

文章编号: 1007- 2985(2004) 03- 0064- 04

锂离子电池正极材料 LiFePO_4/C 的制备与表征*

麻明友

(吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000)

摘要: 采用溶胶- 凝胶法合成了 LiFePO_4/C 复合材料, 利用元素分析、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM) 等方法对其进行了表征, 将其组装成模拟电池测试了其电化学性能. 结果表明: LiFePO_4/C 具有单一的橄榄石型晶体结构, 碳粒子平均颗粒大小在 $1\mu\text{m}$ 左右. LiFePO_4/C 复合材料在 3.4V 处具有很好的充放电电压平台, 与 LiFePO_4 相比, 具有更高的放电比容量和更好的循环性能, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时的首次放电容量达到 $133\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 经 20 次循环后的容量保持率为 93.8% .

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸亚铁锂; 复合材料

中图分类号: TM912. 9

文献标识码: B

研究表明, LiFePO_4 是极有应用潜力的锂离子电池正极材料, 是锂离子动力电的正极材料之一^[1,2]. 但纯 LiFePO_4 的离子传导率和电子传导率均较低, 而且在充放电时, Li^+ 在 $\text{LiFePO}_4 - \text{FePO}_4$ 两相之间的扩散系数不大. 目前许多研究工作就是为了改善 LiFePO_4 的导电性能^[3-5], 笔者采用溶胶- 凝胶法在 LiFePO_4 制备过程中添加导电碳黑以提高其导电性能, 并研究了 LiFePO_4/C 复合材料的物相结构、表面形貌以及电化学性能等.

1 实验

1.1 LiFePO_4/C 的合成

将 LiNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 以摩尔比 1: 1: 1 混合后溶于适量去离子水中, 在该溶液中加入适量的煤油(作碳源)和 Tween 85 试剂(作表面活性剂)形成凝胶. 将凝胶在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 4 h 后置于管式炉中, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 30 min, 然后在纯 N_2 保护下, 于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 12 h, 随炉冷却至室温, 研磨得到 LiFePO_4/C 粉末样品.

1.2 LiFePO_4/C 的表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线衍射仪对制得的样品进行物相分析. Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 为辐射源, 扫描范围(2θ) 为 $10 \sim 85^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 管电压为 40 kV , 管电流为 50 mA . 采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 扫描电子显微镜(SEM) 对试样的表面形貌进行分析. 用 GFU-202 型原子吸收分光光度计测定样品中 Li, Fe 和 P 3 种元素的含量. LiFePO_4/C 复合材料中碳含量的测定参照文献[6].

1.3 实验电池的组装及测试

将制得的电极活性物质与乙炔黑、PVDF(聚偏氟乙烯)按 75: 20: 5 的比例混合, 以 NMP(N-甲基吡咯烷酮)为溶剂, 研磨均匀后涂于铝箔上, 烘干压片, 得到正极片. 以金属锂片为负极, 以 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{碳}$

* 收稿日期: 2004- 05- 20

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY6005); 湖南省教育厅科研基金资助项目(02C308)

作者简介: 麻明友(1965-), 男(苗族), 吉首大学化学化工学院高级实验师, 主要从事材料化学研究.

酸乙烯酯 (EC) — 碳酸二甲酯 (DMC) (体积比 1: 1) 为电解液. 隔膜为聚丙烯微孔膜 (Celgard 2300), 在无氧无水的手套箱中组装成 2032 型扣式电池. 用 BS9300 型充放电仪 (广州擎天实业有限公司) 测试电池的充放电性能和循环性能.

2 结果与讨论

2.1 元素分析

表 1 列出了样品中各元素的质量分数. 可以看出: Li, Fe, P 3 种元素的物质的量之比接近 1: 1: 1, 但样品中 Li 的含量稍微偏低, 其原因可能是在烧结过程中少量 Li 以 Li_2O 的形式挥发了. 碳的含量为 6.1%, 与理论值相差较大, 是烧结过程中少量碳以 CO_2 的形式损失掉的缘故.

表 1 样品中各元素的质量分数

	质量分数 / %				n(Li): n(Fe): n(P)
	Li	Fe	P	C	
实验值	4.288	34.71	19.25	6.1	0.994 : 1
理论值	4.400	35.40	19.63	8.0	1.000 : 1

2.2 物相分析

图 1 为样品的 X-射线衍射图. 由图 1 可知, 各衍射峰的位置和相对强度与 JCPDS 标准卡片 (card No. 40-1499) 基本一致, 说明样品为单一的橄榄石型晶体结构. 经计算得到试验样品的晶胞参数 $a = 0.6008 \text{ nm}$, $b = 1.0301 \text{ nm}$, $c = 0.4664 \text{ nm}$, 也与文献 [7, 8] 报道的结果接近. 由于所添加的碳含量不高, 未观察到碳的任何晶相衍射峰, 说明添加碳没有影响 LiFePO_4 的晶体结构.

2.3 表面形貌分析

图 2 为试验样品的 SEM 照片, 由图可见: 样品的颗粒大小比较均匀, 平均粒径在 $1.0 \mu\text{m}$ 左右, 碳均匀地分布在晶粒之间或包覆在晶粒的表面. 这说明用溶胶-凝胶法添加碳能有效地抑制 LiFePO_4 晶粒的生长, 并使粒径大小均匀化.

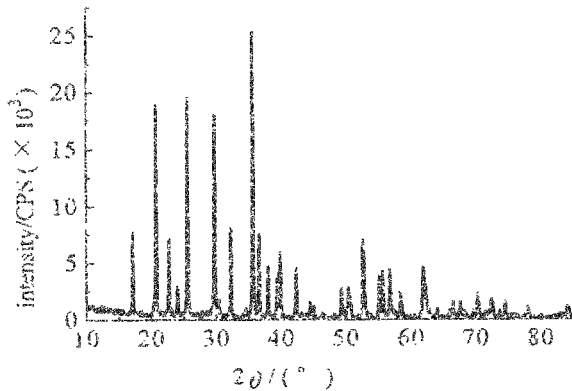


图 1 样品的 XRD 图谱

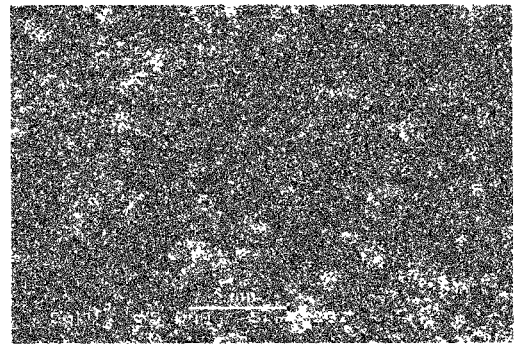


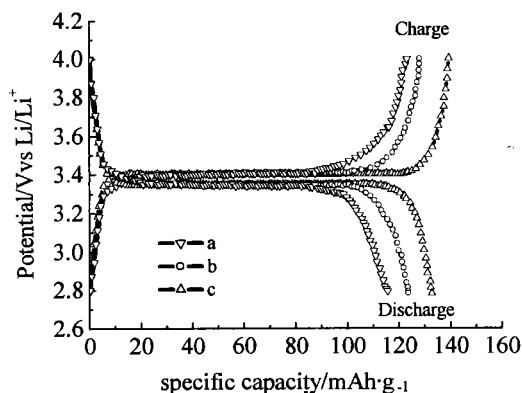
图 2 样品的 SEM 照片

2.4 电化学性能

由不同温度下 LiFePO_4/C 的首次充放电曲线图可以看出, 不同温度下样品在 3.4 V 左右都具有很平稳的充放电平台, 说明在放电过程中经历了一个两相反应^[9], 而且随着温度的升高, 充放电平台增长, 放电容量增加, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时放电容量分别为 116 mAh/g , 124 mAh/g , 133 mAh/g . 这与文献 [10, 11] 研究结果相一致. 比较充电曲线和放电曲线可以知道, 放电曲线比充电曲线的电压平台稍微降低了, 这是由电解质溶液阻抗引起的^[11].

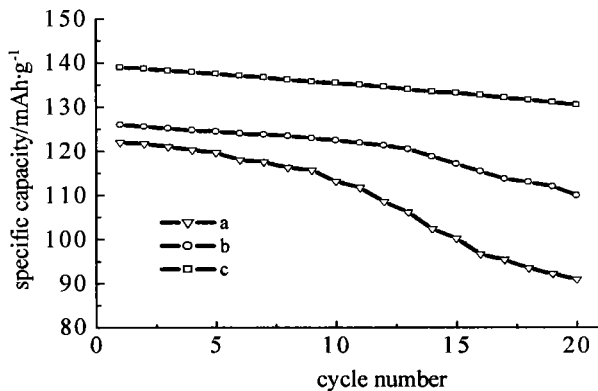
图 4 表征了样品在不同使用温度, 充放电电流密度为 0.5 mA/cm^2 时的循环性能. 由图知, 温度对

LiFePO₄/C 材料的循环性能具有重要的影响. 温度越高, LiFePO₄/C 的循环性能越好, 20 °C, 40 °C 和 60 °C 时, 经 20 次循环后的容量保持率分别为 74.6%, 87.3%, 93.8%. 但文献[10~12] 研究结果表明, 温度越高, LiFePO₄ 材料的循环性能越差, 与笔者的结论相反, 这可能与碳的掺入有关.



a—20 °C; b—40 °C; c—60 °C

图 3 LiFePO₄/C 在不同温度下的首次充放电曲线

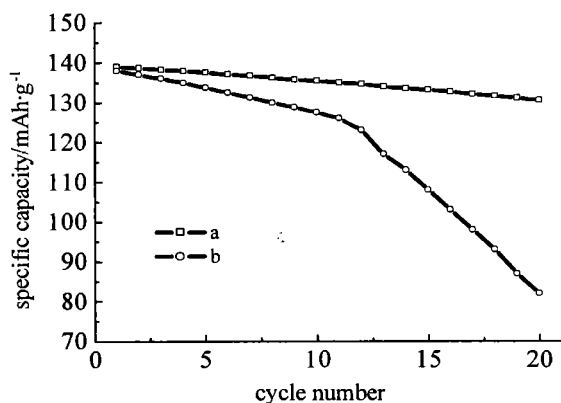


a—20 °C; b—40 °C; c—60 °C

图 4 LiFePO₄/C 在不同温度下的循环性能

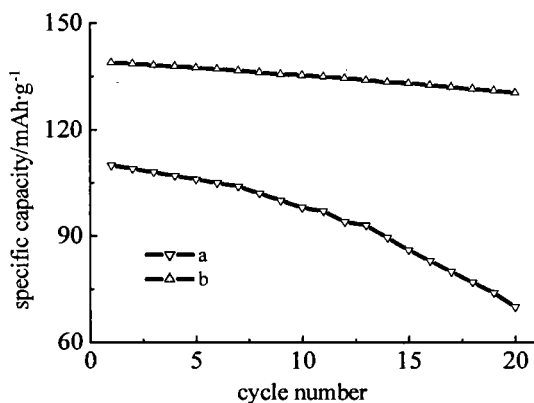
图 5 是 LiFePO₄/C 材料在温度为 60 °C 下, 放电电流密度为 0.5 mA/cm² 和 1.0 mA/cm² 时的循环性能曲线图. 由图 5 可知, LiFePO₄/C 材料在高倍率放电时, 电池比容量降低, 容量衰减更快. 以 0.5 mA/cm² 和 1.0 mA/cm² 放电电流密度放电时, 20 次循环后的电池化容量保持率分别为 93.8% 和 59.4%.

图 6 为 LiFePO₄/C 与 LiFePO₄ 在 60 °C, 0.5 mA/cm² 电流密度下的循环性能比较图. 从图 6 可见, 与 LiFePO₄ 相比, LiFePO₄/C 具有更高的比容量和更好的循环性能, 这可能是由于 LiFePO₄ 的离子与电子传导率低、导电性能较差的原因. 而添加碳后, 碳均匀地分布在晶粒之间或包覆在晶粒的表面, 使晶粒之间的导电性能明显提高, 电极的内阻明显降低^[6].



a—0.5 mA/cm²; b—1.0 mA/cm²

图 5 LiFePO₄/C 在不同放电电流密度下的循环性能



a—LiFePO₄; b—LiFePO₄/C

图 6 LiFePO₄/C 与 LiFePO₄ 的循环性能比较

3 结论

(1) 使用溶胶-凝胶法合成的 LiFePO₄/C 锂离子电池正极材料为单一的橄榄石型晶体结构, 少量碳的掺杂, 对 LiFePO₄ 的晶体结构没有影响. LiFePO₄/C 复合材料颗粒大小比较均匀, 粒径在 1~5 μm 之间, 碳均匀分布在晶粒之间或包覆在晶粒表面.

(2) LiFePO₄/C 复合材料具有 3.4 V 平稳充放电平台. 在一定范围内, 使用温度越高, Li⁺ 在 LiFePO₄/C 中的扩散速率越大, 复合材料的可逆容量越大, 循环性能越好.

(3) 与 LiFePO₄ 相比, 由于碳的掺杂, LiFePO₄ 晶粒之间的导电性能明显提高, 电极的内阻明显降低, 使

得 LiFePO_4/C 的充放电容量和循环性能得到了明显改善. $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时 LiFePO_4/C 的首次放电容量达到 133 mAh/g , 经 20 次循环后的容量保持率为 93.8%.

参考文献:

- [1] YAMADA A, CHUNG S C, HINOKUMA K. Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(3): A224– A229.
- [2] HUANG H, YIN S C, NAZAR L F. Approaching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at Room Temperature at High Rates[J]. Electrochemical and Solid– State Letters, 2001, 4(10): A170– A172.
- [3] PROSINI P P, ZANE P, PASQUALI M. Improved Electrochemical Performance of a LiFePO_4 – Based Composite Cathode[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 3517– 3523.
- [4] CROCE F, EPIFANIO A D, HASSOUM J, et al. A Novel Concept for the Synthesis of an Improved LiFePO_4 Lithium Battery Cathode[J]. Electrochem and Solid State Lett., 2002, 5(3): A 47– A50.
- [5] LI G H, AZUMA H, TOHDA M. Optimized $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ as the Cathode for Lithium Batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(6): A743– A747.
- [6] 吕正中, 周震涛. LiFePO_4/C 复合正极材料的结构与性能[J]. 电池, 2003, 33(5): 269– 271.
- [7] ANDERSSON A S, KALSKA B, HAGGSTROM L, et al. Lithium Extraction/Insertion in LiFePO_4 : an X– Ray Diffraction and Mossbauer Spectroscopy Study [J]. Solid State Ionics, 2000, 130: 41– 52.
- [8] MYUNG S T, KOMABA S I, TAKAGAI R, et al. Emulsion Drying Preparation of LiFePO_4/C Composite and Its Enhanced High– Rate Performance at $50\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. Chemistry Letters, 2003, 32(7): 566– 567.
- [9] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho– Olivines as Positive– Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries[J]. Electrochem Soc., 1997, 144(4): 1 188– 1 194.
- [10] TAKAHASHI M, TOBISHIMA S I, TAKEI K, et al. Characterization of LiFePO_4 as the Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 97– 98: 508– 511.
- [11] TAKAHASHI M, TOBISHIMA S I, TAKEI K, et al. Reaction Behavior of LiFePO_4 as a Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 283– 289.
- [12] ANDERSSON A S, THOMAS J O, KALSKA B, et al. Thermal Stability of LiFePO_4 Cathodes[J]. Electrochemical Solid– State Lett., 2000, 3: 66– 68.

Preparation and Characterization of LiFePO_4/C as Cathode Material for Lithium Ion Batteries

MA Ming-you

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China)

Abstract: LiFePO_4/C composite cathode materials for lithium– ion battery were synthesized by sol– gel method, and characterized by element analysis, X– ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical properties were tested using analogous cells. Results showed that LiFePO_4/C were simple pure olive– type phase with uniform particle size of $1\mu\text{m}$. LiFePO_4/C showed a good charge– discharge voltage plateau at 3.4 V and higher capacity and better cyclability compared with LiFePO_4 . The first specific discharge capacities were 133 mAh/g , and 93.8% of which retained after 20 times cycling at $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: Li– ion batteries; cathode materials; lithium iron phosphate; composites