

DOI: 10.13208/j.electrochem.130362

文章编号:1006-3471(2013)06-0550-08

# 粒径可控纳米 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 的制备及其 电化学性能研究

王明娥, 刘敬源, 侯孟炎, 夏永姚\*

(复旦大学 化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433)

**摘要:**  $\text{LiFePO}_4$  电极的倍率特性与材料的粒度和电子导电性有很大关系. 采用共沉淀方法, 调控预处理温度, 将 3 种不同尺寸的  $\text{FePO}_4$  前驱体通过表面修饰对-羟基苯甲酸的聚合物, 可合成不同尺度的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料, 分别为 80 nm、200 nm 和 1  $\mu\text{m}$ . 纳米尺度  $\text{LiFePO}_4\text{-a}/\text{C}$  电极, 30C 放电比容量达到了  $100\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而微米级  $\text{LiFePO}_4\text{-c}/\text{C}$  电极放电比容量仅为  $54\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 均一碳包覆的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  电极表现出强抗氧化性, 不仅提高其导电性, 还可防止材料氧化.

**关键词:**  $\text{LiFePO}_4$ ; 锂离子电池; 正极材料; 原位合成

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

$\text{LiFePO}_4$  材料因低成本、高安全性和合理的循环寿命已成为有前景的下一代锂离子电池正极材料之一<sup>[1]</sup>, 但其低导电性和低离子扩散速率, 阻碍了  $\text{LiFePO}_4$  材料的实际应用<sup>[2]</sup>. 为改善  $\text{LiFePO}_4$  电极性能, 人们提出了碳包覆<sup>[3-6]</sup>、阳离子掺杂<sup>[7-10]</sup>以及合成纳米尺度的  $\text{LiFePO}_4$ <sup>[11-12]</sup>的方法.  $\text{LiFePO}_4$  材料的主要制备方法有溶胶-凝胶法<sup>[13]</sup>、水热法<sup>[14]</sup>、溶剂热法<sup>[15]</sup>和离子热法<sup>[16]</sup>等. 研究者多由  $\text{FePO}_4$  前驱体合成  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料<sup>[17-19]</sup>. 例如 Yang 等<sup>[19]</sup>报道用  $\text{FePO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为铁源合成碳包覆的磷酸铁锂, 该电极 0.1C 放电比容量达到  $167\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Sun 等<sup>[20]</sup>报道碳包覆的纳米  $\text{FePO}_4$  合成的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  次级粒子, 振实密度为  $1.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 其 0.1C 放电比容量为  $161\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Zhou 等<sup>[21]</sup>报道了一种原位限制性聚合的方法, 通过  $\text{LiFePO}_4$  核和碳壳合成了  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料, 其 60C 放电比容量  $90\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 0.6C, 1100 周期, 放电容量损失小于 5%. 上述方法中  $\text{LiFePO}_4$  核的粒径均不可控 (仅为 20 ~ 40 nm). 研究表明  $\text{LiFePO}_4$  电化学性能在一定程度上与制备方法有关. 但电极材料粒度和碳包覆程度如何影响着电化学性能仍少有研究报道.

本文首先调控  $\text{FePO}_4$  的粒径, 然后通过聚合技术在表面形成一层对-羟基苯甲酸聚合物, 该聚合物在碳化过程中可以有效限制  $\text{LiFePO}_4$  的晶体生

长和团聚, 并在  $\text{LiFePO}_4$  颗粒表面形成了一层均匀的纳米碳层, 得到粒径可控的  $\text{LiFePO}_4$  材料. 研究 3 种不同粒子尺寸的碳包覆的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的充放电性能, 以期改善电极在空气中的稳定性.

## 1 实验

### 1.1 试剂

九水合硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98.5%), 磷酸二氢铵( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 99%), 蔗糖(99%), 对羟基苯甲酸(99%), 甲醛水溶液(37%, by mass), 一水合氢氧化锂( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 95%). 所用商业化试剂均未经过纯化.

### 1.2 $\text{FePO}_4$ 前驱体的合成

将 4.05 g 硝酸铁白色粉末加入 100 mL 水中, 逐滴加入  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸溶液直至其溶解. 上述合成的硝酸铁溶液以每秒 1 滴的速率滴入不断搅拌的 300 mL 磷酸二氢铵溶液中, 0 °C 搅拌至反应完毕, 过滤清洗除去原料, 烘箱 80 °C 下干燥 12 h 即得无定形  $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{FePO}_4\text{-a}$ ), 该合成物在空气中 600 °C、750 °C 煅烧 10 h 得到  $\text{FePO}_4\text{-b}$  和  $\text{FePO}_4\text{-c}$ .

### 1.3 不同尺寸 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 的合成

将 1 g 的  $\text{FePO}_4$  粉末超声分散于 100 mL 去离子水中, 而后将  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  和对-羟基苯甲酸(1:1:

0.05, by mole)  $40^\circ\text{C}$  恒温搅拌下加入上述悬浮液中, 此时发生表面吸附反应. 20 min 后加入 5 mL 甲醛溶液, 发生聚合反应, 搅拌 6 h ( $80^\circ\text{C}$ ). 之后将混合物冷却至室温, 用乙酸溶液调节溶液 pH 值至近 7.0, 并把产物置于  $80^\circ\text{C}$  烘箱蒸发除水.

将  $\text{FePO}_4$  聚合物与蔗糖 (15%, by mass) 混合, 研磨约 1 h, 在含 5% 氢气的氩气氛中  $350^\circ\text{C}$  下煅烧 4 h, 再研磨 30 min, 最后在含 5% 氢的氩气氛中  $650^\circ\text{C}$  下煅烧 10 h, 即得  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料 (图 1 为合成示意图).

#### 1.4 材料表征及化学测试

采用 X 射线衍射分析仪 (XRD, Bucker D8) 表征样品. 通过透射电子显微镜 (TEM, Jeol JEM-2010) 和扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-6390) 观测样品形貌. 通过热重分析仪 (Netzsch STA409 PC) 测得样品差示扫描量热 (DSC) 和热重 (TG) 曲线, 升温速率  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 高纯氩气为载气. 通过红外光谱仪 (IR Prestige-21) 测试样品红外光谱图.

将聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶于 5% (by mass) N-甲基吡咯烷酮溶液.  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 、KS-6 和炭黑按质量配比 85:5:5 混合, 加入上述溶液, 搅拌混浆, 涂覆于铝箔上,  $80^\circ\text{C}$  真空干燥 12 h 以去除溶剂, 滚压, 冲压成正极 ( $\phi = 12\text{ mm}$ , 活性物质  $5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 与金属锂负极、Celgard 隔膜、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6$  碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DMC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) (1:1:1, by volume) 溶液在填充氩气的手套箱组装成 CR-2016 扣式电池, 在兰电充/放电仪 (LAND CT2001A Model) 测试充放电曲线, 电压范围 2.0 ~ 4.2 V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 形貌和结构表征

$\text{FePO}_4$  由  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  反应得到. 用较慢搅拌速率的共沉淀过程获得纳米尺度、均一的  $\text{FePO}_4$  颗粒. 图 2 为  $\text{FePO}_4$ -a,  $\text{FePO}_4$ -b 和  $\text{FePO}_4$ -c 的 SEM 照片. 由图 2A、A' 可以看出,  $\text{FePO}_4$ -a 为粒径分布很窄的球形颗粒, 粒径  $80 \sim 100\text{ nm}$ .  $\text{FePO}_4$ -b (图 2B、B') 形貌与  $\text{FePO}_4$ -a 相似,  $600^\circ\text{C}$  空气气氛加热 10 h 使纳米晶粒之间连接导致粒子生长, 粒径约  $200\text{ nm}$ .  $750^\circ\text{C}$  加热时粒子粒径进一步增大,  $\text{FePO}_4$ -c (图 2C、C') 的粒径显著增大至约  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

$\text{FePO}_4$ -a 样品的 TG-DSC 曲线如图 3 所示. 该 TG 曲线的第一阶段, 从室温至  $450^\circ\text{C}$ , 为失水过程.  $120^\circ\text{C}$  约 2% 质量损失, 对应于前驱体中残留水的挥发. 从  $150^\circ\text{C}$  升至  $450^\circ\text{C}$  曲线中有大的吸热峰, 质量损失 16%, 对应着脱去两个结晶水. 这也证明了  $\text{FePO}_4$  样品每摩尔化合物含有两个结晶水.  $550^\circ\text{C}$  吸热峰可归因于由无定形的  $\text{FePO}_4$  结构转变为六方晶系的  $\text{FePO}_4$  [22]. 更高温度并没有观察到显著的质量损失, 此时该合成化合物十分稳定.

图 4 为  $\text{FePO}_4$ /对-羟基苯甲酸聚合物的 FTIR 光谱. 图中  $1430\text{ cm}^{-1}$  和  $1605\text{ cm}^{-1}$  附近的两个峰显示了苯环的存在 [23].  $1030\text{ cm}^{-1}$  处的峰表示了  $\text{PO}_4^{3-}$  的共价连接模式, 在  $1700\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰表明在复合材料中存在  $\text{C}=\text{O}$  键 [24]. 这些吸收峰显示对羟基苯甲酸被吸附在  $\text{FePO}_4$  的表面上并且同甲醛聚合. 对羟基苯甲酸作为分散剂和反应物, 在防止前驱体在分散过程中团聚方面起着至关重要的作用.

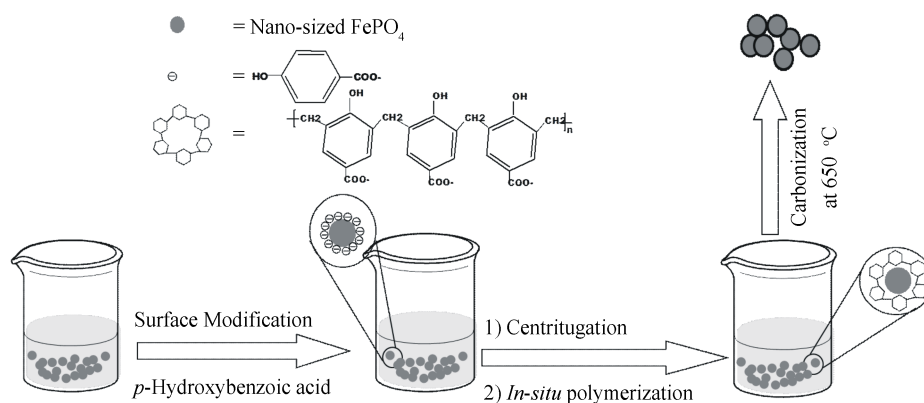


图 1 合成  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的示意图

Fig. 1 Illustration of the preparation process for the core-shell  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

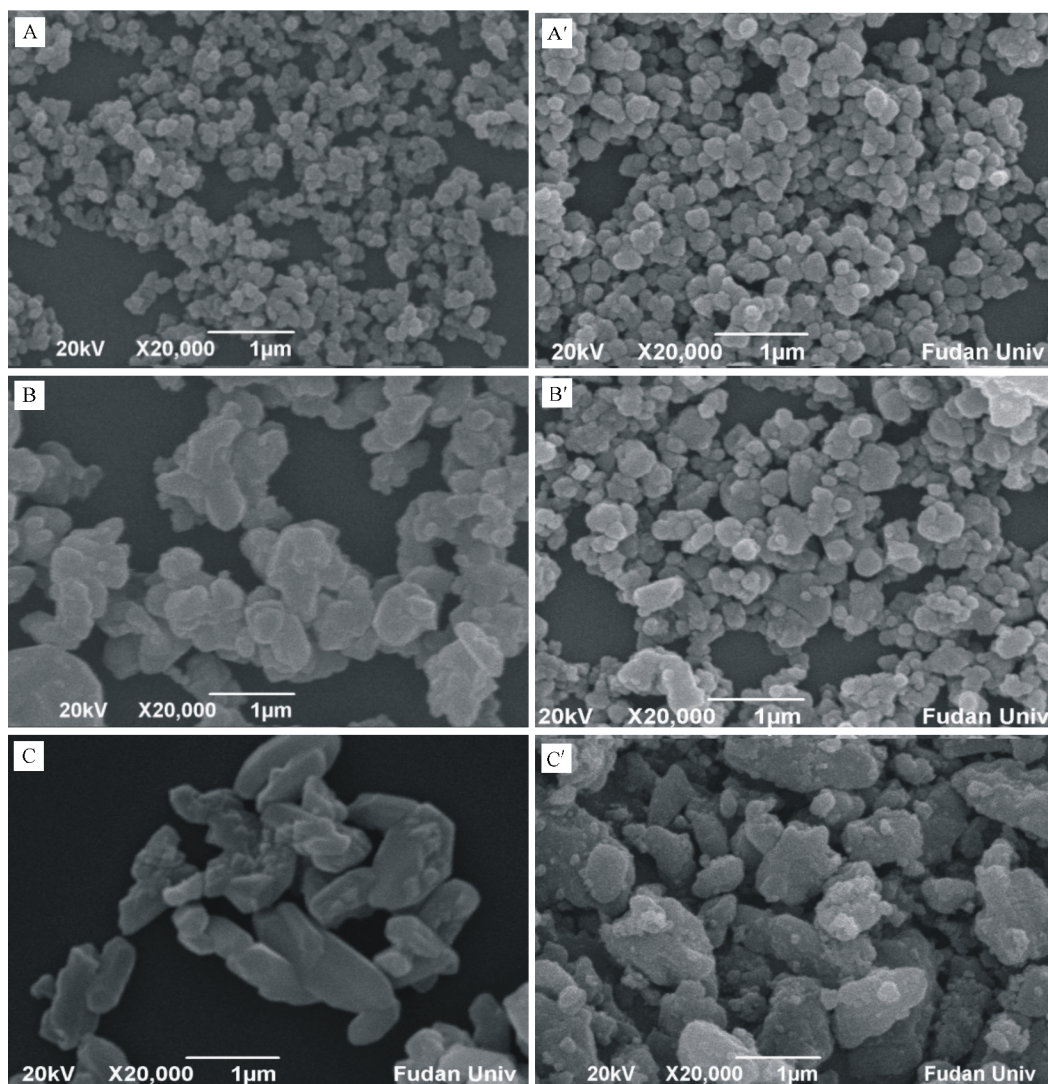


图 2 无定形  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A,  $\text{FePO}_4\text{-a}$ )、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在  $600^\circ\text{C}$  (B,  $\text{FePO}_4\text{-b}$ ) 和  $750^\circ\text{C}$  (C,  $\text{FePO}_4\text{-c}$ ) 热处理 10 h 后的样品和相应  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (样品 A', B', C') 的 SEM 电镜图

Fig. 2 SEM images of prepared amorphous  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A), and  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  heat treated at  $600^\circ\text{C}$  (B) and  $750^\circ\text{C}$  (C) for 10 h, respectively;  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (A', B', C') obtained from the corresponding  $\text{FePO}_4$  precursors

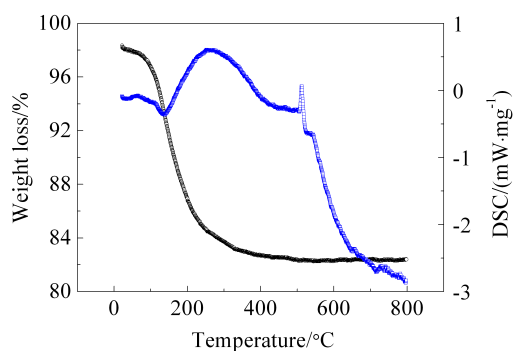


图 3 无定形  $\text{FePO}_4\text{-a}$  的 TG/DSC 曲线, 升温速率  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 载气的流速率  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 3 TG/DSC curves for the amorphous  $\text{FePO}_4\text{-a}$  in a  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  Ar flow at a heating rate of  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

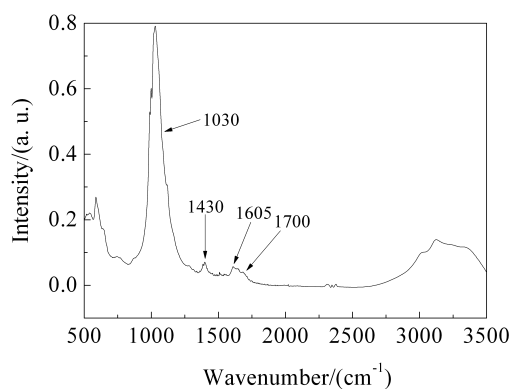


图 4  $\text{FePO}_4/\text{对-羟基苯甲酸}$  复合物的红外谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of the  $\text{FePO}_4/\text{polymer}$  composite



图 5 示出  $650\text{ }^\circ\text{C}$  热处理的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料的 TEM 照片. 由图看出每个纳米晶粒均完全被碳层包覆, 形成了  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  核-壳结构. 对羟基苯甲酸表面修饰可确保聚合反应发生于单一纳米粒子表面, 聚合物层将纳米粒子包裹. 其包裹更加均匀. 高分辨率的 TEM 照片可清楚地看出, 每个粒子完全为碳层所包覆, 形成了核-壳结构, 碳层厚度约  $2\text{ nm}$ . 锂离子更易穿透碳壳嵌入磷酸铁锂骨架. 除包覆碳外, TEM 照片未见单独存在的碳粒子, 这种表面修饰法可很好地将碳包覆于  $\text{FePO}_4$  表面. 选择理想的碳前驱体和表面改性聚合法, 碳壳可有效地防止高温处理时纳米粒子尺寸的增加. 包裹的碳层提高磷酸铁锂颗粒的电子传输, 这种方法制得的化合物碳含量为  $5\%$  (热重分析).

图 6 为 3 种前驱体制得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的 XRD 图.

$\text{LiFePO}_4$  为不含杂相的高结晶度晶体.

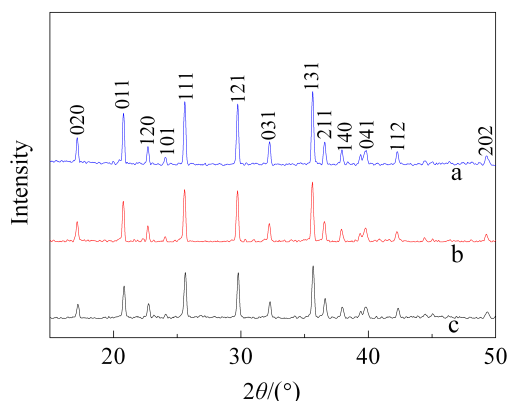


图 6  $\text{LiFePO}_4\text{-a/C}$  (a)、 $\text{LiFePO}_4\text{-b/C}$  (b) 和  $\text{LiFePO}_4\text{-c/C}$  (c) 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of  $\text{LiFePO}_4\text{-a/C}$  (a),  $\text{LiFePO}_4\text{-b/C}$  (b), and  $\text{LiFePO}_4\text{-c/C}$  (c)

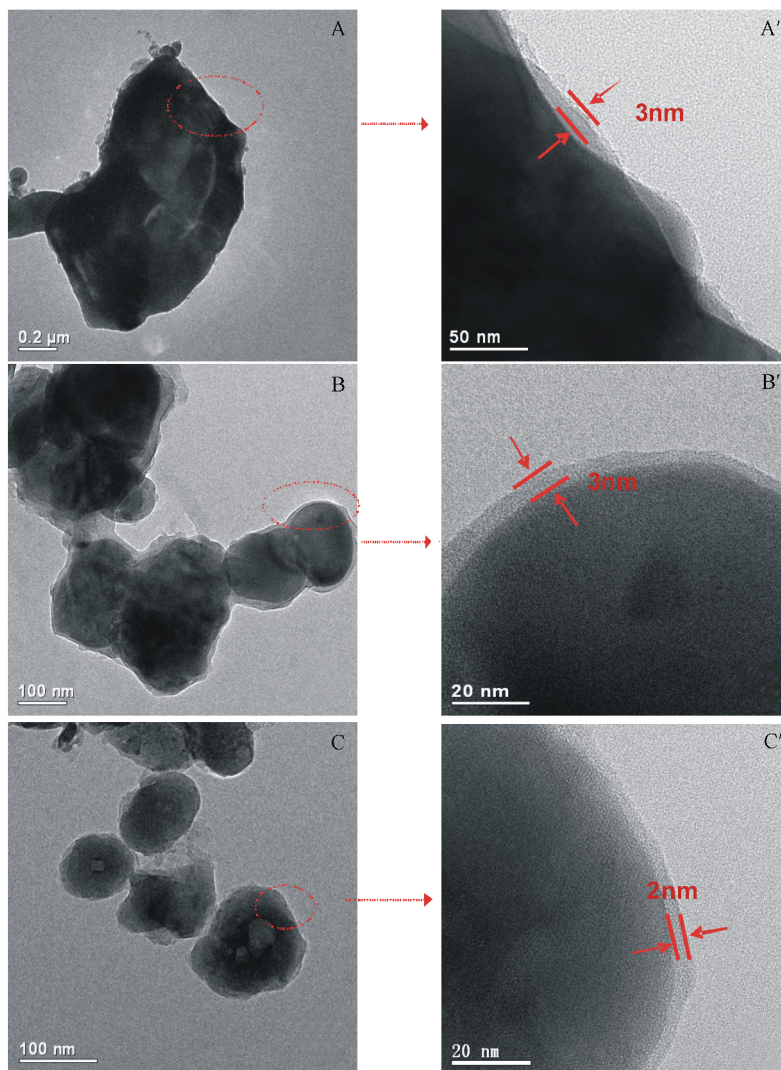


图 5  $\text{LiFePO}_4\text{-a/C}$  (A, A')、 $\text{LiFePO}_4\text{-b/C}$  (B, B') 和  $\text{LiFePO}_4\text{-c/C}$  (C, C') 的不同分辨率 TEM 照片

Fig. 5 TEM images for  $\text{LiFePO}_4\text{-a/C}$  (A, A'),  $\text{LiFePO}_4\text{-b/C}$  (B, B') and  $\text{LiFePO}_4\text{-c/C}$  (C, C')

## 2.2 LiFePO<sub>4</sub>/C 电极的电化学性能

图 7 给出 LiFePO<sub>4</sub>-a/C (a)、LiFePO<sub>4</sub>-b/C(b)、LiFePO<sub>4</sub>-c/C(c)电极的 0.1C 充放电曲线. 从图 7 中看出, LiFePO<sub>4</sub>-a/C 电极放电比容量为 162 mAh·g<sup>-1</sup>, 而 LiFePO<sub>4</sub>-b/C、LiFePO<sub>4</sub>-c/C 电极的放电比容量仅

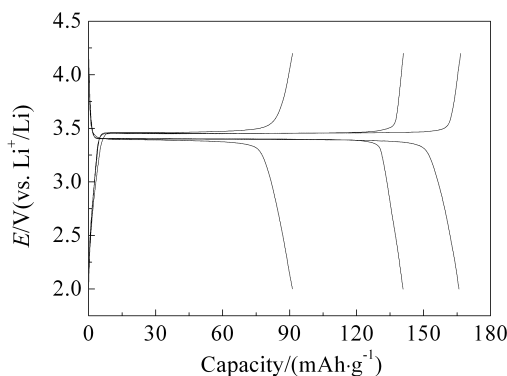


图 7 LiFePO<sub>4</sub>-a/C (a)、LiFePO<sub>4</sub>-b/C (b)、LiFePO<sub>4</sub>-c/C (c) 电极的充放电曲线

Fig. 7 The charge-discharge profiles of the LiFePO<sub>4</sub>-a/C (a), LiFePO<sub>4</sub>-b/C (b) and LiFePO<sub>4</sub>-c/C (c) in the potential region from 2.0 to 4.2 V at 0.1C

为 142 mAh·g<sup>-1</sup> 和 92 mAh·g<sup>-1</sup>. 图 8 给出不同倍率 LiFePO<sub>4</sub>-a/C(A)、LiFePO<sub>4</sub>-b/C(B)、LiFePO<sub>4</sub>-c/C(C)电极的放电曲线. LiFePO<sub>4</sub>-a/C 电极 30C 比容量有 100 mAh·g<sup>-1</sup>, 远高于 LiFePO<sub>4</sub>-b/C 电极的 88 mAh·g<sup>-1</sup> 和 LiFePO<sub>4</sub>-c/C 电极的 54 mAh·g<sup>-1</sup>. 这归因于较小尺寸的电极材料表现出较低的电极极化和较高的放电容量.

LiFePO<sub>4</sub>/C 样品暴露于空气环境中极易氧化<sup>[25-27]</sup>. 图 9 示出 3 种 LiFePO<sub>4</sub>/C 电极未暴露与暴露在空气中 0.1C 电位区间 2.0 ~ 4.2 V 的充/放电曲线. 可以看出, LiFePO<sub>4</sub>-b/C 和 LiFePO<sub>4</sub>-c/C 电极未暴露和暴露于空气 15 天的初始开路电位和首周期充/放电曲线相似, 这说明空气对 LiFePO<sub>4</sub>-b/C 和 LiFePO<sub>4</sub>-c/C 电极性能影响不大. 较小颗粒的 LiFePO<sub>4</sub>-a/C 电极却与上述两种稍有不同, 未暴露于空气的 LiFePO<sub>4</sub>-a/C 有较低的初始开路电位 (3.37 V), 而曲线 (B) 的开路电位为 3.5 V. 这一电位变化可能归因于 Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub> 固溶体和一些腐蚀产物造成. 若 LiFePO<sub>4</sub>-a/C 电极预先暴露于空气中 15 天, 其首周期充电容量 (160 mAh·g<sup>-1</sup>) 略小于放电容量 (163 mAh·g<sup>-1</sup>). 而第 2

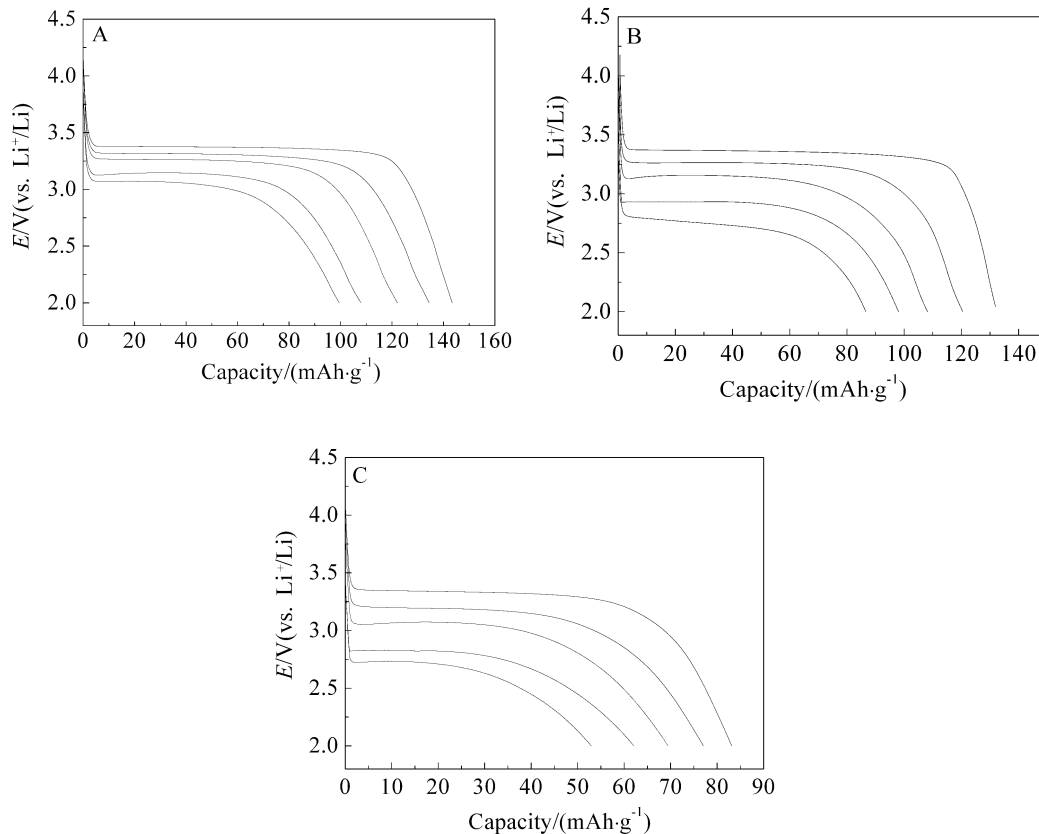


图 8 不同倍率 LiFePO<sub>4</sub>-a/C(A)、LiFePO<sub>4</sub>-b/C(B)和 LiFePO<sub>4</sub>-c/C(C)电极的充放电曲线

Fig. 8 Charge/discharge curves of LiFePO<sub>4</sub>-a/C(A), LiFePO<sub>4</sub>-b/C(B) and LiFePO<sub>4</sub>-c/C(C) at different current densities

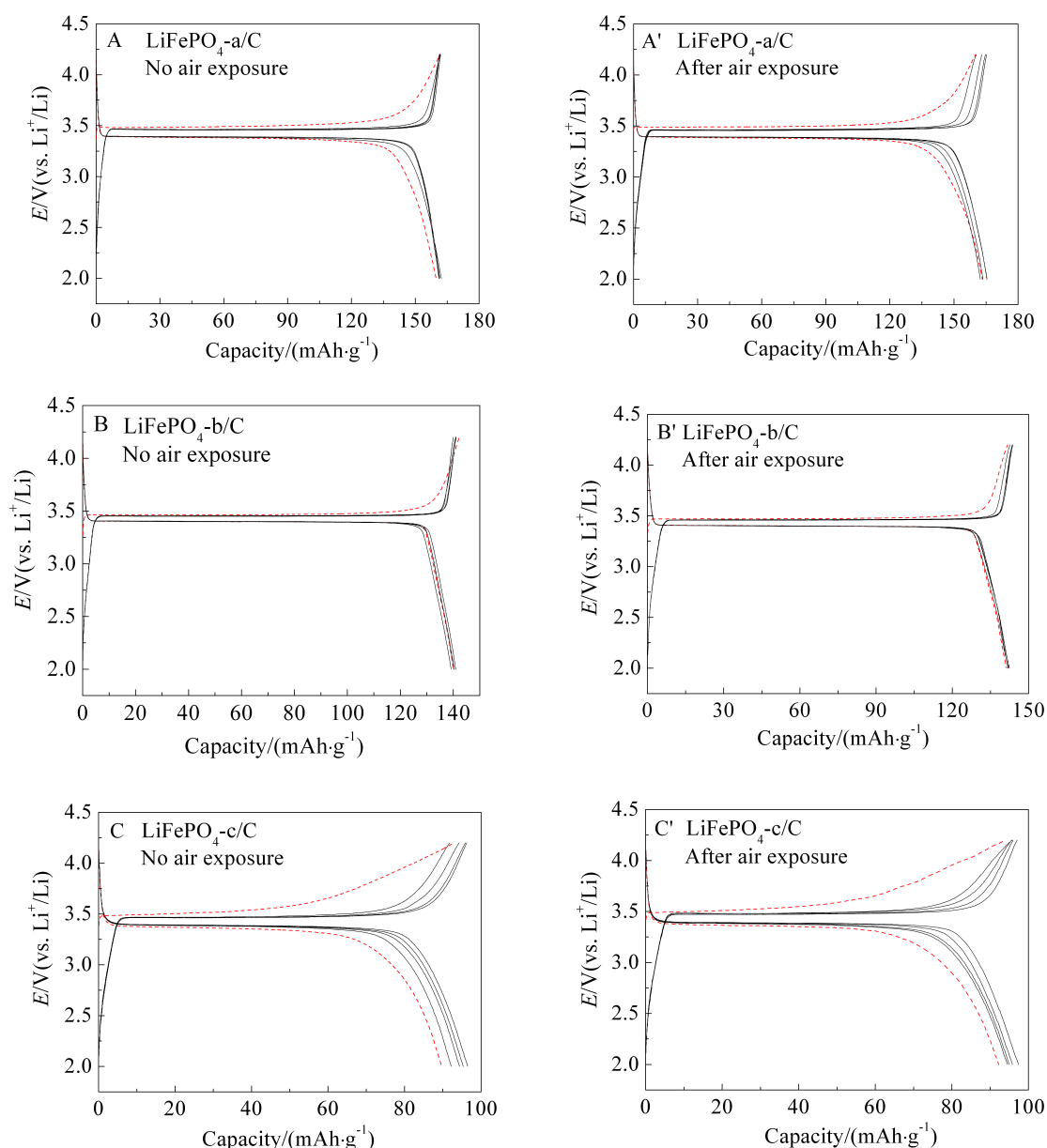


图9  $\text{LiFePO}_4\text{-a/C}$  (A, A'),  $\text{LiFePO}_4\text{-b/C}$  (B, B') 和  $\text{LiFePO}_4\text{-c/C}$  (C, C') 电极 0.1C 未暴露在空气中 5 周期循环充/放电曲线和暴露在空气中 15 天的 5 周期循环充/放电曲线

Fig. 9 Five-cycle curves for  $\text{LiFePO}_4\text{-a/C}$  (A, A'),  $\text{LiFePO}_4\text{-b/C}$  (B, B') and  $\text{LiFePO}_4\text{-c/C}$  (C, C') without atmosphere exposure and after atmosphere exposure at room temperature for 15 days

周期循环,这一容量差消失,与是否暴露于空气其充放电容量差没有明显差别,其更小的尺寸或更大的比表面积在空气中更易被氧化。上述表明, $\text{LiFePO}_4$  颗粒表面包覆了一层纳米厚度碳,能有效地阻止水和氧的氧化。

### 3 结论

$\text{LiFePO}_4/\text{C}$  采用  $\text{FePO}_4$  前驱体表面原位对-羟基苯甲酸修饰聚合物制得不同粒径的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,

能可控地合成碳包覆磷酸铁锂核壳结构。其表面修饰的聚合物防止高温处理的颗粒团聚,形成碳包覆层,改善材料导电性。3 种  $\text{LiFePO}_4\text{-a/-b/-c/C}$  电极,粒径分别为 80 nm、200 nm 和 1  $\mu\text{m}$ ,其 0.1C 放电比容量分别为  $162 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $142 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $92 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。纳米级  $\text{LiFePO}_4\text{-a/C}$  电极 30C 放电比容量达到了  $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,微米级  $\text{LiFePO}_4\text{-c/C}$  的电极放电比容量仅为  $54 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该合成材料在颗粒表

面包覆了一层 2 nm 厚度碳,有效地阻止了水和氧的氧化,  $\text{LiFePO}_4\text{-b/C}$  和  $\text{LiFePO}_4\text{-c/C}$  电极暴露于空气 15 天其充放电性能未发生变化, 较小粒度的  $\text{LiFePO}_4\text{-a/C}$  电极在空气中有部分氧化.  $\text{LiFePO}_4$  电极的抗氧化性与材料尺度有关, 故纳米尺度  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  电极的碳包覆层可能是提高稳定性的有效途径.

## 参考文献(References):

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 (8): 2581-2586.
- [2] Lu Z G, Cheng H, Lo M F, et al. Pulsed laser deposition and electrochemical characterization of  $\text{LiFePO}_4\text{-Ag}$  composite thin films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(18): 3885-3896.
- [3] Huang Y H, Goodenough J B. High-rate  $\text{LiFePO}_4$  lithium rechargeable battery promoted by electrochemically active polymers[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(23): 7237-7241.
- [4] Prosini P P, D Zane, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a  $\text{LiFePO}_4$ -based composite cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(23): 3517-3523.
- [5] Dominko R, Bele M, Gaberscek M, et al. Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(3): A607-A610.
- [6] Shin H C, W I Cho, Jang H. Electrochemical properties of the carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material for lithium-ion secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(2): 1383-1388.
- [7] Amin R, Lin C T, Peng J B, et al. Silicon-doped  $\text{LiFePO}_4$  single crystals: Growth, conductivity behavior, and diffusivity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19 (11): 1697-1704.
- [8] Meethong N, Kao Y H, Speakman, S A, et al. Aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(7): 1060-1070.
- [9] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 123-128.
- [10] Liu H, Cao Q, Fu L J, et al. Doping effects of zinc on  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(10): 1553-1557.
- [11] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized  $\text{LiFePO}_4$  for lithium battery cathodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(3): A224-A229.
- [12] Huang Y H, Park K S, Goodenough J B. Improving lithium batteries by tethering carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  to polypyrrole[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(12): A2282-A2286.
- [13] Hsu K F, Tsay S Y, Hwang B J. Synthesis and characterization of nano-sized  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(17): 2690-2695.
- [14] Chen J, Wang S, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 442-448.
- [15] Yang S L, Zhou X F, Zhang J G, et al. Morphology-controlled solvothermal synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(37): 8086-8091.
- [16] Recham N, Dupont L, Courty M, et al. Ionothermal synthesis of tailor-made  $\text{LiFePO}_4$  powders for Li-ion battery applications [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(6): 1096-1107.
- [17] Huang Y H, Ren H B, Peng Z, et al. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$  composite from nano- $\text{FePO}_4$  by a novel stearic acid assisted rheological phase method[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55(1): 311-315.
- [18] Lou X M, Zhang Y X. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode materials with both high-rate capability and high tap density for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12): 4156-4160.
- [19] Wang Y Q, Wang J L, Yang J, et al. High-rate  $\text{LiFePO}_4$  electrode material synthesized by a novel route from  $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(16): 2135-2140.
- [20] Oh S W, Myung S T, Oh S M, et al. Double carbon coating of  $\text{LiFePO}_4$  as high rate Electrode for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22 (43): 4842-4845.
- [21] Wang Y G, Wang Y R, Hosono E J, et al. The design of a  $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$  nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an *in situ* polymerization restriction method[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47(39): 7461-7465.
- [22] Scaccia S, Carewska M, Wisniewski P, et al. Morphological investigation of sub-micron  $\text{FePO}_4$  and  $\text{LiFePO}_4$  particles for rechargeable lithium batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38(7): 1155-1163.
- [23] Cui W J, Li F, Liu H J, et al. Core-shell carbon-coated

- $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  prepared by in situ polymerization as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(39): 7202-7207.
- [24] Porro S, Musso S, Vinante M, et al. Purification of carbon nanotubes grown by thermal CVD[J]. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 2007, 37(1/2): 58-61.
- [25] Martin J F, Yamada A, Kobayashi G, et al. Air exposure effect on  $\text{LiFePO}_4$ [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008, 11(1): A12-A16.
- [26] Zaghbi K, Dontigny M, Charest P, et al. Aging of  $\text{LiFePO}_4$  upon exposure to  $\text{H}_2\text{O}$  [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 698-710.
- [27] Cuisinier M, Martin J F, Dupre N, et al. Moisture driven aging mechanism of  $\text{LiFePO}_4$  subjected to air exposure [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(2): 238-241.

## Preparation of the Particle Size Controllable $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ and Its Electrochemical Profile Characterization

WANG Ming-e, LIU Jing-yuan, HOU Meng-yan, XIA Yong-yao\*

(Department of Chemistry and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** We adopted an effective route to prepare the particle size controllable core-shell structure carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  from different sized  $\text{FePO}_4$  precursors, varying from 80 nm, 200 nm and 1  $\mu\text{m}$  by an *in situ* polymerization method integrated with a surface modification technology. The discharge capacities of the three sized  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  are, respectively, 162  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 142  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  and 92  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 0.1C rate. The nano-sized  $\text{LiFePO}_4\text{-a/C}$  (80 nm) delivers a discharge capacity at large as 100  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at even at 30C, while the macroscopic  $\text{LiFePO}_4\text{-c/C}$  (1  $\mu\text{m}$ ) exhibits a much poorer discharge capacity of 54  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  under the same current density. The carbon coated  $\text{LiFePO}_4$  ( $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ) also shows good chemical stability after the exposure to air atmosphere, in which the uniform carbon layer could prevent the  $\text{LiFePO}_4$  from reacting with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$ .

**Key words:**  $\text{LiFePO}_4$ ; lithium-ion batteries; cathode materials; *in-situ* synthesis