

文章编号: 1000-324X(2007)01-0079-05

LiFePO₄ 纳米粉体的还原插锂合成及其电化学性能研究

邱亚丽, 王保峰, 杨立
(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 通过 FePO₄ 的低温还原插锂合成了结晶良好、粒径分布均匀的正极材料 LiFePO₄ 纳米粉体. 采用 XRD、SEM 对所得材料的物相结构和表面形貌进行了分析, 并系统研究了烧结条件对材料物理和电化学性能的影响. 结果表明, 提高烧结温度和延长烧结时间都有利于提高产物的结晶度, 但会使产物的颗粒长大. 600°C 下烧结 2h 所得的 LiFePO₄ 表现的电化学性能最佳, 首次放电容量可达 159mAh·g⁻¹, 50 次充放电循环后容量几乎无衰减.

关键词: 锂离子电池; LiFePO₄; 正极材料

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A

Synthesis and Electrochemical Properties of LiFePO₄ Cathode Material

QIU Ya-Li, WANG Bao-Feng, YANG Li

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The olive-type LiFePO₄ was synthesized *via* sintering the amorphous LiFePO₄ obtained by chemical reduction and lithiation of FePO₄, using VC as reducer and lithium acetate as lithium source in alcohol solution. The influences of sintering conditions on the physical and electrochemical properties of resulting LiFePO₄ were investigated. XRD and SEM tests show that increasing the sintering temperature and time leads to higher crystallinity, but to a larger particle size. The electrochemical property of LiFePO₄ sintered at 600°C for 2h is the best, its initial discharge capacity at 0.1C rate can reach 159mAh·g⁻¹, its capacity after 50 charge-discharge cycles is nearly no decay.

Key words lithium ion batteries; LiFePO₄; cathode material

1 引言

锂离子电池的正极材料是制约锂离子电池发展的瓶颈, 决定着锂离子电池的性能、价格及其发展. 因此, 研究和开发高性能的正极材料已成为锂离子电池发展的关键所在. 1997 年 Goodenough 研究小组^[1]合成了 LiFePO₄ 并发现用该物质作为锂离子电池正极材料具有较高的理论比容量 170mAh·g⁻¹, 接近商品化正极材料 LiCoO₂ 的实际放电比容量, 所以引起研究者的极大关注. 考虑到其无毒无污染、价格低廉和优良的热稳定性等优点, LiFePO₄ 是最具开发和应用潜力的新一代锂离子电池正极材料. 目前 LiFePO₄ 制备主要采用固相反应法^[1~5]、溶胶-凝胶法^[6~8]、水热法^[9,10]、共沉淀^[11~13]、微波^[14,15]等方法. 但是采用化学还原法制备 LiFePO₄

却鲜见报道. Prosini P. P. 等人^[16,17]采用 LiI 作为还原剂, 在乙腈溶液中还原三价铁的方法制备了性能优良的 LiFePO₄ 正极材料, 但是其所用的乙腈具有毒性且 LiI 价格昂贵, 不适合工业化生产. 本工作采用还原插锂法合成正极材料 LiFePO₄, 以价格相对便宜的抗坏血酸为还原剂, 在乙醇相中将 FePO₄ 中的三价铁还原成二价铁, 同时化学插锂生成不溶于乙醇的无定形态 LiFePO₄ 沉淀, 通过烧结可以得到结晶良好, 电化学性能优良的晶态 LiFePO₄.

2 实验

2.1 材料的制备

实验中用的试剂分别为 FePO₄·2H₂O(自制)、

收稿日期: 2006-03-14, 收到修改稿日期: 2006-05-12

作者简介: 邱亚丽 (1983-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 杨立, 教授. E-mail: liyangce@sjtu.edu.cn

LiAc·2H₂O(AR) 和抗坏血酸 (AR). 将自制的 FePO₄·2H₂O 均匀混合于过量的 LiAc 乙醇溶液中, 加入适量的抗坏血酸, 60°C 反应 5h 后, 用无水乙醇将沉淀洗涤 2 次, 80°C 烘箱干燥后将其转移至程序控温的管式炉中, 在 Ar/H₂ 还原气氛保护下, 于不同条件烧结, 随炉冷却至室温即得 LiFePO₄ 纳米粉体.

2.2 材料的表征

采用日本 Rigaku X 射线衍射仪进行样品的物相分析, 测试条件为: Cu K α 辐射, 40kV, 300mA, 步长为 0.01°, 扫描范围 (2 θ) 为 15°~45°, 扫描速度为 5°/min. 采用日本 HITACHI 公司的 S-2150 扫描电子显微镜和日本 JEOL 公司的 JEM-2110 透射电子显微镜来观察样品的微观形貌.

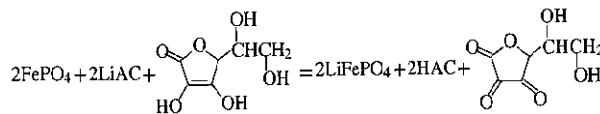
2.3 电化学性能测试

以 NMP 为溶剂, 将 LiFePO₄、乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比为 80:10:10 混合均匀, 然后将其均匀涂覆于铝箔上, 经充分干燥制成正极片. 在手套箱中, 以金属锂片为对电极, UB3025 为隔膜, 1mol/L LiPF₆/EC+DMC (体积比 1:1) 为电解液, 组装成扣式电池. 实验采用 Roofer 多通道电池程控测试仪研究电池从 2.5~4.2V 范围内的充放电性能, 测试温度为 20±2°C.

3 结果和讨论

3.1 烧结条件对 LiFePO₄ 物相结构的影响

在 LiAc 乙醇溶液中, 采用抗坏血酸作为还原剂将 FePO₄ 中的三价铁还原成二价铁, 并且通过化学插锂, 形成不溶于乙醇的无定形态 LiFePO₄ 沉淀. 合成反应可用下式表示:



无定形态 LiFePO₄ 烧结后可转变成晶态 LiFePO₄. 图 1 为不同温度下烧结 2h 所得 LiFePO₄ 样品的 XRD 衍射图. 从图中可以看出, 未烧结的 LiFePO₄ 样品无衍射峰, 显然为无定形结构. 经 450°C 热处理后发现已有晶态橄榄石型 LiFePO₄ 生成 (对应于 JCPDF 卡 40-1499). 随着温度从 450°C 升高到 600°C, 各产物对应的衍射峰的相对强度逐渐增强, 由此可见高温有利于 LiFePO₄ 结晶度的提高, 但是当温度超过 600°C 后, 衍射峰强度变化不明显, 这可能是因为经 600°C 2h 烧结后的产物已具有很好的晶形. 从各个烧结温度下所得样品的 XRD

图谱来看, 没有发现明显的杂质衍射峰, 说明研究采用的还原插锂法有利于制得高纯度的正极材料 LiFePO₄.

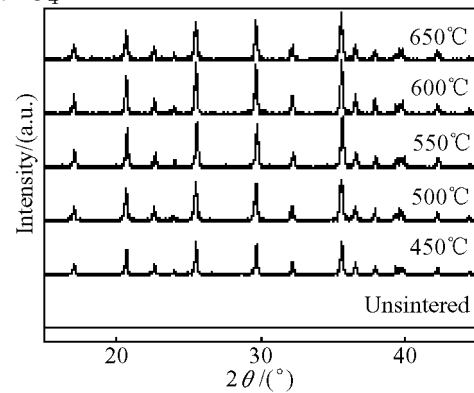


图 1 不同烧结温度下所得 LiFePO₄ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LiFePO₄ synthesized at different sintering temperatures

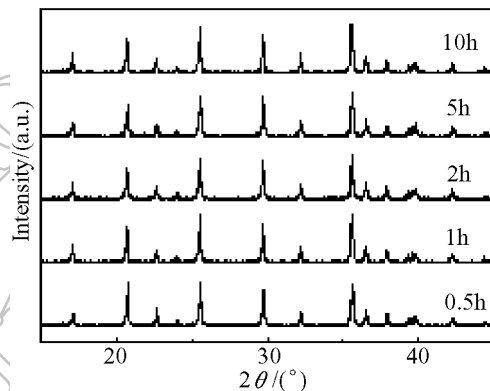


图 2 600°C 不同烧结时间所得 LiFePO₄ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of LiFePO₄ synthesized at 600°C for different sintering times

图 2 为 600°C 下分别烧结 0.5、1、2、5、10h 所得样品的 XRD 衍射图. 由图可知, 各产物均为结晶完好, 具有橄榄石结构的 LiFePO₄. 随着烧结时间的延长, 各图谱的衍射峰强度变化不大, 由此, 在本文研究范围内, 烧结时间对产物的结晶度影响不大. 相对于烧结时间, 烧结温度对材料物相结构的影响较明显.

3.2 烧结条件对 LiFePO₄ 表面形貌的影响

图 3 给出了不同烧结条件下所得产物的扫描电镜照片. 比较图 3(a)、(b)、(c) 发现, 在相同的烧结时间 2h 内, 产物的颗粒尺寸随着温度的升高而增大; 比较图 3(b)、(d) 可知, 在相同的烧结温度 600°C 下, 10h 所得产物的颗粒较 2h 的大, 这说明提高烧结温度和延长烧结时间都会使颗粒长大. 而减小产物的粒径即缩短锂离子的扩散路径, 则可以改善材料的电化学性能. 结合图 1、2 所示

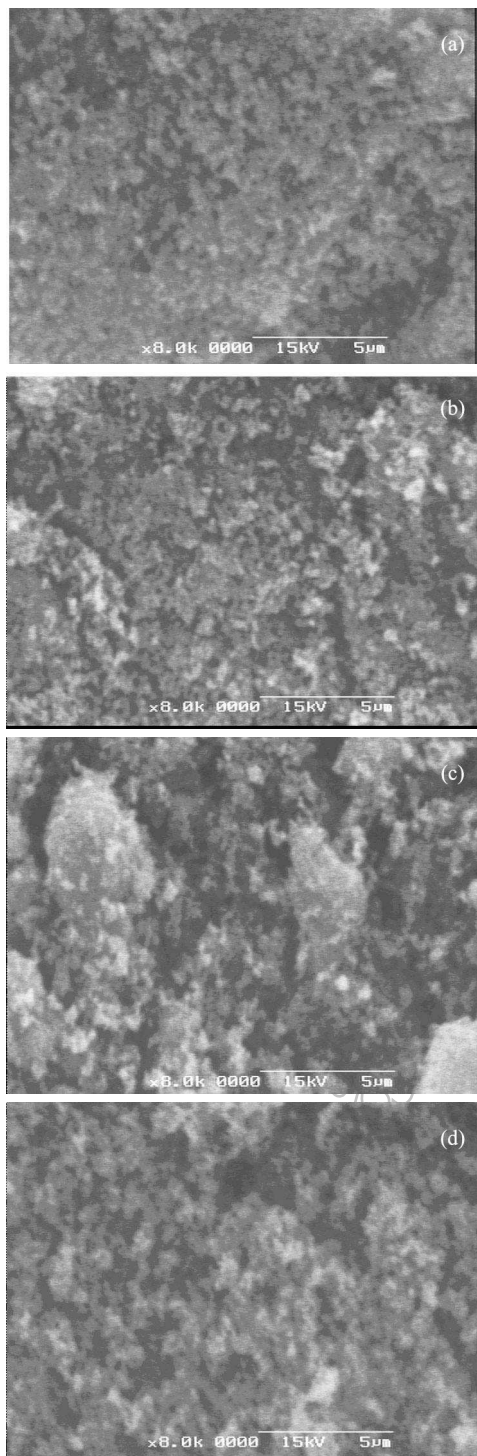


图3 不同烧结条件下 LiFePO_4 样品的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of LiFePO_4 samples synthesized at different conditions

(a) 500°C , 2h; (b) 600°C , 2h; (c) 650°C , 2h; (d) 600°C , 10h 的 XRD 图谱及图 3 的 SEM 照片可知, 高温有利于晶体的生长, 形成完整的晶格和较大的晶粒, 在 500°C 时所得颗粒最细, 但是结晶度不如 600°C 、 650°C 时的高; 而 650°C 时尽管得到结晶完好的 LiFePO_4 晶体, 但是产物颗粒有团聚长大现象, 延长了 Li^+ 在 LiFePO_4 中的扩散距离; 相对而言,

600°C 2h 所得材料颗粒均匀细小且具有较好的结晶度. 从图 4 的 TEM 照片可以看出, 该条件下所得产物为平均粒径在 80nm 左右、粒度均匀的近球形的纳米粉体.

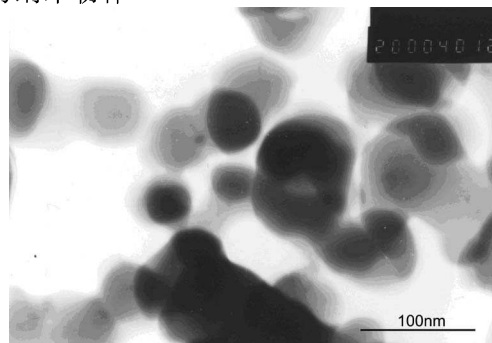


图4 600°C 烧结 2h 所得 LiFePO_4 的 TEM 图像
Fig. 4 TEM photograph of LiFePO_4 synthesized at 600°C for 2h

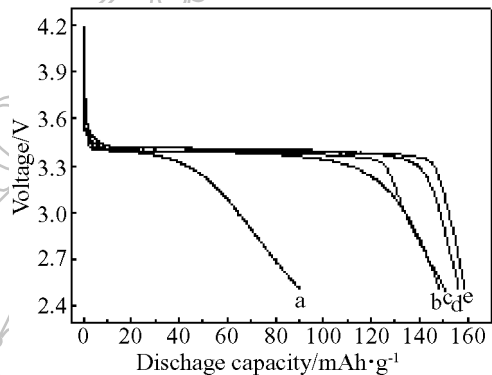


图5 不同温度下烧结 2h 所得 LiFePO_4 的首次放电曲线
Fig. 5 Initial charge-discharge curves of LiFePO_4 synthesized at different sintering temperatures
a. 450°C ; b. 500°C ; c. 650°C ; d. 550°C ; e. 600°C

3.3 烧结条件对 LiFePO_4 电化学性能的影响

材料结构与形貌对电化学性能有显著影响, 为此测试了不同烧结条件下所得材料的电化学性能. 图 5 为不同温度下烧结 2h 所得 LiFePO_4 样品的首次放电曲线, 可以看出各温度下合成的 LiFePO_4 的首次放电容量分别为 $94\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (450°C)、 $150\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (500°C)、 $153\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (550°C)、 $159\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (600°C)、 $151\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (650°C). 放电容量与烧结温度的关系可从产物的颗粒尺寸和结晶度两方面来解释. 颗粒尺寸越小, 结晶越好, LiFePO_4 的电化学性能就越好. 尽管烧结温度低于 600°C 时能得到颗粒细小且均匀的产物, 但结晶不完好, 因此放电容量不高; 而烧结温度高于 600°C 时, 尽管能得到结晶完好的 LiFePO_4 晶体, 但产物颗粒易聚集长大, 增加了锂离子在 LiFePO_4 脱出/嵌入的距离, 导致充放电过程极化增大, 放电容量降低. 本文中 600°C 所得 LiFePO_4 的颗粒均匀细小且结晶完好,

表现出最高的放电容量。

烧结时间对材料的形貌也有影响,为此我们还研究了电化学性能与烧结时间的关系.图6为 600°C 下不同烧结时间所得 LiFePO_4 样品的首次放电容量对比.由图可以看出,通过不同烧结时间合成的 LiFePO_4 首次放电容量分别为 $151.2\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.5h)、 $156\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (1h)、 $159\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (2h)、 $158\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (5h)、 $152\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (10h),各产物的容量差别不是很大,其中2h所得材料的容量较其他的稍高.究其原因可能为0.5h时的颗粒结晶不如2h的完整,适当延长烧结时间可以提高颗粒的结晶度,从而提高容量;当2h后继续延长烧结时间则会使颗粒长大,降低材料的容量.

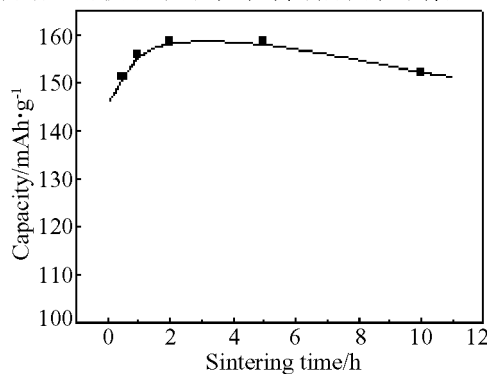


图6 LiFePO_4 放电容量与 600°C 时烧结时间的关系
Fig. 6 Relationship between discharge capacities and sintering times

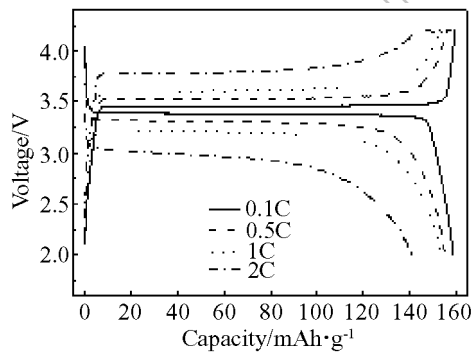


图7 600°C 烧结2h所得 LiFePO_4 的倍率充放电曲线
Fig. 7 Initial charge-discharge curves of LiFePO_4 synthesized at 600°C for 2h at various rates

从以上分析可知, 600°C 烧结2h所得材料的容量最高,实验还进一步研究了该材料的高倍率性和循环稳定性.图7给出了该条件所得 LiFePO_4 在不同倍率下的充放电曲线.从0.1~2C的充放电曲线可看出,不同充放电电流下,材料均具有明显的充放电平台.随着电流增大,充放电平台电位之差增大,可逆容量降低,说明电流密度增大,极化增大. LiFePO_4 正极材料在高倍率下的容量衰减

与其脱嵌锂过程中两相的特征有关,Padhi等人认为^[1]锂离子嵌入过程是从颗粒表面在两相界面 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 的外面向里移动的过程.随着锂化的进行,界面的面积逐渐减小,当穿过单位界面面积的锂的转移速率恒定时,就会达到一个临界界面面积.此时穿过界面的总的锂离子的转移速率就不足以维持原来那么大的电流,电池的性能受锂离子的扩散限制.电流越大,总临界面积越大,因此可嵌入颗粒中的锂离子含量就减少,所以高倍率充放电时可逆容量损失越大.因此,只有非常小的电流时才能达到理论容量.但是实验材料在2C时仍能保持 $142\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量,说明该材料具有很好的高倍率性能.

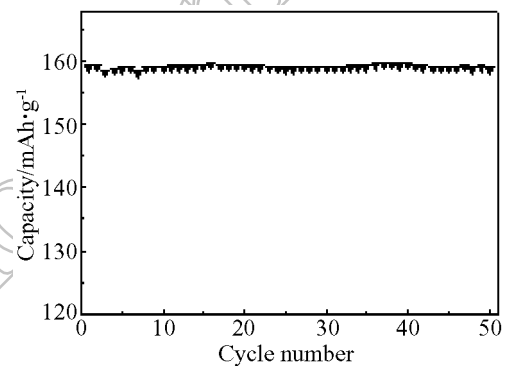


图8 600°C 烧结2h所得 LiFePO_4 的循环性能
Fig. 8 Cycling performance of the LiFePO_4 synthesized at 600°C for 2h

材料的稳定性是二次电池的重要性能指标之一.图8给出了该材料以0.1C倍率充放电时的循环曲线.可以看出,50次循环后容量几乎无衰减,说明该材料具有很好的稳定性,这可能与我们所制备的材料颗粒细,结晶度高有关.

4 结论

通过 FePO_4 的还原插锂成功合成了结晶良好、粒径分布均匀的 LiFePO_4 纳米粉体.研究表明,烧结条件对所得材料的物相结构和表面形貌有较大的影响:提高烧结温度和延长烧结时间都有利于提高产物结晶度,但会使颗粒长大,相对于烧结时间,烧结温度对材料物相结构的影响较明显.其中 600°C 下烧结2h所得 LiFePO_4 正极材料为平均粒径在80nm左右、粒度均匀的近球形的纳米粉体,且该材料表现的电化学性能最佳,首次放电容量可达 $159\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且具有很好的高倍率性能和循环稳定性.

参考文献

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *Journal of Electrochemical Society*, 1997, **144** (4): 1188–1194.
- [2] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. *Journal of Power Sources*, 2001, **97-98**: 508–511.
- [3] Prosini P P, Lisi M, Zane D, et al. *Solid State Ionics*, 2002, **148** (3): 517–523.
- [4] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148** (3): A224–A229.
- [5] 卢俊彪, 唐子龙, 张中太, 等 (LU Jun-Biao, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 666–670.
- [6] Doff M M, Hu Y Q, Mclarnon F, et al. *Electrochemical and Solid State letter*, 2003, **6** (10): A207–A209.
- [7] Croce F, Epifanio A D, Hassoun J, et al. *Electrochemical and Solid State letter*, 2002, **5** (3): A47–A50.
- [8] Dominko R, Bele M, Gaberscek M, et al. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152** (3): A607–A610.
- [9] Yang S F, Peter Y, Zavalij M, et al. *Electrochemistry Communications*, 2001, **3**: 505–508.
- [10] Franger F L, Cras L, Bourbon C, et al. *Electrochemical and Solid State Letter*, 2002, **5** (10): A231–A223.
- [11] Park K S, Kang K T, Lee S B, et al. *Material Research Bulletin*, 2004, **39**: 1803–1810.
- [12] Ni J F, Zhou H H, Chen J T, et al. *Material Letters*, 2005, **59**: 2361–2365.
- [13] Yang M R, Ke W H, Wu S H. *Journal of Power Sources*, 2005, **146**: 539–543.
- [14] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**: 839–842.
- [15] 王小建, 任俊霞, 李宇展, 等 (WANG Xiao-Jian, et al). 无机化学学报 (Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2005, **21** (2): 249–252.
- [16] Prosini P P, Carewska M, Scaccia S, et al. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149** (7): A886–A890.
- [17] Prosini P P, Carewska M, Scaccia S, et al. *Electrochimica Acta*, 2003, **48**: 4205–4211.