



微波法制备掺碳 LiFePO_4 正极材料

王小建 任俊霞 李宇展 魏进平 高学平 阎杰*

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

关键词: 微波加热; LiFePO_4 正极材料; 石墨; 充放电容量

中图分类号: O611.4; O614.111; O646.54

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0249-04

Synthesis of Cathode Material “Carbon-included” LiFePO_4 by Microwave Heating

WANG Xiao-Jian REN Jun-Xia LI Yu-Zhan WEI Jin-Ping GAO Xue-Ping YAN Jie*

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Cathode material LiFePO_4 of lithium-ion battery was synthesized by microwave heating. The “carbon-included” LiFePO_4 with improved conductivity was synthesized by the addition of graphite. And the influence of microwave-heating time on structure, morphology and charge/discharge performance of the products was discussed. The results of XRD, SEM, XPS, CV and charge/discharge testing measurements showed that the LiFePO_4 product after 9 min in microwave oven had more advantages than other products.

Key words: microwave-heating; cathode material LiFePO_4 ; graphite; charge/discharge capacity

锂离子电池的性能和成本在很大程度上取决于正极材料。由于 Fe 元素具有资源丰富、成本较低且无毒性等优点,近年来已经成为锂离子电池正极材料研究的热点之一。 LiFePO_4 晶体是有序的橄榄石型结构,其理论电容量为 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,电极电势为 $3.5 \text{ V (vs Li/Li}^+)$ ^[1],而且循环性能很好。

目前文献报道较多的合成 LiFePO_4 的方法有高温固相法^[2-5],但是此法需要的合成温度比较高,加热时间比较长,而且还要有惰性气体的保护,操作较麻烦;另外还有水热合成法^[1,6]和微波合成法^[7,8]。在 LiFePO_4 晶体的合成过程中存在两个需要解决的问题:一是防止 Fe^{2+} 被氧化;二是在 LiFePO_4 晶体合成时加入添加剂或碳,以改善 LiFePO_4 材料导电性差的弱点。

本文采用家用微波炉合成了掺碳的 LiFePO_4 正

极材料,在微波炉加热过程中为了防止样品被氧化,用石墨粉覆盖样品,从而避免了使用惰性气体。该方法设备简单,易于控制,所需时间短,且得到的样品的电化学性能和循环寿命很好。另外还研究了加热时间对所得样品的影响,XRD、SEM、CV 和充放电测试等结果表明:微波加热 9 min 时得到样品的晶粒比较小而且均匀,其电化学性能最好。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按化学计量比 1:1:1 研磨均匀,然后掺入石墨粉 (15wt%) 混匀,在 20 MPa 下压成 2 mm 厚的片,于 300 °C 且氮气保护下进行灼烧预分解。将所得的前驱体研磨、压片,然后放入家用微波炉 (500 W) 中加

收稿日期:2004-06-14。收修改稿日期:2004-10-26。

国家重点基础研究发展规划资助项目(No.2002CB211800)。

*通讯联系人。E-mail: yanjie@nankai.edu.cn

第一作者:王小建,男,25岁,硕士研究生;研究方向:能源材料。

热不同的时间。为了防止样品被氧化,在样品上方覆盖有石墨粉。反应完毕后,除去表面的石墨粉即可得到纯的 LiFePO_4 材料。

1.2 表征测试

将制备的 LiFePO_4 正极材料用日本理学 D/max III A 型 X-射线衍射仪(测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,石墨单色器,50 kV 管压,150 mA 管流)进行结构测定;用日立 S-3500N 型扫描电子显微镜观察其形貌变化;利用美国 PHI 公司 PHI5300.ESCA.system 光电子能谱仪(真空度:优于 10^{-7} Pa, X 光源: $\text{Mg K}\alpha$, 功率:2 500 W, 13 kV) 对样品中 Fe 元素的价态和样品中的原子比进行测定。

1.3 电池的制作

将制得的活性物质过 400 目筛,与乙炔黑和粘结剂 PTFE 按 70:25:5 的质量比加无水乙醇调匀,制成质量约为 2.0 mg 的极片。极片在空气中 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 10 h。电池的制作在手套箱中进行,负极为金属锂片,电解液为 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}(1:1)$ 。

1.4 电化学性能测试

采用 LandCA2001A 型电池测试系统进行 0.1C 充放电性能测试,条件为:电压范围 2.0~4.5 V,电流密度 15 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$;在 Solartron SI1287 仪上进行循环伏安测试,扫描范围为 3.0~4.3 V(vs Li/Li^+),扫速为 0.1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 石墨对样品的影响

2.1.1 掺杂石墨对样品的影响

LiFePO_4 晶体作为锂离子二次电池的正极材料,它的导电性比较差,因此有一些关于向其中加入导电性物质碳的报道^[9-13]。

我们将试剂与适量石墨粉混合均匀,利用微波加热的方法合成了掺碳的 LiFePO_4 正极材料。掺入石墨不仅可以提高样品的导电性,还可以在合成过程中起到防止 Fe^{2+} 被氧化的作用。

在图 1 的 XRD 谱图中,掺碳 $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ 和不掺碳 LiFePO_4 的衍射峰的位置基本上是相同的,即石墨的掺入不会影响 LiFePO_4 晶体纯相的生成。但石墨的掺入却会增大 LiFePO_4 材料的导电性,从而提高其电化学充放电容量。以加热时间 3 min 为例,掺碳 LiFePO_4 的第 1 周放电容量(电压范围:2.0~4.5 V 内,电流密度:15 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)为 132 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,第 25 周的放电容量仍可达 123 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;而不掺碳 LiFePO_4 的

第 1 周放电容量仅为 118 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,第 25 周的放电容量迅速降为 103 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。所以石墨粉的掺入较好地改善了 LiFePO_4 材料的导电性和电化学性能。

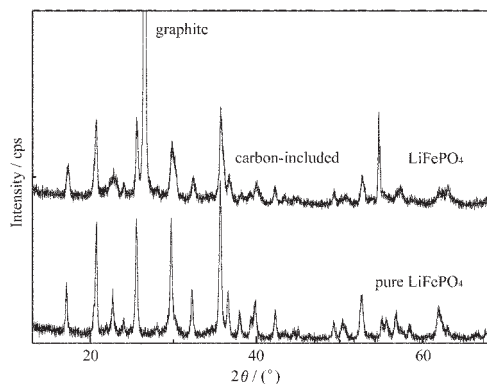


图 1 加热 3 min 合成的掺碳 $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ 和不掺碳 LiFePO_4 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ and LiFePO_4 after microwave-heating for 3 min

2.1.2 覆盖石墨对合成样品的作用

Masashi 等人^[9]在微波合成过程中提到用氩气做为保护气体防止 Fe^{2+} 的氧化,达到了很好的效果,但是这种操作不太方便。因而在实验过程中利用石墨粉代替气体作为保护,起到了很好的效果。如果不用石墨保护合成 LiFePO_4 ,其实验效果不理想,从图 2 中可以清楚看到 LiFe_5O_8 、 Li_3PO_4 和 Fe_2O_3 的主要衍射峰,Fe 元素被氧化为 +3 价,而主相 LiFePO_4 没有生成。

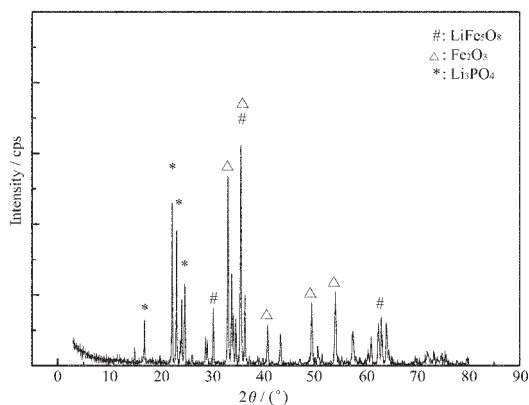


图 2 在空气气氛中合成的样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of sample after microwave-heating in air

2.2 掺碳 LiFePO_4 的 XPS 表征

为了进一步验证合成样品中 LiFePO_4 的纯度和 Fe 元素的价态,我们对微波加热 9 min 后合成的掺碳的样品进行了 XPS 测试(图 3)。结果表明:在

711.3 eV 处有 $\text{Fe}2p$ 的特征峰, 表明 Fe 的价态为 +2 价; 此外, 经计算样品中 Fe 元素和 P 元素的原子比为: $\text{Fe}:\text{P}=1:1.14$ 。

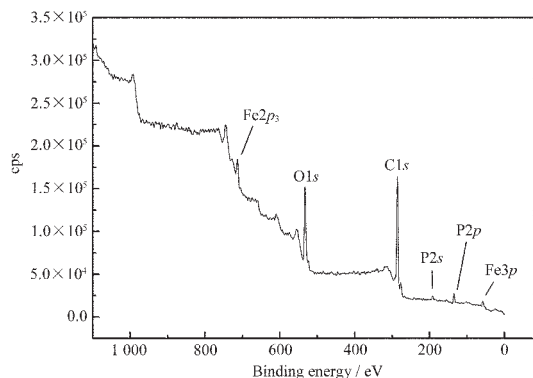


图 3 微波加热 9 min 合成的掺碳 $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS pattern of $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ after microwave-heating for 9 min

2.3 加热时间对掺碳 LiFePO_4 的影响

2.3.1 加热时间对样品结构和形貌的影响

由于家用微波炉不能显示反应体系的温度, 我们只能以加热时间做为参考因素。

为了研究加热时间对样品结构的影响, 我们比较了覆盖石墨加热 3 min、5 min、9 min 和 11 min 所得样品的 XRD 谱图(如图 4 所示)。当加热时间为 3 min 时, 已基本形成 LiFePO_4 相, 但是晶型不够完整; 当加热到 9 min 时, 衍射峰比较尖锐, 说明其晶体结构发育已经完整。当加热时间达到 11 min 时, 则会出现杂相, 经分析是 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (标记*)。这

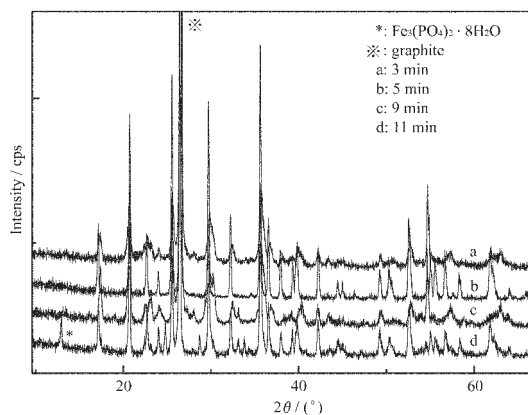


图 4 加热不同时间合成样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of products after microwave-heating for different times

(a) 3 min (b) 5 min (c) 9 min

可能是由于加热时间过长, 温度聚升, 会使部分样品挥发, 甚至产生样品熔融结块的现象。

此外, 加热时间对样品的形貌也有很大影响。如图 5 所示。

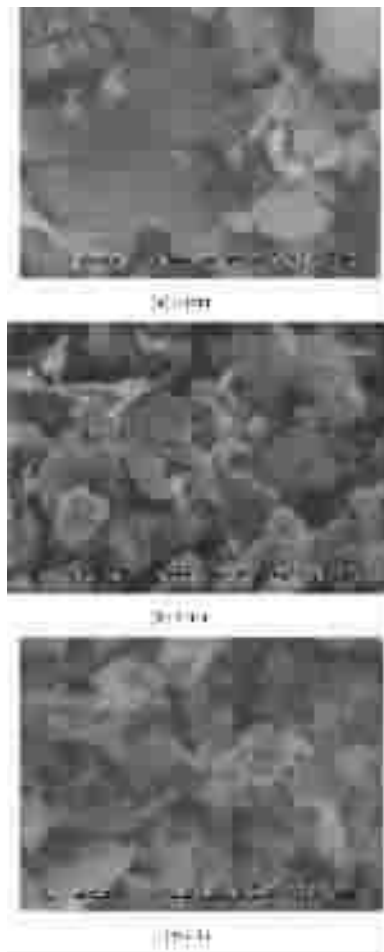


图 5 不同加热时间下合成样品的 SEM 图

Fig.5 SEM images of products after different time of microwave-heating

从图中看到: 加热 3 min 得到的 LiFePO_4 为明显的片状晶体, 但由于它是大块晶体, 所以与石墨的混合不太均匀; 加热 5 min 后样品呈现为小块晶体; 加热 9 min 后 LiFePO_4 的晶粒最小, 而且与石墨混合的比较均匀。由图 5(c) 还可以看出掺入的石墨是分布在 LiFePO_4 颗粒之间的, 并不是包覆在颗粒的表面。

2.3.2 加热时间对样品电化学性能的影响

图 6 是不同加热时间的样品的第 1 周充放电曲线图(电压范围: 2.5~4.5 V, 充放电电流密度 $15 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)。从图中可以看出, 充电平台电压并不随着加热时间的增加而改变, 均略低于 3.5 V, 放电平台均在 3.4 V 左右。3 min 样品的充电和放电平台最短, 初

始放电比容量也最小, 仅为 $115 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 而 9 min 样品的充放电平台最长, 初始放电比容量最高, 可达到 $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见随着加热时间的增加充放电性能是逐步提高的。其原因是, 加热 9 min 时 LiFePO_4 的晶型较好、晶粒较小、且与石墨混合得较均匀。可见充放电的结果与 SEM 测试的结果是相符的。

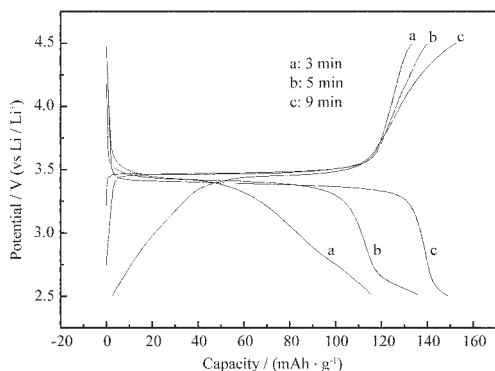


图 6 不同 $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ 样品的第 1 周充放电曲线

Fig.6 First charge/discharge curves of different samples $\text{LiFePO}_4(\text{C})$

图 7 是 9min 合成 $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ 样品的循环稳定性(充放电电流密度为 $15 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)。从图可看出, 样品的循环稳定性还是很好的, 当循环到 24 周时其放电容量仍可达 $119 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电效率也保持在 98% 以上。

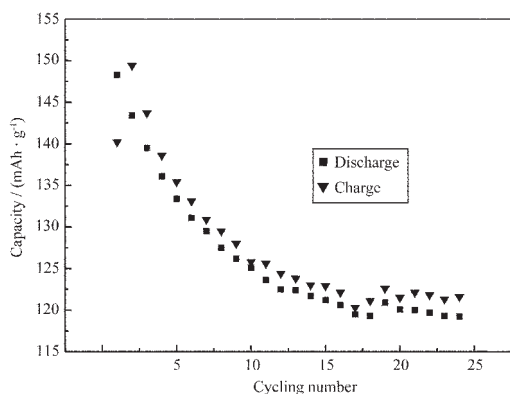


图 7 9 min 样品 $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ 的循环稳定性

Fig.7 Circular stability of $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ after microwave heating for 9 min

3 min 和 9 min $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ 样品的循环伏安比较如图 8 所示。扫描范围为 3.0~4.3 V(vs Li/Li^+), 扫速为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。图中显示, 9 min 样品的氧化和还原峰电流比 3 min 要高出很多, 这说明 9 min 样品的嵌脱

锂的量比较多, 因此充放电容量比较高。这与上述的充放电曲线的结论是一致的。

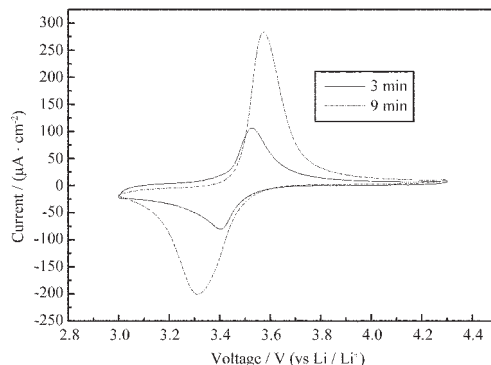


图 8 3 min 和 9 min 样品 $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ 的循环伏安比较

Fig.8 Cyclic voltammograms of $\text{LiFePO}_4(\text{C})$ after microwave heating for 3 min and 9 min

参考文献:

- [1] Andersson A S, Thomas J O. *J. Power Sources*, **2001**, **97**:498~502
- [2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem Soc.*, **1997**, **144**(7):1188~1194
- [3] Andersson A S, Kalska B, Haffstrom L. *Solid State Ionics*, **2000**, **130**:41~52
- [4] Okada S, Sawa S, Egashira M. *J. Power Sources*, **2001**, **97**:430~432
- [5] Takahashi M, Tohishima S, Takei K. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**:283~289
- [6] Yang S, Zavalij P Y, Whittingham M S. *Electrochem Commun.*, **2001**, **3**:505~508
- [7] Masashi H, Keiichi K, Yasuo A, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119**~**121**:258~261
- [8] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. *Electrochem. Commun.*, **2003**, **5**:839~842
- [9] Ravet N, Chouinard Y, Magan J F. *J. Power Sources*, **2001**, **97**~**98**:503~507
- [10] Yang S, Song Y, Zavalij P Y. *Electrochem. Commun.*, **2002**, **4**(3):239~244
- [11] Dominko R, Gaberscek M, Drofenik J, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119**~**121**:770~773
- [12] Bewlay S L, Konstantinov K, Wang G X, et al. *Materials Letters*, **2004**, **58**:1788~1791
- [13] Dominko R, Gaberscek M, Drofenik J, et al. *J. Electrochem. Acta*, **2003**, **48**:3709~3716