

## 固相-碳热还原法制备高密度LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料及其电化学性能

钟美娥, 周志晖, 周震涛

华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640

摘要:

以无机Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和有机柠檬酸铁(FeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O)两种价廉的三价铁化合物为铁源, 利用柠檬酸铁中的柠檬酸根为碳源和还原剂, 通过固相-碳热还原法成功制备了高密度LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料. 采用热重与差示扫描量热法研究了反应历程, 并利用X射线衍射、扫描电镜、激光粒度分布仪、振实密度测试仪和恒流充放电技术对材料的微观结构和物理化学性能进行了表征. 研究表明, 在700 °C下焙烧制备的材料结晶良好、粒径大小适中, 具有优良的电化学性能和较高的振实密度. 该材料在17 mA·g<sup>-1</sup>电流密度下充放电可以得到129 mAh·g<sup>-1</sup>的首次放电比容量, 20周循环后比容量基本无衰减. 其晶粒由纳米颗粒和微米颗粒组成, 呈多峰的粒径分布, 振实密度达1.41 g·cm<sup>-3</sup>.

关键词: 锂离子电池 正极材料 LiFePO<sub>4</sub> 碳热还原法 柠檬酸铁

收稿日期 2009-01-12 修回日期 2009-04-08 网络版发布日期 2009-05-07

通讯作者: 周震涛 Email: mcztzhou@scut.edu.cn

### 本刊中的类似文章

1. 黎阳; 谢华清; 涂江平. 不同形貌和尺寸的锂离子电池SnS负极材料[J]. 物理化学学报, 2009,25(02): 365-370
2. 唐新村; 何莉萍; 陈宗璋; 夏熙. 恒压-恒流充电容量比值法测定石墨电极中的锂离子扩散系数[J]. 物理化学学报, 2002,18(08): 705-709
3. 赵铭姝; 翟玉春; 田彦文. 锂离子电池正极材料锰酸锂合成的动力学 [J]. 物理化学学报, 2002,18(02): 188-192
4. 陈继涛; 周恒辉; 常文保; 慈云祥. 二元共聚物热解碳包覆的石墨负极材料[J]. 物理化学学报, 2002,18(02): 180-182
5. 唐新村; 黄伯云; 贺跃辉. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中锂离子扩散系数与充/放电次数的关系[J]. 物理化学学报, 2005,21(09): 957-960
6. 王颖; 刘文元; 傅正文. Mn<sub>4</sub>N薄膜与锂的电化学反应性能[J]. 物理化学学报, 2006,22(01): 65-70
7. 王国光; 王建明; 毛文曲; 刘立清; 张鉴清; 曹楚南. LiNi<sub>y</sub>Co<sub>0.1-y</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>正极材料的沉淀法制备及其结构与电化学性能[J]. 物理化学学报, 2005,21(11): 1285-1290
8. 杨箫; 倪江峰; 黄友元; 陈继涛; 周恒辉; 张新祥. 钛掺杂对不同形貌LiCoO<sub>2</sub>电化学性能的影响[J]. 物理化学学报, 2006,22(02): 183-188
9. 王维坤; 王安邦; 曹高萍; 杨裕生. 锂电池用正极材料多硫代苯的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2004,20(12): 1440-1444
10. 庄全超; 樊小勇; 许金梅; 陈作锋; 董全峰; 姜艳霞; 黄令; 孙世刚. 尖晶石锂锰氧化物电极首次脱锂过程的EIS研究[J]. 物理化学学报, 2006,22(02): 234-238
11. 唐致远; 范星河; 张娜. 阴离子复合掺杂对尖晶石型正极材料的影响[J]. 物理化学学报, 2005,21(08): 934-938
12. 黄友元; 周恒辉; 陈继涛; 高德淑; 苏光耀. Ti、Mg离子复合掺杂对LiNi<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>性能的影响[J]. 物理化学学报, 2005,21(07): 725-729
13. 薛明喆; 傅正文. 脉冲激光沉积LiFePO<sub>4</sub>阴极薄膜材料及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2005,21(07): 707-710
14. 李建刚; 万春荣; 杨冬平; 杨张平. 放电温度对LiNi<sub>3/8</sub>Co<sub>2/8</sub>Mn<sub>3/8</sub>O<sub>2</sub>电化学性能的影响[J]. 物理化学学报, 2003,19(11): 1030-1034
15. 薛明喆; 程孙超; 姚佳; 傅正文. 脉冲激光沉积法制备SnSe薄膜电极及其电化学性质[J]. 物理化学学报, 2006,22(03): 383-387
16. 许梦清; 左晓希; 李伟善; 周豪杰; 刘建生; 袁中直. 丁磺酸内酯对锂离子电池性能及负极界面的影响[J]. 物理化学学报, 2006,22(03): 335-340
17. 王志兴; 邢志军; 李新海; 郭华军; 彭文杰. 非均匀成核法表面包覆氧化铝的尖晶石LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>研究[J]. 物理化学学报

扩展功能

本文信息

PDF(1018KB)

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 锂离子电池

▶ 正极材料

▶ LiFePO<sub>4</sub>

▶ 碳热还原法

▶ 柠檬酸铁

本文作者相关文章

▶ 钟美娥

▶ 周志晖

▶ 周震涛

18. 常晓燕;王志兴;李新海;匡琼;彭文杰;郭华军;张云河. 锂离子电池正极材料 $\text{LiMnPO}_4$ 的合成与性能[J]. 物理化学学报, 2004, 20(10): 1249-1252
19. 杨红平;王先友;汪彤艳;黄伟国;罗旭芳;卓海涛. 新型超铁(VI)电池正极材料的制备及性能研究[J]. 物理化学学报, 2003, 19(12): 1150-1153
20. 王占良;唐致远. 聚合物电解质界面性质交流阻抗研究[J]. 物理化学学报, 2003, 19(12): 1097-1101
21. 唐致远;薛建军;李建刚;王占良. 锂离子固相扩散控制下的材料放电过程 [J]. 物理化学学报, 2001, 17(06): 526-530
22. 唐致远;薛建军;刘春燕;庄新国. 锂离子在石墨负极材料中扩散系数的测定[J]. 物理化学学报, 2001, 17(05): 385-388
23. 赵世玺;闵新民;刘韩星;李强;欧阳世翕. S-M (M=Al, Co) 复合掺杂 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的结构稳定性[J]. 物理化学学报, 2004, 20(03): 233-236
24. 刘恩辉;李新海;侯朝辉;何则强;邓凌峰. 利用湿法反应制备的 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 的锂离子扩散特性[J]. 物理化学学报, 2004, 20(04): 377-381
25. 常照荣;陈中军;吴锋;汤宏伟;朱志红.  $\text{LiOH-LiNO}_3$ 低共熔混合锂盐体系合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. 物理化学学报, 2008, 24(03): 513-519
26. 王剑华;李斌;吴海燕;郭玉忠. 介孔氧化锡的制备及其在锂离子电池中的应用[J]. 物理化学学报, 2008, 24(04): 681-685
27. 阮艳莉;唐致远.  $\text{LiFePO}_4$ 的合成及其热分析动力学[J]. 物理化学学报, 2008, 24(05): 873-879
28. 张华;周永宁;吴晓京;傅正文. 脉冲激光沉积 $\text{CuF}_2$ 薄膜的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2008, 24(07): 1287-1291
29. 李凡群;赖延清;张治安;高宏权;杨娟. 石墨负极在 $\text{Et}_4\text{NBF}_4 + \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{PC} + \text{DMC}$ 电解液中的电化学行为[J]. 物理化学学报, 2008, 24(07): 1302-1306
30. 王萌;吴锋;苏岳锋;陈实.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 包覆 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2008, 24(07): 1175-1179
31. 赵霞;欧秀芹;梁广川;王丽;徐圣钊. 热解条件对 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 表面自由能的影响[J]. 物理化学学报, 2008, 24(07): 1326-1328
32. 庄全超 魏国祯 董全峰 孙世刚. 温度对石墨电极性能的影响[J]. 物理化学学报, 2009, 25(03): 406-410
33. 许杰;姚万浩;姚宜稳;王周成;杨勇. 添加剂氟代碳酸乙烯酯对锂离子电池性能的影响[J]. 物理化学学报, 2009, 25(02): 201-206
34. 张国庆 马莉 吴忠杰 张海燕 倪佩.  $\text{P(VDF-HFP)-PMMA/CaCO}_3(\text{SiO}_2)$ 复合聚合物电解质的电化学性质[J]. 物理化学学报, 2009, 25(03): 555-560
35. 马若彪 付延鲍 马晓华. 二氧化锡填充多壁碳纳米管材料的制备及电化学性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(03): 441-445
36. 倪江锋;周恒辉;陈继涛;苏光耀. 铬离子掺杂对 $\text{LiFePO}_4$ 电化学性能的影响[J]. 物理化学学报, 2004, 20(06): 582-586
37. 陶斌武;刘建华;李松梅;赵亮. 水相锌二次电池正极材料 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ 的电化学性能研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(03): 338-342
38. 卢俊彪;唐子龙;张中太;金永柱. 镁离子掺杂对 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 材料电池性能的影响[J]. 物理化学学报, 2005, 21(03): 319-323
39. 唐致远;张娜;卢星河;黄庆华. 锂离子电池阴极材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ 的性能表征[J]. 物理化学学报, 2005, 21(01): 89-92
40. 樊小勇 庄全超 魏国祯 柯福生 黄令 董全峰 孙世刚. 以多孔铜为集流体制备 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 合金负极及其性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(04): 611-616
41. 吴锋 王萌 苏岳锋 陈实.  $\text{TiO}_2$ 包覆对 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的表面改性[J]. 物理化学学报, 2009, 25(04): 629-634
42. 胡国荣 曹雁冰 彭忠东 杜柯 蒋庆来. 微波合成法制备锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [J]. 物理化学学报, 2009, 25(05): 1004-1008
43. 高宏权 赖延清 张治安 刘业翔. 新型锂盐 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 在 $\text{EC} + \text{DMC}$ 溶剂中的电化学行为[J]. 物理化学学报, 2009, 25(05): 905-910
44. 杨顺毅;王先友;魏建良;李秀琴;唐安平. Na-Mn-O正极材料的合成及电化学性能[J]. 物理化学学报, 2008, 24(09): 1669-1674
45. 黄俊杰;江志裕. 喷墨打印制备 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 薄膜电极及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2008, 24(09): 1563-1567
46. 魏英进;李旭;王春忠;詹世英;陈岗. 铜掺杂五氧化二钒的制备及电化学性质[J]. 物理化学学报, 2007, 23(07): 1090-1094
47. 张宏芳;伏萍萍;宋英杰;杜晨树;杨化滨;周作祥;吴孟涛;黄来和. 锂离子电池用“三明治”型 $\text{Si/Fe/Si}$ 薄膜负极

- 材料的制备及其性能[J]. 物理化学学报, 2007,23(07): 1065-1070
48. 刘素琴;龚本利;黄可龙;张戈;李世彩. 焙烧温度对合成 $\text{LiFePO}_4$ 的产物组成和电化学性能的影响[J]. 物理化学学报, 2007,23(07): 1117-1122
49. 汤宏伟;朱志红;常照荣;陈中军. 低共熔混合锂盐相图的绘制及应用[J]. 物理化学学报, 2007,23(08): 1265-1268
50. 郭营军;李其其格;宁英坤;其鲁;唐宏武. 高温下锂离子电池电解液的性能[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 1-4
51. 冯华君;陈渊;代克化;宋兆爽;马建伟;其鲁. 一种新型锂离子电池用聚合物电解质复合膜的制备和性能表征[J]. 物理化学学报, 2007,23(12): 1922-1926
52. 代克化;王银杰;冯华君;谢燕婷;其鲁. 氢氧化物共沉淀法制备 $\text{LiMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的反应条件[J]. 物理化学学报, 2007,23(12): 1927-1931
53. 陈永翀;徐兴军;崔宏芝;代克化;宋兆爽;江卫军;其鲁. 晶体的择优取向与 $\text{LiCoO}_2$ 正极材料X射线衍射峰的强度比[J]. 物理化学学报, 2007,23(12): 1948-1953
54. 侯春平;岳敏. 液相球化法合成新型正极材料磷酸钒锂[J]. 物理化学学报, 2007,23(12): 1954-1957
55. 王雅丹;王剑;牟其勇;李永伟;其鲁. 水性粘结剂制备 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 14-17
56. 其鲁;宋兆爽;徐华;毛永志;吴宁宁;刘正耀. 电动轿车用锂离子二次电池能源系统的制作及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 21-25
57. 张春玲;江卫军;张晶;其鲁. 锂离子电池用5 V正极材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 的性能[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 31-35
58. 唐定国. IPN在聚合物锂离子电池中的应用[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 18-20
59. 侯完全;江卫军;其鲁;韩立娟. 大容量锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 40-45
60. 陈永翀;徐兴军;崔宏芝;代克化;宋兆爽;江卫军;其鲁.  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料合成反应机理与性能[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 26-30
61. 范茂松;雷向利;吴宁宁;其鲁.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 基锂离子动力电池的应用研究[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 36-39
62. 江卫军;赛喜雅勒图;乌云毕力格;其鲁;高士波. 非化学计量比的 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 正极材料的性能[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 56-59
63. 王剑;祁毓俊;李永伟;其鲁.  $\text{C/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 体系的放电性能[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 46-50
64. 王海燕;刘新厚;吴大勇. 静电纺丝及纳米纤维薄膜[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 67-74
65. 安洪力;吴宁宁;雷向利;徐金龙;其鲁. PHEV用 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 锂离子电池电化学性能[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 60-66
66. 郭营军;晨辉;其鲁. 锂离子电池电解液研究进展[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 80-89
67. 李孟伦;李依达;陈杰泰;高东汉;李桐进. 高功率软包锂离子电池的应用与发展[J]. 物理化学学报, 2007,23(Supp): 100-106
68. 杜国栋;努丽燕娜;冯真真;王久林;杨军.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 高电压电极高温保存下的电化学行为[J]. 物理化学学报, 2008,24(01): 165-170
69. 刘素琴;李世彩;黄可龙;陈朝晖.  $\text{Ti}^{4+}$ 离子掺杂对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体结构与性能的影响[J]. 物理化学学报, 2007,23(04): 537-542
70. 王占良;唐致远;耿新;薛建军. 新型PMMA基聚合物电解质的研制 [J]. 物理化学学报, 2002,18(03): 272-275
71. 庄大高;赵新兵;谢健;涂健;朱铁军;曹高劭. Nb 掺杂 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 的一步固相合成及电化学性能[J]. 物理化学学报, 2006,22(07): 840-844
72. 李明;杨华铨.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 $\text{LiOH}$ 水溶液中的锂化行为[J]. 物理化学学报, 2000,16(08): 735-740
73. 王忠;田文怀;李星国. Sn-Sb合金的氢电弧等离子体法制备及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2006,22(06): 752-755
74. 陈继涛;周恒辉;常文保;慈云祥. 粒度对石墨负极材料嵌锂性能的影响[J]. 物理化学学报, 2003,19(03): 278-282
75. 唐致远;徐国祥. 聚1-氨基蒽醌在二次锂电池正极材料中的应用[J]. 物理化学学报, 2003,19(04): 307-310
76. 周恒辉;陈继涛;慈云祥;刘昌炎. 判断聚对苯基热解碳嵌锂容量的简单方法[J]. 物理化学学报, 1998,14(05): 477-480
77. 冯真真;努丽燕娜;杨军. 导电含硫材料/聚苯胺复合物作为镁二次电池的正极材料[J]. 物理化学学报, 2007,23(03): 327-331
78. 徐宇虹;张宝宏;巩桂英;马萍.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2006,22(11): 1336-

79. 谢健;赵新兵;余红明;齐好;曹高劭;涂江平. 纳米Co-Sn金属间化合物的合成、表征及电化学吸放锂行为[J]. 物理化学学报, 2006,22(11): 1409-1412
80. 秦海英;谢健;糜建立;涂健;赵新兵.FeSb<sub>2</sub>纳米棒的溶剂热合成与电化学脱嵌锂性能[J]. 物理化学学报, 2006,22(12): 1555-1559
81. 黄令;江宏宏;柯福生;樊小勇;庄全超;杨防祖;孙世刚.新型三维网状锡-钴合金负极材料的结构与性能[J]. 物理化学学报, 2006,22(12): 1537-1541
82. 黄可龙;杨赛;刘素琴;王海波.磷酸铁锂在饱和硝酸锂溶液中的电极过程动力学[J]. 物理化学学报, 2007,23(01): 129-133
83. 姜冬冬,付延鲍,马晓华.用于锂离子电池的锡纳米棒电极的制备与表征[J]. 物理化学学报, 2009,25(08): 1481-1484
84. 冯季军,刘祥哲,刘晓贞,姜建壮,赵静.锂离子电池正极材料LiV<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>8</sub>的水热合成与性能[J]. 物理化学学报, 2009,25(08): 1490-1494
85. 郑俊超,李新海,王志兴,李金辉,伍凌,李灵均,郭华军.锂离子电池复合正极材料<sub>x</sub>LiFePO<sub>4</sub>·<sub>y</sub>Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的复合机制[J]. 物理化学学报, 2009,25(09): 1916-1920
86. 谭晓兰,程新群,马玉林,左朋建,尹鸽平.LiBOB基电解液成膜性及其循环性能[J]. 物理化学学报, 0,(0): 0-0
87. 付茂华,黄可龙,刘素琴,刘建生,李永坤.二氟二草酸硼酸锂对LiFePO<sub>4</sub>/石墨电池高温性能的影响[J]. 物理化学学报, 0,(0): 0-0