

表面多孔球形 LiFePO_4/C 的制备及其电化学性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.04.001

马楠柯 晋 媛

湖南工业大学
生命科学与化学学院
湖南 株洲 412007

摘要: 采用一步溶剂热法合成球形 LiFePO_4 , 并进一步在饱和葡萄糖溶液中浸泡包碳形成表面多孔球形 LiFePO_4/C 。利用 XRD、SEM、HRTEM、FTIR 和 BET 对样品的纯度、成分、晶型、形貌和孔结构进行了表征。实验结果表明: 表面多孔结构使表面多孔球形 LiFePO_4/C 拥有更大的比表面积以及更多的活性位点, 并极大缩短了锂离子在充放电过程中的迁移距离, 降低锂离子在材料中扩散及脱嵌阻力; 在保持较高振实密度 ($1.36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 的前提下进一步提高材料的利用率以及较大倍率下的充放电性能, 使表面多孔球形 LiFePO_4/C 拥有优良的电化学性能。

关键词: LiFePO_4 ; 溶剂热法; 表面多孔球形; 锂离子电池

中图分类号: O652.7 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2021)04-0001-08

引文格式: 马楠柯, 晋 媛. 表面多孔球形 LiFePO_4/C 的制备及其电化学性能 [J]. 包装学报, 2021, 13(4): 1-8.

1 研究背景

磷酸铁锂作为动力电池正极材料, 其配套量约占市场规模的 3/4 左右。2017 年, 据国家工信部不完全统计的数据: 1939 款纯电动车, 按配套锂离子电池统计, 正极材料磷酸铁锂电池有 1066 款, 占比约为 55%, 三元正极材料电池有 631 款, 占比约为 32%, 锰酸锂电池有 157 款, 占比约为 8%^[1-3]。以上数据显示, 锂离子电池的市场规模较大。以磷酸铁锂 (LiFePO_4) 为正极材料的锂离子电池的使用量逐年增高, 所以迫切需要研发性能优良、更加适合混合动力汽车和电动汽车市场需求的磷酸铁锂正极材料^[4-6]。

研究表明, 具有纳微球形结构的 LiFePO_4 由弧形纳米片通过定向自组装而成, 拥有相对较高的

振实密度 ($1.40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 但纳微球体粒径过大会导致锂离子在充放电过程中无法快速渗透到电池材料内部, 使其不能表现出良好的电化学性能^[7-9]。针对电解液的渗透问题, 本研究组缩短电解液在纳微结构的渗透距离, 采用一步无模板溶剂热法合成具有中空通道的纳微球形 LiFePO_4/C 复合正极材料。虽然该纳微球形 LiFePO_4/C 复合正极材料的电化学性能得到有效提高, 在 0.1 C 倍率下充放电容量提高到 $160 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 且中空结构有效地减少了充放电过程中体积的变化, 获得良好的循环稳定性, 但其振实密度 ($1.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 却大大降低^[10]。这说明中空球形 LiFePO_4/C 是在牺牲材料振实密度的前提下提高材料的电化学性能^[11-13]。如何既可以保持材料良好的电化学性能, 同时保持其较高的振实密度, 为接下来材

收稿日期: 2021-05-12

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2020JJ6066); 株洲市 2020 社会发展成果转化专项基金资助项目 ([2020]33 号)

作者简介: 马楠柯 (1992-), 女, 湖南邵阳人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事锂离子电池正极材料的制备及性能研究, E-mail: 863466818@qq.com

通信作者: 晋 媛 (1988-), 女, 湖南长沙人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事锂离子电池正极材料的制备, 资源回收与综合处理研究, E-mail: 1044859504@qq.com

料的形貌设计提供了新的思路,本课题组拟采用一步溶剂热法合成由纳米片自组装而成的球形 LiFePO_4 ,并进一步在饱和葡萄糖溶液中浸泡包碳,形成表面多孔球形 LiFePO_4/C ,以期作为磷酸铁锂正极材料用于下一代纯电动和插电式混合动力提供参考。

2 实验部分

2.1 主要原料与仪器

1) 原料

LiH_2PO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、尿素、柠檬酸、乙二醇、葡萄糖均购于国药集团化学试剂有限公司;

乙炔黑、聚四氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司。

2) 仪器

X射线衍射分析仪(X-ray diffraction, XRD), D/Max 2500型,日本理学株式会社;

场发射环境扫描电子显微镜(scanning electronic microscopy, SEM), Quanta 200型,美国FEI公司;

高分辨场发射透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscope, HRTEM), JEM-2100F型,日本电子株式会社;

热重差热联用热分析仪, SDT Q600型,美国TA公司;

充放电测试仪, 2001CT型,武汉市蓝电电子股份有限公司;

傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR), Great 50型,中科瑞捷科技有限公司。

2.2 表面多孔球形 LiFePO_4/C 的制备

将 0.01 mol LiH_2PO_4 、0.01 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.008 mol 尿素及 0.005 mol 柠檬酸溶于 40 mL 的乙二醇溶液中,在氮气保护下磁力搅拌 2 h,直至全部溶解,呈墨绿色,再转移至 50 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,200 °C 下反应 24 h。反应完成后,将反应釜取出,室温条件下静置冷却,真空抽滤分离,用去离子水和无水乙醇分别洗涤两次。将所得产物放置于 80 °C 的真空干燥箱 12 h,得到黑绿色的 LiFePO_4 前驱体。将 LiFePO_4 样品在饱和葡萄糖溶液中浸泡 48 h 后,真空抽滤分离,真空干燥后 550 °C 下高温煅烧 5 h,即得表面多孔球形 LiFePO_4/C 。

2.3 表征方法

样品物相结构分析用 D/Max 2500 X 射线衍射分析

仪,采用 Cu 靶,管电压为 40 kV,管电流为 250 mA,扫描范围为 $10^\circ \sim 85^\circ$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$,步长为 0.02626° 。采用 Quanta 200 场发射环境扫描电子显微镜观察粒子粒径和形貌;采用 JEM-2100F 高分辨场发射透射电子显微镜观察材料的内部晶格条纹等;采用 SDT Q600 热重差热联用热分析仪测试材料的含碳量。

2.4 电化学性能测试

所制备的表面多孔球形 LiFePO_4/C 样品、导电剂乙炔黑、黏结剂聚四氟乙烯按质量比 8:1:1 混合均匀,同时滴加适量的 N-甲基吡咯烷酮溶剂,充分研磨后涂覆在铝箔上,在 120 °C 下真空干燥 12 h,即得正极片。按照正极片→隔膜→锂电池电解液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{碳酸乙烯酯} + \text{碳酸二甲酯}$)→金属锂片(负极)的顺序在手套箱中组装纽扣式电池。室温下,采用 2001CT 充放电测试仪进行循环性能及倍率性能测试。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构与物相分析

图 1 为表面多孔球形 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图。从 XRD 图可以看出,与属于正交晶系的橄榄石型 LiFePO_4 标准卡片(JCPDS No.81-1173)进行对比,样品的衍射峰位置与标准图谱一一对应,衍射峰形较尖锐,衍射峰强度高,且没有明显的杂质峰出现,主要衍射峰为(101)、(111)、(211)、(311),说明所合成的样品为橄榄石型 LiFePO_4 晶体^[14-15],具有较好的结晶性能。

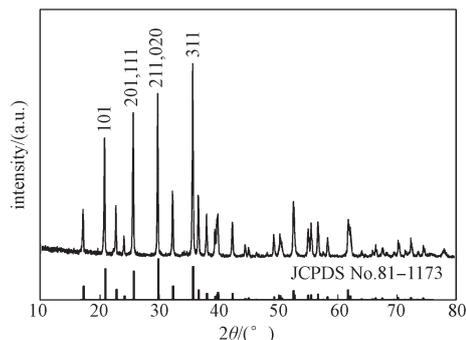


图 1 表面多孔球形 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of the LiFePO_4/C sample

X 射线光电子能谱分析(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)是检测物质元素组成和元素价态的表征手段之一^[16-17]。如图 2 所示,通过 XPS 技术对所得产物进行了分析。由图可知,1)全谱图中

出现了 4 种元素 Fe、O、C 和 P 对应的峰, 说明样品表面存在 4 种元素 Fe、O、C 和 P。2) 在 284.69 eV 处出现 C 1s 的吸收峰, 进一步验证了碳的存在。3) 分峰后的 Fe 2p 包含两个主峰和它们各自对应的卫星峰。Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 的主峰分别出现在 710.14、723.59 eV, 自旋轨道分裂能为 13.45 eV, 与 Fe^{2+} 的特征值十分吻合, 由此说明产物中 Fe 元素的价态为 +2 价, 即所得产物为纯相的 LiFePO_4/C 复合材料。

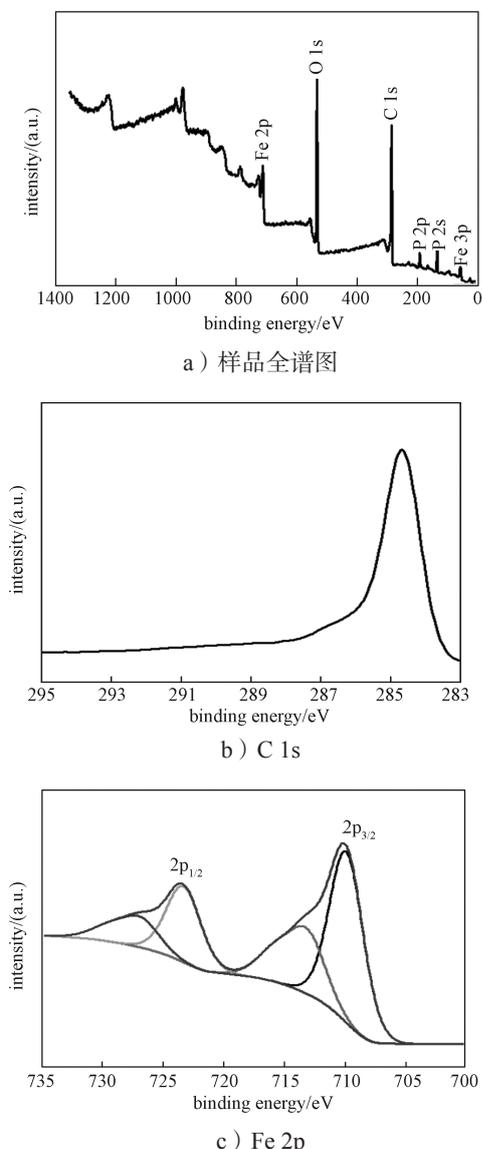


图 2 表面多孔球形 LiFePO_4/C 样品的 XPS 图谱

Fig. 2 The full XPS spectra for the porous surface of the LiFePO_4/C sample

3.2 颗粒形貌及微观结构分析

为全面了解表面多孔球形 LiFePO_4/C 样品的颗粒形貌及微观结构, 对其进行 SEM 测试和 TEM 测

试, 如图 3 所示。从图 3a~3b 可以看出, 样品是由厚度为 70 nm 左右的纳米片定向自组装而成的表面多孔的纳微球形结构, 样品的粒径约为 $10\ \mu\text{m}$, 单分散性良好。球形结构中纳米片之间的空隙利于碳包覆过程中碳的沉积, 以及反应过程中电解液与电极材料的接触, 使界面反应活性增强, 且纳米片叠加而成的球形结构提高了材料的振实密度, 测得样品的振实密度为 $1.36\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 可见此结构非常适合用于电池材料^[18-20]。从图 3c~3d 表面多孔球形 LiFePO_4/C 的 TEM、HRTEM 和选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 图可以看出, 纳米片的边缘包覆了一层无定型的物质, 且晶格排布十分清晰^[21]; 衍射斑点均匀规则, 这说明纳米片为单晶结构且晶型良好^[22]。

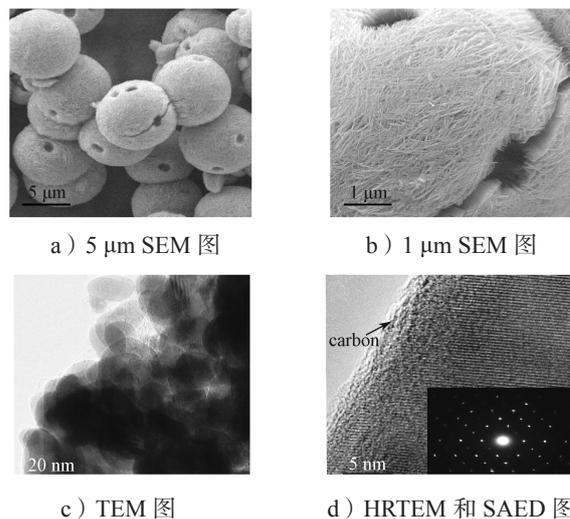


图 3 表面多孔球形 LiFePO_4/C 颗粒的 SEM 图和 TEM 图

Fig. 3 Representative SEM and TEM images of the LiFePO_4/C particles

3.3 样品结构分析

锂离子在 LiFePO_4 中的迁移速率由颗粒粒度和点缺陷浓度共同决定^[23-24]。通过 FTIR 吸收实验分析 LiFePO_4 结构, 红外光谱如图 4 所示。由图可知, 位于 $1628\ \text{cm}^{-1}$ 以及 $3000\sim 3600\ \text{cm}^{-1}$ 处为水的弯曲振动和 O—H 的伸缩振动, 这表明有结晶水的存在。此信号相对较弱, 可能是因为水分子绑定到 LiFePO_4 的颗粒表面。位于 $800\sim 1200\ \text{cm}^{-1}$ 之间的较强吸收峰是 PO_4^{3-} 中 P—O 键的对称伸缩振动。而位于 $500\sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 之间的较强吸收峰则归因于 Fe—O 以及 Li—O 单元的振动^[18, 25-26]。

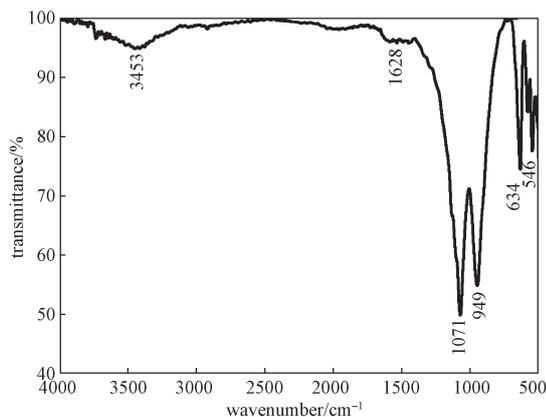
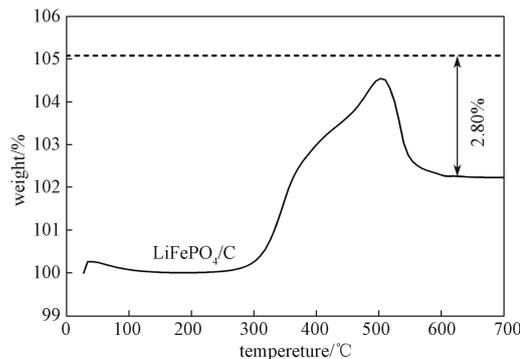


图4 表面多孔球形 LiFePO₄/C 样品的红外光谱
Fig. 4 FTIR pattern of the LiFePO₄/C sample

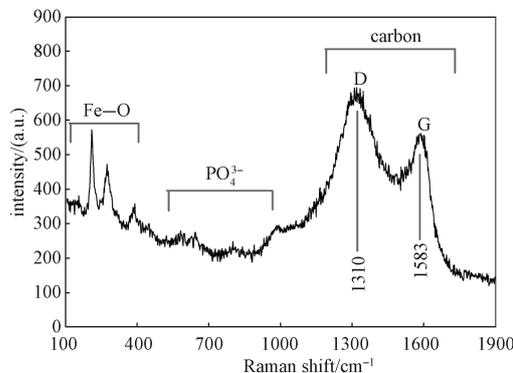
为了进一步验证 LiFePO₄/C 样品是否均匀包覆碳层, 以及具体的碳含量, 对 LiFePO₄/C 材料进行热重分析及拉曼分析, 如图 5 所示。

热重分析可用于估计表面多孔球形 LiFePO₄/C 样品中的碳含量。碳包覆是为了增加 LiFePO₄ 的导电性, 但碳包覆的量要控制在一定范围内。含碳量过少会影响材料导电性的提高, 过多又会严重降低材料的振实密度, 因此, 碳包覆的质量分数通常在 2%~5% 之间^[23]。由图 5a 可知, 在 250~500 °C 范围内, LiFePO₄ 被氧化生成 Li₃Fe₂(PO₄)₃ 和 Fe₂O₃, 而包碳后的 LiFePO₄/C 样品在空气中也被氧化, 温度高于 350 °C 时, C 被氧化成 CO₂ 气体, 导致样品部分质量损失。当温度高于 500 °C 时, LiFePO₄ 和 C 都彻底被氧化。LiFePO₄ 彻底被氧化后, 理论质量增量为 5.07%^[20], 而饱和葡萄糖溶液中浸泡后煅烧制备的 LiFePO₄/C 材料彻底被氧化的实际质量增量为 2.37%, 两者的差值 2.80% 即为实际碳包覆的质量分数。

拉曼光谱是一种散射光谱。通过分析分子内简正振动频率与相关振动能级的变化, 可以进一步判断经饱和葡萄糖溶液浸泡煅烧后制备的 LiFePO₄/C 样品存在的官能团, 检测碳的精细结构^[23-25]。由图 5b 可知, 在 1310 cm⁻¹ 处是由 A_{1g} 对称振动引起的多晶石墨的特征峰, 称为 D (disorder) 峰; 在 1583 cm⁻¹ 处是由 E_{2g} 对称振动引起的单晶石墨的特征峰, 称为 G (graphite) 峰, 表征 sp² 键态^[21]。D 峰与 G 峰的强度之比称为 R 值。R 值较小, 说明所包覆的碳中 sp² 键态较多, 表明经饱和葡萄糖溶液浸泡煅烧后, 石墨型碳已成功附着在磷酸铁锂的晶体表面, 有效提升了材料的电子导电性。



a) 热重曲线

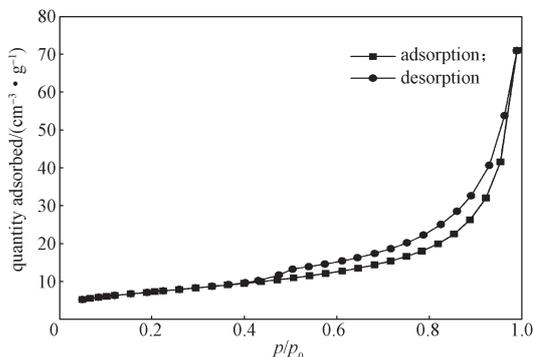


b) 拉曼光谱

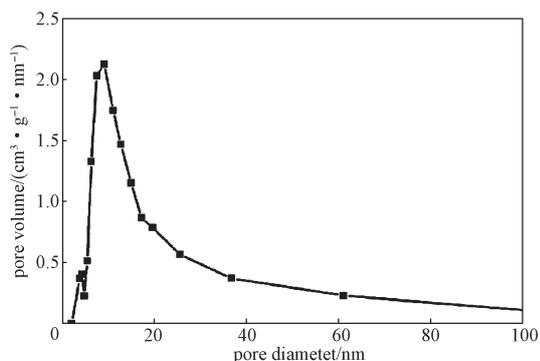
图5 表面多孔球形 LiFePO₄/C 样品的热重曲线和拉曼光谱

Fig. 5 TG curve and Raman spectra of the LiFePO₄/C composite

为了研究表面多孔球形 LiFePO₄ 的内部构造, 对样品进行 N₂ 吸附脱附测试。图 6 是样品的 N₂ 吸附脱附曲线和 BJH (Barret-Joyner-Halenda) 孔径分布曲线。由图可知, 该吸附等温线属 IUPAC 分类中的 IV 型^[24-26], 且带有 H3 型回滞线, 在 p/p₀ 为 0.4~0.9 范围内存在明显的滞后环, 表明材料中存在介孔, 平均孔径分布在 15.9 nm 左右, 样品的 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积为 12.7 m²·g⁻¹。



a) 吸附等温线



b) 孔径分布曲线

图 6 表面多孔球形 LiFePO₄/C 样品的 N₂ 吸附等温线以及相应的孔径分布曲线

Fig. 6 Nitrogen adsorption and desorption of LiFePO₄/C particles and the corresponding pore-size distribution

图 7 是纳微球形 LiFePO₄/C 与表面多孔球形 LiFePO₄/C 样品的电解液渗透距离示意图。

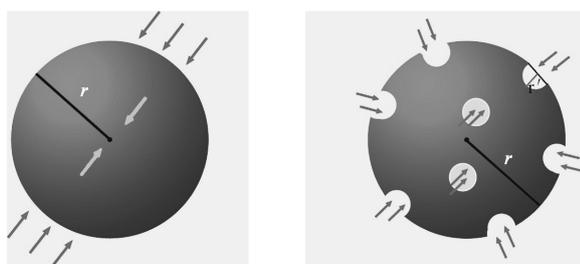
a) 纳微球形 LiFePO₄/C b) 表面多孔球形 LiFePO₄/C

图 7 纳微球形 LiFePO₄/C 与表面多孔球形 LiFePO₄/C 样品的电解液渗透距离示意图

Fig. 7 Schematic illustration of the liquid electrolyte penetration distance in the nano-micro structured LiFePO₄/C and the surface porosity structured LiFePO₄/C

由图 7 可以得知,理想状态下,对于粒径约为 15 μm 的纳微球形 LiFePO₄/C 材料,电解液的渗透距离约为 $(r-7.5)\mu\text{m}$ 左右,才可以保证电解液深入渗透到材料的最核心部位,使得电极材料得到全方位的充分利用。而对于粒径约为 10 μm 的表面多孔球形 LiFePO₄/C 材料,其表面均匀分布着直径约为 1 μm 的小孔,电解液在电池材料的渗透距离缩短,因而电池充放电时锂离子能在材料内部快速嵌入和脱出。经计算锂离子扩散到材料内部的渗透距离约为 4.5 μm。与中空球形 LiFePO₄/C 材料相比,表面多孔球形 LiFePO₄/C 在没有较大牺牲材料振实密度的前提下,大大降低了锂离子的渗透距离,使得材料在高倍率的充放电条件下仍保持良好的循环稳定性。

表面多孔球形 LiFePO₄/C 的体积公式为

$$V = \pi r^3 - n\pi r_1^3, \quad (1)$$

式中: n 为材料表面均匀分布的小球体的数量; r_1 为小球体半径, r_1 约为 r 的 1/10。

经计算,表面多孔球形 LiFePO₄/C 的体积公式为

$$V = \pi r^3 - 0.001n\pi r^3. \quad (2)$$

由式(2)可知,表面多孔球形 LiFePO₄/C 并未过多牺牲材料体积。

3.4 电化学性能分析

图 8 为表面多孔球形 LiFePO₄/C 在不同倍率下的充放电曲线。

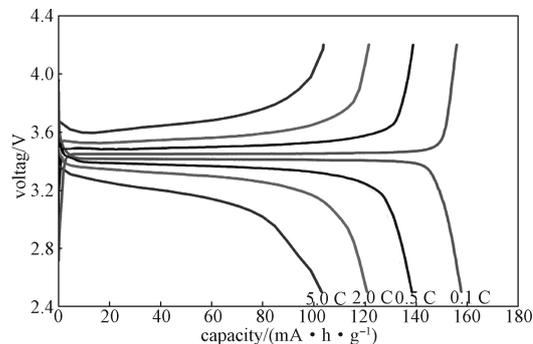
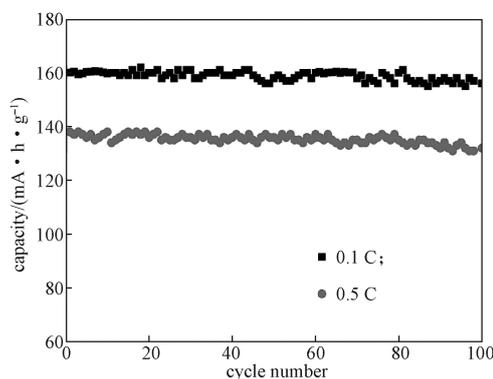


图 8 表面多孔球形 LiFePO₄/C 在不同倍率下的充放电曲线

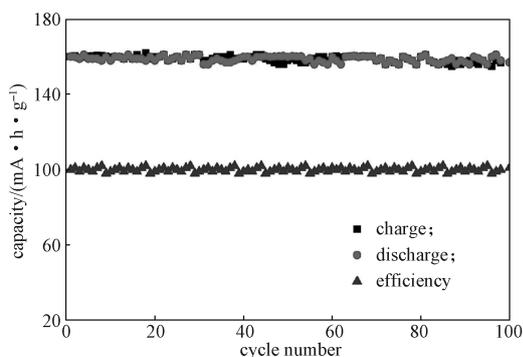
Fig. 8 Charge-discharge curves at different current densities of the surface porosity structured LiFePO₄/C

从图 8 可以看出: 0.1 C 倍率下 LiFePO₄/C 材料的充放电曲线十分平稳,充放电平台保持在 3.4 V 左右,放电容量为 160 mA·h·g⁻¹;当倍率增加到 0.5 C 时,放电容量为 140.7 mA·h·g⁻¹,而倍率为 2.0, 5.0 C 时,放电容量分别为 122.6, 105.2 mA·h·g⁻¹,并且在 2.0 C 倍率时放电平台仍然保持在 3.3 V 左右。这表明在较高的倍率下,表面多孔球形 LiFePO₄/C 都保持着较好的循环性能和容量保持率。

图 9 为 LiFePO₄/C 材料在 0.1, 0.5 C 下的循环图和 0.1 C 下的容量保持率。



a) 循环图



b) 容量保持率

图9 表面多孔球形 LiFePO₄/C 材料的循环性能和容量保持率

Fig. 9 Cyclic properties and capacity retention of the surface porosity structured LiFePO₄/C

由图9可知,经过多次循环测试后,重新恢复至0.1 C倍率时,容量并没有出现明显的大幅衰减,容量保持率高达100%。表面多孔球形 LiFePO₄/C 材料具有优异的循环性能归功于表面多孔的纳微结构,这种结构大幅降低了锂离子的迁移距离,使电解液能深入渗透到材料内部,提高电子导电性,有利于均匀碳包覆。

图10为表面多孔球形 LiFePO₄/C 材料在电势范围为2.5~4.2 V,扫描速率分别为0.2, 0.6, 1.0 mV·s⁻¹测得的循环伏安曲线。

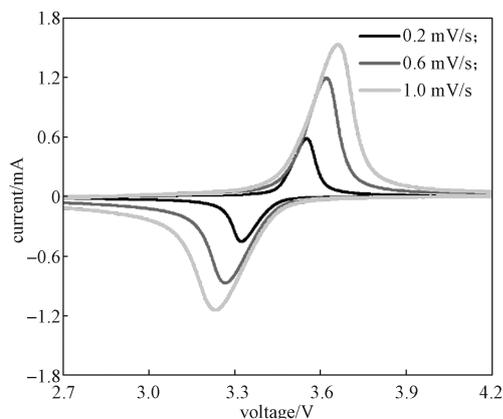


图10 表面多孔球形 LiFePO₄/C 材料在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig. 10 Cyclic voltammetry curves of porous surface LiFePO₄/C electrode collected at different scanning rates

从图10可以看出:1)随着扫描速率的增大,峰值电流的强度以及峰面积均会增大,同时氧化峰和还原峰分别向高电位和低电位方向移动。2)氧化峰和还原峰的形状基本对称,表明电极在充放电过程中锂离子嵌入和脱出反应具有良好的可逆性。

离子嵌入和脱出反应具有良好的可逆性。

图11为表面多孔球形 LiFePO₄/C 与纳米片状 LiFePO₄/C 在0.1 C倍率下的质量比容量与体积比容量的对比。由图可知,表面多孔球形 LiFePO₄/C 的质量比容量与体积比容量分别为160.1 mA·h·g⁻¹和224.14 mA·h·cm⁻³,而纳米片状 LiFePO₄/C 的质量比容量与体积比容量分别为164.8 mA·h·g⁻¹和131.84 mA·h·cm⁻³[13]。纳米材料的堆积密度小,不利于提高其能量密度;比表面积大,导致活性材料表面的副反应多;纳米片之间严重的无序桥架使得振实密度大大降低。相比而言,表面多孔球形 LiFePO₄/C 在保持纳米片状 LiFePO₄/C 优良电化学性能的基础上,提高材料的振实密度,使体积比容量得到较大提升。

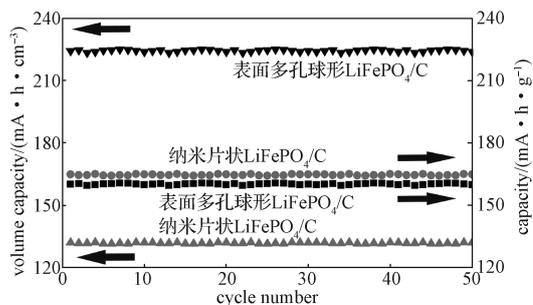


图11 表面多孔球形 LiFePO₄/C 与纳米片状 LiFePO₄/C 在0.1 C倍率下的质量比容量与体积比容量对比

Fig. 11 The comparison of the capacity and volume capacity of the nanosheet LiFePO₄/C and the nano-micro LiFePO₄/C

不同形貌 LiFePO₄/C 样品的振实密度和体积能量密度如表1所示。

表1 不同形貌 LiFePO₄/C 样品的振实密度和体积能量密度对比

Table 1 The comparison of tap density and volume energy density of the samples with different morphology

样品名称	合成方法	振实密度 / (g·cm ⁻³)	体积能量密度 / (mA·h·cm ⁻³)
纳米片状 LiFePO ₄	溶剂热	0.70	112.0
纳微球形 LiFePO ₄	溶剂热	1.40	182.0
中空球形 LiFePO ₄	溶剂热	1.20	192.6
表面多孔球形 LiFePO ₄	溶剂热	1.36	217.6

由表1可知,纳微球形 LiFePO₄/C 样品的振实密度高达1.4 g·cm⁻³,表面多孔球形 LiFePO₄/C 样品的振实密度高达1.36 g·cm⁻³,而中空球形 LiFePO₄/C 样品的振实密度只有1.2 g·cm⁻³。可见,表面多孔球

形 LiFePO_4/C 在降低锂离子在材料内部扩散距离的同时, 仍能够保持材料较高的振实密度, 使电池的单体能量密度得到有效提高。磷酸铁锂正极材料将成为集高能量密度、较长循环寿命和较高毛利润等优点于一体的主流动力锂电池正极材料。

4 结论

为提高 LiFePO_4 的电化学性能, 本课题组采用一步溶剂热法合成球形 LiFePO_4 , 并进一步在饱和葡萄糖溶液中浸泡包碳形成表面多孔球形 LiFePO_4/C 。实验结果表明: 表面多孔球形结构很好地解决了磷酸铁锂正极材料对高导电性和高振实密度的要求; 合成的表面多孔球形 LiFePO_4/C 具有分级结构, 分散性良好; 在没有大幅降低材料振实密度 (振实密度为 $1.36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 的前提下, 材料保持了较好的倍率性能及循环稳定性。在 0.1 C 倍率下充放电时, 表面多孔球形 LiFePO_4/C 材料的首次放电比容量达 $160 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。表面多孔球形 LiFePO_4/C 材料能够满足产业要求, 是具有高振实密度以及优良电化学性能的磷酸铁锂正极材料。

参考文献:

- [1] SCROSATI B. Recent Advances in Lithium Ion Battery Materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15/16): 2461-2466.
- [2] 吴宇平, 袁翔云, 董超, 等. 锂离子电池: 应用与实践[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2012: 11-60.
WU Yuping, YUAN Xiangyun, DONG Chao, et al. *Lithium-Ion Batteries: Application and Practice*[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 11-60.
- [3] PADHIA 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.
- [4] BEN YAHIA H, SHIKANO M, KOBAYASHI H. Phase Transition Mechanisms in Li_xCoO_2 ($0.25 \leq x \leq 1$) Based on Group-Subgroup Transformations[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(18): 3687-3701.
- [5] LIU Z L, YU A S, LEE J Y. Synthesis and Characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as the Cathode Materials of Secondary Lithium Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81/82: 416-419.
- [6] CHEN Y, WANG G X, KONSTANTINOV K, et al. Synthesis and Characterization of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a Cathode Material for Secondary Lithium Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/120/121: 184-188.
- [7] CHEN C, ZHANG Y, WANG F, et al. Synthesis of LiFePO_4/C by Carbon Thermal Reduction Method and Its Electrochemical Properties[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 335/336: 1364-1367.
- [8] ELLIS B, KAN W H, MAKAHNOUK W R M, et al. Synthesis of Nanocrystals and Morphology Control of Hydrothermally Prepared LiFePO_4 [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(30): 3248.
- [9] JIN Y, TANG X C, WANG H Y. Solvothermal Synthesis and Self-Assembling Mechanism of Micro-Nano Spherical LiFePO_4 with High Tap Density[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(79): 75602-75608.
- [10] JIN Y, TANG X. Hollow Structured LiFePO_4/C Microspheres in Situ Prepared by a One-Pot Template-Free Method as Cathode for Lithium-Ion Batteries[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13: 11405-11417.
- [11] CHURIKOV A V, IVANISHCHEVA V, IVANISHCHEVA I A, et al. Determination of Lithium Diffusion Coefficient in LiFePO_4 Electrode by Galvanostatic and Potentiostatic Intermittent Titration Techniques[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(8): 2939-2950.
- [12] MORGAN D, VAN DER VEN A, CEDER G. Li Conductivity in Li_xMPO_4 ($M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) Olivine Materials[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(2): 30-32.
- [13] DELACOURT C, POIZOT P, LEVASSEUR S, et al. Size Effects on Carbon-Free LiFePO_4 Powders[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(7): 352-355.
- [14] CHURIKOV A V, IVANISHCHEVA V, IVANISHCHEVA I A, et al. Determination of Lithium Diffusion Coefficient in LiFePO_4 Electrode by Galvanostatic and Potentiostatic Intermittent Titration Techniques[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(8): 2939-2950.
- [15] ZHAO J Q, HE J P, ZHOU J H, et al. Facile Synthesis for LiFePO_4 Nanospheres in Tridimensional Porous Carbon Framework for Lithium Ion Batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(6): 2888-2894.
- [16] KANG B, CEDER G. Battery Materials for Ultrafast Charging and Discharging[J]. *Nature*, 2009, 458(7235): 190-193.

- [17] CHUNG S Y, CHIANG Y M. Microscale Measurements of the Electrical Conductivity of Doped LiFePO_4 [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(12): 278–281.
- [18] DOEFF M M, HU Y Q, MCLARNON F, et al. Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO_4 [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(10): 207–209.
- [19] DOEFF M M, WILCOX J D, YU R, et al. Impact of Carbon Structure and Morphology on the Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Composites[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12(7/8): 995–1001.
- [20] OH S M, KIM H G, SCROSATI B, et al. Enhanced Electrochemical Performance of $\text{C}/\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries[C]//The 15th International Meeting on Lithium Batteries. [S. l.]: The Electrochemical Society, 2010: 417–418.
- [21] WANG Y G, LI H Q, HE P, et al. Nano Active Materials for Lithium-Ion Batteries[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(8): 1294–1305.
- [22] LI Z J, PENG Z Z, ZHANG H, et al. [100]-Oriented LiFePO_4 Nanoflakes Toward High Rate Li-Ion Battery Cathode[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 795–799.
- [23] LIU H, CAO Q, FU L J, et al. Doping Effects of Zinc on LiFePO_4 Cathode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(10): 1553–1557.
- [24] DING Y S, SHEN X F, GOMEZ S, et al. Hydrothermal Growth of Manganese Dioxide into Three-Dimensional Hierarchical Nanoarchitectures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(4): 549–555.
- [25] HE Z Y, CHEN Z H, LI Y G, et al. Molar Ratio of in to Urea Directed Formation of In_2O_3 Hierarchical Structures: Cubes and Nanorod-Flowers[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(7): 2557–2565.
- [26] LU F, CAI W P, ZHANG Y G. ZnO Hierarchical Micro/Nanoarchitectures: Solvothermal Synthesis and Structurally Enhanced Photocatalytic Performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(7): 1047–1056.

(责任编辑: 邓 彬)

Preparation and Electrochemical Properties of LiFePO_4/C Porous Spherical Microstructures

MA Nanke, JIN Yuan

(College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Spherical LiFePO_4 was synthesized by one-step solvothermal method, and then the spherical LiFePO_4/C with porous surface was formed by soaking carbon in saturated glucose solution. The purity, composition, crystal morphology and the porous structure of the cathode materials were characterized by XRD, SEM, HRTEM, FTIR, BET respectively. The experimental results showed that the porous surface structure made the porous spherical LiFePO_4/C have a larger specific surface area and more active sites, which greatly reduced the migration distance of lithium ions in the process of charge and discharge and reduced the resistance of lithium ions diffusion and disintegration in the material. Under the premise of maintaining a high tap density ($1.36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), the utilization rate of the material was further improved and the large rate charge-discharge performance of the material was larger. The electrochemical testing results showed that the spherical structured LiFePO_4/C with porous surface had better electrochemical performance.

Keywords: LiFePO_4 ; solvothermal; porous surface spherical; lithium-ion battery