

## 铁源对溶胶-凝胶法制备 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 的结构和电化学性能的影响

林 燕<sup>1</sup>, 高明霞<sup>1</sup>, 李玉凤<sup>2</sup>, 潘洪革<sup>1</sup>, 李寿权<sup>1</sup>

(1. 浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027;

2. 山东华宇职业技术学院 机械工程系, 德州 2530034)

**摘 要:** 以二价和三价铁为铁源, 乙二醇为络合剂及碳源, 水为溶剂, 采用溶胶-凝胶一步烧结法制备  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  正极材料。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和元素分析仪等分别对样品的相结构、形貌和碳含量进行表征。研究电极在不同放电倍率下的充放电特性, 采用电化学交流阻抗谱和循环伏安法研究  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  电极反应的动力学性能。结果表明: 以水为溶剂, 采用三价铁源获得产物中未发现除  $\text{LiFePO}_4$  以外的相, 而采用二价铁源制备的产物中除  $\text{LiFePO}_4$  主相外还存在微量的  $\text{FeP}$  相; 微量  $\text{FeP}$  相的存在提高  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的综合电化学性能; 以二价铁源制备的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  在 0.1C 和 1C (1C=170 mA/g, 2.5~4.2 V) 下的放电比容量分别为 142 和 112 mA·h/g, 高于采用三价铁源制备的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 。

**关键词:** 磷酸铁锂; 锂离子电池; 溶胶-凝胶法; 铁源; 电化学性能

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

## Effects of iron sources on structure and electrochemical properties of $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ prepared by sol-gel method

LIN Yan<sup>1</sup>, GAO Ming-xia<sup>1</sup>, LI Yu-feng<sup>2</sup>, PAN Hong-ge<sup>1</sup>, LI Shou-quan<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Shandong Huayu Vocational College of Technology, Dezhou 2530034, China)

**Abstract:** Ferrous and ferric iron precursors were used to synthesize  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by an aqueous sol-gel method, using ethylene glycol as chelating agent and carbon source. The phase structure, morphology and carbon content of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  products were characterized by XRD, SEM and elemental analysis, respectively. Electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry were applied to study the reaction kinetics of the  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material. The results show that considerable pure  $\text{LiFePO}_4$  phase is obtained when iron source of Fe(III) is used, but when the iron precursor of Fe(II) is used, besides the main phase of  $\text{LiFePO}_4$ , a little amount of  $\text{FeP}$  forms. The existence of  $\text{FeP}$  phase favors the overall electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . The  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  prepared from ferrous iron exhibits discharge capacities of 142 and 112 mA·h/g at rates of 0.1C and 1C (1C=170 mA/g, voltage between 2.5 V and 4.2 V), respectively, which are higher than those of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  prepared from ferric iron.

**Key words:** lithium ion battery; lithium iron phosphate; sol-gel method; iron precursor; electrochemical properties

近年来, 锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  以其原料价格低廉、环境友好、循环性能好、可逆性好、安全性好等一系列优点引起广泛关注<sup>[1]</sup>, 极有潜力取代目

前商品化的  $\text{LiCoO}_2$ , 成为新一代锂离子电池正极材料。但其较低的电子和离子导电率是制约其商品化的瓶颈因素。目前, 对  $\text{LiFePO}_4$  颗粒进行表面碳包覆<sup>[2-3]</sup>

和对Li位<sup>[4-6]</sup>或铁位<sup>[7-8]</sup>进行金属元素的掺杂是改善磷酸铁锂高倍率放电性能较有效的措施。此外,人们开发和研究了不同的合成制备方法,如溶胶-凝胶法<sup>[9-10]</sup>、水热法<sup>[11]</sup>、共沉淀法<sup>[12]</sup>和超声波喷雾干燥法<sup>[13]</sup>等,以获得颗粒尺寸小且分布均匀的LiFePO<sub>4</sub>,从而缩短充放电时Li离子在颗粒内部的迁移距离,提高该材料的倍率性能。

在LiFePO<sub>4</sub>的制备过程中,常采用的铁源主要为二价和三价铁盐。三价铁盐由于其价格比二价铁盐便宜,因而以其作铁源制备LiFePO<sub>4</sub>正受到研究者的不断青睐。本文作者采用溶胶-凝胶法,以水为溶剂,采用少量的乙二醇为碳源,以不同价态的铁(Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>)为铁源,合成LiFePO<sub>4</sub>/C,研究二价和三价铁源对LiFePO<sub>4</sub>/C材料的结构和电化学性能的影响,旨在为溶胶凝胶法制备LiFePO<sub>4</sub>的过程中铁源、溶剂的选择提供实践及理论依据。

## 1 实验

### 1.1 LiFePO<sub>4</sub>/C的制备及其微观结构表征

将等摩尔量的硝酸锂、磷酸二氢铵和草酸亚铁或硝酸铁(均为分析纯)依次加入到蒸馏水中,再加入与金属阳离子等摩尔量的乙二醇(分析纯),升温搅拌至凝胶形成。凝胶经110℃烘干后研磨成粉。将干凝胶粉末在管式电阻炉内,在氮氢混合气氛(5% H<sub>2</sub>)中经700℃烧结10 h(气体流量为60 mL/min),随炉冷却得到样品。样品物相采用多晶X射线衍射仪(日本Rigaku D/max-3B)分析,Cu靶,扫描速率为0.02(°)/s。样品微观形貌采用场发射扫描电镜(SEM, Philips-FEI公司, SIRION-100型)进行观察,样品碳含量采用Flash EA1112元素分析仪(ThermoFinnigan公司,仪器误差为0.3%)进行测量。

### 2.2 电池组装及电化学性能测试

以NMP(1-甲基-2-吡咯烷酮,分析纯)为溶剂与质量比为83:12:5的活性物质、导电剂(乙炔黑)和粘结剂(聚偏氟乙烯)的混合粉末调成浆料,搅拌均匀并涂于一定面积的圆形铝箔上。经110℃干燥12 h后,在20 MPa下压制成正极片,以纯锂片为对电极,以Celgard2300聚丙烯多孔膜为隔膜,以1 mol/L LiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(体积比为1:1)的混合溶液为电解液,在水氧含量均小于0.1×10<sup>6</sup>的氩气气氛的LABSTAR手套箱中组装成CR2025扣式电池。

在恒流充放电测试系统上进行电极充放电实验。

采用Solartron FRA 1255B频谱仪和Solartron 1287恒电位仪测试电极的阻抗谱,电位扫描范围为-10~10 mV(相对于开路电位),频率范围为1 MHz~0.05 Hz。电极循环伏安特性在Solartron 1287恒电位仪上测试,扫描速率为0.1 mV/s,电压范围为2.5~4.3 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LiFePO<sub>4</sub>/C的微观结构

图1所示分别为以二价和三价铁化合物为铁源制备的LiFePO<sub>4</sub>/C的XRD谱,其中LiFePO<sub>4</sub>的标准峰位也标注在图中(JCPDS 83<sup>#</sup>-2092)。由图1可知,以硝酸铁为铁源时,Fe<sup>3+</sup>被完全还原为Fe<sup>2+</sup>,得到了高纯度的橄榄石结构LiFePO<sub>4</sub>相,而对于草酸亚铁为铁源的试样,除了主相LiFePO<sub>4</sub>外,还出现微量的铁磷化合物FeP。ARNOLD等<sup>[14]</sup>研究发现,LiFePO<sub>4</sub>中磷化铁的形成是由于在含H<sub>2</sub>的还原性烧结气氛条件下,相对较强的还原性气氛使得磷被还原成负三价并与Fe结合。本实验中,采用三价铁为铁源的样品没有生成FeP,其原因可能是大量Fe<sup>3+</sup>的还原更优先于P<sup>5+</sup>。而二价铁源的样品由于只是溶胶凝胶过程中被氧化的二价铁被还原,所以有可能少量的P<sup>5+</sup>被还原生成了FeP。对样品的碳含量的分析结果表明,采用二价铁源和三价铁源合成的LiFePO<sub>4</sub>/C中剩余的碳含量分别为1.38%(质量分数)和1.18%,基本相同。由此说明,碳源在以Fe<sup>3+</sup>为铁源合成LiFePO<sub>4</sub>的过程中没起到明显的还原作用,烧结气氛中的H<sub>2</sub>起到了还原Fe<sup>3+</sup>的主要作用。采用二价和三价铁源获得的LiFePO<sub>4</sub>/C的SEM形貌分别如图2(a)和(b)所示,部分颗粒有团聚,但两者在形貌上并无很大的差别。

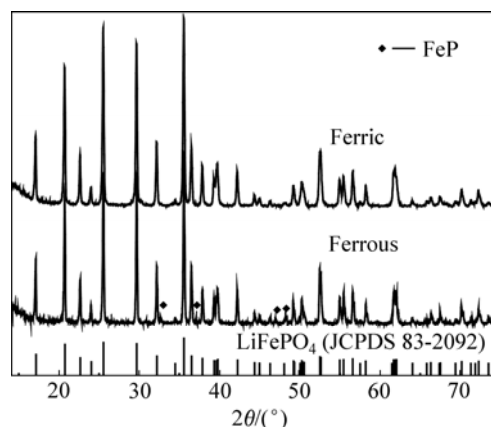


图1 不同铁源制备的LiFePO<sub>4</sub>/C样品的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of LiFePO<sub>4</sub>/C synthesized from ferrous and ferric iron sources

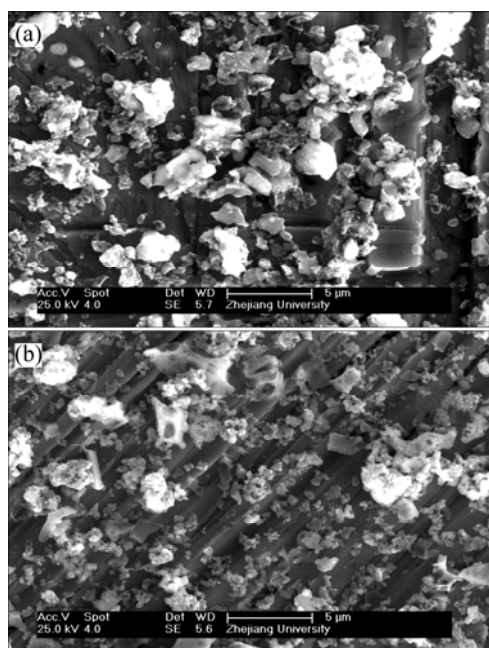


图 2 不同铁源制备的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的 SEM 图

Fig.2 SEM photographs of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  synthesized from ferrous(a) and ferric(b) iron sources

## 2.2 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 的电化学性能

图 3(a) 和(b)所示分别为室温下由两种铁源制备的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  分别在 0.1C(17 mA/g)和 1C(170 mA/g)倍率下第 4 个循环时的充放电曲线, 其中图 3(a)采用的充放电体制为 0.1C 充电, 0.1C 放电; 图 3(b)采用的充放电体制为 0.2C 充电, 1C 放电。由图 3(a)可以看出, 采用二价铁源和三价铁源制备的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  在 0.1C 充放电时的放电平台相差很小, 以二价铁源制备的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的充放电容量比以三价铁源制备的高 38  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 为 142  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。1C 倍率放电时, 二价铁源的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  放电容量为 112  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 其充放电平台差约为 0.16 V。充放电平台差的大小反映了电极材料在循环过程中的动力学极化程度, 差值越大表明材料的动力学极化程度越大。三价铁源的试样无明显的充放电平台, 且在放电初期其放电电位就与充电平台的电位相差很大(图 3(b))。可见, 在 0.1C 的低放电倍率下, 二价铁源和三价铁源制备的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  具有相似的动力学性能, 而在 1C 的较高放电倍率下, 二价铁源制备的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  具有较小的极化, 表明其具有更好的动力学性能。相比于其它以乙二醇为溶剂的无水溶胶-凝胶法制备  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , 本实验采用水为溶剂, 仅采用少量乙二醇为碳源, 在溶剂的选用上具有一定的优越性。

图 4 所示为该两种样品经过 3 次循环后的电化学交流阻抗谱。曲线和实轴的交点是电池的欧姆降  $R_0$ ,

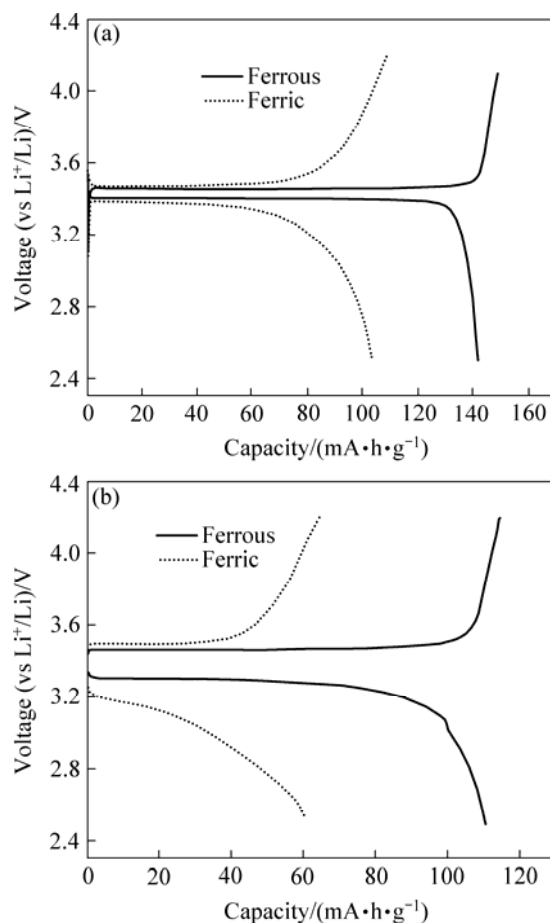


图 3 两种铁源制备的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  电极在 0.1C 和 1C 倍率下第 4 个循环时的充放电曲线

Fig.3 Charge and discharge curves of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  electrode at different current densities at fourth cycle: (a) 0.1C charge, 0.1C discharge; (b) 0.2C charge, 1C discharge

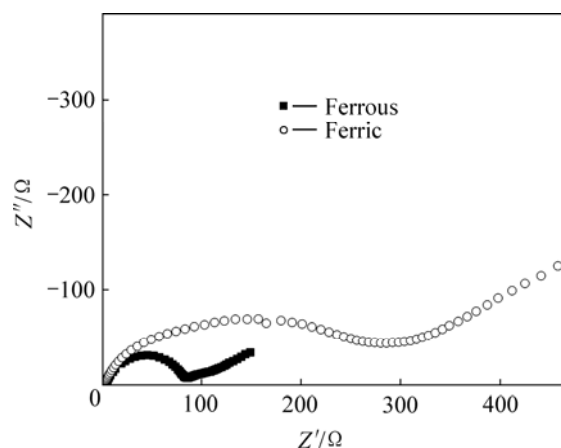


图 4  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  在 3 次循环后的电化学阻抗谱

Fig.4 Impedance spectrum of fully discharged  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  electrode after three cycles (SOD=100%, 1 MHz-0.05 Hz)

由电解液、隔膜和电接触等产生, 低频区的近  $45^\circ$  直线是韦伯阻抗, 与锂离子在电极材料中的扩散有关,

中间的半圆的直径是电荷转移阻抗  $R_{ct}$ , 与电极过程的电荷转移有关<sup>[15]</sup>。由于实验电池的制备采用相同的工艺, 所以两种样品的  $R_Q$  几乎相同。但是两者的电荷转移阻抗  $R_{ct}$  相差甚大, 二价铁源制备的 LiFePO<sub>4</sub>/C 的  $R_{ct}$  比三价铁制备的 LiFePO<sub>4</sub>/C 小得多, 说明其电荷转移的速率要比三价铁源的大得多, 表明二价铁源制备的 LiFePO<sub>4</sub>/C 具有较好的高倍率性能, 与电极在较高倍率(1C)下的充放电平台差(图 3(b))中所表现的电极的动力学性能相一致。

图 5 所示为不同铁源制备的 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品的循环伏安曲线。由图可知, 两个样品各有一对氧化还原峰, 分别对应充放电过程中 Li 的脱出和嵌入的相变反应<sup>[16]</sup>。氧化峰与还原峰之间较小的电位差和对称性良好的峰形表明, 由二价和三价铁源制备的 LiFePO<sub>4</sub>/C 电极都具有良好的电极过程可逆性。对电极进行线性电压扫描, 电极可逆脱嵌锂反应的峰电流  $i_p$  和锂离子扩散系数的关系如下<sup>[16]</sup>:

$$i_p = 0.4463F \left( \frac{F}{RT} \right)^{1/2} c^* v^{1/2} A D^{1/2} \quad (1)$$

式中  $F$  为法拉第系数,  $c^*$  为 Li 离子的起始浓度,  $v$  为扫描电压速率,  $A$  为活性物质与电解液的接触面积,  $D$  是扩散系数。

本实验采用相同扫描参数  $v$ , 并认为两样品的  $c^*$  和  $A$  分别近似相等。从图 3 可知, 二价铁源制备的 LiFePO<sub>4</sub>/C 的氧化还原峰电流要比三价铁源的大得多, 结合式(1)可知, 二价铁源制备的 LiFePO<sub>4</sub>/C 的锂离子扩散系数要比三价铁源的大, 即电极具有较高的离子电导率和较好的倍率性能。

此外, 对比二价和三价铁源合成的 LiFePO<sub>4</sub>/C 氧化还原峰的面积可以得到, 由二价铁源合成的

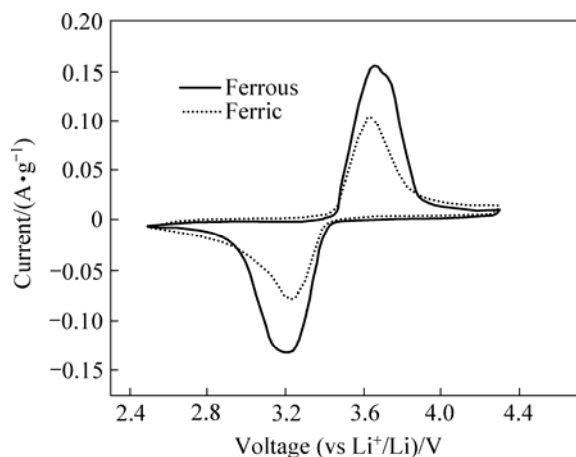


图 5 LiFePO<sub>4</sub>/C 的循环伏安曲线(扫描速率为 0.1mV/s)

Fig.5 Cyclic voltammogram curves of LiFePO<sub>4</sub>/C made from ferrous and ferric iron at scanning rate of 0.1 mV/s

LiFePO<sub>4</sub>/C 具有较高的充放电比容量, 与在电极放电容量测试中获得的结果(图 3)相一致。

### 3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法, 以水为溶剂, 乙二醇为碳源, 分别由二价铁源和三价铁源制备了 LiFePO<sub>4</sub>/C。在采用水为溶剂减少乙二醇用量的条件下, 获得纯度较高的 LiFePO<sub>4</sub> 相, 产物中碳含量均约为 1%, 其中二价铁源制得的样品含有微量的 FeP。

2) 采用二价铁源制得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 在 0.1C 和 1C (1C=170 mA/g, 2.5~4.2 V) 下的放电比容量分别为 142 和 112 mA·h/g, 均比采用三价铁源制得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 的高, 且具有较好的倍率性能。二者电化学性能的差异与在一定的还原气氛下由二价铁源得到的 LiFePO<sub>4</sub>/C 含有微量的原位 FeP 相有关。具有良好导电性的 FeP, 可提高 LiFePO<sub>4</sub> 的动力学性能, 改善 LiFePO<sub>4</sub> 的倍率性能, 增大 LiFePO<sub>4</sub>/C 电极在较高电流密度下的放电容量。

### REFERENCES

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
  - [2] HUANG H, YIN S C, NAZAR L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO<sub>4</sub> at room temperature at high rates[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2001, 4(10): A170-A172.
  - [3] BELHAROUAK I, JOHNSON C, AMINE K. Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated LiFePO<sub>4</sub>[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(10): 983-988.
  - [4] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.
  - [5] HERLE P S, ELLIS B, COOMVS N, NAZAR L F. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates[J]. Nature Materials, 2004, 3(3): 147-152.
  - [6] 陈学军, 赵新兵, 曹高劭, 马胜林, 谢健, 朱铁军. 一步固相合成 Nb 掺杂 LiFePO<sub>4</sub>/C 及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(10): 1665-1671.
- CHEN Xue-jun, ZHAO Xin-bing, CAO Gao-shao, MA Sheng-lin, XIE Jian, ZHU Tie-jun. Electrochemical properties of Nb doped LiFePO<sub>4</sub>/C prepared by one-step solid-state synthesis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006,

- 16(10): 1665–1671.
- [7] WANG G X, BEWLAY S, NEEDHAM S A, LIU H K, LIU R S, DROZD V A, LEE J-F, CHEN J M. Synthesis and characterization of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$  cathode materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(1): A25–A31.
- [8] WANG D Y, LI H, SHI S Q, HUANG X J, CHEN L Q. Improving the rate performance of  $\text{LiFePO}_4$  by Fe-site doping[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(14): 2955–2958.
- [9] YANG J S, XU J J. Nonaqueous sol-gel synthesis of high-performance  $\text{LiFePO}_4$ [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, 7(12): A515–A518.
- [10] HSU K F, TSAY S Y, HWANG B J. Synthesis and characterization of nano-sized  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(17): 2690–2695.
- [11] 庄大高, 赵新兵, 曹高劭. 水热法合成  $\text{LiFePO}_4$  的形貌和反应机理[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(12): 2034–2039.  
ZHUANG Da-gao, ZHAO Xin-bing, CAO Gao-shao. Morphology and reaction mechanism of  $\text{LiFePO}_4$  prepared by hydrothermal synthesis[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(12): 2034–2039.
- [12] PARK K S, SON J T, CHUNG H T, KIM S J, LEE C H, KIM H G. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  by co-precipitation and microwave heating[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(10): 839–842.
- [13] YANG M R, TENG T H, WU S H.  $\text{LiFePO}_4$ /carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 307–311.
- [14] ARNOLD G, GARCHE J, HEMMER R, STRÖBELE S, VOGLER C, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Fine-particle lithium iron phosphate  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119: 247–251.
- [15] LIU H, CAO Q, FU L J, LI C, WU Y P, WU H Q. Doping effects of zinc on  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(10): 1553–1557.
- [16] YU D Y W, FIETZEK C, WEYDANZ W, DONOUE K, INOUE T, KUROKAWA H, FUJITANI S. Study of  $\text{LiFePO}_4$  by cyclic voltammetry[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(4): A253–A257.

(编辑 龙怀中)