

热处理对橄榄石型磷酸铁锂电化学性能的影响

张 宝, 彭春丽

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘 要: 以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, H_2O_2 为氧化剂, 通过液相沉淀法制备前驱体 FePO_4 , 然后通过碳热还原法合成 LiFePO_4 ; 研究降温速度对产物晶型结构、形貌以及电化学性能的影响。从 LiFePO_4 的扫描照片可以看出, 随着降温速度的变慢, 样品的粒径逐渐增大。电化学性能研究表明: 降温速度不宜过大或过小, 最适宜的降温速度为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。该条件下合成的材料以 0.1C 倍率充放电时其首次放电容量为 $153\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 以 1C 倍率充放电时其首次放电容量达 $136\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 且循环性能好。

关键词: LiFePO_4 ; 液相沉淀; 碳热还原法; 降温速度

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)06-1106-04

Effect of heat treatment on electrochemical performance of olivine type lithium iron phospho

ZHANG Bao, PENG Chun-li

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: LiFePO_4 was prepared by carbothermal reduction of FePO_4 , which was synthesized by aqueous precipitation from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and hydrogen peroxide as the oxidizing agent. The effect of cooling rate on the structure, morphology and electrochemical performance was investigated. Scanning electron microscope images show that the particle size of LiFePO_4 becomes bigger as cooling rate gets slower. The optimum performance of sample is synthesized at cooling rate of $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, with the discharge capacity of $153\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ at rate of 0.1C and $136\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ at rate of 1C and good cycling performance is obtained.

Key words: LiFePO_4 ; aqueous precipitation; carbothermal reduction; cooling rate

1997年 Padhi 等^[1]报道了 LiFePO_4 具有充放电性能, 其理论比容量为 $170\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 放电平台为 3.4 V , 具有良好的循环性能^[2]和热稳定性能^[3], 且无毒、价格便宜等特点使其有望成为新一代的锂离子电池正极材料。但这种材料也存在一些不足阻碍了它的实际应用^[4-6]: 一是合成中 Fe^{2+} 易氧化成 Fe^{3+} , 不易得到单相的 LiFePO_4 ; 二是 LiFePO_4 导电性差, 因而大电流放电性能差。现有的研究通过以下几方面来提高

LiFePO_4 的性能^[7-9]: **a.** 采用惰性气氛来保护 Fe^{2+} ; **b.** 合成小粒径的 LiFePO_4 提高锂离子的扩散能力; **c.** 加电导剂来提高电导率。此外, 合成方法对材料的性能及实际应用有很大的影响, 现有的方法主要有固相法^[10-12]、溶胶-凝胶法^[13-14]和碳热还原法^[15]。碳热还原法被认为比较有前途的一种方法, 因为合成的材料电化学性能好且实验易于扩大化。

本文作者采用碳热还原法合成 LiFePO_4 , 即以

收稿日期: 2007-02-05; 修回日期: 2007-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50302016)

作者简介: 张 宝(1971-), 男, 江苏盱眙人, 博士后, 从事材料及电化学领域的研究

通信作者: 张 宝, 男, 博士后, 电话: 0731-8836357; E-mail: csuzb@vip.163.com

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料采用液相沉淀法制备 FePO_4 前驱体,然后将前驱体、 Li_2CO_3 及乙炔黑混合均匀并在 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 12 h , 主要研究降温速度对 LiFePO_4 材料结构和性能的影响。

1 实验

1.1 LiFePO_4 的制备

称取等物质的量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 分别用去离子水溶解配成溶液。然后, 将 2 种溶液混合加入反应器中, 搅拌反应 30 min 后加入 H_2O_2 , 立即有大量的 FePO_4 白色沉淀产生。反应完全后进行离心分离与洗涤, 然后烘干。将烘干后的磷酸铁、碳酸锂及乙炔黑按化学计量比(乙炔黑过量 10%)混合均匀, 然后在 Ar 气的保护下于 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 12 h , 然后分别以随炉冷却(平均降温速度为 $3\sim 4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), 降温速度为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 降温速度为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 得到 3 组样品, 记为样品 a, b 和 c, 以上材料的降温范围控制在 $560\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 仪器

采用 CS800 红外碳硫检测仪(Eltar 公司, 德国)对合成材料中碳的含量进行分析; 采用美国 SDT Q600 型热分析, 氩气保护, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 对前驱体进行热分析; 采用 X 射线衍射仪(XRD)(Rint-2000, Rigaku)和扫描电镜仪(SEM)(JEOL, JSM-5600LV)分别表征样品的晶体结构和表面形貌。

1.3 电池组装和测试

将原料按 $m(\text{LiFePO}_4):m(\text{乙炔黑}):m(\text{PVDF})=8:1:1$ 混合均匀后涂片, 经过 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 10 h 压片后得正极。以金属锂片作负极, $1\text{ mol/L LiPF}_6/(\text{碳酸二甲酯}(\text{EC})+\text{碳酸乙酯}(\text{DMC})(\text{体积比 } 1:1))$ 为电解液, 在手套箱里组装成 CR2025 型扣式电池。采用新威测试仪测试电池的充放电性能, 在电压为 $2.3\sim 4.1\text{ V}$ 时进行充放电试验。

2 结果与讨论

图 1 所示为前驱体磷酸铁的热重-差热分析(TG-DTA)曲线。可见, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现明显的吸热峰, 同时伴随着质量的损失, 此峰应为前驱体失去结晶水的过程; 而在 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $710\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现 2 个放热峰而又没有质量的损失, 这可能分别对应着磷酸铁从无定型转变为 α 晶型, 及从 α 晶型转变为 β 晶型的

2 个过程^[5]。从 TG 曲线可以看出, 在 $20\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 前驱体质量损失率为 19% , 采用重铬酸钾滴定前驱体铁的含量, 测得其含量为 29.88% , 这些数据与文献[13]中报道的磷酸铁具有 2 个结晶水相吻合。图 2 所示为前驱体 FePO_4 的扫描电镜照片。从图 2 可以看出, 合成的前驱体颗粒呈类球状, 分布非常均匀, 平均粒径为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 且比表面积大。

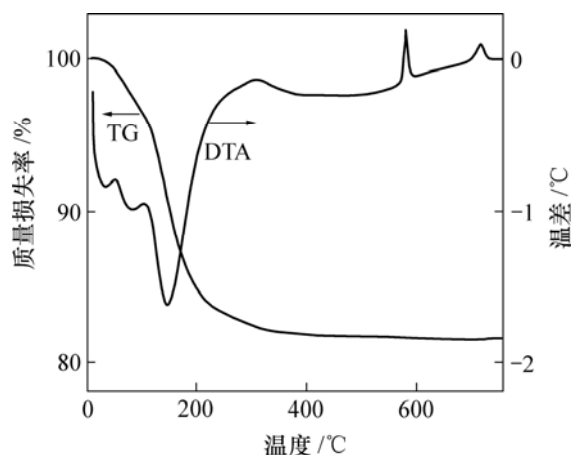


图 1 FePO_4 的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG and DTA curves for precipitated FePO_4

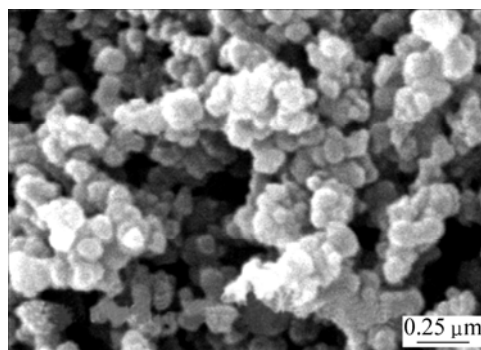
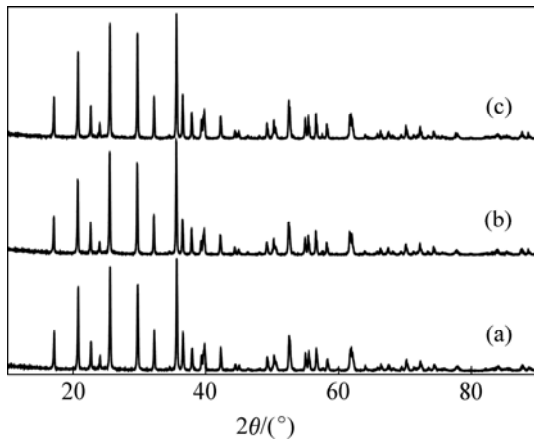


图 2 FePO_4 的扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of FePO_4

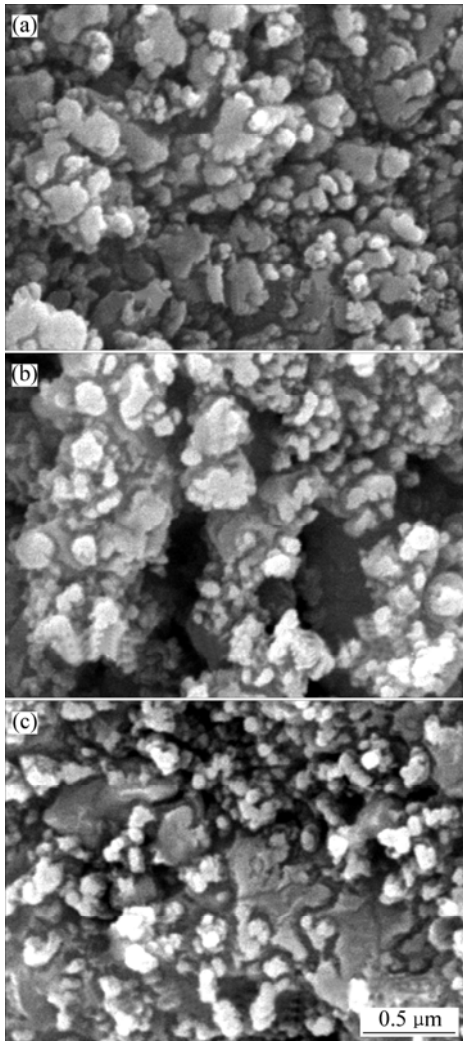
图 3 所示为不同冷却速度所得到 LiFePO_4 的 XRD 谱。从图 3 可以看出, 各样品均为单一的 LiFePO_4 纯相, 衍射图谱上没有出现碳峰; 随着冷却速度的减小, 样品的衍射峰逐渐变尖锐, 半峰宽变窄, 这说明样品的晶粒随着冷却速度的减小而有所长大。图 4 所示为不同冷却速度所得到 LiFePO_4 的 SEM 照片。从图 4 可以看出, 随着降温速度的减小, 所得到 LiFePO_4 的颗粒逐渐变大。降温速度为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 颗粒的粒径大于 $0.6\text{ }\mu\text{m}$; 降温速度为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 颗粒的粒径约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$; 而降温速度升至 $3\sim 4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 颗粒的粒径约为 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 。



降温速度/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$): (a) 3~4; (b) 2; (c) 1

图 3 不同降温速度下得到 LiFePO_4 的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of LiFePO_4 prepared at different cooling rates



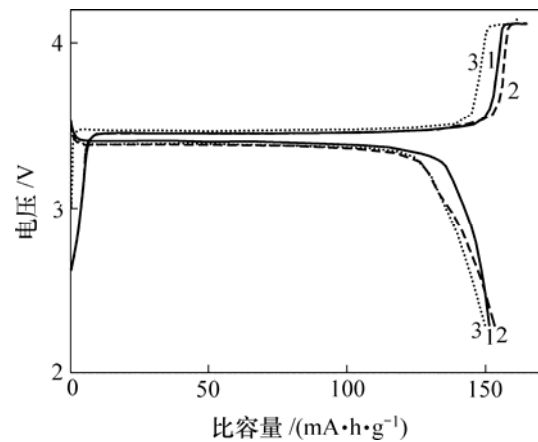
降温速度/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$): (a) 3~4; (b) 2; (c) 1

图 4 不同降温速度下得到 LiFePO_4 的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of LiFePO_4 prepared at different cooling rates

图 5 所示为不同冷却速度得到的 LiFePO_4 在 0.1C 倍率下的充放电曲线。由图 5 可以看出, 各样品的充放电曲线都非常平稳, 充电平台在 3.47 V 左右, 样品 a 和 b 的放电平台在 3.41 V 左右, 样品 c 的放电平台略有降低。此外, 冷却速度的快慢对小电流放电比容量没有太大的影响。降温速度为 3~4, 2 和 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的样品, 其放电容量分别为 151, 153 和 150 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。

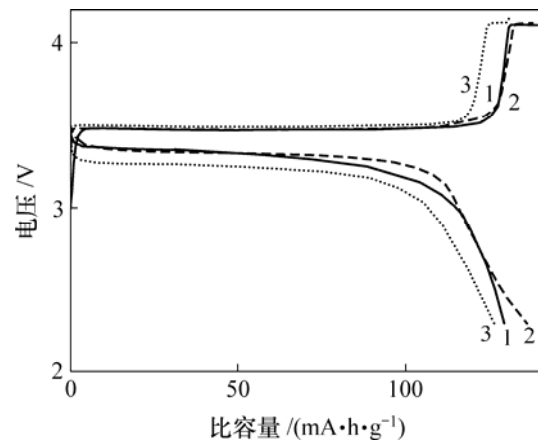
图 6 所示为于不同降温速度下得到的 LiFePO_4 在 1C 倍率下的充放电曲线。可以看出, 样品 a, b 和 c 的放电容量分别为 129, 136 和 126 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 同时, 样品 c 的放电平台比其他样品的放电平台明显偏低, 大



降温速度/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$): 1—3~4; 2—2; 3—1

图 5 不同降温速度下得到的 LiFePO_4 在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线

Fig.5 The first charge-discharge curves of LiFePO_4 synthesized at different cooling rates recorded at rate of 0.1C



降温速度/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$): 1—3~4; 2—2; 3—1

图 6 不同降温速度下得到的 LiFePO_4 在 1C 倍率下的首次充放电曲线

Fig.6 The first charge-discharge curves of LiFePO_4 synthesized at different cooling rates recorded at rate of 1C

约相差 0.1 V。这说明降温速度为 2 °C/min 比较理想,若降温速度过快,虽然得到的磷酸铁锂颗粒比较细小,但材料可能存在很多缺陷,因而放电比容量不是最理想的;而若降温速度过慢,虽然磷酸铁锂结晶比较完善,但由于颗粒较大,其放电比容量低,且极化大。

图 7 所示为不同降温速度下合成的 LiFePO₄ 以 1C 倍率放电时的循环性能图。可以看出,样品 a, b 和 c 都具有良好的循环性能。大电流放电条件下循环 30 次,其放电容量基本不变。结果表明,降温速度为 2 °C/min 的样品其电化学性能比较理想。以 0.1C 倍率放电时,其容量达 153 mA·h/g; 以 1C 倍率放电时,其容量达到 136 mA·h/g, 且循环性能良好。

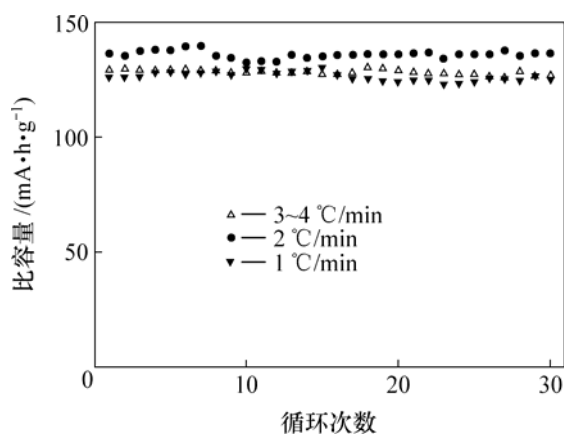


图 7 不同降温速度下得到的 LiFePO₄ 循环性能图

Fig.7 Electrochemical cycling performance of LiFePO₄ synthesized at different cooling rates

3 结 论

a. 通过碳热还原法,采用不同的热处理方式合成了 LiFePO₄。随着降温速度的变慢,样品的粒径逐渐变大。

b. 降温速度为 2 °C/min 时,得到样品颗粒的平均粒径约为 0.5 μm,且分布比较均匀,以 0.1C 倍率充电时其首次放电容量为 153 mA·h/g,以 1C 倍率充电时其首次放电容量达 136 mA·h/g,且循环性能良好。

参考文献:

[1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.

[2] Anna S A, Beata K, Lennart H, et al. Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: An X-ray diffraction and mossbauer spectroscopy study[J]. Solid State Ionics, 2000, 133(1/2): 41-52.

[3] Macneil D D, Lu Z, Chen Z, et al. A comparison of electrode/electrolyte reaction at elevated temperature for various Li-ion battery cathodes[J]. J Power Sources, 2002, 108: 8-14.

[4] Proisini P P, List M, Scaccia S, et al. Synthesis and characterization of amorphous hydrated FePO₄ and its electrode performance in lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149: A297-A301.

[5] Proisini P P, List M, Zane D. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1/2): 45-51.

[6] Iucheu N, Chen Y, Okada S, et al. LiFePO₄ storage at room and elevated temperature[J]. J Power Sources, 2003, 119/121: 749-754.

[7] Cho T, Chung H. Synthesis of olivine-type LiFePO₄ by emulsion-drying method[J]. J Power Sources, 2004, 133: 272-276.

[8] Doeff M M, Hu Y, Mclaron F, et al. Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO₄[J]. Electrochem and Solid State Lett, 2003, 6(10): A207-A209.

[9] Herstedt M, Stjern Dahl M, Nyten A, et al. Surface chemistry of carbon-treated LiFePO₄ particles for Li-ion battery cathodes studied by PES[J]. Electrochem and Solid State Lett, 2003, 6(9): A202-A206.

[10] Andersson A S, Thomas J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄[J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 498-502.

[11] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(3): A224-A229.

[12] Huang H, Cyin S, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates[J]. Electrochem and Solid State Lett, 2001, 4(5): A170-A172.

[13] 张宝, 彭春丽, 王志兴, 等. 加碳方式对磷酸铁锂动力学及电化学性能的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(5): 863-866.

ZHANG Bao, PENG Chun-li, WANG Zhi-xing, et al. Effect of adding carbon modes on kinetic and electrochemical performances of LiFePO₄[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(5): 863-866.

[14] Hu H Q, Doeff M M, Kostecki R, et al. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO₄ in lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(8): A1279-A1285.

[15] 张宝, 李新海, 罗文斌, 等. LiFe_(1-x)Mg_xPO₄ 锂离子电池正极材料的电学性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(6): 1094-1097.

ZHANG Bao, LI Xin-hai, LUO Wen-bin, et al. Electrochemical properties of LiFe_(1-x)Mg_xPO₄ for cathode materials of lithium ion batteries[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2006, 37(6): 1094-1097.