

铌包覆改性对磷酸铁锂材料 电化学性能的影响

陈 垒*, 高晓强, 孙东海, 郭宏达

(河南工程学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450007)

摘要:采用机械研磨液相混合的方法制备了铌包覆改性磷酸铁锂(LFP)材料 LFP@0.2% Nb、LFP@0.5% Nb、LFP@1% Nb。利用 XRD 和 SEM 对材料的结构和形貌进行表征。经扣式电池测试表明,与未掺杂改性的 LFP 相比,LFP@Nb 材料具有更高的放电比容量和更稳定的循环性。0.1 C 倍率下,LFP 材料的放电比容量为 149 mA·h/g,LFP@1% Nb 的放电比容量为 162 mA·h/g;在高倍率 5 C 下,LFP@1% Nb 的放电比容量为 130 mA·h/g,相对 LFP 的 62 mA·h/g 增加了1倍左右。经过 1 C 倍率下循环 100 次,LFP@1% Nb 的容量保持率为 90%左右,高于 LFP 材料的 85%。

关键词:磷酸铁锂;铌包覆;机械研磨;充放电测试

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0165-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.033

Effect of niobium coating modification on electrochemical property of lithium ferric phosphate

CHEN Lei*, GAO Xiao-qiang, SUN Dong-hai, GUO Hong-da

(College of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Niobium-coated modified lithium ferric phosphate (LFP) materials, including LFP@0.2% Nb, LFP@0.5% Nb, and LFP@1% Nb, are prepared by mechanical grinding liquid phase mixing method. XRD and SEM are employed to characterize the structure and morphology of the materials. It is shown through button cell battery test that the LFP@Nb material has a higher specific discharge capacity and a more stable cycling property than unmodified LFP. At a rate of 0.1 C, specific discharge capacity of LFP material is 149 mAh·g⁻¹, and that of LFP@1% Nb is 162 mAh·g⁻¹. At a high rate of 5 C, specific discharge capacity of LFP@1% Nb remains at 126 mAh·g⁻¹, which doubles the 62 mAh·g⁻¹ of LFP. Capacity retention of LFP@1% Nb is 90% after 100 cycles at a rate of 1 C, compared with the 85% of LFP.

Key words: lithium iron phosphate; niobium coating; mechanical grinding; charge and discharge test

磷酸铁锂作为一种广泛使用的锂离子电池正极材料,具有高安全性、环保无毒、原料来源丰富、使用寿命长等优点。但其存在电子导电率低从而引起的导电性差;振实密度与压实密度低从而引起的能量密度较低。针对磷酸铁锂正极材料存在的上述缺点,研究者给出一些改进方法,如掺杂改性法:通过把导电性好的一些金属离子掺杂在磷酸铁锂晶格中的阳离子位,改变晶粒构造来提升晶粒内电子导电率和锂离子扩散速率。LiFePO₄ 掺杂主要是 Fe 位和 Li 位掺杂,常用掺杂金属阳离子有 Mg²⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Nb⁵⁺[1-4]。当等价金属阳离子完成取代时,会使晶体键长、键角发生改变,从而提高材料电化学性能。碳包覆改性法:分为将碳源按照一定比例加入到原料中和在 LiFePO₄ 前驱体中加入有机化

合物,然后在高温还原气氛下进行反应^[5-8]。这种方法可以抑制晶粒的生长,提高电子导电率。Ravet 等^[9]最早研究了用碳包覆 LiFePO₄ 来改善材料的导电性和动力学稳定性,结果表明,包覆碳后的 LiFePO₄ 在 1 C 倍率下放电比容量达 160 mA·h/g,几乎达到理论比容量 170 mA·h/g,可以看出碳包覆显著提高了复合材料的电化学性能。通过合成工艺或机械研磨的方法来制备纳米级小粒径颗粒,从而使锂离子的扩散距离变得更短,通过此方式来提高锂离子扩散速率,使得材料倍率性能得到一定的提升^[10-15]。

笔者采用简单的机械研磨混合的方法,将少量的五氧化二铌包覆在商业化的磷酸铁锂材料表面,以期提升改进材料的充放电容量和循环性能,为磷

收稿日期:2020-02-28;修回日期:2020-11-07

基金项目:河南省高等学校重点科研项目计划(16A530005)

作者简介:陈垒(1984-),男,博士,讲师,主要研究方向为能源化工及新能源材料,通讯联系人,chenlei904@126.com。

酸铁锂材料的产业化生产提供理论基础和实际生产指导。

1 实验方法

1.1 铌包覆改性 LiFePO_4 材料的制备

将五氧化二铌 (Nb_2O_5) 和磷酸铁锂材料 (LFP) 按质量比分别为 0%、0.2%、0.5%、1% 在球磨机中进行混合,磷酸铁锂材料 (LFP) 由河南福森新能源有限公司提供。混合后的材料在实验室球磨机转速为 420 r/min 的条件下进行 6 h 的球磨,取出后进行干燥。干燥后的材料在玛瑙研钵中稍微研磨粉碎后,在管式炉中氮气气氛条件下,以升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 700°C 下烧结 10 h,烧结后的材料在玛瑙研钵中充分研磨后过 200 目筛,即可制得 LFP、LFP@0.2% Nb、LFP@0.5% Nb、LFP@1% Nb 材料。

1.2 材料特性表征

利用粉末 X 射线衍射仪 (D8 Advance, Bruker) 鉴定合成材料的结晶相, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,扫描范围为 $10\sim 80^\circ$,步长为 0.02° 。利用扫描电子显微镜 (SEM, FEI/Quanta 250) 探究样品的微观形态和粒度。利用 Malvern Mastersizer 3000 粒度激光衍射分析仪对制备材料的颗粒粒度进行分析。

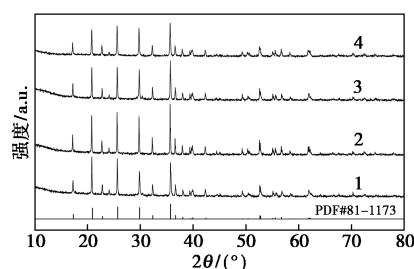
1.3 材料的电化学性能测试

在 NMP 中,将制备的材料与炭黑 (super-P) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 以 80:10:10 的质量比进行混合制造浆料。将均匀混合后的浆料涂布在铝箔上,并在 100°C 下真空干燥 12 h。将干燥后的铝箔用辊压机辊压之后进行裁片、称重,在氩气气氛真空手套箱中组装 2032 纽扣电池,磷酸铁锂为正极,金属锂片为负极,隔膜采用 Celgard 2300,电解液为 $1\text{ mol/L LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}, \text{体积比为 } 1:1:1)$,然后用封口机对电池进行封口,静置 7~8 h。电池性能测试采用深圳市新威尔电池测试系统,在 2.5~4.2 V 的电压范围内进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

LFP、LFP@0.2% Nb、LFP@0.5% Nb、LFP@1% Nb 的 XRD 测试结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,Nb 包覆改性 LFP 材料的 XRD 谱峰与磷酸铁锂标准卡片 (PDF#81-1173) 的峰相对应,说明铌包覆改性后的材料仍具有磷酸铁锂橄榄石型晶体结构,并未发生显著改变。



1—LFP;2—LFP@0.2% Nb;3—LFP@0.5% Nb;4—LFP@1% Nb

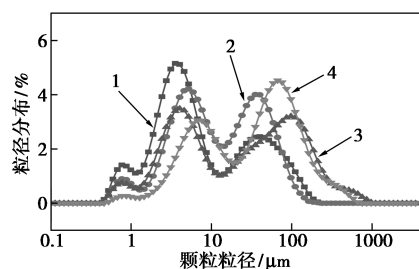
图 1 LFP、LFP@0.2% Nb、LFP@0.5% Nb、LFP@1% Nb 的 XRD 测试结果

2.2 激光粒度测试

激光粒度测试结果分别如表 1 和图 2 所示。

表 1 激光粒度测试结果

样品	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
LFP	1.59	5.74	67.6
LFP@0.2% Nb	2.61	11.8	61.2
LFP@0.5% Nb	2.44	25.7	183
LFP@1% Nb	4.58	41.4	158



1—LFP;2—LFP@0.2% Nb;3—LFP@0.5% Nb;4—LFP@1% Nb

图 2 激光粒度测试结果

从表 1 中可以看出,未改性材料 LFP 的 D_{50} 为 $5.74\ \mu\text{m}$,随着铌包覆量的增加,材料的 D_{50} 出现了不同程度的增加,LFP@0.2% Nb、LFP@0.5% Nb、LFP@1% Nb 材料的平均粒径 D_{50} 分别达到了 11.8、25.7、41.4 μm 。由图 2 中也可以看出,4 种磷酸铁锂材料呈现双峰分布,在 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 和 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 的峰中,随着铌质量分数的增加, $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 的颗粒的质量分数显著增大,较大粒径的颗粒有所增加。

2.3 SEM 分析

为了研究 LiFePO_4 复合材料中铌包覆的微观形态的变化,对 2 种材料进行 SEM 测试分析,结果如图 3 所示。

由图 3 中可以看出,初始原料 LFP 由 $300\sim 400\ \text{nm}$ 的一次颗粒团聚构成微米级颗粒组成,而

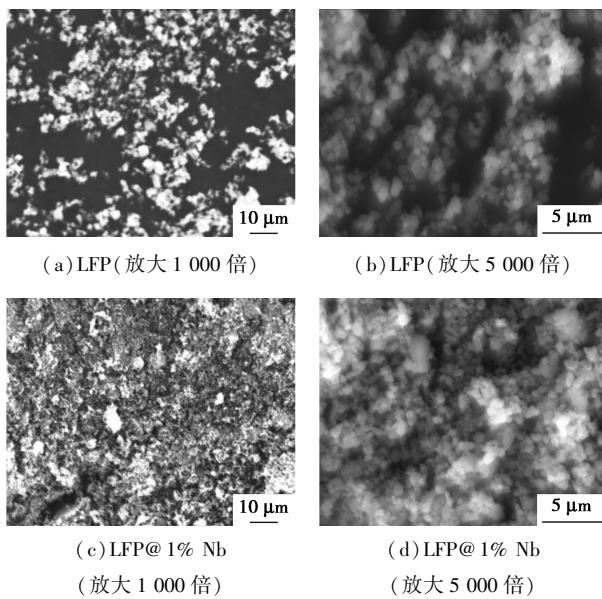
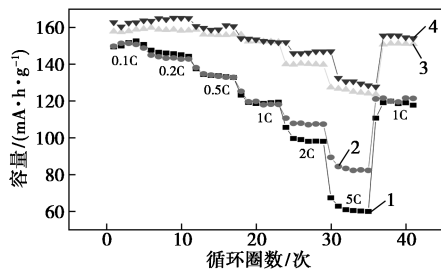


图 3 2 种磷酸铁锂材料的扫描电镜图

LFP@1% Nb 材料的一次颗粒更小,在 100~300 nm 左右。颗粒粒径越小比表面积越大,越容易团聚为微米级颗粒,这与激光颗粒粒径分析相一致。

2.4 材料的电化学性能测试

LFP、LFP@0.2% Nb、LFP@0.5% Nb、LFP@1% Nb 的倍率性能如图 4 所示。由图 4 可以看出,包覆 0.2% 质量分数的 Nb 的 LFP@0.2% Nb 的容量稍有提高,由 149 mA·h/g 提高到 151 mA·h/g,影响不显著。经过 0.5% Nb 包覆的 LFP@0.5% Nb 材料的容量和循环性能有较为可观的提高,从 149 mA·h/g 提高到 157 mA·h/g,提高了 8 mA·h/g。而在对比分析后,材料 LFP@1% Nb 不论是电池容量还是电池的循环性能都出现了显著的提升,从 149 mA·h/g 提高到 162 mA·h/g,提高了近 13 mA·h/g。提升铌的质量分数材料的放电比容量显著的提高,特别是包覆质量分数为 1% 时,对材料有了较大的改良。特别是在大电流 5 C 倍率下,铌包覆改性的磷酸铁锂样品 LFP@1% Nb 的放电比容量依然可以

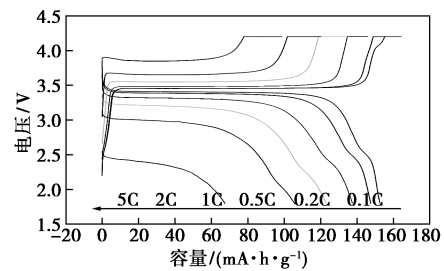


1—LFP;2—LFP@0.2% Nb;3—LFP@0.5% Nb;4—LFP@1% Nb

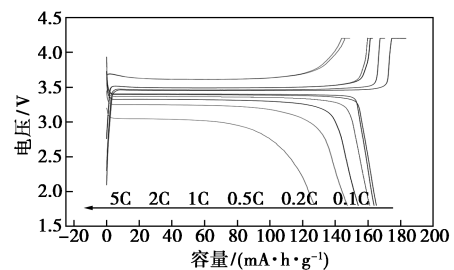
图 4 4 种材料的倍率性能

达到 130 mA·h/g,相对于未掺杂改性的磷酸铁锂样品 LFP 在 5 C 倍率下的 60 mA·h/g,增加 1 倍左右。

LFP、LFP@1% Nb 的容量-电压图如图 5 所示。由图 5(a)中可以看出,LFP 纯料的电压平台在较低倍率如 0.1 C、0.2 C 时平台相对稳定,电压平台在 3.4 V 左右;从 0.5 C 倍率后开始变为 3.3 V;在 1 C 和 2 C 倍率下电压平台变为 3.2 V 和 3.0 V,不再稳定;在 5 C 倍率下降为 2.3 V。而由图 5(b)中可以看出,铌包覆改性后的 LFP@1% Nb 在 0.1~1 C 的倍率范围内都有较稳定的 3.4 V 电压平台,2 C 的电压平台为 3.2 V 的平台,5 C 下电压平台依然达到 3.0 V,说明 Nb 包覆改性 LFP 材料的充放电电压平台更加稳定,充放电效率更高。这是由于铌包覆改性处理可以提升材料粒子间的电子导电率,减少电池的极化,还可以为磷酸铁锂正极材料提供更多的电子隧道,从而可以补偿 Li⁺在脱嵌过程中的电荷平衡。



(a) LFP

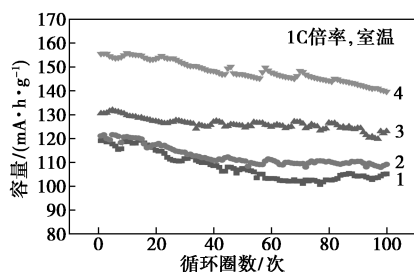


(b) LFP@1% Nb

图 5 LFP、LFP@1% Nb 的容量电压图

LFP、LFP@0.2% Nb、LFP@0.5% Nb、LFP@1% Nb 材料循环性能如图 6 所示。由图 6 中可以看出,4 种材料在 1 C 倍率下充放电循环 100 次,LFP 的容量由 120 mA·h/g 降到了 102 mA·h/g,降低了 18 mA·h/g,容量保持率为 85%;LFP@0.2% Nb 的容量由 123 mA·h/g 降到了 107 mA·h/g,降低了 16 mA·h/g,容量保持率为 87%;LFP@0.5% Nb 的容量从 134 mA·h/g 降到了 119 mA·h/g,降了 15 mA·h/g,容量保持率为 89%,循环波动幅度小,

较为稳定;LFP@1% Nb 的容量从 155 mA·h/g 降到了 140 mA·h/g,下降了 15 mA·h/g,容量保持率为 90%。结果表明,经铌包覆改性处理的磷酸铁锂材料具有更高的放电容量和循环容量保持率。



1—LFP;2—LFP@0.2% Nb;3—LFP@0.5% Nb;4—LFP@1% Nb

图 6 LFP、LFP@0.2% Nb、LFP@0.5% Nb、LFP@1% Nb 材料循环性能图

LFP@1% Nb 的循环伏安曲线如图 7 所示。由图 7 中可以看出,LFP@1% Nb 的循环伏安曲线中出现了 2 个峰,且峰值和峰的面积大小接近,表明材料在充放电过程中发生了一个比较完整的氧化还原反应。正向扫描在电压达到 3.5 V 时,开始发生氧化反应,开始产生 Li^+ 并逐渐在溶液中积累,在 3.9 V 时反应结束;然后进行反向扫描,在电位接近 2.9 V 时发生还原反应,在 3.4 V 该还原反应结束。可以看出氧化反应发生的电位范围为 3.5~3.9 V,还原反应发生的电位范围为 2.9~3.4 V。因此,该电池反应的电位范围在 2.9~3.9 V 之间。

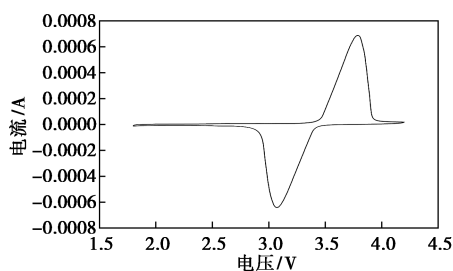


图 7 LFP@1% Nb 的循环伏安曲线

3 结论

采用简单的机械研磨混合的方法,用铌包覆改性磷酸铁锂材料可以显著改进材料的电化学性能。铌包覆改性后的磷酸铁锂材料的晶体结构没有发生显著变化,符合橄榄石型磷酸铁锂结构,一次颗粒粒径减小,二次颗粒粒径增大。Nb 包覆改性后材料的充放电电压平台更稳定,与原始材料 LFP 的放电容量 149 mA·h/g 相比,LFP@1% Nb 的放电容量达到 162 mA·h/g。在 1 C 下循环 100 次,LFP@1% Nb 的

容量保持率在 90%左右,高于 LFP 材料的 85%。这是由于通过铌表面包覆的方法不仅可以提升材料粒子间的电子导电率,减少电池的极化,还可以为磷酸铁锂正极材料提供更多的电子隧道,从而可以补偿 Li^+ 在脱嵌过程中的电荷平衡。

参考文献

- [1] Zu C X, Li H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries [J]. Energy Environmental Science, 2011, 4(8): 2614-2624.
- [2] Padhi A K, Goodenough J B, Nanjundaswamy K S. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [3] Huang X, Liang F, Du Y, et al. Optimization of the process parameters for the synthesis of $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{PO}_4/\text{C}$ cathode material using response surface methodology [J]. Nano, 2016, 11(11): 67-68.
- [4] Molenda J, Kulka A, Milewska A, et al. Structural, transport and electrochemical properties of LiFePO_4 substituted in lithium and iron sublattices (Al, Zr, W, Mn, Co and Ni) [J]. Materials, 2013, 6(5): 1656-1687.
- [5] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(4): 939-954.
- [6] 王琦, 邓思旭, 刘晶冰, 等. 提高正极材料磷酸铁锂倍率性能的研究进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(12): 2652-2657.
- [7] Andersson A S, Thomas J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97(3): 498-502.
- [8] 张克宇, 姚耀春. 锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展 [J]. 化工进展, 2015, 34(1): 166-172.
- [9] Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97(1): 503-507.
- [10] Kim S. High rate capability of LiFePO_4 cathodes doped with a high amount of Ti [J]. Ceramics International, 2016, 42(6): 7230-7236.
- [11] Mao F, Wu D, Zhou Z, et al. Structural and electrochemical properties of $\text{LiFe}_{1-3x/2}\text{Bi}_x\text{PO}_4/\text{C}$ synthesized by sol-gel [J]. Ionics, 2014, 20(12): 1665-1669.
- [12] Hsieh C T, Pai C T, Chen Y F, et al. Preparation of lithium iron phosphate cathode materials with different carbon contents using glucose additive for Li-ion batteries [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(4): 1501-1508.
- [13] 种波. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂的制备及改性 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [14] Huang Z, Luo P, Wang D. Preparation and characterization of core-shell structured LiFePO_4/C composite using a novel carbon source for lithium-ion battery cathode [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, 102: 115-120.
- [15] Yang X J, Hu Z D, Liang J. Effects of sodium and vanadium codoping on the structure and electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode material for lithium ion batteries [J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 2863-2868. ■