

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

固相-碳热还原法制备高密度 LiFePO_4/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_2O_3 和有机柠檬酸铁($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)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_4/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 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $17\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电可以得到 $129\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 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 $1.41\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4 ; 碳热还原法; 柠檬酸铁

中图分类号: O646

Electrochemical Performance of High-Density LiFePO_4/C Composites Synthesized by Solid State-Carbothermal Reduction Method

ZHONG Mei-E ZHOU Zhi-Hui ZHOU Zhen-Tao*

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract: High-density LiFePO_4/C composites were successfully synthesized by a solid state-carbothermal reduction method using Fe_2O_3 and citrate ferric as Fe^{3+} precursors in which the citrate acid radical acted as both reducing agent and carbon source. The reaction mechanism was investigated using thermogravimetric and differential scanning calorimetry (TG-DSC). The structures and physicochemical properties of the LiFePO_4/C composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, laser particle-size distribution measurement, tap-density testing and galvanostatic charge-discharge. Results indicated that the material calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$ possessed a crystal olivine structure, a moderate particle size, excellent electrochemical performance and a high tap-density. It had a high initial discharge capacity of $129\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $17\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ charge-discharge current density without decaying after twenty cycles. This material, which had a multi-peak particle size distribution, consisted of nanometer-sized and micrometer-sized particles and had high tap-density of $1.41\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Key Words: Li-ion battery; Cathode material; LiFePO_4 ; Carbothermal reduction method; Citrate ferric

LiFePO_4 具有成本低廉, 理论比容量高 ($170\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 与电解液相容性好^[1,2], 高温循环性能^[3]和过充过放电性能优良^[4], 以及对环境友好等突出优点, 被看作是锂离子动力电池的最佳阴极材料. 然

而, 该材料存在两个显著缺点: 一是它较差的电子导电率导致其初始放电比容量较低, 高倍率放电性能较差^[5,6]; 二是它较低的振实密度导致其体积比能量较低^[7], 从而制约了其商业化应用. 目前, 众多研究

Received: January 12, 2009; Revised: April 8, 2009; Published on Web: May 7, 2009.

*Corresponding author. Email: mcztzhou@scut.edu.cn; Tel: +86-20-33645463.

The project was supported by the Guangzhou Civic Science & Technology Pillar Program, China (2008Z1-D261).
广州市科技支撑计划项目(2008Z1-D261)资助

者致力于提高它的导电率,并提出了多种行之有效的改性方法,包括制成 LiFePO₄/导电复合物(碳和纳米金属微粒)^[8-10],以高价金属离子取代少量 Li⁺^[11]以及制成超细粉体^[12,13]等.如 Wang 等人^[8]以聚乙二醇为碳源制得的 LiFePO₄/C 复合材料具有 162 mAh·g⁻¹ 的初始放电比容量; Chung 等人^[11]通过在 LiFePO₄ 中掺杂高价金属离子制成 Li_{1-x}M_xFePO₄ (M=Nb⁵⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺、W⁶⁺等),将其导电率提高了 8 个数量级; Arnold 等人^[13]采用液相沉淀法制得了均匀分散的超细 LiFePO₄,以 C/20 倍率(1C=170 mA·g⁻¹)放电时其放电比容量高达 160 mAh·g⁻¹,C/2 放电时仍能保持 145 mAh·g⁻¹ 的放电比容量.可见,研究者已经在 LiFePO₄ 导电能力的改善方面取得了巨大的进步.然而,有关提高 LiFePO₄ 振实密度方面的研究却很少受到关注,国内外仅有极少几位研究者做了这方面的报道.如国内 Ying 等人^[14]采用控制结晶法预先制得球形前驱体 FePO₄·xH₂O,再将该前驱体与其它原料相混合,进行高温热处理来制备球形 LiFePO₄ 颗粒,从而提高了材料的振实密度; Ni 等人^[15]先将原材料在一定温度下预分解后,再与 KCl 按一定比例混合,采用熔盐法制备球形 LiFePO₄,然后用去离子水和乙醇洗涤产物除去其中的 KCl,最终得到高密度的材料.但是这些改性方法涉及到多个处理过程,操作步骤复杂,还可能引入新的杂质,工业化生产困难.另外,国外 Takeuchi 等人^[16]采用放电等离子体焙烧法对 LiFePO₄ 粉体进行处理,得到大粒径的团聚体,从而提高了材料的振实密度.但是该改性方法中所使用的设备较昂贵,难以普及使用.我们发现,采用高温固相法合成 LiFePO₄/C 复合材料时,以有机铁化合物为铁源常会得到颗粒较细小的产物,而以无机铁化合物为铁源制得的产物颗粒较粗大.本文结合有机和无机铁源的特点,采用工艺成熟简单、制备条件容易控制的固相-碳热还原法,以无机 Fe₂O₃ 和有机柠檬酸铁(FeC₆H₅O₇·5H₂O)两种价格低廉的三价铁化合物为铁源来制备 LiFePO₄/C 材料,通过控制合成条件来调控产物的粒径,利用小颗粒填充大颗粒在堆积时所形成空隙的方法来提高材料的振实密度,为制备高密度、低成本的 LiFePO₄/C 复合材料提供有益的借鉴思路.

1 实验部分

1.1 LiFePO₄/C 的制备

原材料柠檬酸铁(FeC₆H₅O₇·5H₂O)、Fe₂O₃、Li₂CO₃

和(NH₄)₂HPO₄ 均为分析纯,其中柠檬酸铁中的柠檬酸根可用作碳源和还原剂.首先称取化学计量的 Li₂CO₃ 和(NH₄)₂HPO₄,再加入 20%(w)(按柠檬酸根与 LiFePO₄ 的质量比=20%计算)的有机铁源——柠檬酸铁,此时原料中的铁含量尚未达到化学计量,不足量的铁以无机铁源——Fe₂O₃ 来补足.将反应原料置于球磨罐中,加适量乙醇,以 400 r·min⁻¹ 的转速球磨混匀后,在氮气保护下于 300 °C 进行预分解处理 10 h,然后在相同的气氛中和更高的温度下烧结 24 h,冷却、研磨、过筛,所得产物即为 LiFePO₄/C 复合材料.

1.2 LiFePO₄/C 的微观结构表征

复合材料的物相采用 Simens D-500 型 X 射线衍射仪(德国产)测试, Cu 靶,扫描速率为 0.04 (°)·s⁻¹;物相丰度采用 MDI Jade 5.0 软件根据物相衍射峰的积分强度进行计算;微观形貌采用 Hitachi S-550 型扫描电镜(日本产)进行观察;粒径分布采用 Horiba LA-950 型激光粒度分析仪(日本产)测试;振实密度采用 JZ-1 型振实密度测试仪(成都精新粉体测试设备有限公司产)测定;碳含量采用红外碳硫仪 CS-800(德国埃尔特公司产)测定.热重与差示扫描量热(TG-DSC)分析在德国耐驰公司的 STA449C 综合热分析仪上进行,其测试条件为氮气保护、升温速率为 10 °C·min⁻¹.

1.3 电池的组装及电化学性能测试

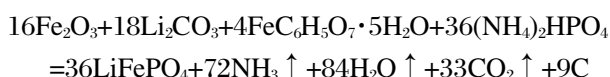
LiFePO₄/C 复合材料的电化学性能测试采用扣式模拟电池,以金属锂为阳极.阴极材料中活性材料/乙炔黑/聚四氟乙烯的质量比为 85/10/5.隔膜为电池级 celgrade2300 微孔膜,电解质溶液为 1 mol·L⁻¹ 的 LiPF₆-EC/DMC(EC: 碳酸乙烯酯(CO₃CH₂CH₂); DMC: 碳酸二甲酯(CO₃CH₃CH₃))(体积比为 1:1)(广州天赐公司产).充放电性能测试在 BS-9300 型充放电仪(广州擎天公司产)上进行,充放电截止电压为 4.2-2.8 V(vs Li/Li⁺).电极的循环伏安特性采用 CHI660A 电化学工作站(上海辰华公司产)测试,扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹,扫描电压范围为 2.8-4.2 V.测试系统采用两电极体系,对电极和参比电极均为金属锂.

2 结果与讨论

2.1 碳热还原法制备 LiFePO₄/C 的温度条件

为了确定以柠檬酸铁、Fe₂O₃、(NH₄)₂HPO₄ 和 Li₂CO₃ 为原料,用碳热还原法制备 LiFePO₄/C 复合材料的热处理温度条件,本文对球磨混合均匀并烘

干后的原材料进行了热重与差示扫描量热分析, 所得结果如图 1 所示. 由图 1 的 TG 曲线可以看到, 前驱体在 400 °C 以下出现了连续的失重现象, 质量损失为 27.5%, 高于理论计算的原材料中结晶水的失去、柠檬酸根与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的分解失重总值(22.6%), 表明在此温度下 Li_2CO_3 已经发生分解. TG 曲线上 590 °C 之后无质量损失, 说明此时前驱体已基本分解完全. 另外, 由 DSC 曲线可以看到, 当热处理温度从室温升高至 600 °C 时, 其曲线上出现了三个明显的热反应峰. 180 °C 附近的吸热峰对应于原料中 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的分解^[17]. 另外两个尖锐的放热峰分别位于 470 和 505 °C 处. 根据热力学数据可知, 柠檬酸铁中的 Fe^{3+} 较易被还原, 因此, 470 °C 的放热峰可归属为柠檬酸铁中的 Fe^{3+} 被柠檬酸根的裂解碳还原并与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 Li_2CO_3 的分解产物反应形成 LiFePO_4 晶相的热反应峰; 505 °C 处的放热峰则可归属为 Fe_2O_3 中的 Fe^{3+} 被还原并形成 LiFePO_4 晶相的热反应峰. 此外, 当热处理温度从 600 °C 继续升高至 850 °C 时, DSC 曲线上出现了一个宽大的吸收峰, 可能是 LiFePO_4 晶粒在高温下继续生长以及部分 LiFePO_4 晶粒被裂解碳在高温下还原形成 Fe_2P 相所致. 采用红外碳硫仪测得 700 °C 下所制材料中的碳含量为 1.93%(w). 因此, 结合前驱体的组成配比和前面的热分析数据推测该固相-碳热还原反应的总反应式可能为:



以上热分析数据表明, LiFePO_4 的合成适宜在高于 590 °C 的热处理温度下进行, 因而实验选择了在 600、650、700 和 800 °C 下制备材料.

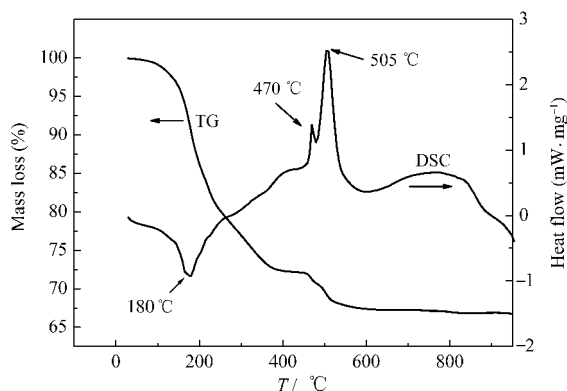


图 1 LiFePO_4/C 前驱体混合物的 TG-DSC 曲线
Fig.1 Thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) curves of the precursors for LiFePO_4/C composites

2.2 LiFePO_4/C 材料的晶态结构与表现形貌

为了考察 LiFePO_4/C 复合材料的晶态结构和表现形貌, 本文采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分别对上述温度下所制材料的结构和形貌进行了表征, 结果分别如图 2 和图 3 所示.

由图 2 可以看出, 各温度下所制样品的主要衍射峰均归属为正交晶系橄榄石型 LiFePO_4 的衍射峰(见 JCPDS 卡片, No.40-1499), 同时, 在衍射图上还可以观察到杂质相 Fe_2P 的衍射峰. 当焙烧温度较低(600 和 650 °C)时, 所制样品中 Fe_2P 的衍射峰较弱, 表明其含量较低. 当焙烧温度升高至 700 °C 时, 所制材料中 Fe_2P 的衍射峰明显增强, 在 2θ 约为 40.28°、44.20° 和 47.30° 处出现了尖锐的衍射峰. 当焙烧温度继续升高至 800 °C 时, Fe_2P 的特征峰更加尖锐, 说明复合材料中的 Fe_2P 相增多. 采用 MDI Jade 5.0 软件根据衍射峰的积分强度算出复合材料中 Fe_2P 的含量^[17,18]. 得出在 600、650、700 和 800 °C 下所制样品中, Fe_2P 的含量(w)分别为 3.00%、3.31%、5.82% 和 10.45%. 可见, 随着焙烧温度的升高 Fe_2P 的含量逐渐增加, 尤其是当焙烧温度超过 700 °C 时, 其含量的增加更为显著. 这是因为在较高的温度、惰性气氛条件下, 如果体系中存在还原剂(碳或氢气), 则会在 LiFePO_4 晶体中或多或少地生成 Fe_2P 杂质相^[13]. 在本文的合成体系中不存在氢气, 很明显是柠檬酸根的裂解碳起了还原作用, 导致 Fe_2P 杂质相的生成. Fe_2P 具有较高的电导率, 它的存在可提高 LiFePO_4 材料的导电能力, 从而改善材料的倍率放电性能和充放电循环可逆性能^[19,20]. 但是, 因为 Fe_2P 是由碳热还原反应后的残余碳在高温下还原部分磷酸盐而形成的^[17], 也就是通过消耗部分电化学活性物质

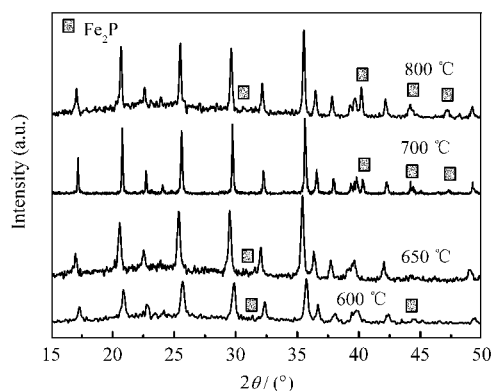


图 2 不同焙烧温度下合成 LiFePO_4/C 复合材料的 X 射线衍射谱图
Fig.2 XRD patterns of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures

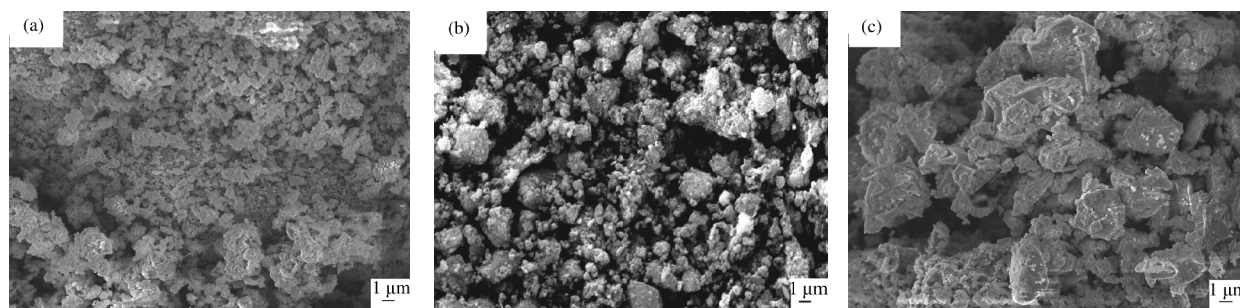


图3 不同焙烧温度下合成 LiFePO_4/C 复合材料的扫描电镜图

Fig.3 Scanning electron microscopy (SEM) images of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures

(a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C

LiFePO_4 而形成的, 所以其含量不宜太高, 否则会降低材料的放电比容量. 此外, Song 等人^[21]认为, 当 Fe_2P 的含量超过某一临界浓度时, 它还可能阻塞 Li^+ 的一维脱/嵌通道, 阻碍锂离子的脱出/嵌入, 从而劣化材料的电化学性能. 由此可见, Fe_2P 的含量太高将对材料的电化学性能不利.

另外, 复合材料中都含有碳, 但是在衍射图上却未出现碳的衍射峰, 说明产物中碳的含量很低或者是其以无定形态的形式存在. 采用红外碳硫计测得在焙烧温度为 600、650、700 和 800 °C 时产物中的碳含量(w)分别为 3.22%、2.13%、1.93% 和 0.27%. 可见, 随着热处理温度的升高, 所得产物中的含碳量不断减少, 特别是当温度超过 700 °C 时, 产物中的含碳量急剧降低. 含碳量的这种变化趋势与 Fe_2P 的形成有关^[19].

图3是 600、700 和 800 °C 下所制材料的扫描电镜结果. 由图可见, 600 °C 下所制材料的粒径较小, 颗粒大小均一; 700 °C 下所制材料的晶粒尺寸略微增大, 粒径分布范围变宽(颗粒大小从数百纳米到数微米之间); 当焙烧温度继续升高到 800 °C 时, 所得材料的粒径明显增大, 团聚现象较为严重. 而粒径的增大, 增加了 Li^+ 在活性颗粒中的传输路径, 导致电化学反应阻抗增大, 颗粒中央的活性物质难以参加反应. 因此, 从扫描电镜观察的结果来看, 焙烧温度太高将会对材料的电化学性能不利.

2.3 LiFePO_4/C 复合材料的振实密度

振实密度的高低是决定复合材料体积比能量大小的关键因素之一. 为了考察所制 LiFePO_4/C 材料的振实密度, 测定了不同工艺条件下所制材料的振实密度. 测试结果表明, 当焙烧温度分别为 600、650、700 和 800 °C 时, 所制材料的振实密度分别为 0.89、0.93、1.41 和 1.93 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 说明在 700 和 800 °C 下所

制材料的振实密度较高. 可见, 以有机柠檬酸铁和无机 Fe_2O_3 的混合物为铁源, 采用固相-碳热还原法合成 LiFePO_4/C 复合材料时, 仅通过调控焙烧温度即可大大提高材料的振实密度.

为了找出调控合成温度即可大大提高材料振实密度的原因, 采用激光粒度分析仪测定了在 600、650、700 和 800 °C 下所合成材料的粒径分布情况, 结果如图4所示. 由图可以看出, 所制材料的粒径分布范围较宽(0.1–5.0 μm), 呈多峰分布. 当焙烧温度较低(600 和 650 °C)时, 其颗粒分布在两个区间内, 粒径小于 0.3 μm 的粒子所占的体积分数很少, 颗粒主要由粒径在 1.5 μm 左右的粒子组成; 当焙烧温度升高为 700 °C 时, 其颗粒分布在三个区间内, 粒径小于 0.3 μm 的粒子所占的体积分数最大, 粒径大于 1.5 μm 的粒子次之, 介于 0.3–1.5 μm 之间的粒子最少; 当继续升高温度至 800 °C 时, 粒径小于 0.3 μm 的粒子所占的体积分数明显减小, 介于 0.3–1.5 μm 之间的粒子分布峰消失, 粒径大于 1.5 μm 的粒子所占的体积分数迅速增大. 简而言之, 随着焙烧温度的变化, 所制材料的粒径分布情况在小于 0.3 μm 、介于 0.3–1.5 μm 之间及大于 1.5 μm 三个区间内变化, 当焙烧温度较低(600 和 650 °C)时, 所制材料颗粒主要由第二个区间的粒子组成; 当升高焙烧温度至 700 °C 时, 所制材料的颗粒呈两极分布, 主要由第一区间和第三区间粒子组成; 当继续升高焙烧温度至 800 °C 时, 所制材料颗粒主要由第三区间粒子组成. 这种多峰的粒径分布方式与大多数固相法^[22,23]所制材料颗粒呈单峰的粒径分布方式不同. 因此, 我们推测, 升高温度(700 和 800 °C)即可大大提高材料振实密度可能与两方面的原因有关: 一是较大的粒子一般具有较高的振实密度; 二是与所制复合材料在较宽范围内呈多峰的体积分布现象有关. 因为由不等

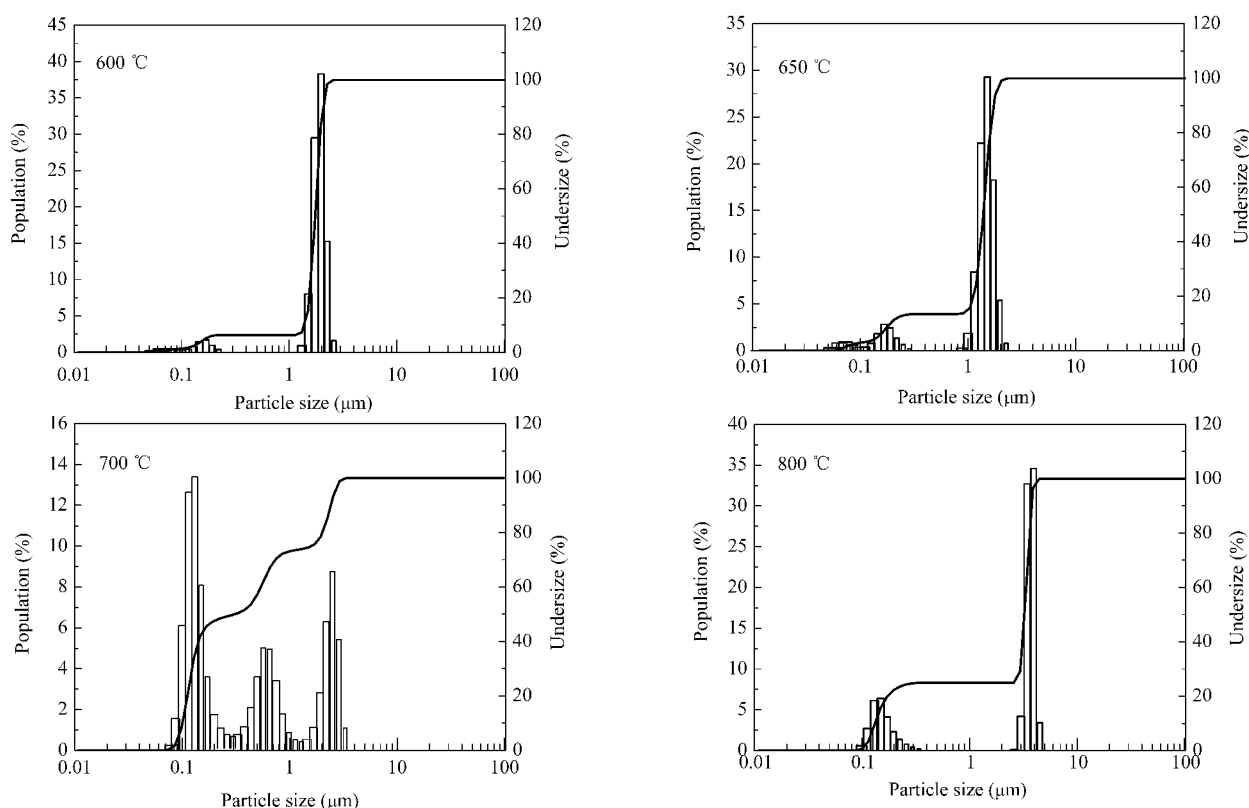


图 4 不同焙烧温度下合成的 LiFePO_4/C 复合材料的粒径分布图

Fig.4 Particle size distribution of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures

大颗粒的紧密堆积原理可知^[24], 利用小颗粒填充大颗粒在堆积时所形成空隙, 可以有效提高粉体的振实密度. 而当焙烧温度较低(600 和 650 °C)时, 所制材料的振实密度较低可能与其粒径较小及填充粒子(小于 0.3 μm 的颗粒)所占的体积分数很小有关.

2.4 LiFePO_4/C 的电化学性能

2.4.1 LiFePO_4/C 材料的循环伏安结果

为了研究 LiFePO_4/C 材料的循环伏安(CV)特性, 测试了 600、650、700 和 800 °C 下所制材料的循

环伏安特性, 结果如图 5 所示. 由图 5(a)可以看出, 在 600 和 650 °C 下所制备的两种材料除了在 3.4 V 附近出现的一对氧化还原峰外, 还在较高的电位处出现了明显的肩峰, 表明有由杂质引起的副反应发生. 这可能是由于材料在热处理过程中由于热处理温度较低, 反应尚未完全的缘故. 而由图 5(b)可以看出, 在 700 和 800 °C 下所制材料只在 3.4 V 附近出现一对氧化还原峰, 对应于 Li^+ 离子脱/嵌时 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原反应. 此外, 比较图 5 中各曲线可以看

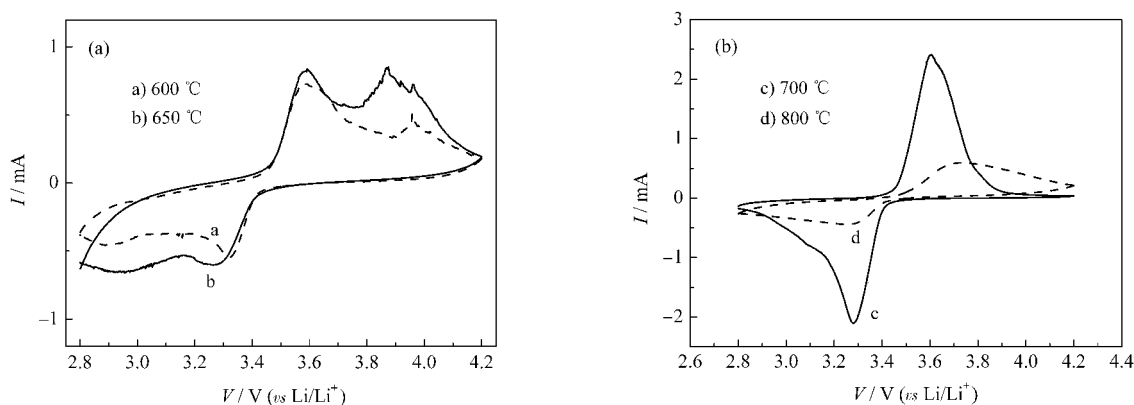


图 5 不同焙烧温度下合成 LiFePO_4/C 复合材料的循环伏安特性

Fig.5 Cyclic voltammograms of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures

出,当焙烧温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,所制材料具有较小的峰电位差和较大的峰电流,峰形尖锐,对称性好,表明该材料的可逆脱/嵌锂性能较好.但是当焙烧温度继续升高至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,材料的峰电位差骤然增大,峰电流值明显减小.这是由于热处理温度过高时, LiFePO_4 的晶粒尺寸显著增大所致.

2.4.2 LiFePO_4/C 的充放电性能

为了考察 LiFePO_4/C 复合材料的充放电性能,测试了于 600 、 650 、 700 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下所制材料在 $17\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电性能,结果如图 6 所示.由图 6 可见, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下所制材料的充放电性能最好,具有最大的放电比容量、最高的放电电位平台和最小的极化电位差.其首次放电比容量达 $129\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电比能量达 $438\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$; 600 和 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下材料的充放电性能次之,两者的首次放电比容量分别为 110 和 $113\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电比能量分别为 374 和 $381\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$;而 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下材料的电化学性能最差,其放电比容量最小、放电电位平台最低、极化电位差最大,首次放电比容量仅为 $87\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电比能量仅为 $290\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下材料的电化学性能最差是由于在过高的热处理温度下,材料中的电化学非活性物质 Fe_2P 相明显增多,以及其晶粒尺寸显著增大的缘故.另外,虽然 600 和 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下材料的粒径较小且含电化学非活性物质 Fe_2P 的量较低,但是由循环伏安结果可知,这两种材料在充放电过程中有副反应发生,这可能是造成它们电化学性能较差的原因.此外,结合振实密度结果, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下材料的体积比能量最大,达 $618\text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$; $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下材料的体积比能量次之,为 $560\text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$;而 600 和 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下材料的体积比能量较低,分别为 333 和 $354\text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$.由此可见,

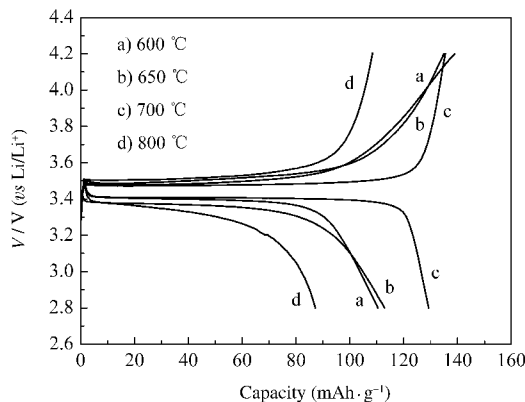


图 6 不同焙烧温度下所制 LiFePO_4/C 复合材料的充放电曲线

Fig.6 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures

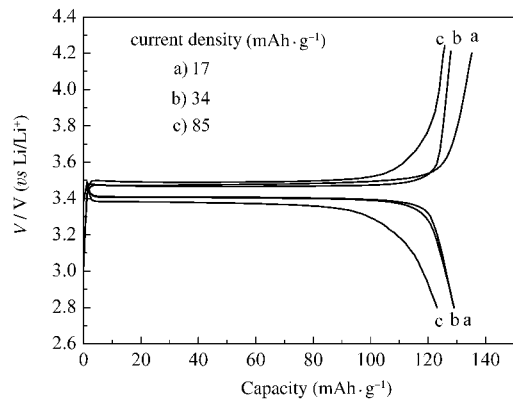


图 7 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧的 LiFePO_4/C 复合材料不同电流密度下的倍率性能

Fig.7 Rate capability for LiFePO_4/C composites calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$ at different current densities

振实密度的高低显著影响材料的体积比能量大小.

由上述可知, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的材料具有较优异的电化学性能.为了进一步考察该温度下所制材料的电性能,采用恒流充放电技术测试了该材料的倍率放电性能和充放电循环可逆性能,结果分别如图 7 和图 8 所示.图 7 列出了该材料在 17 、 34 和 $85\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的首次充放电曲线.由图可以看出,当充放电电流密度由 $17\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大至 $34\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时材料的放电比容量基本不变,为 $129\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;而当充放电电流密度继续增大至 $85\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,材料的放电比容量仅略有减小,为 $123\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.图 8 为该材料以 $17\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度充放电时的循环性能曲线.由图 8 可以看出,随着充放电循环的进行,其放电比容量渐渐增大,随后逐渐稳定.相似的现象在很多文献中都有报道^[25-27],但是目前对引起该现象的原因还没有确切的解释.Zhang 等人^[25]认为产

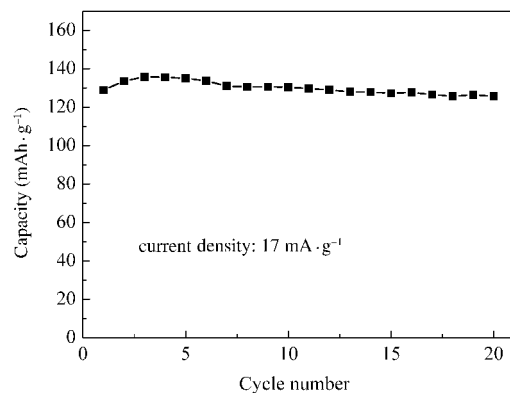


图 8 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧的 LiFePO_4/C 复合材料的循环性能

Fig.8 Cycle performance of LiFePO_4/C composites calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$

生这一现象的原因是由于在最初的几次循环过程中 Li^+ 趋向于自掺杂进入晶格中 Fe 位, 增加了材料的体相电导率, 从而改善了材料的放电比容量. 而黄小倩等人^[27]认为产生这一现象的原因是由于材料存在一个活化过程, 活化过程的存在是因为在充放电过程中, 晶体能量有趋于最小化的弛豫过程, 晶体中的缺陷会发生移动或其它变化, 从而使材料脱/嵌锂离子的通道逐渐通畅, 这样嵌入/脱出的锂离子量便会随之增加, 使得材料的放电容量有所增加. 另外, 由图 8 还可以看出, 该温度下所合成的材料循环性能优异, 20 周后其放电比容量为 $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 97%.

3 结 论

以无机 Fe_2O_3 和有机柠檬酸铁($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 为铁源, 采用固相-碳热还原法, 通过调控合成温度制备了高振实密度的 LiFePO_4/C 复合材料. 实验发现, 焙烧温度对材料的晶体结构、外观形貌、电化学性能及振实密度有较大影响. 其中 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下所制材料的晶体结构中含有少量的 Fe_2P 导电相, 颗粒大小适中, 振实密度较高, 电化学性能优异. 该材料在 $17 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充放电电流密度下的首次放电比容量为 $129 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电比能量达 $438 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 以 $17 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度充放电循环 20 次后其放电比容量为 $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达 97%. 该材料的晶粒由纳米颗粒和微米颗粒组成, 呈多峰的粒径分布, 利用小颗粒填充大颗粒在堆积时所形成的空隙可以有效提高其振实密度.

References

- Jiang, J.; Dahn, J. R. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**: 724
- Jiang, J.; Dahn, J. R. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**: 39
- Zaghib, K.; Ravet, N.; Gauthier, M.; Gendron, F.; Mauger, A.; Goodenough, J. B.; Julien, C. M. *J. Power Sources*, **2006**, **163**: 560
- Xie, H.; Zhou, Z. T. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**: 2063
- Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: 1188
- Myung, S. T.; Komaba, S.; Hirotsaki, N.; Yashiro, H.; Kumagai, N. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 4213
- Zane, D.; Carewska, M.; Scaccia, S.; Cardellini, F.; Prosini, P. P. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 4259
- Wang, L. N.; Zhan, X. C.; Zhang, Z. G.; Zhang, K. L. *J. Alloys Compd.*, **2008**, **456**: 461
- Huang, H.; Yin, S. C.; Nazar, L. F. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, **4**: A170
- Park, K. S.; Son, J. T.; Chung, H. T.; Kim, S. J.; Lee, C. H.; Kang, K. T.; Kim, H. G. *Solid State Commun.*, **2004**, **129**: 311
- Chung, S. Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nat. Mater.*, **2002**, **1**: 123
- Prosini, P. P.; Carewska, M.; Scaccia, S.; Wisniewski, P.; Pasquali, M. *Electrochim. Acta*, **2003**, **48**: 4205
- Arnold, G.; Garche, J.; Hemmer, R.; Ströbele, S.; Vogler, C.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *J. Power Sources*, **2003**, **119–121**: 247
- Ying, J. R.; Lei, M.; Jiang, C. Y.; Wan, C. R.; He, X. M.; Li, J. J.; Wang, L.; Ren, J. G. *J. Power Sources*, **2006**, **158**: 543
- Ni, J. F.; Zhou, H. H.; Chen, J. T.; Zhang, X. X. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**: 1260
- Takeuchi, T.; Tabuchi, M.; Nakashima, A.; Nakamura, T.; Miwa, Y.; Kageyama, H.; Tatsumi, K. *J. Power Sources*, **2005**, **146**: 575
- Kim, C. W.; Park, J. S.; Lee, K. S. *J. Power Sources*, **2006**, **163**: 144
- Lin, Y.; Gao, M. X.; Zhu, D.; Liu, Y. F.; Pan, H. G. *J. Power Sources*, **2008**, **184**: 444
- Xu, Y. B.; Lu, Y. J.; Yan, L.; Yang, Z. Y.; Yang, R. D. *J. Power Sources*, **2006**, **160**: 570
- Liu, H.; Xie, J. Y.; Wang, K. *Solid State Ionics*, **2008**, **179**: 1768
- Song, M. S.; Kim, D. Y.; Kang, Y. M.; Kim, Y. I.; Lee, J. Y.; Kwon, H. S. *J. Power Sources*, **2008**, **180**: 546
- Yang, M. R.; Ke, W. H.; Wu, S. H. *J. Power Sources*, **2005**, **146**: 539
- Liu, H.; Feng, Y.; Wang, Z. H.; Wang, K.; Xie, J. Y. *Powder Technol.*, **2008**, **184**: 313
- Liu, H. T.; Yang, L.; Zhang, S. J.; Lin, W. The synthesis of inorganic materials. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 15 [刘海涛, 杨 邴, 张树军, 林 蔚. 无机材料合成. 北京: 化学工业出版社, 2003: 15]
- Zhang, S. S.; Allen, J. L.; Xu, K.; Jow, T. R. *J. Power Sources*, **2005**, **147**: 234
- Dominko, R.; Bele, M.; Gaberscek, M.; Remskar, M.; Hanzel, D.; Goupil, J. M.; Pejovnik, S.; Jamnik, J. *J. Power Sources*, **2006**, **153**: 274
- Huang, X. Q.; Zhang, P. X.; Xu, Q. M.; Li, X. Y.; Ren, X. Z.; Luo, Z. K.; Liu, J. H.; Hong, W. L. *Journal of Functional Materials*, **2008**, **39**: 1154 [黄小倩, 张培新, 许启明, 李昕洋, 任祥忠, 罗仲宽, 刘剑洪, 洪伟良. 功能材料, **2008**, **39**: 1154]