

加碳方式对磷酸铁锂动力学及电化学性能的影响

张 宝, 彭春丽, 王志兴, 王云燕, 李新海

(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, 以 H_2O_2 为氧化剂, 通过液相沉淀法制得前驱体 FePO_4 , 然后通过碳热还原反应制得 LiFePO_4 。采用 2 种加碳方式: 方法一是先制得 FePO_4 , 然后加入乙炔黑混合后高温合成 LiFePO_4 ; 方法二是先把乙炔黑分散在液相中, 然后通过液相沉淀制得含碳的 FePO_4 , 再高温合成 LiFePO_4 。研究表明: 采用方法二合成的 LiFePO_4 动力学及电化学性能比方法一合成的优。采用方法二所制备的 LiFePO_4 样品以 0.1C 的倍率放电, 其比容量达 $149 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$; 当放电倍率为 1C 时, 其比容量为 $124 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 且循环性能良好。

关键词: 锂离子电池; LiFePO_4 ; 交流阻抗; 液相沉淀; 碳热还原

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)05-0863-04

Effect of adding carbon modes on kinetic and electrochemical performances of LiFePO_4

ZHANG Bao, PENG Chun-li, WANG Zhi-xing, WANG Yun-yan, LI Xin-hai

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

Abstract: Two samples of LiFePO_4 were synthesized with different adding carbon modes. In the first method, acetylene black was mixed with FePO_4 which was prepared by aqueous precipitation of FePO_4 from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ with hydrogen peroxide as oxidizing agent, then LiFePO_4 was synthesized by carbothermal reduction. In the second method, acetylene black was mixed with FePO_4 in liquid during the process of aqueous precipitation, and then LiFePO_4 was synthesized with the same condition. The results show that the kinetic and electrochemical performances of LiFePO_4 synthesized by the second method is better than those of the first one, which presents discharge capacity of $149 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ at 0.1C rate and $124 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ at 1C rate with satisfactory capacity retention.

Key words: lithium ion batteries; LiFePO_4 ; alternating current impedance; aqueous precipitation; carbothermal reduction

橄榄石型 LiFePO_4 作为一种新型的锂离子电池正极材料, 具有资源丰富、价格便宜、无毒、对环境污染少、放电电压稳定、理论容量可达 $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 等优点, 因而备受研究者的广泛关注^[1-10]。然而, 由于 LiFePO_4 本身的电子导电率较低, 高倍率放电时比容量降低等缺点使得其在实际应用中受到很大限制。如何提高 LiFePO_4 的电子导电率, 是改善其电化学性能

特别是倍率性能的关键之一。通过研究发现, 在其表面包覆碳材料^[11-12]可以提高其导电性。

本文作者采用液相沉淀法制得前驱体 FePO_4 , 然后以乙炔黑作为碳源, 通过碳热还原法合成表面包覆碳材料的 LiFePO_4 。研究了 2 种不同的加碳方式对前驱体形貌及 LiFePO_4 动力学性能和电化学性能的影响。

收稿日期: 2006-12-26; 修回日期: 2007-02-05

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: zhangbaovip@163.com

1 实验

1.1 2 种合成材料的方法

方法一:称取相同量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,分别用去离子水溶解配成溶液。然后将这 2 种溶液混合加入反应器中,搅拌反应一段时间后加入 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。将原料按量比 $n(\text{FePO}_4):n(\text{Li}_2\text{CO}_3):n(\text{乙炔黑})=4:2:2.38$ 混合研磨均匀,在 Ar 气保护下于 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 12 h,即可得到含碳的 LiFePO_4 ,记为样品 S_1 。

方法二:称取相同量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,分别用去离子水溶解配成溶液。然后将乙炔黑(按 $n(\text{乙炔黑}):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=2.38:4$)分散在盛有少量分散剂的反应器中,然后将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液加入反应器中,搅拌反应一段时间后加入 H_2O_2 ,得到的沉淀经过离心分离与洗涤,然后烘干即可得到 FePO_4 。将 FePO_4 和 Li_2CO_3 按化学计量比混合均匀,在 Ar 气的保护下于 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 12 h,即可得到含碳的 LiFePO_4 ,记为样品 S_2 。

1.2 仪器

采用美国 SDT Q600 型热分析, Ar 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 SEM(JEOL, JSM-5600LV)在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察。采用 CHI660A 电化学工作站测量样品的交流阻抗。

1.3 电池组装和测试

将原料按质量比 $m(\text{LiFePO}_4):m(\text{乙炔黑}):m(\text{PVDF})=8:1:1$ 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 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{乙基纤维素 EC} + \text{碳酸二甲酯 DMC}, \text{体积比为 } 1:1)$ 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的充放电性能,在电压 2.3~4.1 V 范围内进行充放电实验。

2 结果与讨论

2.1 2 种加碳方式对前驱体形貌的影响

图 1 所示为采用方法一制备的前驱体磷酸铁的热重-差热分析(TG-DTA)曲线。从 DTA 曲线中可以看到:在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现明显的吸热峰,同时伴随着前驱体的质量损失,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。从 TG 曲线可以看到在 $20\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,前驱体质量损失率为 20%,采用重铬酸钾滴定前驱体中 Fe^{3+} 的含量,测得其含量为 29.88%,该数据与文献[13]报道的 FePO_4 具有 2 个结晶水相符合,即为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

图 2 所示为采用不同方法合成前驱体 FePO_4 的扫描电镜(SEM)照片。由图可见,采用方法一和二合成的前驱体颗粒均呈类球状,粒度分布均匀。采用方法

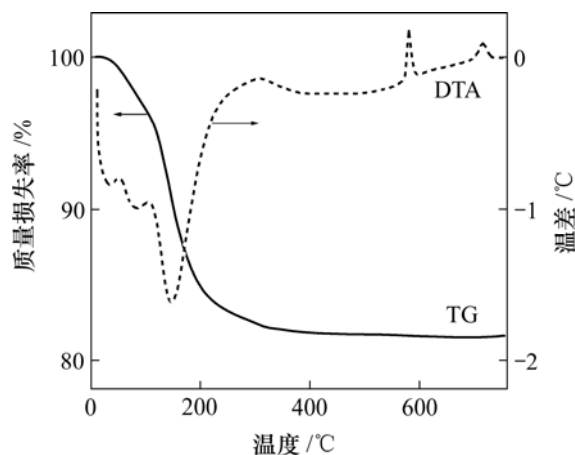
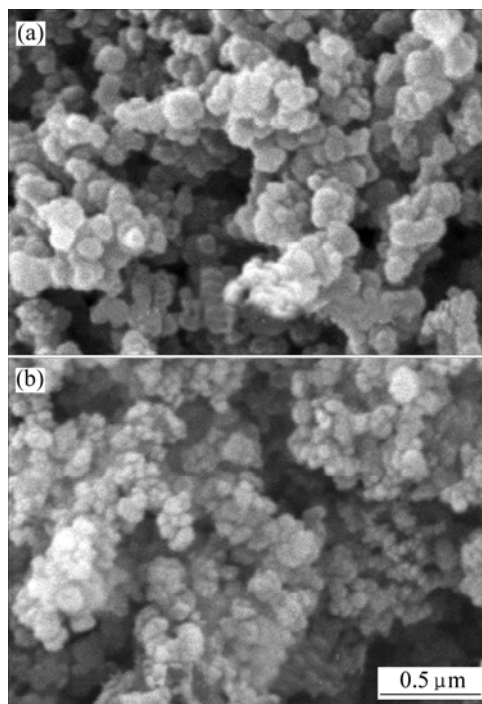


图 1 方法一合成 FePO_4 的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG- DTA curves for FePO_4 synthesized by method 1



(a) 方法一; (b) 方法二

图 2 不同方法合成的 FePO_4 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of FePO_4 synthesized by different methods

二合成的颗粒更加细小(小于 0.1 μm), 同时也没有出现两相情况, 且通过方法二合成的前驱体具有更大的比表面积, 将有利于 LiFePO₄ 的合成。

2.2 2 种加碳方式对 LiFePO₄ 交流阻抗性能的影响

图 3 所示为样品 S₁ 和 S₂ 在不同荷电状态下的交流阻抗图谱(其中, Z' 为阻抗 Z 的实部; Z'' 为阻抗 Z 的虚部)。由图可见, 每条曲线都由两部分组成: 在高频部分, 是 1 个压缩的半圆, 对应于发生在电解质/正极界面电荷传输反应引起的电化学阻抗; 而在低频部分, 是 1 条直线, 对应于锂离子在正极界面的扩散引起的 Warburg 阻抗。通常电荷传输反应分为 2 步: 锂离子在电极表面的吸附和吸附的锂离子嵌入材料的内部。随着放电的进行, 材料的电化学反应阻抗逐渐变大, 这可能是由于随着放电的进行, 越来越多的锂离子嵌入到材料中去, 锂离子之间的库仑斥力增大, 电荷转移就越困难, 因而阻抗增大。同时可以发现, 在相同荷电条件下, 样品 S₂ 比样品 S₁ 的电化学阻抗明显偏小。

为了进一步观察电极在循环过程中电化学阻抗的变化情况, 测试了样品 S₂ 循环 3 次和 30 次后的电

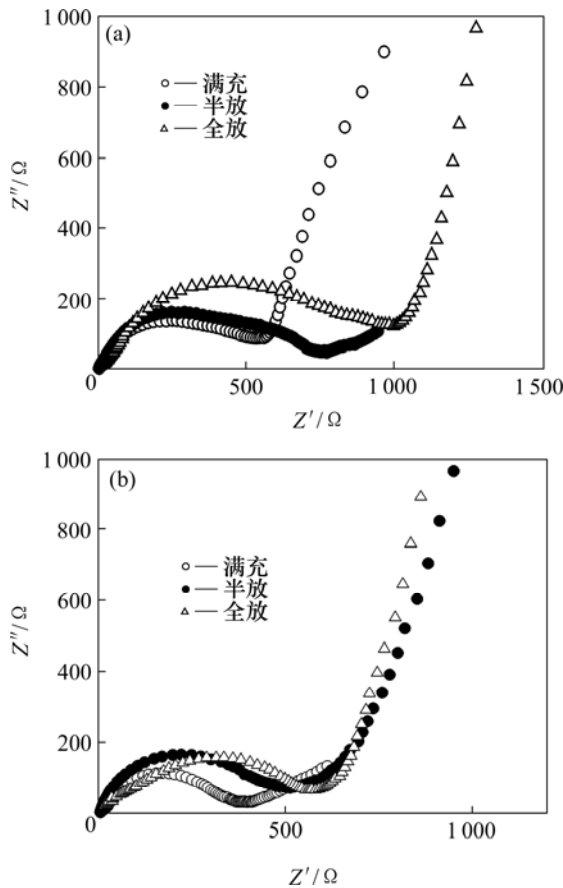


图 3 样品 S₁ 在不同荷电状态下的交流阻抗图谱
Fig.3 Electrochemical impedance spectra of samples S₁ and S₂ under different depths of discharge

极在满充态条件下的交流阻抗, 结果如图 4 所示。可以看出, 样品循环 3 次和 30 次后的阻抗变化不大, 说明样品的电化学性能良好, 随循环次数的增加, 电化学阻抗改变比较小。

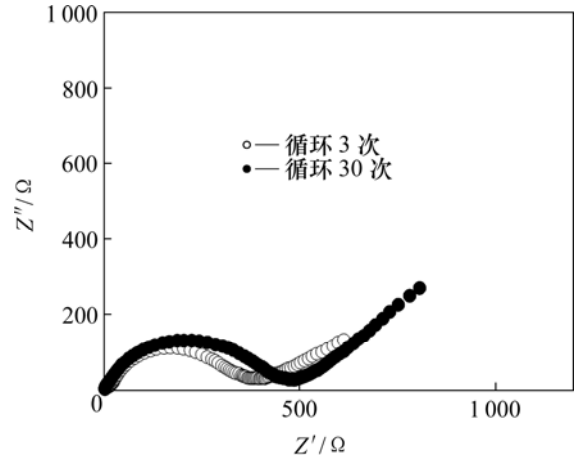


图 4 样品 S₂ 循环 3 次和 30 次后的交流阻抗图谱
Fig.4 Electrochemical impedance spectra of sample S₂ cycling after 3 and 30 cycles

2.3 2 种加碳方式对 LiFePO₄ 电化学性能的影响

图 5 所示为样品 S₁ 和 S₂ 以 0.1C 倍率充放电时的首次充放电曲线。由图可见, 其库仑效率均为 100%。其中, 样品 S₂ 的比容量为 149 mA·h/g, 而样品 S₁ 只有 134 mA·h/g。当放电倍率达到 1C 时(见图 6), 样品 S₂ 的比容量为 124 mA·h/g, 放电平台为 3.33 V, 其效率为 100%, 而样品 S₁ 则只有 91 mA·h/g, 其放电电位远低于样品 S₂ 的放电电位, 且无明显的放电平台, 效率也仅为 77.8%。从而可以看出方法二所合成的材料

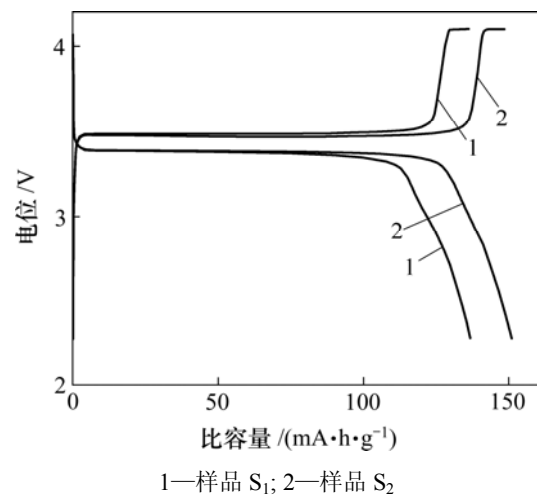
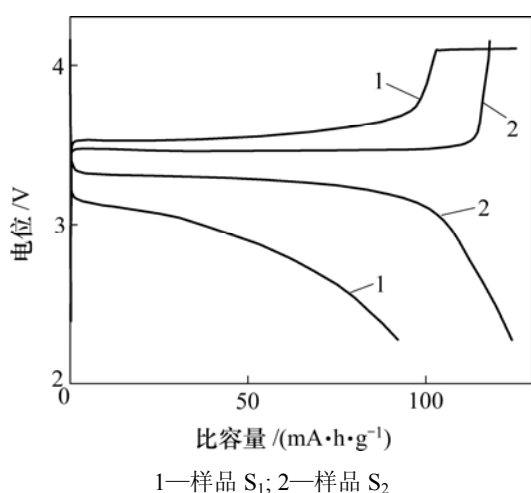


图 5 不同方法合成的 LiFePO₄ 在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线

Fig.5 First charge-discharge curves of LiFePO₄ synthesized by different methods recorded at 0.1C



1—样品 S₁; 2—样品 S₂
图 6 不同方法合成的 LiFePO₄ 在 1C 倍率下的首次充放电曲线

Fig.6 First charge-discharge curves of LiFePO₄ synthesized by different methods recorded at 1C

其大电流充放电性能比较好。

图 7 所示为采用方法二合成的 LiFePO₄ 分别以 0.5C 和 1C 倍率充放电时的循环性能图。以 0.5C 倍率放电时, 第 1 次及第 30 次循环的比容量分别为 134.8 mA·h/g 和 134.5 mA·h/g, 而以 1C 倍率放电时, 其比容量分别为 124 mA·h/g 和 125.8 mA·h/g, 说明所合成的材料具有良好的大电流充放电循环性能。

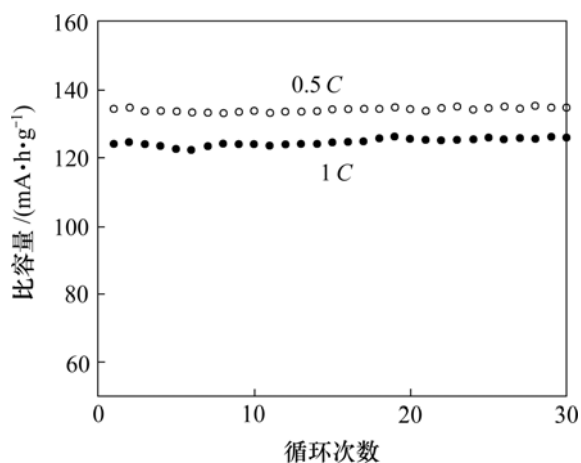


图 7 样品 S₂ 以不同倍率放电时的循环性能曲线
Fig.7 Electrochemical cycling performance of sample S₂ discharging at different rates

3 结 论

a. 通过碳热还原法, 采用 2 种不同的加碳方式分别合成了 LiFePO₄。

b. 采用方法二合成的前驱体 FePO₄ 的颗粒明显比方法一合成的粒径小, 其平均粒径小于 0.1 μm; 采

用方法二合成的 LiFePO₄ 电化学阻抗小, 而且循环 30 次后, 电化学阻抗变化不大。通过方法二所合成的 LiFePO₄ 电化学性能好, 以 0.1C 倍率放电时, 比容量达 149 mA·h/g, 以 1C 倍率放电时, 比容量达 124 mA·h/g, 且循环性能良好。

参考文献:

- [1] Yang S, Zavalij P Y, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 148(3): 505-508.
- [2] 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.
- [3] Huang H, Cyin S, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2001, 4(10): A170-A172.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Croce F, Epifanio A D, Hassoun J, et al. A novel concept for the synthesis of improved LiFePO₄ lithium battery cathode[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(3): 47-50.
- [7] Takahashi M, Tobishima S I, Takei K, et al. Characterization of LiFePO₄ as the cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 508-511.
- [8] 朱伟, 樊小勇, 胡杰, 等. LiFePO₄ 的制备及其电化学性能研究[J]. *功能材料*, 2004, 35(6): 734-736.
ZHU Wei, FAN Xiao-yong, HU Jie, et al. Preparation and electrochemical performance of LiFePO₄[J]. *Journal of Function Materials*, 2004, 35(6): 734-736.
- [9] Zhou F, Kang K, Maxisch T, et al. The electronic structure and band gap of LiFePO₄ and LiMnPO₄[J]. *Solid State Communications*, 2004, 132(3/4): 181-186.
- [10] Zane D, Carewska M, Scacia S, et al. Factor affecting rate performance of undoped LiFePO₄[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(25): 4259-4271.
- [11] 朱炳权, 李新海, 张宝, 等. 改进的碳热还原法制备正极材料 LiFePO₄/C[J]. *电池*, 2005, 35(6): 445-447.
ZHU Bing-quan, LI Xin-hai, ZHANG Bao, et al. Synthesis of LiFePO₄/C cathode material by modified carbothermal method[J]. *Battery Bimonthly*, 2005, 35(6): 445-447.
- [12] 吕正中, 周震涛. LiFePO₄/C 复合正极材料的结构与性能[J]. *电池*, 2003, 33(5): 269-271.
LU Zheng-zhong, ZHOU Zhen-tao. Structure and performance of LiFePO₄/C composite as cathode materials[J]. *Battery Bimonthly*, 2003, 33(5): 269-271.
- [13] 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.