

文章编号: 1006-3471(2003)01-0009-06

LiFePO₄ 新型正极材料电化学性能的研究

施志聪, 李 晨, 杨 勇*

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用固相反应结合高速球磨法, 合成了锂离子电池新型正极材料LiFePO₄, 并对该材料进行碳包覆处理; 采用XRD、SEM、元素分析以及价态化学分析等方法对样品进行表征。实验表明, LiFePO₄ 具有3.4V的放电电压平台, 而且包覆碳后的磷酸铁锂具有更好的电化学性能, 首次放电容量达147 mA h/g, 充放电循环100次后容量只衰减9.5%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸铁锂; 电化学性能

中图分类号: O 646.54; TM 911.1

文献标识码: A

绿色环保锂离子二次电池近年来已在各种便携式电子产品和通讯工具中得到广泛应用, 并被逐步开发为电动汽车的动力电源。此中, 新型电极材料特别是正极材料的研制至为关键。众所周知, 已经商品化的LiCoO₂和正受广泛研究的LiNiO₂, LiMnO₄正极材料各具特色, 而作为新型锂离子电池正极材料的正交晶系橄榄石型LiFePO₄则兼具上述各种材料的优点, 特别是其价格低廉, 热稳定性好, 对环境无污染等更使它成为最有潜力的正极材料之一。最近, 国际上不同的研究小组对该电极材料体系进行了广泛的研究^[1~11], 其中Huang等通过包覆碳改善材料的电子电导率^[11], 改性后的LiFePO₄复合材料在0.5C倍率下首次放电容量可达153 mA h/g, 已具备实际应用的可能性。本文采用高速球磨和固相反应相结合的方法, 在优化实验条件后合成出不包覆碳的和包覆碳的LiFePO₄两种材料; 包覆碳后的磷酸铁锂具有更好的电化学性能, 首次放电容量达147 mA h/g, 充放电循环100次后容量只衰减9.5%; 此外, 还讨论了包覆碳后LiFePO₄材料的电化学性能之所以改善的原因。

1 实 验

1.1 材料合成

(1) LiOH·H₂O (AR), FeC₂O₄·2H₂O (自制) 和NH₄H₂PO₄ (AR) 以摩尔比1:1:1混合, 在无水乙醇(AR) 介质中高速球磨6 h (转速500/rpm), 球磨后前驱体转移至管式炉(上海实验电炉厂), 通高纯氮气(流速800 cm³/min) 保护, 于600℃恒温36 h, 产物为不包覆碳的LiFePO₄ (以LiFePO₄表示)。

收稿日期: 2002-11-19

* 通讯联系人, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

国家杰出青年基金(29925310), 国家“973”项目资助

(2) 反应物及其配比同(1), 在含有甲醛-间苯二酚树脂(自制)的无水乙醇(AR)介质中高速球磨, 其他实验过程与上述(1)相同, 合成出包覆碳的 LiFePO_4 (以 LiFePO_4/C 表示)。

1.2 材料表征

采用日本 Rigaku Rotaflex D/MAX-RC 多晶转靶 X-射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 石墨单色器)对合成产物进行物相分析, 扫描范围 $15 \sim 45^\circ$; 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 。合成材料中 Fe^{2+} 的含量(占全铁量)采用化学分析法(重铬酸钾容量法)测定, 步骤如下: 样品用 4 mol/L 的 HCl (预先通高纯氮除去溶解氧)溶解, 迅速密封后置阴暗处 3 h 以上, 然后抽滤除杂质, 加硫磷混合酸掩蔽 Fe^{3+} , 以二苯胺磺酸钠(0.2%)为指示剂, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定。合成产物的含碳量由 CE Elantech Inc 的 EA 1110 型元素分析仪(采用动态闪燃和气相色谱分析技术)测定。通过 SEM (LEO 1530 Field Emission SEM, Oxford Instrument)观察合成产物的形貌和微结构。

1.3 充放电测试

采用涂膜法制备电极, 以 NMP 为溶剂, 将原料按比例(LiFePO_4 : 乙炔黑 : $\text{PVDF} = 75 : 20 : 5$)混合, 转速 $500/\text{rpm}$, 机械球磨 3 h 成正极浆液, 再将浆液涂在预处理过的铝箔上, 经充分干燥, 压片后得到正极片。在惰性气体保护的 MBRAUN 手套箱中, 以金属锂片为对电极, $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ ($1:1$) 为电解液, Celgard 2300 为隔膜, 组装成 2025 型扣式电池, 在 ARbin 公司的 BT2043 型充放电仪上进行 0.1 C 充放电性能测试, 充放电条件: 电压范围 $2.7 \sim 4.1 \text{ V}$, 电流密度 0.019 mA/g 。

2 结果与讨论

图 1a, b 分别为未包覆碳和包覆碳的 LiFePO_4 两种合成产物的 XRD 谱图。图中除了杂质峰($^* - \text{Li}_3\text{PO}_4$, $^\# - \text{Fe}_2\text{O}_3$)外, 表征物相 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 的谱峰均与 Yamada 等报道的一致^[7], 对比图 1a, b, 包覆碳的 LiFePO_4 材料(a)吸收峰峰高较之未包覆碳的相对稍低, 这是因为包覆碳后, LiFePO_4/C 材料的非晶态物质含量增加了, 而晶态物质含量的减少则导致 XRD 吸收峰峰高降低。但不论是包覆碳或未包覆碳, 两者的吸收峰位均同, 说明 LiFePO_4 材料表面包覆碳后并没有影响到其内部晶格结构, LiFePO_4 仍然保持正交晶系橄榄石型结构。

表 1 列出由上述 XRD 谱图分别计算得到的 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 晶胞参数, 结果与 JCPDS 卡标准值(PDF# 40-1499)甚为接近。

由于 Fe^{2+} 很容易被氧化为 Fe^{3+} , 在高温固相合成时, 难免会生成含 Fe^{3+} 的杂相, 造成晶格发生变化, 晶体的嵌锂能力变弱, 最终导致材料的性能变差, 为此鉴定材料中的 Fe^{2+} 含量(占全铁量)有其必要。经化学分析(重铬酸钾容量法)测试, 得 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 两材料的 Fe^{2+} 含量(占全铁量)分别为 93% 和 87% 。

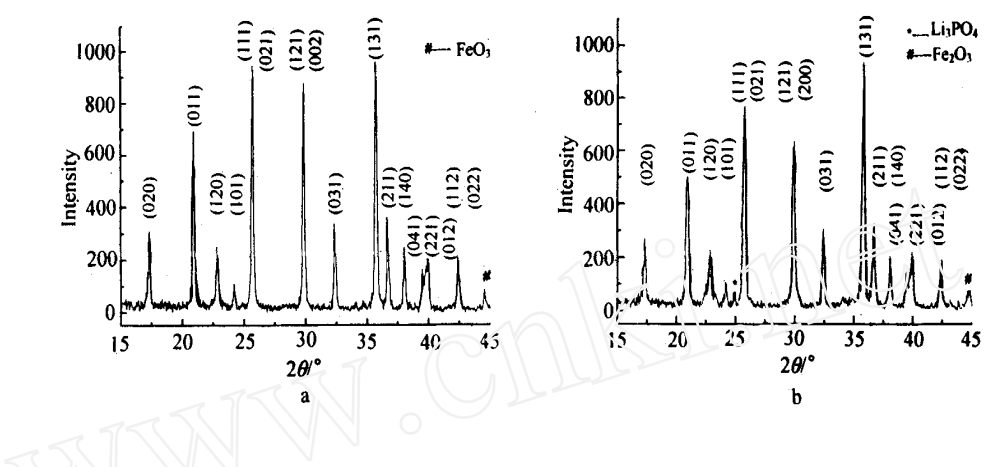


图 1 L iFePO₄ (a)和L iFePO₄/C (b)的XRD 图谱

Fig 1 XRD profile of the L iFePO₄ (a) and L iFePO₄/C (b) sample

表 1 L iFePO₄ 和L iFePO₄/C 的晶胞参数

Tab 1 Parameters for crystal cells of the obtained samples

Samples name	a/nm	b/nm	c/nm
PDF# 40-1499	0 601 9	1 034 7	0 470 4
L iFePO ₄	0 597 7	1 031 8	0 466 5
L iFePO ₄ /C	0 600 8	1 030 1	0 466 4

表 2 列出对L iFePO₄/C 材料元素分析的两次平行测试,从结果看,可证明碳在L iFePO₄/C 材料上的包覆很均匀,含碳量平均值为 6 37%. 材料中所含的微量氢(0 45%)可能来自吸附的水分或者是实验时加入但并未完全裂解的有机物中的氢

表 2 材料L iFePO₄/C 的含碳量

Tab 2 Carbon content of the obtained L iFePO₄/C sample

L iFePO ₄ /C	C (%)	H (%)	N (%)
No. 1	6 377	0 458	0
No. 2	6 355	0 435	0

对比L iFePO₄ 和L iFePO₄/C 两种材料的 SEM 图(图 2)可以发现,L iFePO₄ 表面较光滑均匀,而L iFePO₄/C 则表面粗糙,具有丰富的微结构,比表面积增大很多,实验表明:含碳量 6 0% 的L iFePO₄/C 样品,其比表面积可达 41 7 m²/g,而不包覆碳的L iFePO₄ 比表面积只有 4 5 m²/g^[12].



图 2 LiFePO_4 (a) 和 LiFePO_4/C (b) 的 SEM 图像 (10 000)

Fig 2 SEM image of the LiFePO_4 (a) and LiFePO_4/C (b) sample

图 3 分别示出 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 两种材料的 0.1C 充放电及其循环性能变化, 如图所示两种材料均具有很平稳的 3.4V 充放电平台。在充放电实验末期, 由于纯材料电子电导较低的原因导致电极极化更大, 所以 LiFePO_4 的充放电平台比 LiFePO_4/C 的平台上升 (充电时) 或下降 (放电时) 得更快。 LiFePO_4 的首次充放电容量依次为 150 mA h/g 和 138 mA h/g, 充放电效率为 92.0%; 而 LiFePO_4/C 的首次充放电容量依次为 154 mA h/g 和 147 mA h/g, 充放电效率为 95.5%, 可见 LiFePO_4/C 比 LiFePO_4 具有更高的初始容量和更低的不可逆容量。由图 3b 可以看出, LiFePO_4 充放电循环 100 次后放电容量为 111 mA h/g, 容量衰减 19.6%; 而

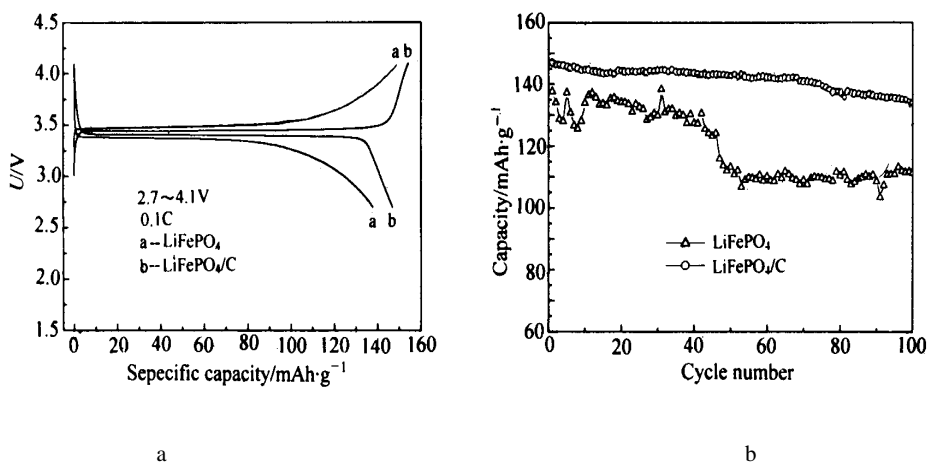


图 3 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 两种材料于室温下的首次充放电曲线 (a) 比较和循环性能曲线 (b) 比较

Fig 3 Comparison of charge/discharge profiles (a) and cycling performance (b) for the LiFePO_4 and LiFePO_4/C samples at 22

LiFePO₄/C 充放电循环 100 次后放电容量仍保持 134 mA h/g, 容量只衰减 9.5%, 明显具有更优异的循环性能

综上所述: LiFePO₄ 包覆碳后性能得以改善的原因是由于锂离子 LiFePO₄ 中的扩散速率较小, 其自身的电子电导率也较低, 造成该材料锂离子嵌入脱出的可逆性能较差; 而经过碳包覆后, 不仅材料的电子电导率得到了提高, 而且比表面积也相应增大, 有利于材料与电解质充分接触, 从而改善了微粒内层锂离子的嵌入脱出性能, 进而提高材料的充放电容量和循环性能。考虑到在合成的 LiFePO₄/C 材料中 Fe²⁺ 含量(占全铁量)只有 87%。若再进一步改善惰性气氛保护条件和优化原料配比, 则有望合成出性能更好的 LiFePO₄/C 材料。

3 结 论

在优化实验条件后合成出 LiFePO₄ 及 LiFePO₄/C 材料, 其中包覆碳后的 LiFePO₄ 比未包覆碳的 LiFePO₄ 具有更高的容量, 更好的循环性能。这和 LiFePO₄ 经包覆碳后, 其电子电导率的提高以及材料表面丰富微结构的存在有很大关系。

The Electrochemical Performance Studies on Novel LiFePO₄ Cathode Materials for Li-ion Batteries

SHI Zhicong, LI Chen, YANG Yong*

(State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The cathode materials of LiFePO₄ and LiFePO₄ coated with carbon were synthesized by means of solid state reaction and ballmilling. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, gas-phase element analysis and titration analysis methods. Electrochemical tests of two kinds of materials showed that both of them exhibit a 3.4V discharge voltage plateau, however, the coated samples demonstrated the improved performance in terms of discharge capacity and cyclic stability.

Key words: Lithium ion batteries, Cathode materials, Lithium ferric phosphate, Electrochemical performance

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(4): 1188~1194
- [2] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a LiFePO₄-based composite cathode [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 3517~3523

- [3] Andersson A S, Thomas J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. J. Power Source, 2001, 97~ 98: 498~ 502
- [4] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. J. Power Source, 2001, 97-98: 508~ 511.
- [5] Prosini P P, Lisi M, Scaccia S, et al. Synthesis and characterization of amorphous hydrated FePO_4 and its electrode performance in lithium batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(3): A 297-A 301.
- [6] Yang S, Zavalij P Y, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3: 505~ 508
- [7] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes, [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(3): A 224~ A 229
- [8] Yamada A, Kudo Y, Liu K Y. Reaction mechanism of the olivine-type $\text{Li}(\text{M}_{n-6}\text{Fe}_6)\text{PO}_4$ [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(7): A 747~ A 754
- [9] Yamada A, Chung S C. Crystal chemistry of the olivine-type $\text{Li}(\text{M}_n\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ and $(\text{M}_n\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ as possible 4V cathode materials for lithium batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(8): A 960~ A 967.
- [10] Yamada A, Kudo Y, Liu K Y. Phase diagram of $\text{Li}(\text{M}_n\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 \leq x, y \leq 1$) [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(10): A 1 153~ A 1 158
- [11] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates [J]. J. Electrochemical and solid-state letters, 2001, 4(10): A 170~ A 172
- [12] LI Chen (李晨), Characterization and electrochemical performance studies on novel LiFePO_4 cathode materials [D]. Xiamen: B Sc thesis of Xiamen University, 2002