

文章编号: 1006-3471 (2006) 04-0442-003

# 聚合物热解法还原制备 $\text{LiFePO}_4$ 锂离子电池正极材料

余丽红, 曹余良\*, 张晓飞, 杨汉西, 艾新平

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 应用聚丙烯酸盐热解还原法制备  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料. 经 XRD 和 SEM 分析, 该材料具有橄榄石结构, 结晶程度高, 粒度分布均匀, 粒径约 100 nm. 恒流充放电实验表明, 该材料放电容量为 138 mAh/g, 循环性能良好. 证实聚丙烯酸盐热解还原法是一种制备  $\text{LiFePO}_4$  材料的新型实用方法.

**关键词:** 聚合物热解;  $\text{LiFePO}_4$ ; 锂离子电池; 正极材料

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

正交晶系的  $\text{LiFePO}_4$  具有有序的橄榄石结构, 在脱锂和嵌锂的过程中结构变化小, 其理论比容量可达 170 mAh/g, 环境友好, 热稳定性高, 可逆性和循环性能优异, 同时成本低廉、安全性好, 被认为是极具应用前景的动力锂离子电池正极材料<sup>[1-5]</sup>, 但其合成条件苛刻, 过程控制复杂, 特别是  $\text{Fe}^{2+}$  易氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 往往得不到纯相  $\text{LiFePO}_4$ , 迫切寻求解决. 基于此, 本文应用聚丙烯酸盐热解还原的方法合成  $\text{LiFePO}_4$  正极材料, 分析测试表明, 该材料具有较好的电化学性能, 本合成法是一种简单易控的实用方法.

## 1 实验

将  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (AR, 90%),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (AR, 98.5%) 和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (AR, 99.0%) 按给定比例溶解于含交联剂的丙烯酸溶液, 不断搅拌下向溶液通入氮气, 添加适量引发剂, 80°C 下使其聚合. 之后置于 120°C 烘箱干燥 12 h, 得到聚丙烯酸盐聚合物前体. 再将此前体在通氮气的管式炉中 800°C 灼烧 5 h 即得产物. 灼烧过程由于有机物热解形成的还原气氛, 可将三价铁还原为二价铁, 从而生成含有裂解碳的产物  $\text{LiFePO}_4$  材料. 借助 TG

(北京光学仪器厂 WCT-1A) 分析该合成材料在氧气气氛下的含碳量, XRD (X-ray Diffraction, 日本岛津 XRD-6000) 分析样品的物相组成, 用三电极模拟电池作恒流充放电测试, 按质量百分比计算, 电池正极含 80% 的  $\text{LiFePO}_4$ , 12% 的乙炔黑和 8% 的聚四氟乙烯 (PTFE). 电解液为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6 + \text{EC}/\text{DMC}/\text{EMC}$  (1:1:1, by mass) 溶液.

## 2 结果与讨论

图 1 为合成材料  $\text{LiFePO}_4$  的 XRD 谱图, 比较其特征衍射峰与标准  $\text{Li-Fe-P-O}$  谱线 (JCPDS 数据库 40-1499 卡片) 可知, 该材料具有  $\text{LiFePO}_4$  橄榄石结构, 属斜方晶系, 结晶程度高. 图 1 中, 除了  $\text{LiFePO}_4$  橄榄石结构的衍射峰外, 还出现微量的杂质相, 主要是 26.5° 及 33.5° 处的微弱小峰, 对照文献 [6], 这些衍射峰乃系  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  的特征峰, 可见在热解过程中, 仍有极少部分  $\text{Fe}^{3+}$  未被还原.

图 2 为  $\text{LiFePO}_4$  的 SEM 照片. 由图可见, 材料颗粒分布很均匀, 颗粒粒度约为 100 nm, 并有团聚现象. 颗粒的这一纳米尺度缩短了  $\text{Li}^+$  向材料本体扩散的距离, 有利于提高材料的利用率和倍率性

收稿日期: 2006-01-03, 修订日期: 2006-03-16 \* 通讯作者: Tel: (86-27) 68754526, Fax: (86-27) 87884476, E-mail: ece@whu.edu.cn

国家 973 项目基金 (2002CB211800) 国家自然科学基金资助项目 (50502025) 资助

能. 应指出,由聚丙烯酸盐热解制备的  $\text{LiFePO}_4$  材料,由于各金属离子在固体聚合物盐中自然保持了原先溶液中的均匀分布,而且热解过程中,其聚合物骨架限制了热解产物由于偏析而发生的粒径增大现象,故而即使在 800 °C 下灼烧,仍然能保持均匀尺度的纳米结构.

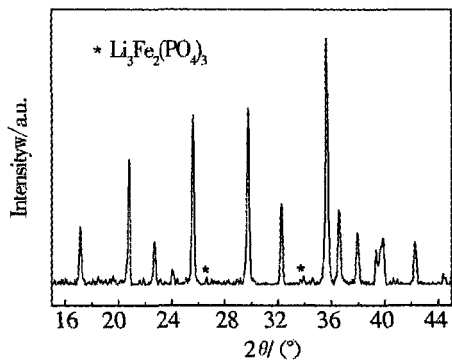


图 1 氩气氛 800 °C 煅烧 5h 的  $\text{LiFePO}_4$  材料 XRD 谱图  
Fig 1 XRD pattern of the  $\text{LiFePO}_4$  material calcined at 800 °C in Ar atmosphere for 5h

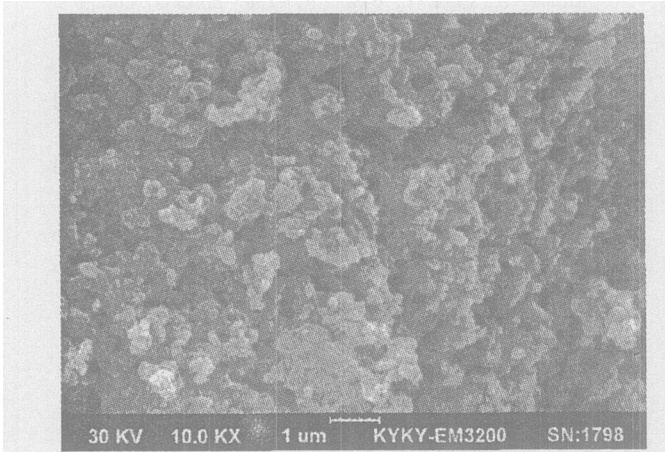


图 2 氩气氛 800 °C 煅烧 5h 的  $\text{LiFePO}_4$  材料 SEM 照片  
Fig 2 SEM photograph of the  $\text{LiFePO}_4$  material calcined at 800 °C in Ar atmosphere for 5h

图 3 示出合成材料  $\text{LiFePO}_4$  的 TG/DTA 测试结果. 由图可见,该材料在 400 °C 时开始失重,直到 600 °C 失重结束,总失重百分数为 8%. 相对应于 DTA 曲线,则显示一个明显的放热峰,此过程主要是碳的燃烧反应. 但同时也发生了  $\text{LiFePO}_4$  的氧化,即:  $\text{LiFePO}_4 + 1/4\text{O}_2 \rightarrow 1/3\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 + 1/6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 按此式理论计算,纯  $\text{LiFePO}_4$  材料的应增量为 5.03%,但这里由于合成的  $\text{LiFePO}_4$  含有裂解

碳,而且实验过程中碳的燃烧减量远大于  $\text{LiFePO}_4$  的氧化增量,导致理当反映  $\text{LiFePO}_4$  增量信息的 TG 曲线被碳的燃烧失重所掩盖<sup>[6]</sup>. 据此,可以估算该  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的碳含量约为 13%.

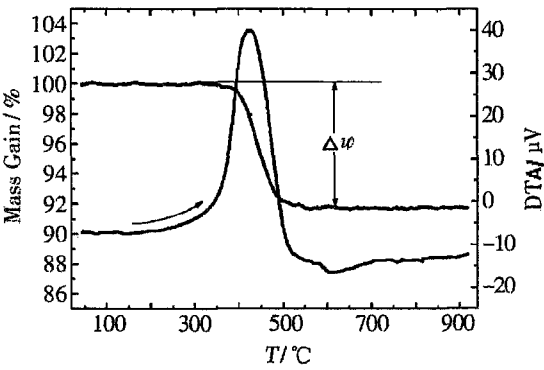


图 3 氩气氛 800 °C 煅烧 5h 的  $\text{LiFePO}_4$  材料 TG/DTA 分析曲线  
Fig 3 TG/DTA curves of the  $\text{LiFePO}_4$  material calcined at 800 °C in Ar atmosphere

图 4 为  $\text{LiFePO}_4$  在 2.5 ~ 4.0 V 电位区间内于 20 mA/g 电流密度下的充放电曲线. 由图可见,该材料具有非常平稳的充放电平台,放电容量可达 138 mAh/g. 而且放电后期,放电曲线还存在微弱的拖尾现象(2.6 V 左右),对照 XRD 分析结果,可以认为造成拖尾现象的原因可能是  $\text{LiFePO}_4$  材料中含有微量  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  杂质的放电反应<sup>[7]</sup>.

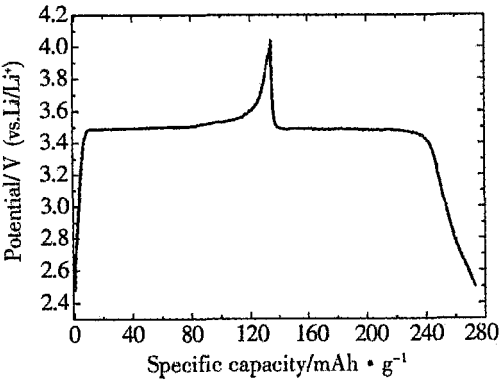


图 4  $\text{LiFePO}_4$  以 20mA/g 的充放电曲线  
Fig 4 Charge-discharge curve for the  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$  cell cycled at 20mA/g between 2.5 ~ 4.0 V

图 5 为  $\text{LiFePO}_4$  材料在 2.5 ~ 4.0 V 电位区间内于 20 mA/g 电流密度下前 20 周的放电容量随循环次数的变化. 由图可见,  $\text{LiFePO}_4$  材料的放电容量随循环次数增加稍有增高,表明该材料具有良好

的循环性能,这主要是由于  $\text{Li}^+$  在  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ )组成的结构中脱出和嵌入时,两相的结构参数变化很小,保持了结构的稳定性.

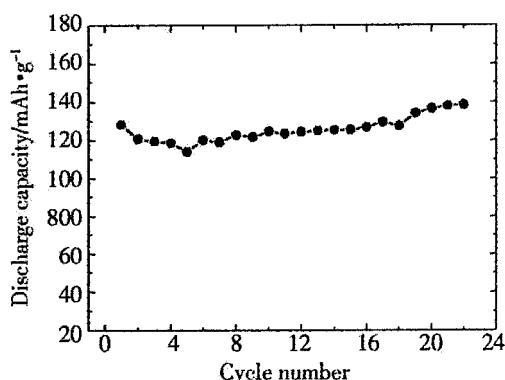


图 5 Li/LiFePO<sub>4</sub> 电池在 2.5 ~ 4.0 V, 20 mA/g 下放电容量随循环次数变化

Fig 5 Variation of discharge capacity with cycle number for the Li/LiFePO<sub>4</sub> cell cycled at 20 mA/g between 2.5 V and 4.0 V

### 3 结 论

合成的 LiFePO<sub>4</sub> 属斜方晶系,具橄榄石结构. 该材料粒度分布均匀,粒径约 100 nm,其中含有约 13% 的热解碳. 其放电容量 138 mAh/g,而且于充放电循环中容量有所增长. 与传统的制备方法(固相法和溶胶凝胶法)相比,应用聚丙烯酸盐热解还原制备 LiFePO<sub>4</sub>/C 具有合成条件易控、操作简单、原材料成本低(采用 +3 价铁盐)、直接热解成碳无需额外添加碳源、材料的结晶度高、电化学性能好等特点,是一种具有广泛应用前景的实用技术. 但

该合成材料仍存在微量杂质,这最终会影响 LiFePO<sub>4</sub> 的电化学性能,进一步的研究(调节聚合物比例、灼烧过程等)将集中于消除杂质相和提高其电化学性能.

### 参考文献 (References):

- [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: 1188 ~ 1194.
- [2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. Effect of structure on the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redox couple in iron phosphates[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 1609 ~ 1613.
- [3] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO<sub>4</sub> for lithium battery cathodes[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148: A224 ~ 229.
- [4] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. Reaction behavior of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 283 ~ 289.
- [5] Ilchev N, Chen Y, Okada S, et al. LiFePO<sub>4</sub> storage at room and elevated temperatures[J]. J. Power Sources, 2003, 119 ~ 121: 749 ~ 754.
- [6] Belharouak I, Johnson C, Amine K. Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> [J]. Electrochem. Commun., 2005, 7: 983 ~ 988.
- [7] Zhu S, Zhou H, Miyoshi T, et al. Self-assembly of the mesoporous electrode material  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  using a cationic surfactant as the template[J]. Adv. Mater., 2004, 16: 2012 ~ 2017.

## Structure and Electrochemical Characteristics of LiFePO<sub>4</sub> Prepared by the Polyacrylates-Pyrolysis-Reduction Method for Li-ion Batteries

YU Li-hong, CAO Yu-liang\*, ZHANG Xiao-fei, YANG Han-xi, AI Xin-ping  
(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China)

**Abstract:** The cathode material of olivine LiFePO<sub>4</sub> was prepared by a novel method of polyacrylate-pyrolysis-reduction. XRD demonstrates that the material have the olivine structure. SEM photo shows an average particle-size of about 100 nm with a well distribution. Electrochemical test of cycling at a constant current reveals the discharge capacity of 138 mAh/g and a good cycling stability. It is a novel practicable technology to prepare LiFePO<sub>4</sub> by using polyacrylate-pyrolysis-reduction method.

**Key words:** Polymer-pyrolysis, LiFePO<sub>4</sub>, Li-ion batteries, Cathode material