

2015-06-28

Research Progress in Carbon Coating on LiFePO₄ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

Ning ZHANG

Yong-chang LIU

Cheng-cheng CHEN

Zhi-qiang ZHU

Zhan-liang TAO

Jun CHEN

Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China,; chenabc@nankai.edu.cn

Recommended Citation

Ning ZHANG, Yong-chang LIU, Cheng-cheng CHEN, Zhi-qiang ZHU, Zhan-liang TAO, Jun CHEN. Research Progress in Carbon Coating on LiFePO₄ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015, 21(3): 201-210.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141056

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss3/2>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141056

Artical ID:1006-3471(2015)03-0201-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(3): 201-210

Http://electrochem.xmu.edu.cn

磷酸铁锂表面碳包覆研究进展

张 宁, 刘永畅, 陈程成, 朱智强, 陶占良, 陈 军*

(南开大学 化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津化学化工协同创新中心, 天津 300071)

摘要: 橄榄石结构的 LiFePO_4 具有电压平台平稳、价格低廉、原料丰富和环境友好等优点, 得到了人们的广泛关注。然而, 纯 LiFePO_4 的离子和电子导电性较差, 其大范围应用受限。研究表明, 对 LiFePO_4 表面进行碳包覆可以有效提升其电化学性能。结合国内外研究现状, 本文综述了不同的碳包覆方法、碳源种类对 LiFePO_4 电化学性能的影响, 以及碳包覆提升 LiFePO_4 正极材料电化学性能的作用机制。

关键词: LiFePO_4 ; 碳包覆; 正极材料; 锂离子电池

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

锂离子电池作为先进的电化学储能和转化体系, 在便携式电子设备用电源方面已经得到了广泛的应用, 并在向混合动力汽车(HEVs)、纯电动汽车(EVs)和可再生能源储存(太阳能、风能等)以及智能电网等领域延伸, 但制备低价格、高性能和高安全性的锂离子电池仍然存在挑战^[1-2]。

锂离子电池正极材料对电池容量、循环寿命、安全性和价格有着重要的影响, 成为制约锂离子电池大规模推广应用的瓶颈。目前, 商业化应用的无机正极材料主要包括 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC)和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA)等^[3-5]。其中, LiFePO_4 比容量较高($170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 循环寿命长, 高温稳定性良好, 价格低廉, 环境友好, 放电平台与目前使用的电解液相匹配 ($3.45 \text{ V vs. Li/Li}^+$), 自 1997 年 Goodenough 等首次报道以来, 迅速得到了人们的广泛研究^[6-11]。

然而纯 LiFePO_4 的导电性很差, 电导率约为 $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (LiCoO_2 : $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, LiMn_2O_4 : $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 限制了其倍率性能和循环寿命。人们研究了许多方法来提升 LiFePO_4 的电化学性能, 例如添加导电 Cu/Ag 的纳米粉末^[12]、阳离子掺杂^[13]、碳包覆^[14]、减小颗粒尺寸^[15]等。其中, 碳包覆是一种提升 LiFePO_4 倍率性能和循环寿命的重要方法, 常用以改善 LiFePO_4 的电化学性能。对 LiFePO_4 进行碳包覆不仅能够增强 LiFePO_4 的导电性, 抑制晶粒的长大和

团聚, 减小电极的极化效应, 而且还能为 LiFePO_4 中的 Li^+ 提供电子通道, 使锂离子的脱嵌更加容易。研究表明, 不同的包覆方法和碳源种类对 LiFePO_4 电化学性能的影响是不同的。本文综述了 LiFePO_4/C 正极材料的研究进展, 并对制备 LiFePO_4/C 复合材料常用的碳包覆方法、碳源种类以及碳包覆的作用机制作了总结。

1 不同的碳包覆方法对 LiFePO_4 的电化学性能的影响

常见的碳包覆方法有两种: 一种是原位碳包覆, 即在 LiFePO_4 的前驱体中加入碳源, 形成 LiFePO_4 的同时在颗粒表面原位形成碳包覆层; 另一种是非原位碳包覆, 即制备出 LiFePO_4 后, 再进行碳包覆。原位碳包覆法在碳化过程中会产生气体, 有一定造孔作用, 可以增大材料比表面积。同时, 原位生成的碳可以抑制颗粒的长大, 缓解颗粒团聚现象, 提升颗粒之间的电子传导性。原位碳包覆是目前最为有效的包覆方法。非原位碳包覆方法的效果取决于 LiFePO_4 颗粒的分散状态和粒径大小, 一般来说, 粒径较小, 分散均匀, 碳包覆效果越好。

1.1 原位碳包覆

1) 固相制备

固相合成是一种传统的制备 LiFePO_4/C 复合材料的方法^[16]。首先将含有锂源、磷源和二价铁源

的原料低温处理,制备成前驱体,然后在惰性气氛或者还原性气氛的条件下高温反应获得产物.温度是固相反应过程中的重要因素,若煅烧温度低,会导致终产物不纯或者结晶性较差,而温度过高则会增大 LiFePO_4 的粒径.因此,不同的前驱体需要探索不同的煅烧温度^[17].反应温度除影响颗粒粒径外,对产物晶型也有影响.研究发现,高温条件下(100)晶面的生长速度快于(111)晶面^[18].

传统固相法一般以二价铁的前驱体为原料,增加了合成的成本.以三价铁盐为原料、以纯碳直接作为还原剂,将三价铁还原为二价铁的同时合成 LiFePO_4/C ,可降低原料成本和简化制备过程.碳热还原反应过程中一些有机碳源(如蔗糖、葡萄糖)也可以作为还原剂.Zhou 课题组利用 FeCl_3 为原料,以蔗糖和原位合成的聚苯胺为碳源,通过球磨辅助合成了一种核壳结构的 LiFePO_4/C 复合材料(如图 1)^[19].图 1A-B 显示了 LiFePO_4/C 的一次颗粒,粒径约为 20~40 nm,表面包覆的碳层约为 1~2 nm(图 1C-D),颗粒之间接触紧密并且实现了均匀包覆.X 射线粉末衍射(XRD)谱图显示合成的

LiFePO_4 具有高的纯度和良好的结晶性(图 1E).

尽管固相法得到了广泛应用,但其过程复杂,有时需要反复地研磨来获得均匀的颗粒,一些步骤需要很高的反应温度来抑制杂相的生成.这些重复的热处理会导致颗粒长大和团聚,限制了其实际应用.最近,微波辐射法被用来制备多种材料,由于可以在分子级别上均匀地加热材料,价格低廉以及反应时间短等优点受到了人们的关注.Guo 等利用微波辐射辅助球磨法制备了 LiFePO_4/C ,颗粒尺寸分布均匀,约为 50~80 nm.首次放电容量达到 $112 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.5 C),循环 50 次后容量无衰减^[20].

2) 湿法制备

与传统固相法相比,基于溶液的制备方法可以使前驱体在分子水平均匀混合,保证了 LiFePO_4 的纯度和低的合成温度,有利于控制颗粒的尺寸和形貌.一般来说,利用溶胶-凝胶法制备的材料具备多孔结构,比表面积大,可以增加电解液和电极材料的接触面积,有利于提升倍率性能.此外,溶胶-凝胶法可以选择广泛的碳源,如柠檬酸、蔗糖、月桂酸、乙二醇和聚合物等.Xie 等利用柠檬酸为碳源,

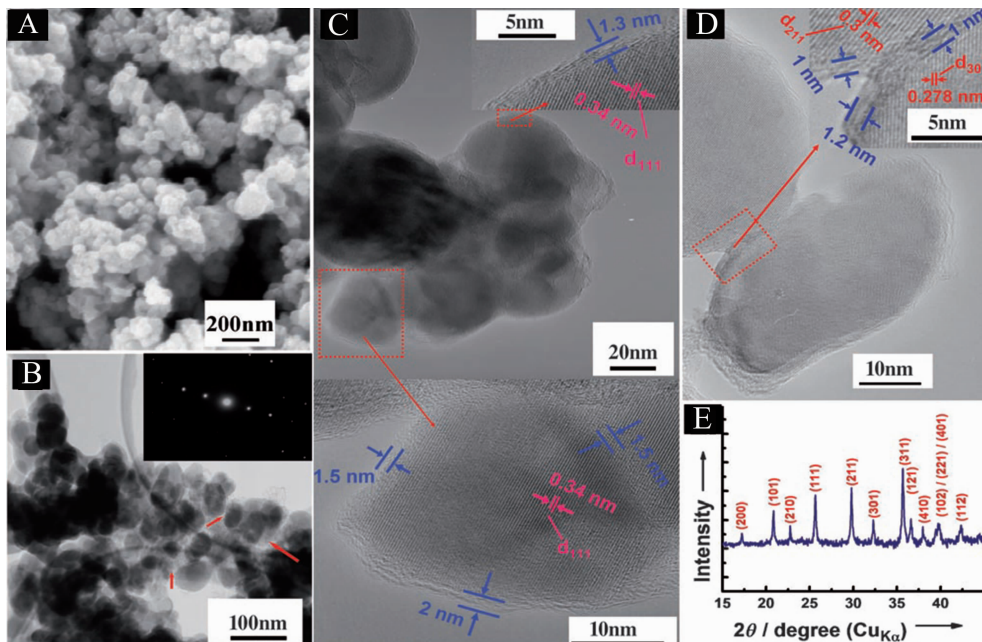


图 1 A-B. LiFePO_4/C 的扫描电子显微镜(SEM)照片和透射电子显微镜(TEM)照片;C.包含几个一次晶体颗粒的 LiFePO_4/C 的典型 TEM 照片;D.一次 LiFePO_4/C 晶体颗粒的 TEM 照片(每个一次颗粒仅包含 1 个 LiFePO_4 晶粒);E. LiFePO_4/C 的 X 射线粉末衍射(XRD)谱图^[19]

Fig. 1 Characterization of the $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite: A. SEM image; B. TEM image; C. Typical TEM image for a $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ particle containing several primary crystallites; D. Typical TEM image for some $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ primary particles (each primary particle includes only one LiFePO_4 crystallite); E. XRD pattern of the prepared $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite^[19]

通过溶胶-凝胶法合成了核壳结构的 LiFePO_4/C ^[21], 在 0.1C 和 1C 条件下, 放电容量分别为 166 和 153 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Wang 等以蔗糖为碳源, 发展了一种快速溶胶凝胶法制备介孔 LiFePO_4/C 复合材料, 通过电化学测试, 放电容量分别是 166.7(0.2C) 和 105.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (30C)^[22]. 其优异的倍率性能得益于材料的纳米颗粒尺寸(30 nm), 介孔结构和碳包覆产生的协同作用.

水热法(或者溶剂热)是另一种重要的原位合成 LiFePO_4/C 复合材料的方法. Liang 等利用水热法合成了 LiFePO_4/C , 放电容量为 154 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.2C) 和 136 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (5C), 但水热反应时间较长, 约为 6 h^[23]. Deng 等利用溶剂热法制备了一种巢状的 LiFePO_4/C 复合材料, 可逆容量可以达到 159 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.1C) 和 120 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (10C)^[24]. 通过和微波辐射法结合, 水热过程可以几分钟内完成, 可实现一步快速制备 LiFePO_4/C . Manthiram 等通过微波辅助溶剂热法(MW-ST, 以四甘醇为溶剂)和微波辅助水热法(MW-HT, 以水为溶剂)制备了 LiFePO_4/C 纳米材料^[25], 并对比了二者的区别. 结果表明, 微波辅助溶剂热法制备的样品粒径要小于微波辅助水热法制备的样品. 电化学性能测试显示, MW-ST 和 MW-HT 法制备的样品首次放电容量分别为 162 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 144 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.1C), 且 MW-ST 法制备样品的倍率性能明显高于 MW-HT 法. 因此, 微波辅助溶剂热法是一种合成高性能 LiFePO_4/C 的有效方法.

3) 气相制备 - 喷雾热解

喷雾热解法相对于传统固相法, 热处理的时间相对很短, 是一种有效制备纳米材料的方法, 可以获得合适的尺寸和形貌以及高的结晶性和纯度. 2004 年, Konstantinov 等首次利用喷雾热解的方法制备了 LiFePO_4/C 复合材料^[26]. Kang 等利用喷雾热解的方法合成了碳复合 LiFePO_4 ^[27], 在 0.1C 充放电倍率下, 当复合材料中碳含量为 10%(by mass) 时, 首次放电容量最高为 136 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 然而, 以上制备的材料颗粒尺寸较大, 导致了倍率性能不理想. 通过湿法球磨辅助或者微波辐射辅助喷雾热解法, 可以有效改善产物的粒径, 提升材料的倍率性能. Lv 等利用湿法球磨辅助喷雾热解法制备了碗状 LiFePO_4/C 纳米材料, 一次颗粒粒径约为 50 nm, 放电容量达到 162 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.5C) 和 123 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (10C), 即使在 10C 条件下充放电, 循环 100 次后容量亦无明显衰减(图 2)^[28]. Yu 等人利用微波辐射辅助喷雾热解法成功制备三维(3D)多孔的 LiFePO_4/C 纳米复合材料, 约 3 nm 厚的碳层均匀包覆在 LiFePO_4 表面, 其电化学性能也明显优于传统的制备方法^[29]. 此外, 超声喷雾热解法可以在短时间内有效制备均匀化学组成的颗粒. 通过超声辅助, 使前驱体溶液混合分散均匀, 可以简便地控制粉末组成, 获得高纯度的产物, 制备的样品粉末不容易团聚^[30].

1.2 非原位碳包覆

采用传统固相法合成 LiFePO_4 时, 由于三价离子在固相中的扩散速率缓慢, 前驱体难以均匀混合, 导致非纯相或者副产物的存在, 而非原位碳包

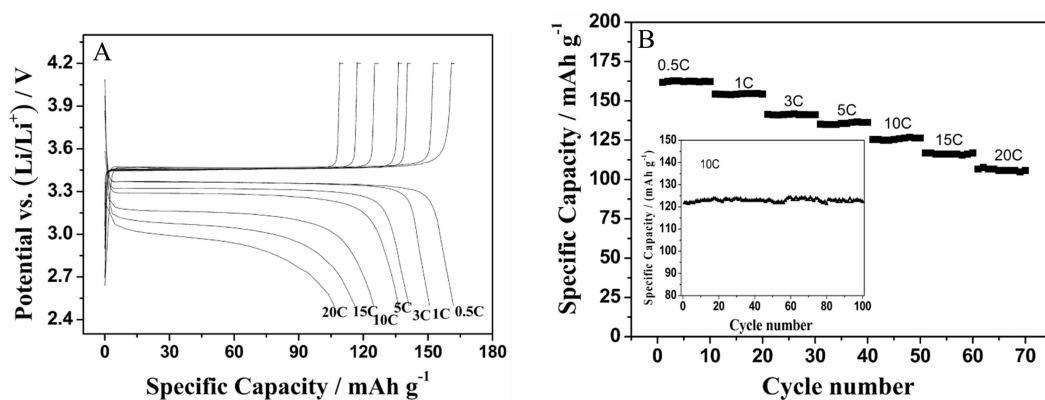


图 2 A. LiFePO_4/C 在不同倍率下的充放电曲线; B. LiFePO_4/C 材料的倍率性能 (插图 10C 条件下, LiFePO_4/C 的循环性能图)^[28]

Fig. 2 Discharge profiles (A) and rate performances (B) of the bowl-like LiFePO_4/C at various current rates (Inset: 10C for 100 cycles)^[28]

覆可有效制备高纯度的 LiFePO_4/C 复合材料. 非原位碳包覆的优点包括: 1) 在碳包覆前可合成高纯度的 LiFePO_4 , 增加复合材料的纯度; 2) 可选择多种形式的碳源, 但碳包覆的不均匀性是该法面临的最大问题.

Chen 等报道了 3 种不同的方法制备 LiFePO_4/C 复合材料^[31]. 一是非原位制备 LiFePO_4/C , 先通过固相法合成以 LiFePO_4 , 然后将制备的 LiFePO_4 粉末和蔗糖混合进行热处理(样品 A). 二是将蔗糖直接加入到反应物中, 一起球磨原位制备 LiFePO_4/C 复合材料(样品 B). 三是蔗糖和反应物球磨合成 LiFePO_4/C 后, 再将 LiFePO_4/C 和蔗糖混合热处理(样品 C). 3 个样品的碳质量百分含量分别为 2.7%、3.5%、6.2%. 电化学测试表明, 样品 B 和样品 C 的倍率性能均高于样品 A. 虽然样品 C 的倍率性能稍稍高于样品 B, 但样品 C 的碳含量较高, 这会降低电极材料的压实密度和体积能量密度, 综合考虑, 样品 B 的性能最优.

熔盐铸造法提供了一种制备高纯 LiFePO_4 及 LiFePO_4/C 复合材料的方法^[32]. 与传统固相法不同, 这种方法在合成时原料处于熔融状态 (1000 °C 下), 是一种理想的液相反应, 冷却后得到高纯度和高振实密度的材料. 产物的纯度、结晶性和微观结构依赖于反应的条件和熔盐的固化过程. 通常终产物一般是铸块或者大颗粒, 需要进一步通过雾化法或者研磨法获得微米或者纳米尺寸的颗粒. 然后在 LiFePO_4 颗粒中加入碳源, 通过高温碳化后即可获得高纯度 LiFePO_4/C 复合材料.

2 碳源对 LiFePO_4 的电化学性能的影响

为提升 LiFePO_4 的电化学性能, 人们采用了多种碳源对 LiFePO_4 进行包覆改性. 结果表明, 碳源不同, 改性的效果也不同, 通常有机碳源优于无机碳源.

在众多有机碳源中, 蔗糖和葡萄糖是最常用的. 蔗糖熔化后会形成有一定粘度的液体, 容易包覆在活性物质表面, 碳化后可以得到疏松的无定形的碳, 有利于电解液的浸润和迁移. 然而, 合适的碳化条件对终产物起着关键的作用. 如果碳化温度低或者时间短, 会导致 CH_x 基团残留, 最终影响材料的电化学性能^[33]. 葡萄糖在熔融时就开始分解, 随着温度升高, 葡萄糖不断碳化, 气相小分子随之逸出, 形成的细小碳颗粒可以抑制 LiFePO_4 的长大,

使产物颗粒细小均匀、接触更加紧密, 有利于降低电极的内阻, 提高导电率. 许多研究表明, 以葡萄糖或蔗糖为碳源可以制备高性能的 LiFePO_4/C 复合材料. 最近, Tang 等以纳米 Fe_2O_3 、 LiH_2PO_4 、蔗糖为原料通过一步固相反应制备了纳米 LiFePO_4/C 复合材料, 在 0.1C 充放电条件下, 容量可以达到 $166.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且倍率性能良好 ($140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 10C)^[14]. 与蔗糖相比, 葡萄糖被视为更好的碳源. Chen 等发现以葡萄糖为碳源制备的 LiFePO_4/C 较以蔗糖为碳源制备的 LiFePO_4/C 的首次放电容量要高^[34], 0.1C 条件下, 首次放电容量分别为 155 和 $133 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Wang 等分别以葡萄糖、蔗糖、柠檬酸和活性炭为碳源制备了 4 种 LiFePO_4/C 复合材料, 葡萄糖制备的复合材料显示出最好的电化学性能^[35].

有机羧酸是另一类常见的碳源, 其中以柠檬酸为碳源的研究居多. 这是由于柠檬酸热解温度较低 (450 °C), 作碳源的同时还可作为还原剂, 防止 Fe^{2+} 被氧化, 这种特性有利于低温合成 LiFePO_4/C . 其分解生成无定形碳非晶物质, 在 LiFePO_4 颗粒表面包覆形成一种网络结构, 可以抑制 LiFePO_4 晶体颗粒的长大. Cheng 等对比了柠檬酸对 LiFePO_4/C 的形貌影响^[36]. 研究表明, 当前驱体中添加柠檬酸后, 产物粒径明显减小且颗粒团聚现象得到缓解. 此外, 柠檬酸分解过程中逸出大量气体, 因此制得的 LiFePO_4/C 常具有多孔结构, 比表面积大, 利于提升大倍率下的充放电性能. Ma 等^[37]以柠檬酸为碳源合成的 LiFePO_4/C , 在 1C 和 20C 充放电条件下放电容量可分别达到 153 和 $92 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Yan 等以柠檬酸为碳源制备了 LiFePO_4/C ^[38], 在 0.2C 和 4C 条件下, 首次放电容量分别为 158 和 $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 1000 次后容量保持率达 92%. 此外, 经过 1500 次循环后, LiFePO_4/C 的电压平台基本维持在 3.3 V 左右, 显示了良好的电化学性能.

此外, 多种有机聚合物如聚乙二醇 (PEG)^[39]、淀粉^[40]、聚苯乙烯^[41]等也受到了人们的关注. 研究表明, 当碳源中含有功能芳香基团或者环形结构的有机聚合物时 (如聚苯乙烯), 其热解会产生高度石墨化的碳, 包覆在 LiFePO_4 表面, 大大提升材料的电化学性能^[41].

在实际应用中, 材料的压实密度是一个重要的参数. 体相碳的密度为 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 约为 LiFePO_4 的 61% ($3.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). 碳复合后, 会降低 LiFePO_4 材

料的压实密度. LiFePO_4 的压实密度本就相对较低,与碳复合后就会进一步影响材料的能量密度,特别是体积能量密度. Dahn 课题组研究了不同碳含量对 LiFePO_4 理论能量密度的影响^[31]. 以 3.5 V 为放电平均电压,碳含量从 0% 增加到 15%, 体积能量密度从 $2.1 \text{ Wh}\cdot\text{cm}^{-3}$ 减小到 $1.6 \text{ Wh}\cdot\text{cm}^{-3}$, 减少了 22%, 质量能量密度从 $0.57 \text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$ 减少到 $0.48 \text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$, 减少了 15%. 此外,研究表明,即使加入少量的碳也会大大降低材料的压实密度. 因此,在通过碳包覆来提升材料的倍率性能的同时,也要注意对材料的压实密度的影响. 包覆碳的量并非越多越好,需要进行优化.

3 碳包覆提升 LiFePO_4/C 电化学性能的作用机制

循环伏安法 (Cyclic voltammetry, CV) 常用以评估锂离子在电极材料中嵌入和脱出的动力学特

征. Wu 课题组利用 CV 法研究了碳包覆对 LiFePO_4 锂离子扩散系数的影响^[42]. 每一个 CV 曲线包含 1 组氧化还原峰,对应着 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原电对在充放电过程中的反应. 结果表明,在纯 LiFePO_4 的 CV 曲线中,氧化峰和还原峰的电势差 (ΔV) 较大,说明电极循环可逆性差, Li^+ 扩散较慢. 在 LiFePO_4/C 的 CV 曲线中, ΔV 明显降低,提高了循环可逆性. 这是因为通过对 LiFePO_4 进行碳包覆可以有效抑制颗粒的团聚和长大,缩短了离子在固相中的传输距离,提升了 Li^+ 的嵌入和脱出的速率. 随着碳含量的增加, ΔV 逐渐减小,峰电流逐渐增大,这意味着 LiFePO_4/C 的电极反应动力学随之逐渐提升.

最近, Guo 等报道碳纳米管修饰 LiFePO_4/C 复合材料 ($\text{LFP}@/\text{C}/\text{CNT}$), 约 2~3 nm 厚的碳层包覆在 LiFePO_4 颗粒表面,同时 LiFePO_4/C 纳米颗粒进一步和一维碳纳米管紧密接触,形成了三维导电

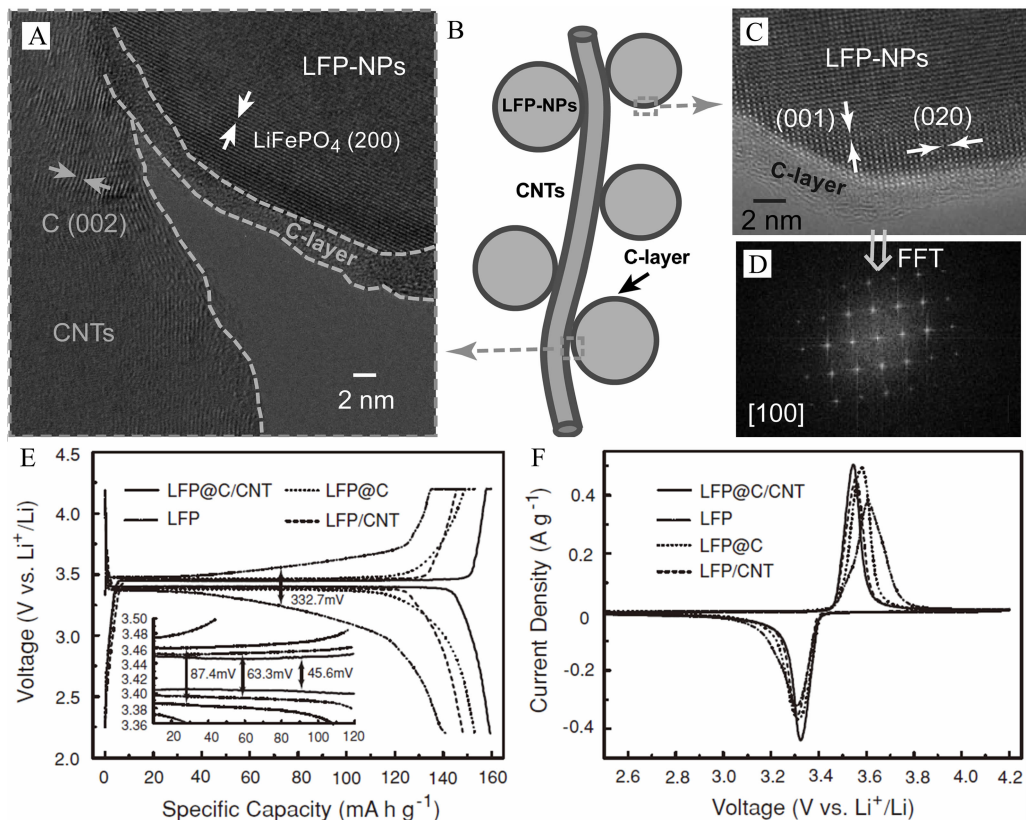


图 3 A, C. $\text{LFP}@/\text{C}/\text{CNT}$ 的高分辨透射电子显微镜照片 (HR-TEM); B. $\text{LFP}@/\text{C}/\text{CNT}$ 示意图; D. 图 3C 中对应的傅里叶 (FFT) 变化图; E. $\text{LFP}@/\text{C}/\text{CNT}$, $\text{LFP}@/\text{C}$, LFP/CNT 和 LFP 的充放电曲线 (插图放大曲线); F. $\text{LFP}@/\text{C}/\text{CNT}$, $\text{LFP}@/\text{C}$, LFP/CNT 和 LFP 的 CV 曲线^[43]

Fig. 3 A, C. HRTEM images of $\text{LFP}@/\text{C}/\text{CNT}$; B. A schematic illustration of the prepared $\text{LFP}@/\text{C}/\text{CNT}$ nanocomposite; D. The corresponding FFT for the HRTEM in C; E. The charge/discharge profiles (Inset: Enlarged profiles); F. Cyclic voltammograms for $\text{LFP}@/\text{C}/\text{CNT}$ ^[43]

网络(如图3)^[43].通过与LiFePO₄纳米颗粒(LFP)和单碳改性的LiFePO₄(LFP@C或者LFP/CNT)对比,这种独特的双碳修饰结构LFP@C/CNT显示了良好的电化学性能(图3E).可以看出,碳复合后可以明显降低材料的充/放电电压平台间的极化效应(LFP@C/CNT:45.6 mV,LFP@C:63.3 mV,LFP/CNT:87.4 mV,LFP:332.7 mV).此外,CV测试表明(图3F),LFP@C/CNT和LFP@C的ΔV均小于LFP,且峰电流强度LFP@C/CNT > LFP@C > LFP/CNT > LFP,这意味着通过碳复合可以有效提升锂离子的扩散系数.

交流阻抗谱研究表明,碳包覆后可以提升电极材料的导电性(如图4)^[44].图4A中,LFP-C0,LFP-C4和LFP-C8分别代表纯LiFePO₄,加入4%碳源合成的LiFePO₄/C和加入8%碳源合成的LiFePO₄/C复合材料,高频区的半圆半径代表电荷转移阻抗R_{ct}.通过计算可知,从LFP-C0到LFP-C8,R_{ct}从410 Ω减小到72 Ω,说明碳包覆后可以显著提升材料的导电性.锂离子扩散系数和瓦尔堡系数A_w的平方成反比关系,在低频区A_w等于Z_w-ω^{-1/2}直线的斜率(ω是交流电的角频率).图4B显示,LFP-C0,LFP-C4和LFP-C8的A_w分别为67.13、33.55和31.71,说明锂离子扩散系数依次增大.

Chen等对比了纯LiFePO₄和LiFePO₄/C的电化学性能,在0.2C条件下,纯LiFePO₄放电容量为112 mAh·g⁻¹,LiFePO₄/C放电容量为140 mAh·g⁻¹.在1C条件下,纯LiFePO₄放电容量只有10 mAh·g⁻¹,

LiFePO₄/C放电容量为120 mAh·g⁻¹.研究表明,通过对LiFePO₄碳包覆,可促进锂离子在电极材料中的嵌入和脱出速率,显著提升LiFePO₄的比容量和倍率性能^[45].此外,高倍率放电条件下的循环稳定性对于LiFePO₄/C实际应用是十分重要的.Wang等通过机械球磨和喷雾热解结合的方法制备了LiFePO₄/C复合材料,10C下循环2400次后,容量仍可保持92%(达到85 mAh·g⁻¹),显示了优异的倍率性能和循环稳定性^[46].

需要注意的是,LiFePO₄在空气中稳定性随着颗粒尺寸的减少而降低,这将限制纳米LiFePO₄的大规模应用.通过完全碳包覆可以有效地阻止LiFePO₄纳米颗粒和空气的直接接触,提升其化学稳定性^[47].Xia课题组通过研究LiFePO₄在水系电解液中容量衰减的现象,证实了碳包覆可以提升LiFePO₄在水系电解液中的循环稳定性^[48].

表1总结了不同包覆方法和碳源对LiFePO₄/C复合材料性能的影响.

4 总结与展望

针对LiFePO₄导电率低、倍率性能差等缺点,表面碳包覆是一种广泛使用的方法,可促进锂离子在电极材料中的嵌入和脱出速率,提高导电性,抑制粒径增长,提升LiFePO₄的化学稳定性.深入研究LiFePO₄及碳包覆的表面性质,将指导优化碳包覆层及有效合成均匀碳包覆LiFePO₄的方法.

通常采用蔗糖、葡萄糖和柠檬酸等有机碳源进行碳包覆,但是碳源对LiFePO₄/C复合材料电化学性能的影响很复杂,不同碳源的影响也不一样.由

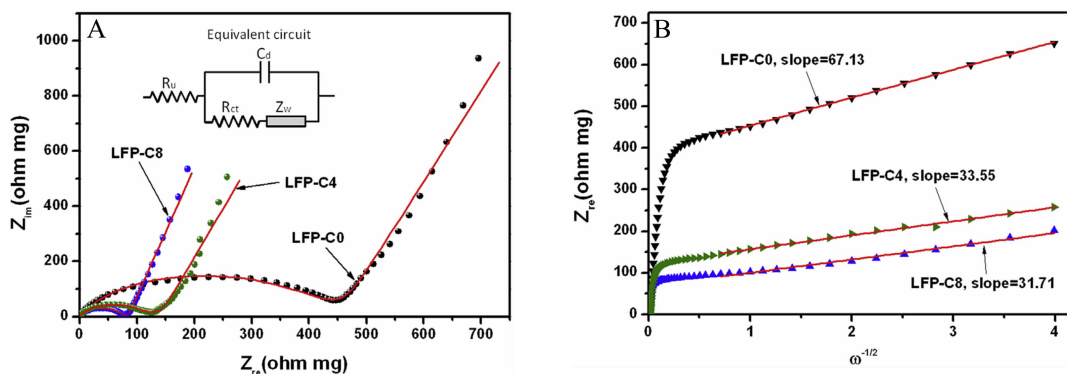


图4 A. 阻抗图(频率范围100 kHz~10 mHz):纯LiFePO₄(LFP-C0),加入4%碳源合成的LiFePO₄/C(LFP-C4),加入8%碳源合成的LiFePO₄/C(LFP-C8);B. 瓦尔堡阻抗线性拟合数据^[44]

Fig. 4 A Impedance spectra recorded in the frequency range of 100 kHz to 10 mHz of LFP-C0, LFP-C4, and LFP-C8 electrodes; B. linear fitting curves of Warburg impedance^[44]

表 1 包覆方法和碳源对 LiFePO₄/C 复合材料性能的影响Tab. 1 Effects of the synthesis process and carbon sources on the performance of LiFePO₄/C composite material

Preparation method	Carbon source	Size	Thickness /nm	Content/% (by mass)	Electrochemical performance	Ref.
Solid-state reaction	Citric acid	5~20 μm	-	-	128 mAh·g ⁻¹ at 4C (Initial discharge capacity, retained 92% after 1000 cycles)	[38]
Solid-state reaction	Lauric acid	100~200 nm	2	-	149.3 mAh·g ⁻¹ (2C); 130.9 mAh·g ⁻¹ (10C); 121.7 mAh·g ⁻¹ (20C); 112.4 mAh·g ⁻¹ (30C)	[16]
Solid-state reaction	Carbon powder	-	-	4.28	159 mAh·g ⁻¹ (0.02C); 145 mAh·g ⁻¹ (0.2C) (after 40 cycles)	[17]
Sol-gel	Sucrose	30 nm	2.4~4	10	166 mAh·g ⁻¹ (0.1C); 166.7 mAh·g ⁻¹ (0.2C); 105.8 mAh·g ⁻¹ (30C); 97.8 mAh·g ⁻¹ (40 C)	[22]
Sol-gel	Acetylene black, sucrose and glucose	100 nm	-	20	Initial discharge capacity of 125.3 (acetylene), 133.3 (sucrose), 155.0 (glucose) mAh·g ⁻¹ at 0.1C	[34]
Sol-gel	Citric acid	50~300 nm	3~5	-	166 mAh·g ⁻¹ (0.1 C, initial discharge capacity); 153 mAh·g ⁻¹ (1 C) with no capacity fade up to 50 cycles	[21]
Hydrothermal	Glucose	1.15 μm	4	4.94	154 mAh·g ⁻¹ (0.2C); 136 mAh·g ⁻¹ (5C) over 90 cycles with 98% capacity retention	[23]
Solvothermal	Ethylene glycol	5 μm	3	3	159 mAh·g ⁻¹ (0.1C); after 150 cycles; 120 mAh·g ⁻¹ (10C)	[24]
Microwave-assisted hydrothermal	Glucose	220 nm	5~12	5	146 mAh·g ⁻¹ (0.1C); 95 mAh·g ⁻¹ (10C)	[25]
Microwave-assisted solvothermal	Glucose	Width 25 nm Length 10 nm	5~12	5	Initial discharge capacity of 162 mAh·g ⁻¹ (0.1C); 128 mAh·g ⁻¹ (5C); 105 mAh·g ⁻¹ (10C)	[25]
Spray pyrolysis	Sucrose	-	-	15 20	140 mAh·g ⁻¹ (15wt% carbon); 125 mAh·g ⁻¹ (20wt% carbon)	[26]
Ball-milling-assisted spray pyrolysis	Starch	100 nm	3	2.4	123 mAh·g ⁻¹ at 10C (no capacity loss after 100 cycles)	[28]
Microwave-assisted spray pyrolysis	P123	20~30 nm	3	3.2	156.9 mAh·g ⁻¹ at 0.1C; 126.7 mAh·g ⁻¹ at 1C; 95.9 mAh·g ⁻¹ at 5C	[29]
Melt casting	Sucrose	2 μm	-	3	130.3 mAh·g ⁻¹ at 0.1C (Initial discharge capacity)	[32]

于包覆方法、合成工艺等不同,导致对LiFePO₄/C复合材料电化学性能的影响也不同.此外,高压实密度的LiFePO₄/C对于实际应用是十分重要的.为提升材料压实密度,可以通过设计新结构,特别是由紧密的纳米晶体构成的微球结构.

参考文献(References):

- [1] Guo Y G, Hu J S, Wan L J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(15): 2878-2887.
- [2] Chen J, Cheng F Y. Combination of lightweight elements and nanostructured materials for batteries[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(6): 713-723.
- [3] Fan X Y, Li Y, Wang J J, et al. Synthesis and electrochemical performance of porous Li₂FeSiO₄/C cathode material for long-life lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 493(1/2): 77-80.
- [4] Zhang Q M(张秋美), Shi Z C(施志聪), Li Y X(李益孝), et al. Recent advances in fluorophosphates and orthosili-

- cate cathode materials for lithium ion batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2011, 27(2): 267-274.
- [5] Cheng F Y, Liang J, Tao Z L, et al. Functional materials for rechargeable batteries[J]. Advanced Materials, 2011, 23(15): 1695-1715.
- [6] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [7] Gao Y, Li L, Peng H, et al. Surfactant-assisted sol-gel synthesis of nanostructured ruthenium-doped lithium iron phosphate as a cathode for lithium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2014, 1(12): 2146-2152.
- [8] Wang J, Sun X L. Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(1): 5163-5185.
- [9] Gao M X(高明霞), Wang J H(王军华), Ye X(叶欣), et al. Synergetic effect of the crystallinity, particle size of LiFePO₄ and the *in-situ* introduced Fe₂P on its high-rate capability[J]. Chinese Science Bulletin (科学通报), 2013, 58(32): 3328.
- [10] Shang H F(尚怀芳), Huang W F(黄伟峰), Chu W S(储旺盛), et al. Surface composition structure and electrochemical performance of aluminum doped LiFePO₄[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2013, 19(6): 558-564.
- [11] Li C S, Zhang S Y, Cheng F Y, et al. Porous LiFePO₄/NiP composite nanospheres as the cathode materials in rechargeable lithium-ion batteries[J]. Nano Research, 2008, 1(3): 242-248.
- [12] Croce F, Epifanio A D, Hassoun J, et al. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO₄ lithium battery cathode[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(3): A47-A50.
- [13] Wang D Y, Li H, Shi S Q, et al. Improving the rate performance of LiFePO₄ by Fe-Site doping[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(14): 2955-2958.
- [14] Rong B H, Lu Y W, Liu X W, et al. Fabrication and characteristics of nano LiFePO₄/C composites with high capacity and high rate using nano Fe₂O₃ as raw materials[J]. Nano Energy, 2014, 6: 173-179.
- [15] Wang M E(王明娥), Liu J Y(刘敬源), Hou M Y(侯孟炎), et al. Preparation of the particle size controllable LiFePO₄/C and its electrochemical profile characterization[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2013, 19(6): 550-557.
- [16] Cheng F Q, Wan W, Tan Z, et al. High power performance of nano-LiFePO₄/C cathode material synthesized via lauric acid-assisted solid-state reaction[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(8): 2999-3005.
- [17] Zhang S S, Allen J L, Xu K, et al. Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO₄-C composite cathodes[J]. Journal of Power Sources, 2005, 147(1/2): 234-240.
- [18] Dong Y Z, Zhao Y M, Chen Y H, et al. Optimized carbon-coated LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115(1): 245-250.
- [19] Wang Y G, Wang Y R, Hosono E, et al. The design of a LiFePO₄/carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an *in-situ* polymerization restriction method[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(39): 7461-7465.
- [20] Huang Y D, Wang L, Jia D Z, et al. Preparation and electrochemical properties of LiFePO₄/C nanoparticles using different organic carbon sources[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(2): 1-5.
- [21] Xie G, Zhu H J, Liu X M, et al. A core-shell LiFePO₄/C nanocomposite prepared via a sol-gel method assisted by citric acid[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 574: 155-160.
- [22] Wang F Q, Chen J, Wu M, et al. Propylene oxide-assisted fast sol-gel synthesis of mesoporous and nano-structured LiFePO₄/C cathode materials[J]. Ionics, 2013, 19(3): 451-460.
- [23] Liang G C, Wang L, Ou X Q, et al. Lithium iron phosphate with high-rate capability synthesized through hydrothermal reaction in glucose solution[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2): 538-542.
- [24] Deng H, Jin S, Zhan L, et al. Nest-like LiFePO₄/C architectures for high performance lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2012, 78: 633-637.
- [25] Murugan A V, Muraliganth T, Manthiram A. Comparison of microwave assisted solvothermal and hydrothermal syntheses of LiFePO₄/C nanocomposite cathodes for lithium ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(37): 14665-14671.
- [26] Konstantinov K, Bewlay S, Wang G X, et al. New approach for synthesis of carbon-mixed LiFePO₄ cathode materials [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2/3): 421-426.
- [27] Ju S H, Kang Y C. LiFePO₄/C cathode powders prepared by spray pyrolysis from the colloidal spray solution containing nano-sized carbon black [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 107(2/3): 328-333.

- [28] Lv Y J, Long Y F, Su J, et al. Synthesis of bowl-like mesoporous LiFePO_4/C composites as cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 119: 155-163.
- [29] Yu F, Lim S H, Zhen Y D, et al. Optimized electrochemical performance of three-dimensional porous LiFePO_4/C microspheres via microwave irradiation assisted synthesis [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 271: 223-230.
- [30] Yang M R, Teng T H, Wu S H, et al. $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 307-311.
- [31] Chen Z, Dahn J R. Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(9): A1184-A1189.
- [32] Ni J F, Zhou H H, Chen J T, et al. Molten salt synthesis and electrochemical properties of spherical LiFePO_4 particles[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(4/5): 1260-1264.
- [33] Wang K, Cai R, Yuan T, et al. Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO_4/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(10): 2861-2868.
- [34] Chen Z Y, Zhu H L, Ji S, et al. Influence of carbon sources on electrochemical performances of LiFePO_4/C composites[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(27/32): 1810-1815.
- [35] Wang J, Shao Z B, Ru H Q. Influence of carbon sources on LiFePO_4/C composites synthesized by the high-temperature high-energy ball milling method[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(5): 6979-6985.
- [36] Cheng L F, Liang G X, El Khakani S, et al. Low cost synthesis of LiFePO_4/C cathode materials with Fe_2O_3 [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 656-661.
- [37] Zhang D, Yu X, Wang Y F, et al. Ballmilling-assisted synthesis and electrochemical performance of LiFePO_4/C for lithium-ion battery adopting citric acid as carbon precursor[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(10): A802-A808.
- [38] Yan X D, Yang G L, Liu J, et al. An effective and simple way to synthesize LiFePO_4/C composite [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(24): 5770-5774.
- [39] Zhang Y, Feng H, Wu X B, et al. One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO_4 [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(11): 3206-3210.
- [40] Zhang P(张鹏), Kong L B(孔令斌), Luo Y C(罗永春), et al. A facile approach to prepare LiFePO_4/C composite with high-rate performance[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2012, 18(4): 337-341.
- [41] Nien Y H, Carey J R, Chen J S. Physical and electrochemical properties of LiFePO_4/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193(2): 822-827.
- [42] Liu H, Li C, Zhang H P, et al. Kinetic study on LiFePO_4/C nanocomposites synthesized by solid state technique[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 717-720.
- [43] Wu, X L, Guo, Y G, Su J, et al. Carbon-nanotube-decorated nano- LiFePO_4/C cathode material with superior high-rate and low-temperature performances for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(9): 1155-1160.
- [44] Chen R R, Wu Y X, Kong X Y. Monodisperse porous LiFePO_4/C microspheres derived by microwave-assisted hydrothermal process combined with carbothermal reduction for high power lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258: 246-252.
- [45] Chen J M, Hsu C H, Lin Y R, et al. High-power LiFePO_4 cathode materials with a continuous nano carbon network for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(2): 498-502.
- [46] Liu J, Wang J W, Yan X D, et al. Long-term cyclability of $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite cathode material for lithium-ion battery applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(24): 5656-5659.
- [47] Wang Y G, He P, Zhou H S. Olivine LiFePO_4 : Development and future [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 805-817.
- [48] He P, Liu J L, Cui, W J, et al. Investigation on capacity fading of LiFePO_4 in aqueous electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(5): 2351-2357.

Research Progress in Carbon Coating on LiFePO₄ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

ZHANG Ning, LIU Yong-chang, CHEN Cheng-cheng, ZHU Zhi-qiang,
TAO Zhan-liang, CHEN Jun*

*(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education),
Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, College of Chemistry,
Nankai University, Tianjin 300071, China)*

Abstract: Olivine-structured LiFePO₄ has been received much attention, because of its flat voltage profile, low cost, abundant material supply and better environmental compatibility. However, the poor electronic and ionic conductivities have limited its application in industry. One of the best methods to improve the electrochemical performance is carbon coating. In this review, we summarize the recent developments of LiFePO₄/C cathode. Moreover, the different effects caused by coating methods, as well as carbon sources, and the mechanism of carbon coating on the properties of LiFePO₄/C are reviewed.

Key words: LiFePO₄; carbon coating; cathode; lithium ion batteries