

低温合成 LiFePO_4/C 正极材料及其电化学性能

张 宝, 李新海, 朱炳权, 王志兴, 郭华军

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 H_2O_2 为初始原料, 通过液相沉淀制得前驱体 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 然后通过碳热还原得到 LiFePO_4/C 。X 射线衍射和扫描电镜分析结果表明: 将 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 与炭黑球磨 2 h 后再在 Ar 气氛、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 10 h 能得到无其他杂相的 LiFePO_4/C 材料, 反应剩余的碳黑分布在 LiFePO_4 颗粒之间, 阻碍 LiFePO_4 颗粒团聚, 并有利于提高其电子导电率; 制得的 LiFePO_4/C 的粒径为 $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$, 且具有良好的循环性能; 以 0.1C 倍率电流放电的首次放电比容量为 $134.2\ \text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 1C 倍率下的放电比容量为 $104\ \text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。

关键词: LiFePO_4/C ; 液相沉淀; 碳热还原; 前驱体

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2006)03-0505-04

Low temperature synthesis and electrochemical properties of LiFePO_4/C cathode

ZHANG Bao, LI Xin-hai, ZHU Bing-quan, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun

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

Abstract: LiFePO_4/C powders were prepared by carbothermal reduction of Li_2CO_3 with $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, which was synthesized by aqueous precipitation from solution of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ with H_2O_2 as the oxidizing agent. The samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. At first, the mixtures of $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and Li_2CO_3 and carbon were ball milled for 2 h, and then calcined at $500\text{ }^\circ\text{C}$. Finally, the homogenous LiFePO_4/C was successfully synthesized with average particle size of $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$. The discharge capacity of the material synthesized under the optimum conditions is $134.2\ \text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ at 0.1C rate and $104\ \text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ at 1C rate. The residual carbon is coated on LiFePO_4 , preventing the aggregation of particles and resulting in the enhancement of the material's electronic conductivity.

Key words: LiFePO_4/C ; aqueous precipitation; carbothermal reduction; precursor

1997 年, A. K. Panhi 等^[1]报道 LiFePO_4 具有充放电性能, 其理论比容量为 $170\ \text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 放电电压平台为 $3.4\ \text{V}$ 。 LiFePO_4 具有良好的循环性能^[2]和热稳定性能^[3, 4], 且无毒、价格低等特点, 有望成为新一代正极材料, 但这种材料具有如下缺点^[5]: Fe^{2+} 易氧化成 Fe^{3+} , 不易得到单相的 LiFePO_4 ; 锂离子在 LiFePO_4 中扩散困难, 导致活性材

料的利用率低; LiFePO_4 电导率很低, 导致其大电流放电性能差。主要通过以下方法提高 LiFePO_4 的性能^[6]: 采用惰性气氛保护 Fe^{2+} 不被氧化; 合成小粒径的 LiFePO_4 以提高锂离子的扩散能力; 加导电剂来提高电导率。采用以上方法^[7-11]的合成温度一般在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。合成温度越高, 导致颗粒长得越大, 锂离子的径向扩散路径越长, 从而越难扩散,

收稿日期: 2005-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50302016); 中南大学博士后基金资助项目

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

通讯作者: 张 宝, 男, 博士; 电话: 0731-8836357; E-mail: zhangb@qianlong.com

降低合成温度可提高锂离子的扩散能力。为此, 本文作者以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, 采用液相沉淀法制备 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱体, 然后将前驱体、 Li_2CO_3 及导电炭黑球磨 2 h, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时经碳热还原合成 LiFePO_4/C 。

1 实验

1.1 LiFePO_4/C 的合成

称取等质量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (化学纯), 分别配制成溶液, 然后将 2 种溶液混合、搅拌, 反应一段时间后加入浓 H_2O_2 (浓度 $> 30\%$), 即有大量白色沉淀产生。反应结束后进行离心分离与洗涤, 将滤饼烘干。按化学计量比称取磷酸铁和 Li_2CO_3 , 再加入一定量的碳, 使其均匀混合, 然后在 Ar 气氛下于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 10 h, 得到 LiFePO_4/C 。本研究合成 3 种 LiFePO_4/C 样品, 其具体合成方案如表 1 所示。

表 1 LiFePO_4/C 的合成方案

Table 1 Scheme for preparation of LiFePO_4/C

样品	煅烧温度/ $^\circ\text{C}$	$w(\text{C})/\%$	磨料方式及时间
S ₁	500	5.13	手磨 2 h
S ₂	500	5.10	球磨 2 h
S ₃	500	0	球磨 2 h

1.2 试样分析

采用美国生产的 SDT Q600 热重/差热分析仪对前驱体磷酸铁的高温热稳定性进行分析, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参比物, 测试温度范围为 $20\sim 760\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

采用德国 Eltar 公司生产的 CS800 红外碳硫检测仪对合成材料中碳的含量进行分析, 采用 Rigaku 公司的 Rint-2000 型 X 射线衍射仪分析所得样品的晶体结构, 采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 扫描电子显微镜观察试样的表面形貌。

1.3 电化学性能测试

将 LiFePO_4/C 、炭黑、PVDF (聚偏氟乙烯) 按质量比 $8:1:1$ 充分混合, 均匀涂敷于铝箔上, 烘干, 冲切成直径为 14 mm 的正极片, 其中含 LiFePO_4 活性物质约为 5 mg 。采用金属锂片作为负极, $1\text{ mol/L LiFP}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (体积比为 $1:1$) 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性能, 充放电电压为 $2.6\sim 4.1\text{ V}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 前驱体

前驱体磷酸铁的 TG/DTA 分析结果如图 1 所示。从 DTA 曲线可以看出, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现明显的吸热峰, 而在 TG 曲线上对应地出现质量的损失, 此过程应为前驱体失去结晶水的过程; 在 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $710\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现 2 个放热峰但没有质量损失, 分别对应于磷酸铁从无定型转变为 α 晶型, 以及从 α 晶型转变为 β 晶型 2 个过程^[5]。从 TG 曲线可以看出, 在 $20\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 前驱体质量损失率为 19% 。采用重铬酸钾测得前驱体中铁含量为 29.88% , 这与文献 [12] 报道的磷酸铁具有 2 个结晶水相吻合。

前驱体 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 图如图 2 所示。从图 2 可以看出, 合成的前驱体 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒呈类球状, 分布均匀, 粒径小 ($0.1\text{ }\mu\text{m}$)。

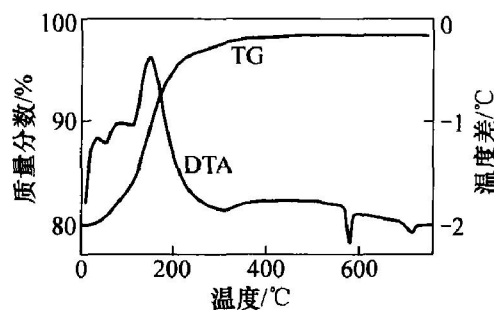


图 1 前驱体样品的 TG-DTA 图

Fig. 1 TG and DTA curves for precursor

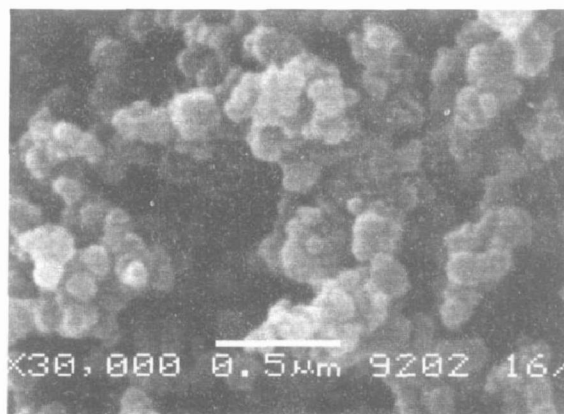


图 2 前驱体样品的扫描电镜图

Fig. 2 SEM image for precursor

2.2 磨料方式对 LiFePO_4/C 合成的影响

采用不同磨料方式合成 LiFePO_4 的 XRD 图如图 3 所示。可以看出, 在样品 S₁ 的衍射图中存在杂质峰, 此杂质峰为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的特征峰, 说明 S₁ 的反应不完全, 仍有 3 价铁没有被还原。在 S₂ 的 XRD

图谱中没有出现杂质峰, S₂ 属于正交系橄榄石型结构。这说明机械活化能明显促进合成反应。

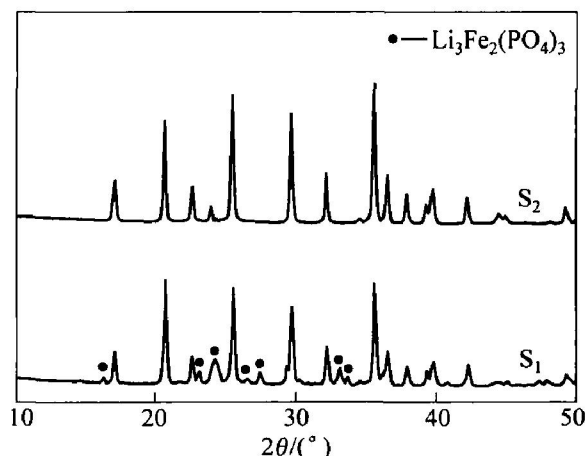
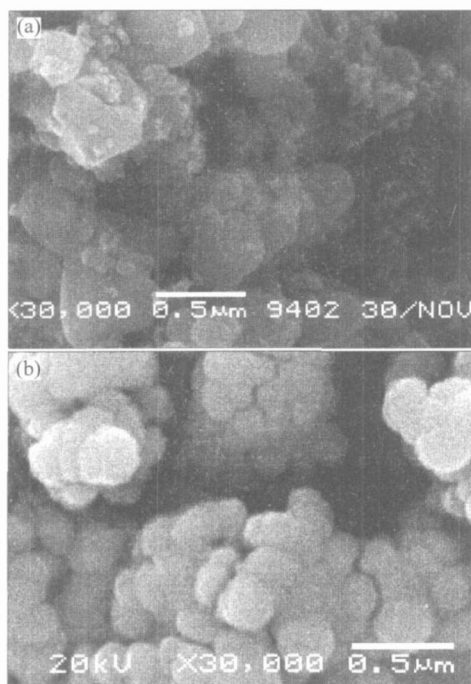


图3 不同磨料方式合成的LiFePO₄的XRD图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of LiFePO₄ synthesized by different milling methods

2.3 炭黑对LiFePO₄颗粒的影响

碳硫分析结果表明, 样品S₂中碳含量为5.10%, S₃中无残余碳。样品S₂和S₃的SEM图如图4所示。从图4(b)可以看出, 当无残余碳时, 小颗粒容易团聚形成大颗粒, S₂无明显团聚。说明加入炭黑可以阻止LiFePO₄颗粒团聚, 即阻止其颗粒



(a) 样品S₂, $w(C) = 5.10\%$; (b) 样品S₃, $w(C) = 0$

图4 不同碳含量的LiFePO₄/C的SEM图谱

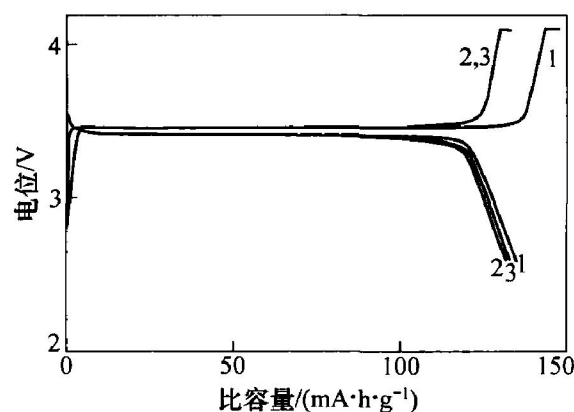
Fig. 4 SEM images of LiFePO₄/C samples with different carbon content

长大, 同时反应剩余的炭黑又均匀地分布在LiFe-

PO₄颗粒的周围, 有利于提高其导电率^[13]。

2.4 LiFePO₄/C的电化学性能

样品S₂在0.1C倍率电流下充、放电, 前3次的充、放电曲线如图5所示。从图5可以看出, 前3次放电比容量分别为134.2, 131.8和132 mA·h/g。首次放电容量略高于第2次与第3次的放电容量, 第3次与第2次的充放电曲线重合。另外, 0.1C倍率电流下的充电曲线与放电曲线之间平台区的电压差很小, 表明其充放电过程的极化较小。这归因于合成的试样颗粒比较细小(粒径约为0.4 μm), 锂在固相中的扩散路径较短, 扩散阻力小, 同时, LiFePO₄颗粒之间存在的残余碳有效地增加了颗粒之间的电子导电能力, 因此, 充放电过程中的电极极化较小。



1—第1次; 2—第2次; 3—第3次

图5 S₂样品在0.1C倍率下前3次充放电曲线

Fig. 5 Charged/discharged voltage profiles of the first three times for S₂ at 0.1C rate

样品S₂以0.2C倍率充电、在不同倍率电流下放电所得充放电曲线如图6所示。可以看出, 随着放电电流的增大, 电池的放电比容量逐渐减小, 在0.2C倍率放电时, 比容量为129 mA·h/g, 而在1C倍率放电时, 比容量减小到108 mA·h/g。另外, 随着充放电电流的增大, 充电曲线与放电曲线之间平台区的电压差增加, 表明其极化相应增大。

样品S₂在0.5C及1C倍率下的循环性能曲线如图7所示。可见, 以0.5C倍率放电时, 第1次与第30次循环的放电比容量分别为114.2 mA·h/g和113.8 mA·h/g, 比容量几乎没有衰减。以1C倍率放电时, 第1次与第30次循环的放电比容量分别为105.1 mA·h/g和108 mA·h/g, 经30次循环后电池比容量反而略有增加, 表明样品S₂具有良好的循环性能。

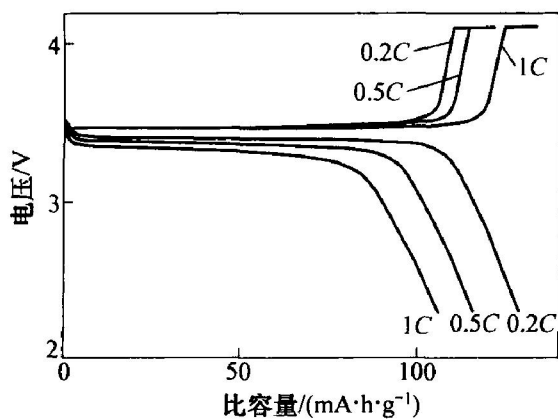


图 6 S₂ 样品的倍率性能

Fig. 6 Voltage profiles for LiFePO₄ charged at 0.2C rate and discharged at different rates

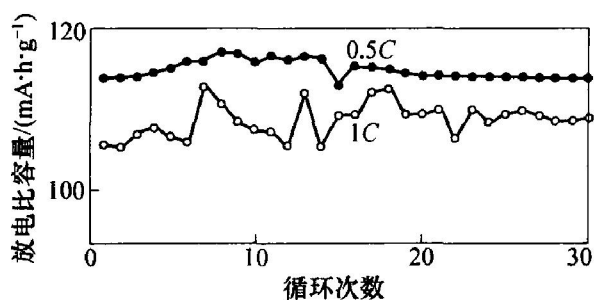


图 7 S₂ 样品的循环性能图

Fig. 7 Cycling performance of sample S₂

3 结 论

a. 采用液相沉淀合成的前驱体颗粒均匀、细小 (0.1 μm), 有利于 LiFePO₄/C 的合成。碳热还原过程中反应剩余的炭黑有利于阻止 LiFePO₄ 颗粒的团聚, 有利于提高锂离子在固相中的扩散, 分布在 LiFePO₄ 周围的炭黑有利于提高其导电率。

b. 将 FePO₄ · H₂O, Li₂CO₃ 与炭黑混合后球磨 2 h, 在 500 °C 合成 LiFePO₄/C, 其颗粒均匀, 粒径为 0.3~0.4 μm, 电化学性能较好, 在 0.1C 倍率下放电时的放电比容量为 134.2 mA · h/g, 1C 倍率下的放电比容量为 104 mA · h/g。

c. 合成的 LiFePO₄/C 材料具有良好的循环性能, 经 0.5C 倍率放电并循环 30 次后, 放电比容量几乎没有衰减; 在 1C 倍率放电并循环 30 次后, 材料放电比容量略有增加。

参考文献:

[1] Panhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phosphor-olivines as positive-electrode materials for re-

chargeable lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188 - 1194.

[2] Andersson A S, Kalska B, Haggstrom L, et al. Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and mossbauer spectroscopy study [J]. Solid State Ionics, 2000, 130 : 41 - 52.

[3] Macneil D D, LU Zhong-hua, CHEN Zhao-hui, et al. A comparison of electrode/ electrolyte reaction at elevated temperature for various Li ion battery cathodes [J]. J Power Sour, 2002, 108(1-2): 8 - 14.

[4] Takahashi M, Tobishima S I, Takei K, et al. Reaction behavior of LiFePO₄ as a cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 283 - 289.

[5] Prosini 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.

[6] Bauer M E, Bellitto C, Pasoualli M, et al. Versatile synthesis of carbon rich LiFePO₄ enhancing its electrochemical properties [J]. Electrochem and Solid State Lett, 2004, 7: A85 - A87.

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

[8] Yang S, Zavalij P Y, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3: 505 - 508.

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

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

[11] Mich H, Cao G S, Zhao X B. Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated LiFePO₄ cathode [J]. Materials Letters, 2005, 59: 127 - 130.

[12] Scaccia S, Carewska M, Wisniewski P, et al. Morphological investigation of sub-micron FePO₄ and LiFePO₄ particles for rechargeable lithium batteries [J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38: 1155 - 1163.

[13] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a LiFePO₄-based composite cathode [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 3517 - 3523.