

文章编号: 1006-3471 (2006) 02-0188-03

控制结晶 微波碳热还原法制备高密度 LiFePO_4/C

唐昌平*, 应皆荣, 雷 敏, 李 维, 姜长印, 万春荣

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

摘要: 应用控制结晶法从溶液相制备球形 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 再高温烧结得到 FePO_4 前驱体, 最后用微波碳热还原法合成高密度 LiFePO_4/C . 由 XRD 和 SEM 表征该材料的结构、形貌, 并测试其电化学性能.

关键词: 磷酸铁锂, 控制结晶, 微波, 碳热还原

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

橄榄石结构的磷酸铁锂 (LiFePO_4) 能够可逆脱嵌锂离子, 具有无毒、环境友好、原材料来源丰富、比容量高、循环性能好等优点, 被认为是锂离子电池的理想正极材料之一^[1]. 然而, LiFePO_4 因导电性差、堆积密度低而严重阻碍了它的实际应用. 导电性差可借助体相掺杂高价金属阳离子^[2]或表面包覆导电材料^[3-4]予以补救; 堆积密度低的缺点却至今未能得到解决.

球形材料具有较高的堆积密度和优异的流动性和分散性, 其颗粒表面比较容易包覆完整、均匀、牢固的修饰层, 有利于经过表面修饰以提高其综合性能. 本实验室长期致力于锂离子电池高密度球形系列正极材料及其制备方法的研究, 成功地开发了 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等球形产品^[5], 而在 LiFePO_4 的球形化方面也取得一些初步的成果^[6].

高温固相法是现今合成 LiFePO_4 的一种主要方法, 通常以二价铁盐、磷酸盐和锂盐为原料, 按化学计量比充分混匀后, 在惰性气体保护下经过高温固相反应烧结而成. 该法的缺点首先是 3 种物料很难做到精确配比; 而且为了得到纯净的产物, 合成的原料必须经过长时间的研磨混匀, 而最后的高温处理反应条件苛刻, 也须在惰性气体保护下进行. 为克服以上难题, 作者开发了控制结晶 微波碳热还原法.

1 实 验

1.1 控制结晶法制备球形 FePO_4

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 选择合适的反应温度、pH 值、搅拌强度和流体力学条件, 使 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中成核、生长而后凝聚成球形颗粒. 经过干燥后的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 于 520 °C 热处理 20 h, 得到六方晶系的球形 FePO_4 , 作为合成高密度 LiFePO_4 的前驱体.

1.2 微波碳热还原法制备 LiFePO_4/C

将球形 FePO_4 和 Li_2CO_3 、蔗糖按一定比例混合, 加去离子水研磨成浆料; 然后将干燥后的样品埋入盛有活性的刚玉坩埚, 用烧杯罩住置于家用微波炉的加热腔; 在 600 W 的功率下加热 10 min 即得到球形的 LiFePO_4/C .

2 材料表征及电化学性能测试

2.1 材料表征

产品的物相分析使用 D/max-RB 型 X 光衍射仪 (XRD), 前驱体和产品的微观形貌观察使用 JSM-6301F 型扫描电镜 (SEM).

2.2 电化学性能测试

将 LiFePO_4/C 粉末、乙炔黑和 PTFE 以质量比 8:1:1 混合, 压制面积为 0.64 cm² 的圆形电极

片,经 120 真空干燥后作为正极;以金属锂片为负极,聚丙烯薄膜为隔膜, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ 的 EC + DEC (1 : 1, by volume) 溶液作电解液,在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池,于常温下用 LAND 电池测试系统作恒电流充放电循环测试,充放电电流密度各为 0.05 C 、 0.5 C ,放电终止电压 2.5 V ,充电终止电压 4.2 V 。

3 结果与讨论

实验表明,控制结晶法能够合成粒径约 $10\mu\text{m}$ 的 FePO_4 球形颗粒,该产物扫描电镜形貌图如图 1 所示。

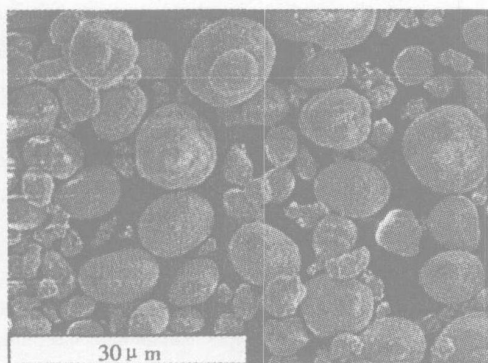


图 1 球形 FePO_4 的扫描电镜照片

Fig 1 SEM images of the spherical FePO_4

图 2 为 LiFePO_4/C 的 X 射线衍射图谱,与纯相正交橄榄石结构 LiFePO_4 (JCPDS 40-1499) 谱线对比,两者一致,且无杂峰存在。这是因为活性炭能够强烈吸收微波,于很短的时间内能使样品温度上升

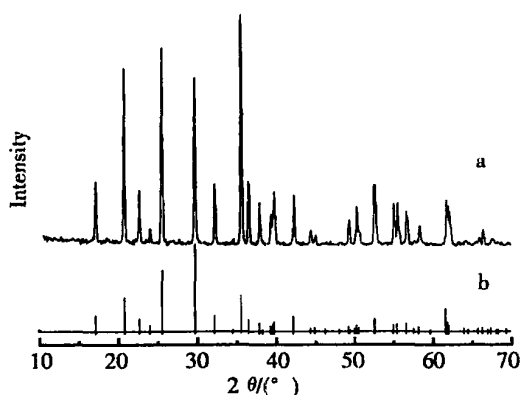


图 2 球形 LiFePO_4/C (a) 和标准样品 (b) 的 XRD 谱线

Fig 2 XRD patterns of the spherical LiFePO_4/C (a) and pure sample (b)

至数百度。在缺氧的条件下,样品中的蔗糖会迅速碳化,生成的碳同样能强烈吸收微波并成为主要还原剂。活性炭在高温下与氧有很高的亲和性,从而为反应体系提供了还原气氛,防止 Fe^{2+} 被氧化^[7]。由于微波加热的均匀性,碳热还原反应 ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) 和离子扩散能在样品的各处同时进行,故能在较短时间内合成出结晶度很好的 LiFePO_4/C 。图 3 为 LiFePO_4/C 的扫描电镜形貌照片,产物由粒径约 $10\mu\text{m}$ 的球形颗粒组成,没有结块。比较图 1 和图 3 可以发现,碳热还原反应剩余的碳部分包覆在球形 LiFePO_4 颗粒的表面,这有利于提高该材料的导电性。

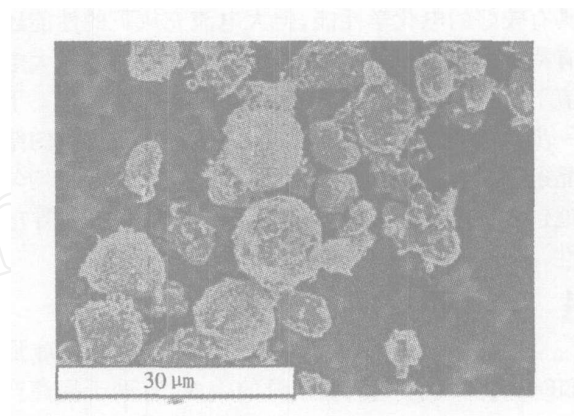


图 3 球形 LiFePO_4/C 的扫描电镜照片

Fig 3 SEM images of the spherical LiFePO_4/C

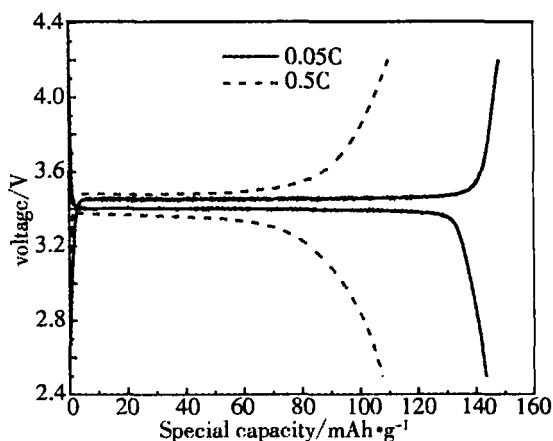


图 4 0.05C 和 0.5C 下 LiFePO_4/C 的首次充放电曲线

Fig 4 Charge-discharge curves of the initial cycle of LiFePO_4/C at 0.05C and 0.5C

球形 LiFePO_4/C 粉体的振实密度高达 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 远高于一般非球形的 LiFePO_4 (大多仅为 $1.0 \sim 1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). 以此高密度的 LiFePO_4/C 作为锂离子电池正极材料即能明显提高电池的能量密度. 图 4 为 LiFePO_4/C 在电流为 0.05 C 和 0.5 C 下的首次充放电曲线. 对 0.05 C 的充放电 (实线), 其于 3.45 V 左右均显示十分理想的平台, 说明该充放电反应是典型的 $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ 两相变化过程^[8]. 按 $2.5 \sim 4.2 \text{ V}$ 的电压区间计算, 首次充放电容量分别为 $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $142 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (未除掉碳的含量, 下同). 而在 0.5 C 下充放电 (虚线), 则其首次充放电容量仅分别为 $112 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 由此可见, 该材料在小电流充放下具有较好的电化学性能, 但大电流充放下的性能还有待提高. 其原因可能是材料的粒径过大, 在大电流下充放电的后期受锂离子扩散控制所致^[9]. 下一步的研究工作将是优化前驱体反应和随后的结晶条件以及优化产品粒径大小和分布, 使碳能均匀地包覆在球形颗粒表面, 从而增强颗粒间的导电性, 提高大电流充放电能力.

4 结 论

控制结晶微波碳热还原法制备高密度球形 LiFePO_4/C 可避免大块晶粒的生成, 有助于提高产品的电化学性能. 该工艺具有原料廉价稳定, 操作简单, 合成时间短, 耗能少等优点, 更重要的是很多流程具有可控性, 因而可以比较容易地改变操作条件来控制产物的组成、结构和形貌甚至活性, 是一种很有应用前景和值得进一步深入研究的新工艺.

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]. *Electrochem Soc*, 1997, 144 (4): 1188 ~ 1193.
- [2] Chung S Y, Beking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nature Materials*, 2002, 1123 ~ 1128.
- [3] Chen Z H, Dahn J R. Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density [J]. *Electrochem Soc*, 2002, 149 (9): A1184 ~ A1189.
- [4] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. *Solid State Communications*, 2004, 129: 311 ~ 314.
- [5] Ying J R, Jiang C Y, Wan C R, et al. High density spherical cathode materials for lithium ion batteries [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (in Chinese), 2005, 51: 11 ~ 19.
- [6] Ying J R, Jiang C Y, Wan C R, et al. A synthesis method of high density spherical lithium ion phosphate [P]. *China Patent*, CN1632969, 2005.
- [7] Higuchi M, Katayama K, Azya Y. Synthesis of LiFePO_4 cathode material by microwave processing [J]. *Power Sources*, 2003, 232: 119 ~ 121.
- [8] Takahashi M, Tobishima A, Takei K, et al. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *Solid State Ionic*, 2002, 148: 283 ~ 289.
- [9] Andersson A S, Thomas J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. *Power Sources*, 2001, 97-98: 498 ~ 502.

High Density LiFePO_4/C Synthesized by Controlled Crystallization and Microwave Carbon Thermal Reduction

TANG Chang-ping*, YNG Jie-rong, LEI Min, LI Wei, JIANG Chang-yin, WAN Chun-Rong
(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The spherical $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was prepared in the solution by controlled crystallization. The precursor FePO_4 was obtained in high temperature ceramic approach, then the high density LiFePO_4/C was synthesized by microwave carbon thermal reduction. The structure and morphology of the materials were characterized by means of XRD and SEM techniques, and the electrochemical properties were studied by charge-discharge experiments.

Key words: Lithium iron phosphate, Controlled crystallization, Microwave, Carbon thermal reduction