前驱体中 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰均发生明显的宽化和减弱, 有非晶化趋势并且发生晶格畸变, 这主要是机械活化使物料表面产生大量晶体缺陷所引起的。更为显著的是, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 于 $2\theta=17^\circ$ 、 46° 附近的 2 个衍射峰已基本消失, 可能是 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 具有一定的塑性导致其经过机械活化处理后衍射峰减弱更为明显。

在机械活化过程中, Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的酸碱中和反应优先发生, 生成 LiH_2PO_4 。随着机械活化的进行, LiH_2PO_4 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发生化学反应, 生成新相, 这与 Wang Deyu 等人^[6]的研究结果一致。在活化后

原料的 XRD 谱图中看到新相的衍射峰。机械化学作用使 LiH_2PO_4 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 频繁接触, 比表面积增加, 颗粒表面能变大, 从而使反应物的表面结构发生改变, 两种材料的活性表面相互作用形成新物相的微小晶核, 逐渐产生新的化合物。经过机械活化后, 前驱体的颜色从 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的亮黄色变为浅绿色, 并且打开球磨罐时有氨气冒出, 也说明其中发生了化学反应, 有新的物质形成, 该物质可能是水合磷酸亚铁盐。

2.2 机械活化对原料形貌的影响

在用 XRD 研究机械活化对原料结构的影响时发现, 经过机械活化处理后原料的衍射峰宽化和减弱, 说明前驱体的颗粒变小, 并且存在大量晶格畸变。为了考察机械活化对原料颗粒性质的影响, 采用扫描电镜来观察原料活化前、后的表现形貌。XRD 分析表明, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 活化前后晶体结构变化比 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 大得多, 为此选择机械活化前的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与活化后的混合物进行形貌观察, 结果如图 2 所示。可以看到, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 原料在活化前形貌不规整, 颗粒较大, 粒度分布不均匀; 而机械活化后的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合物形貌与活化前的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 差异很大, 颗粒均被破碎至微米级, 由于细小颗粒具有较高的表面能而相互吸附聚集成团, 微粒大小均匀,

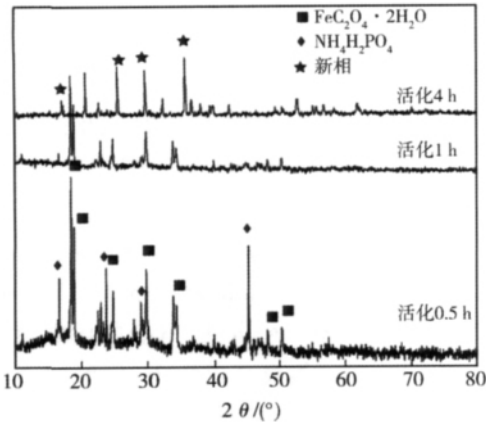
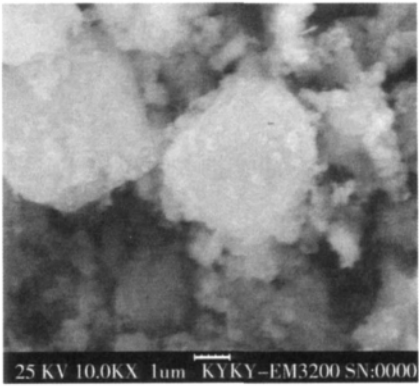
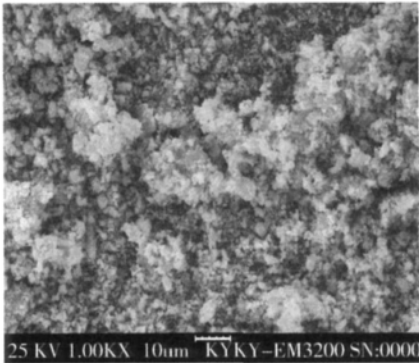


图 1 经机械活化不同时间原料的 X 射线衍射谱图
Fig.1 XRD patterns of raw materials treated by mechanical activation for different time



(a)活化前的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



(b)活化后的混合物

图 2 机械活化前、后原料的扫描电镜图像
Fig.2 SEM images of raw materials before and after mechanical activation

缩短了随后在固相烧结过程中原子的扩散路程,因此有利于合成均一性好的产物。可见,机械球磨可反复研磨和充分混合反应物,使固相反应物的粒径达到微米级,有利于化学反应的进行。

2.3 不同制备工艺条件对材料粒度的影响

对磷酸铁锂正极材料而言,颗粒粒度是影响其电化学性能的关键因素之一,这与锂离子在磷酸铁锂中脱嵌受扩散控制有关。

从样品的粒度分布数据(表 1)可知,随着前驱体球磨活化时间的延长,最终产物 LiFePO_4 粒度分布明显变窄,说明机械活化预处理可使前驱体原料通过塑性变形和生成缺陷的方式吸收部分机械能,使固体的内能增加,表面自由能发生改变,提高其活性以合成粒度细小的 LiFePO_4 正极材料,缩短 Li^+ 的固相扩散路程,利于 Li^+ 的嵌入脱出,提高 LiFePO_4 的高倍率可逆放电容量。

表 1 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 材料粒度分布

Tab.1 Particle size distribution of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ composite materials

球磨时间/h	粒度 $d_{10}/\mu\text{m}$	粒度 $d_{50}/\mu\text{m}$	粒度 $d_{90}/\mu\text{m}$
0.5	7.172	25.144	60.472
1.0	4.455	19.401	30.197
4.0	0.289	1.193	8.625

注:粒度 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 分别为累积体积分数为 10%、50%、90% 时对应的颗粒粒度。

从提高离子扩散系数和提升材料本身倍率特性的角度来说,尽量减小 LiFePO_4 材料的颗粒粒度很有必要。 Li^+ 固相扩散时间是扩散路径长度 L 和扩散系数 D 的函数,存在如下关系:

$$t=L^2/D. \quad (1)$$

从式(1)可以看到, Li^+ 离子固相扩散速率与固体颗粒粒径的平方成反比,因此,减小颗粒粒径,能够极大地提高材料的离子导电能力。但是,如果 LiFePO_4 颗粒过小,会造成材料与电解液的接触面积增大,电解液副反应增加,从而影响到电池的电性能与安全性能。另外,颗粒过小的 LiFePO_4 材料会造成电池混料、涂布困难,涂布后制备的极片分层严重,也会影响到 LiFePO_4 电池的电化学性能,对材料实际应用没有意义。

2.4 充放电性能

不同机械活化时间下制备的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料在倍率为 0.2 C 下的首次充放电曲线如图 3 所示。

前驱体在球磨 0.5 h 下粒度较大且未充分混合,因此,该条件下制备的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料具有较低的放电比容量,仅为 $45.21 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。随着球磨时间的延长,放电比容量也随之升高,同时不同活化时间下制备的磷酸铁锂的充放电平台电压差也不同,球磨 4 h 后

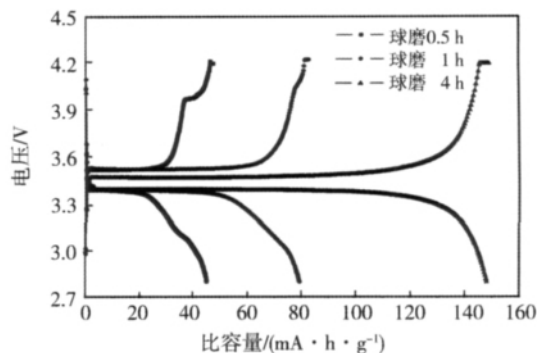


图 3 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 材料在倍率为 0.2 C 下首次充放电曲线

Fig.3 Initial charge-discharge voltage profiles of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ materials at 0.2 C current

制备的磷酸铁锂首次放电比容量达到 $146.93 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,并且具有最小的平台电压差值,说明使用了机械活化后烧结得到的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料制备的电极具有较好的电化学性能。

2.5 倍率性能

$\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 材料在倍率为 1 C 下的放电曲线如图 4 所示。可以看到,在倍率为 1 C 下放电,所有样品的放电容量都降低,并且平台电压差显著增大。球磨 4 h 样品的放电比容量由倍率为 0.2 C 的 $146.93 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 降低到倍率为 1 C 的 $127.63 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,且放电平台差约 0.28 V。这是因为在大电流充放电过程中, $\text{FePO}_4\text{-LiFePO}_4$ 两相间界面面积有限,影响了 Li^+ 的固相迁移速率,从而影响到 LiFePO_4 在大电流放电时容量发挥。提高 LiFePO_4 的倍率性能将通过进一步优化实验工艺条件完成。

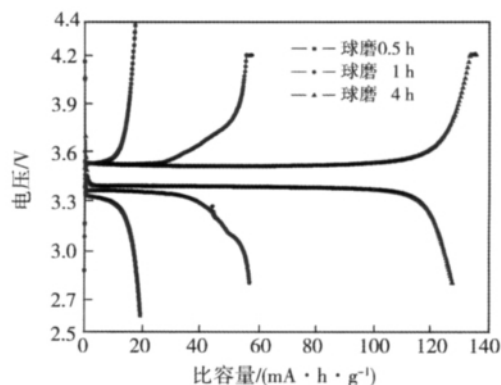


图 4 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 材料在倍率为 1 C 下的放电曲线

Fig.4 Discharge curves of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ materials at 1 C current

机械活化对 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料的循环性能影响如图 5 所示。前驱体机械活化对烧结材料的循环性能有较大的影响。球磨 4 h 时制备的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料表现出良好的循环稳定性,电极的放电容量衰减缓慢,循环 40 次后容量衰减仅为 3%。活化 0.5 h 时制备的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料的放电容量衰减十分严重,循环 20 次时容量衰减了 35%。

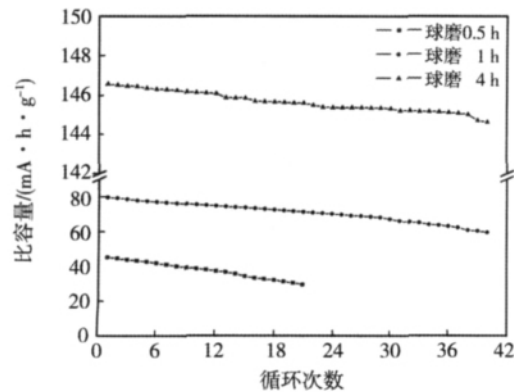


图 5 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料的循环性能图 (倍率为 0.2 C)

Fig.5 Cycle performances of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ materials at 0.2 C current

3 结论

以 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 蔗糖为碳源, 通过机械化学活化辅助固相法合成了原位碳包覆的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料。通过机械活化不仅使反应物颗粒的细化, 达到微米级的均匀混合, 而且提高了反应物的活性以利于高温固相反应的进行, 最终合成了颗粒均匀、电化学性能优良的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合电池材料。

致谢: 感谢西南科技大学博士基金项目 (编号: 09zx7121) 对本研究工作的大力支持!

参考文献 (References):

[1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospholivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.

[2] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, MASQUELIER C, et al. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates[J]. Electrochem Soc, 1997, 144(5): 1609-1613.

[3] FRANGER S, le CRAS F, BOURBON C, et al. LiFePO_4 synthesis routes for enhanced electrochemical performance[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2002, 5(10): A231-A233.

[4] FRANGER S, le CRAS F, BOURBON C, et al. Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physicochemical properties[J]. Power Sources, 2003, 119/120/121: 252-257.

[5] SHIN H C, CHO W I, JANG H. Electrochemical properties of the carbon-coated LiFePO_4 as a cathode material for lithium-ion secondary batteries [J]. Power Sources, 2006, 159(2): 1383-1388.

[6] WANG Deyu, WANG Zhaoxiang, LI Hong, et al. Investigation of reaction processes for synthesis of LiFePO_4 by solid-state reactions [C]// Abstracts of The Electrochemical Society. IMLB 12 Meeting. Thanyavur: B harathi Publicatums and Printers, 2004: 306.

(上接第 65 页)

2009, 3(17): 400-407.

[9] 薛绵绵, 周宏铎. 石灰乳活性度的测定[J]. 浙江化工, 1996, 27(4): 35-36.

[10] HENRIQUE H M, SANTOS L C, PARREIRA P M. Production of milk of lime for sugar cane industry: study of factors influencing lime

slaking[J]. Materials Science Forum, 2010, 660/661: 437-442.

[11] POTGIETER S S, STRYDOM C A, GHEEVARHESE O. The effect of ultrasonic energy on lime slaking[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(8): 767-770.

[12] RITCHIE I M, XU B A. The kinetic of lime slaking [J]. Hydro-metallurgy, 1990, 23: 377-396.