

锂离子电池正极材料 LiFePO_4/C 的合成研究

童 汇^{*,1} 胡国华² 胡国荣¹ 彭忠东¹ 张新龙¹

(¹ 中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

(² 湖南瑞翔新材料有限公司, 长沙 410100)

摘要: 以三价铁化合物作为铁源, 采用碳热还原法一步合成得到锂离子电池正极材料 LiFePO_4 。利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、碳硫分析法和电化学性能测试方法对磷酸铁锂材料的物相结构、表面形貌、含碳量(质量分数)以及电性能进行分析研究。讨论了烧结温度、烧结时间和掺碳量对材料电性能的影响。结果表明, LiFePO_4 的电性能与烧结温度、时间以及掺碳量有密切的关系, 在优化试验条件下制备的正极材料 LiFePO_4 , 以电流密度为 $17 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充放电, 首次放电容量达到 $141.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 80 次循环后放电容量为 $137.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 97.1%。

关键词: 锂离子电池; 碳热还原; 磷酸铁锂; 电化学性能

中图分类号: O614.111; O614.81⁺; O613.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2159-06

Synthesis of LiFePO_4/C Cathode Material for Lithium-ion Battery

TONG Hui^{*,1} HU Guo-Hua² HU Guo-Rong¹ PENG Zhong-Dong¹ ZHANG Xin-Long¹

(¹ Institute of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(² Hunan Reshine New Material Co., Ltd, Changsha 410100)

Abstract: The cathode material LiFePO_4 was synthesized by carbothermal method, using ferric compound as the raw material. The crystalline structure, morphology, carbon contents and electrochemical performances were investigated by X-ray diffraction, scanning electromicroscope, carbon/sulfur analyzer and electrochemical tests. The effects of synthesis time, temperature and carbon contents on electrochemical performances of LiFePO_4 material were discussed. The results show that electrochemical performances are significantly dependent on synthetic conditions, such as synthesis time, temperature and carbon contents. Under optimum conditions the initial discharge specific capacity of the material is up to $141.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current density $17 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, and the discharge capacity remains at $137.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 80 cycles with a capacity maintenance of 97.1%.

Key words: lithium-ion battery; carbothermal method; lithium iron phosphate; electrochemical performance

商业化的锂离子电池以 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 作为正极材料, 在实际的应用中具有高电压平台($\geq 4 \text{ V}$, vs Li/Li^+)和高放电容量($\geq 150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)等优点^[1], 但是, 由于其材料昂贵和安全性能不好等问题成为制约其发展的因素。在 1997 年, Padhi 等^[2]首先报道了磷酸铁锂可以作为锂离子电池正极材料, 引起了业内人士的极大兴趣并且投入了大量

的研究工作。磷酸铁锂是一种非常有前途的正极材料, 与 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 相比具备很多优势, 如对环境友善、资源丰富、价格便宜等^[3]。另外, LiFePO_4 具有高的理论放电容量 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 良好的循环性能, 3.4 V (vs Li/Li^+)的放电平台。

目前, 合成 LiFePO_4 的方法比较多, 如: 溶胶-凝胶合成法、固相合成法、微波合成法和水热合成法

收稿日期: 2006-07-04。收修改稿日期: 2006-08-29。

湖南省自然科学基金资助项目(No.04JJ3088)。

*通讯联系人。E-mail: tonghz@126.com

第一作者: 童 汇, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 材料电化学。

等,其中固相合成法使用比较广泛^[4]。碳热还原法属于固相合成法。Barker 等^[5]人采用固相碳热还原法制备得到了电性能较好的 LiFePO_4 材料。通常, LiFePO_4 的合成一般采用 Fe^{2+} 化合物作为铁源,但其价格较 Fe^{3+} 化合物高,制备过程中需多次热处理和研磨,工艺复杂且成本较高^[6]。本课题采用碳热还原和机械活化相结合的方法,以便宜的氧化铁作为铁源,掺碳作为还原剂和导电剂,通过一步合成得到了高纯 LiFePO_4 材料。本研究在合成过程中,控制不同的反应时间、不同的反应温度和不同的掺碳量做多因素条件试验来进行研究,合成得到了电性能优异的正极材料。

1 实验部分

实验采用机械活化和碳热还原相结合的方法制备 LiFePO_4/C 正极材料。以 LiH_2PO_4 (上海中锂实业有限公司,分析纯)和氧化铁(天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯)为原料,反应在惰性气氛炉中进行。首先,按物质的量比为 1:0.5 来称取相应质量的 LiH_2PO_4 和氧化铁,同时掺入不同质量分数的碳混合在一起;然后在混合物中加入无水乙醇作为介质,然后采用机械活化的方法,将其置于球磨机中高速球磨 3 h (转速 $240 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),再将其放入干燥箱烘干使乙醇完全挥发后得到前驱体。将前驱体放入坩埚中,将坩埚置于气氛炉中烧结,烧结温度控制为 $600 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$,烧结时间为 8、15 和 24 h,烧结过程中通入氩气气氛保护,待产物冷却至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右时取出。本实验考察了不同烧结温度、不同的烧结时间和掺入不同含量的碳对晶体结构、表面形貌以及电化学性能的影响,经检测产物为掺碳型橄榄石结构的 LiFePO_4 材料。

将制备得到的正极材料与乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE)按质量比 75:15:10 的比例混合均匀后,用加热的对辊机碾压成厚约 0.3 mm 的薄膜。将正极片在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥 10 h 后取出。负极片为金属锂片,隔膜为 Celgard2400 聚丙烯微孔膜,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DME}$ (体积比 1:1)。在充满干燥氩气的手套箱里组装成 CR2025 型扣式电池,在 Land-BTL10 测试仪上进行充放电测试,充电电压范围为 $2.5 \sim 4.1 \text{ V}$,充放电电流密度为 $17 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

用 X 射线衍射和 SEM 电镜来分析橄榄石结构的 LiFePO_4 。XRD 测试采用的设备为日本 Rigaku 公司生产的 X 射线自动衍射仪(X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$,设

定管电流 100 mA ,管电压为 40 kV ,扫描速率为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,在晶格常数的测试过程中,为了避免仪器的误差,在产品中加入了部分高纯硅粉做标样);SEM 电镜的测试设备为 JEOL 公司的 JSM-5600 LV 扫描电子显微镜,在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察。TGA 测试条件为:氩气气氛下,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围是 $0 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。用 CS800 高频红外碳硫分析仪来测定产物中的碳含量。

2 结果与讨论

本研究采用碳热还原法一步合成制备得到掺杂碳的磷酸铁锂正极材料,其合成的基本反应如下:



烧结制度的研究对固相反应来说是非常重要的。本研究采用前述磷酸二氢锂和氧化铁按金属锂铁比 1:1 的物质的量混合得到的前驱体进行烧结条件试验。图 1 是磷酸铁锂前驱体的 DSC-TGA 图谱。从图中可以发现在低温阶段 ($76.95 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $163.31 \text{ }^\circ\text{C}$) 分别对应材料的失水和脱水反应。在 $212.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 有强烈的吸热现象和失重现象,对应于氧化铁的还原反应。在 $421.51 \text{ }^\circ\text{C}$ 时产生放热现象,是材料发生一系列的合成反应,与文献报道^[7]的相应方程的反应温度和 DSC-TGA 图中的吸放热温度基本一致。在 $980.65 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近 ($900 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$),出现很强的吸热峰和失重现象,对应于铁氧化物的进一步还原。高温烧结的温度应该选择高于 $421.51 \text{ }^\circ\text{C}$ 以确保反应完全,并保温一段时间有利于橄榄石结构的形成。因此,本研究分别考察了 $600 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结温度及不同保温时间下制备的材料性能。

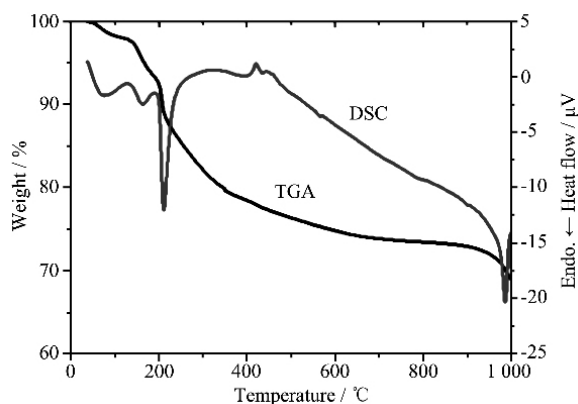


图 1 热重-差热曲线

Fig.1 DSC-TGA curves of the precursor

2.1 烧结温度对材料性能的影响

分别考察了 600、650、700、750、800 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度对材料性能的影响。图 2 为 600~800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下(烧结时间均为 15 h, 掺碳量均为 10%)合成材料的首次充放电曲线图。在 600、650、700、750 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下合成的样品首次放电容量分别为 127.8、132.1、134.2、138.7 和 126.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从图 2 中可以看出, 由碳热还原法在 5 个不同温度下烧结得到材料的电容量曲线都比较好。烧结得到 LiFePO_4 样品首次充放电容量随着温度的升高先增大, 然后减小, 其中 750 $^{\circ}\text{C}$ 条件下制备的 LiFePO_4 样品首次充放电容量最高。说明烧结温度的选择不能太高, 也不能过低。

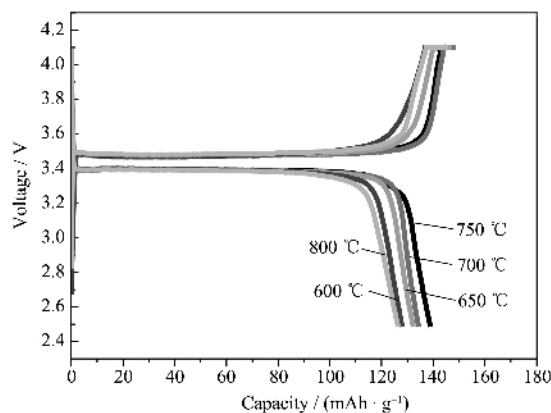


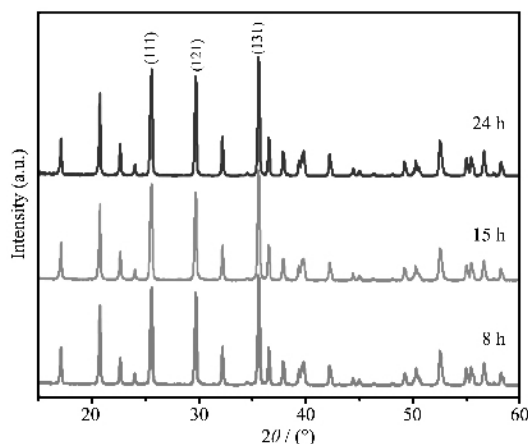
图 2 不同烧结温度下所制得材料的首次充放电曲线

Fig.2 First charge-discharge capacity vs voltage for LiFePO_4 synthesized at different temperature

2.2 烧结时间对材料性能的影响

由温度条件实验, 本工作选择烧结温度为 750 $^{\circ}\text{C}$ 作进一步研究。图 3 是在 750 $^{\circ}\text{C}$ 条件下分别煅烧 8、15 和 24 h 的样品 XRD 图。从图中可以观察, 不同煅烧时间得到的样品不含杂质峰, 均为纯的橄榄石 LiFePO_4 相衍射峰且特征峰比较尖锐。随着煅烧时间的延长, XRD 的背底更加平直, 衍射峰强度增大。表 1 列出了不同时间下合成的材料的三强衍射峰(111)、(121)和(131)的半峰宽。从表中可以发现, 随着合成时间的延长, 三强衍射峰半峰宽有变窄的趋势, 进一步说明特征峰随时间延长而变得尖锐, 晶型变得更完整。在做 XRD 分析时在产品加入了部分高纯硅粉做标样, 测量得到的材料(烧结 15 h 样品) 的晶格参数分别为: $a=1.033\ 368\ \text{nm}$, $b=0.601\ \text{nm}$, $c=0.469\ 414\ \text{nm}$, 晶胞体积 $V=0.291\ 53\ \text{nm}^3$, 与文献^[2]报道的参数相吻合。在 XRD 图中观察不到碳黑的衍射峰, 也没有发现向上凸起的非晶包的存在,

推测可能原因是样品中碳黑的含量较低。用碳硫分析法测定碳黑的含量仅为 3.07%。



Precursors were synthesized at 750 $^{\circ}\text{C}$ for different times

图 3 不同合成时间所得材料的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of LiFePO_4 powers

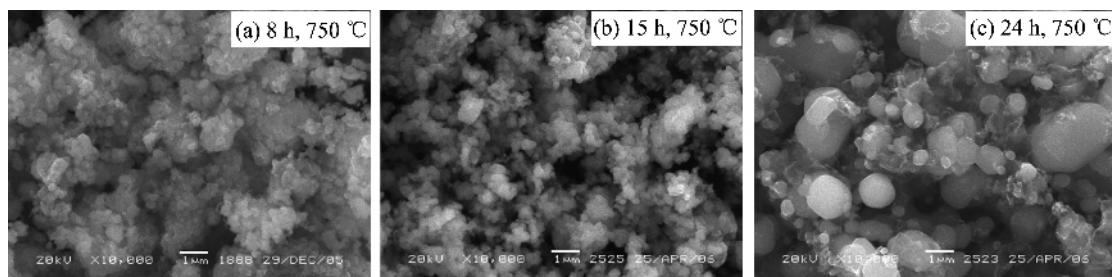
表 1 不同合成时间下所得材料衍射图中三强峰的半峰宽

Table 1 FWHM of three main diffraction peaks of LiFePO_4/C synthesized at different times

Synthesis time	FWHM / ($^{\circ}$)		
	(111)	(121)	(131)
8 h	0.186	0.175	0.177
15 h	0.173	0.168	0.175
24 h	0.168	0.157	0.158

根据 Scherrer 公式^[8], 颗粒的粒径大小与半峰宽成反比, 因此由表 1 的参数就可以初步估算出随着煅烧时间的延长, 颗粒的粒径会增大。 LiFePO_4/C 颗粒在 15 h 下烧结已经基本成型并且结晶完全, 而延长烧结时间导致部分粒子与周围的粒子融合长成了大的颗粒。实际上, 随着烧结温度的提高, 颗粒是在不断长大的, 这点也可从 SEM 图中观察出来。图 4 是在 750 $^{\circ}\text{C}$ 条件下分别煅烧 8 h(a 图)、15 h(b 图) 和 24 h(c 图) 的样品扫描电镜图(放大倍数为 10 000 倍)。从图中可以发现, 8 h 烧结得到的样品颗粒细小, 15 h 烧结得到的样品颗粒粒径相对 8 h 稍大一点, 而样品烧结 24 h 就可以看出颗粒粒径明显增大了很多。

将在 750 $^{\circ}\text{C}$ 条件下分别煅烧 8、15 和 24 h 得到的 LiFePO_4/C 材料制作成扣式电池在 2.5~4.1 V 之间以电流密度为 $17\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 进行充放电, 图 5 是在不同时间烧结的 LiFePO_4/C 材料的首次充放电曲

图 4 不同时间下合成的 LiFePO_4/C 样品的 SEM 图Fig.4 SEM photographs of LiFePO_4/C sample synthesized at different reaction times

线。从图中可以看出,8、15 和 24 h 合成的 LiFePO_4 有 3.4 V 左右的放电平台,其中 8 h 和 15 h 样品的充放电曲线比较平整,而 24 h 样品的充放电曲线相对较差。另一方面,15 h 下样品的充放电平台间距比 8 h 和 24 h 小,说明 15 h 煅烧得到的样品充放电效率和可逆性相对较高。8、15 和 24 h 样品的首次放电容量分别为 130.9 、 138.7 和 $126 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Andersson^[9]等人认为,在锂离子脱嵌过程中,颗粒越大,颗粒内核的材料就越难得到应用,因此高温烧结容易使颗粒长大,导致电化学性能较差。所以,由上述的烧结时间试验说明,较佳的烧结时间应选为 15 h。

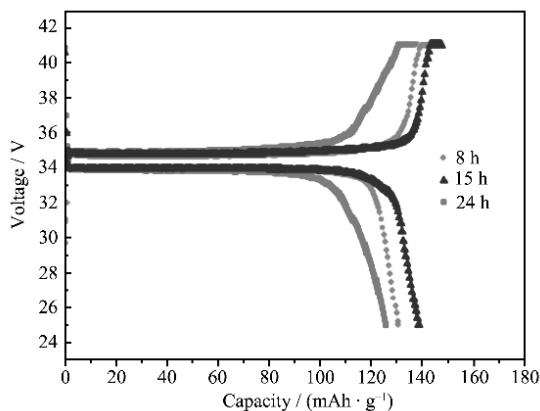


图 5 不同烧结时间下制得材料首次充放电曲线

Fig.5 First charge-discharge capacity vs voltage for LiFePO_4 synthesized at 750°C for different times

2.3 掺杂碳对材料性能的影响

在前面对烧结温度和烧结时间的优化选择的基础上,本工作同时对磷酸铁锂中掺入不同质量分数的碳(0~16%)对电性能、物相结构和形貌的影响进行了研究。图 6 是磷酸铁锂中分别掺入不同含量碳的首次充放电(电流密度为 $17 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)曲线图。从图中可以看到,以掺碳量为 12% 的充放电曲线较好,其他不同的掺碳量曲线就相对较差,掺碳量为 4% 的曲线最差,充放电容量不高且无充放电平台,

说明制得材料的电性能不好。其中,掺入碳含量为 10%、12% 和 14% 的 LiFePO_4/C 放电容量相对较高,分别为 138.7 、 141.8 和 $132.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

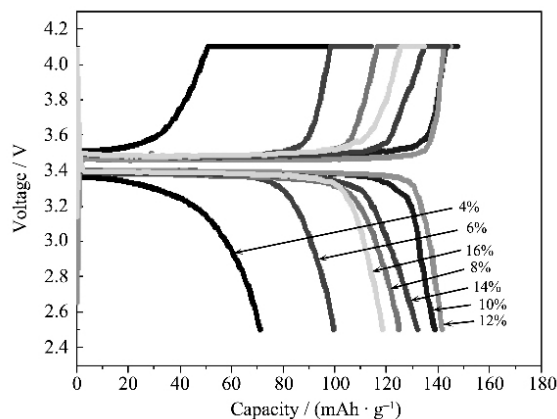
图 6 不同掺碳量 LiFePO_4/C 样品(750°C 、15 h)首次充放电曲线Fig.6 First charge-discharge capacity vs voltage for LiFePO_4/C with different carbon contents synthesized at 750°C for 15 h

图 7 是掺入碳含量与电性能关系图,从图中可以看出放电容量随着碳含量的增多先迅速增加到最大值(当碳含量为 12%),然后逐渐减小。放电容量随着碳含量的增多而增大,我们认为原因是碳的增加一方面可以提高电子导电率,另一方面可以抑制颗粒的长大,这点可以从图 8 中看出,图 8 是碳含量分别为 8%(a 图)、10%(b 图)、12%(c 图) 和 14%(d 图)的扫描电镜图(放大倍数为 10 000 倍),可以观察到随着碳含量的增加,颗粒变得细小均匀,所以能使电化学性能得到提高。而放电容量随着碳含量的增多而减小的原因,可以从 XRD 图作出解释。

图 9 是不同掺碳量样品的 XRD 图。在掺碳量分别为 0 和 4% 的 XRD 图中,可以观察到有杂相 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 Fe_2O_3 的衍射峰。根据 Barker^[5]的理论,温度高于 650°C 有利于生成 CO,则由反应方程式(1),如果全部产生的是 CO 而没有 CO_2 产生,可以

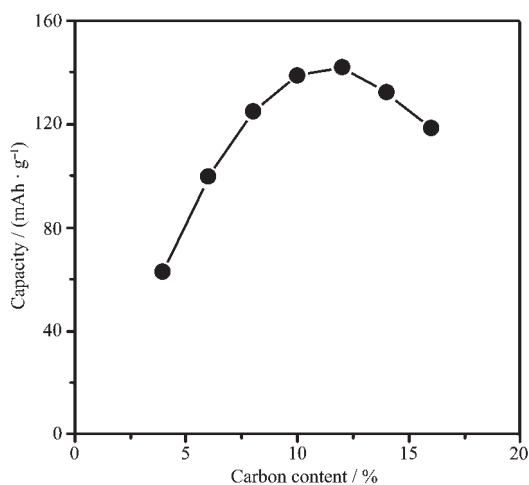
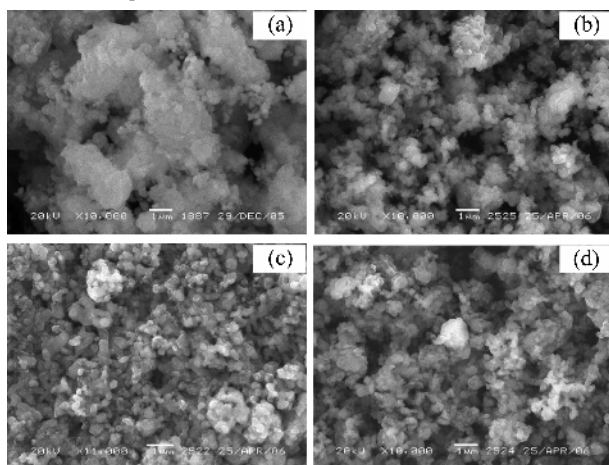


图 7 不同的掺碳量对 LiFePO_4/C 电容量的影响 (750 °C、15 h)

Fig.7 Effect of carbon content on the capacity of the LiFePO_4/C composites synthesized by heating precursor at 750 °C for 15 h



(a) 8%; (b) 10%; (c) 12%; (d) 14%

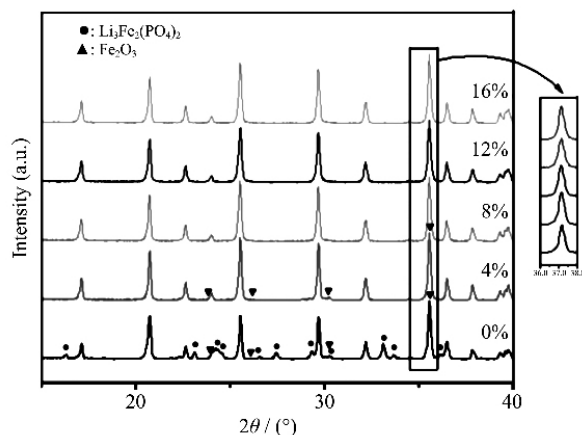
Synthesis temperature: 750 °C, synthesis time: 15 h

图 8 不同掺碳量合成的 LiFePO_4/C 样品的 SEM 图

Fig.8 SEM photographs of LiFePO_4/C sample with different carbon contents

从理论上计算出还原反应至少需要的碳含量为 3.81%，所以在碳热还原法中不掺碳或掺入碳的量比较少，就不能使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 得到单一橄榄石结构 LiFePO_4 。从图中可以看到，随着掺碳量的增加，特征衍射峰逐渐宽化，造成这种情况的原因 Zhang^[10] 等研究认为是随着碳含量增加而导致材料的结晶度在不断下降。这些现象产生的原因可能是：(1) 无定形碳的加入，使晶型结构的 LiFePO_4 材料密度降低。(2) 掺入过量的碳会抑制 LiFePO_4 晶相的生成。(3) 在高温情况下掺入过量的碳会将氧化

铁还原为 Fe ，然后与 P 结合产生了杂相 Fe_2P 。这些都会导致材料的充放电容量的降低。



Precursors with different carbon contents were synthesized at 750 °C for 15 h

图 9 不同掺碳量所得材料的 XRD 图

Fig.9 XRD patterns of LiFePO_4 powders

由前面多因素条件的分析，通过优化实验条件，将电性能较好的材料进行电化学循环测试。图 10 为烧结温度 750 °C、烧结时间 15 h，掺入碳含量为 12% 制得产品的循环曲线。材料的首次放电容量为 141.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，从图 10 中可以看出材料的放电容量基本比较平稳，在前 75 次循环中电容量保持稳定，第 75 次循环之后稍有衰减，第 80 次循环的电容量有 137.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，容量保持率为 97.1%。

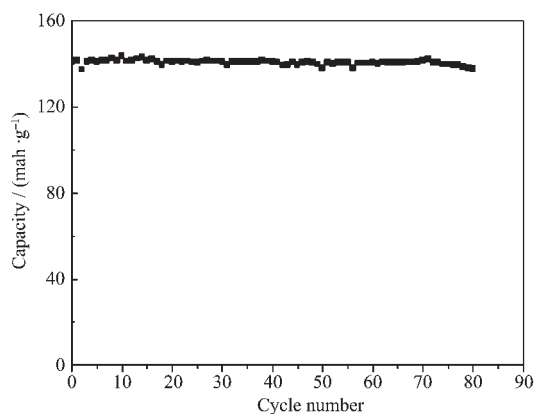


图 10 LiFePO_4/C 样品碳含量 12%，750 °C 下烧结 15 h 材料的循环曲线图

Fig.10 Capacity vs cycle number for LiFePO_4/C synthesised at 750 °C for 15 h

3 结 论

本研究以廉价的氧化铁作为铁源，通过碳热还原一步合成正极材料磷酸铁锂。在实验过程中分别考察了温度条件、烧结时间条件和掺碳量对磷酸铁

锂电性能的影响。通过优化选择实验条件,磷酸铁锂前驱体在掺碳量 12%,750 °C 温度下烧结 15 h 得到的材料电性能较佳,首次充放电容量可以达到 $141.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经过 80 次循环后容量为 $137.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 97.1%。磷酸铁锂材料可以通过掺杂使电性能得到进一步提高,Chiang^[11]采用高价金属离子掺杂,使磷酸铁锂的电子导电率得到极大提高,改善了磷酸铁锂的导电性能。

参考文献:

- [1] Shigehisa Tajimi, Yosuke Ikeda, Kazuyoshi Uematsu, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**175**:287~290
- [2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**:1188~1194
- [3] Kim Hyung-Sun, Cho Byung-Won, Cho Won-Il. *Journal of Power Sources*, **2004**,**132**:235~239
- [4] Cho Tae-Hyung, Chung Hoon-Taek. *Journal of Power Sources*, **2004**,**133**:272~276
- [5] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. *Electrochem Solid-State Lett.*, **2003**,**6**(3):A53~A55
- [6] MI Chang-Huan(米常焕), CAO Gao-Shao(曹高劭), ZHAO Xin-Bing(赵新兵). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**4**:556~560
- [7] HU Huan-Yu(胡环宇), QIU Wei-Hua(仇卫华), LI Fa-Xi(李发喜), et al. *Dianyuan Jishu(Chinese J. Power Sources)*, **2006**,**1**:18~20
- [8] Lu J B, Tang Z L, Zhang Z T, et al. *Journal of The Electrochemical Society*, **2005**,**152**(7):A1441~A1444
- [9] Andersson A S, Thomas J O. *J. Power Sources*, **2001**,**97**~**98**:498~502
- [10] Zhang S S, Allen J L, Xu K, et al. *Journal of Power Sources*, **2005**,**147**:234~240
- [11] Chung S Y, Chiang Y M. *Electrochem and Solid State Lett.*, **2003**,**6**(12):A278~A281