

文章编号: 1004-0609(2006)08-1445-05

沉淀-碳热还原联合合法制备橄榄石磷酸铁锂^①

张 宝, 李新海, 朱炳权, 王志兴, 郭华军

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 H_2O_2 为初始原料, 通过液相沉淀制得前驱体 FePO_4 , 然后通过碳热还原得到 LiFePO_4/C 。X 射线衍射和扫描电镜分析表明: 560, 600, 700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 合成的样品均为 LiFePO_4/C , LiFePO_4 颗粒粒径随合成温度的升高而逐渐增大, 560 $^{\circ}\text{C}$ 合成材料的颗粒粒径分布在 0.3~0.4 μm 之间; 而 800 $^{\circ}\text{C}$ 合成材料的颗粒粒径则达到 0.6~0.7 μm , 反应剩余的碳黑直接分布在 LiFePO_4 颗粒之间, 有利于提高其电子导电率。560 $^{\circ}\text{C}$ 样品在放电倍率为 0.1 C 时的首次放电比容量为 $151 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ (0.1 C), 而当放电倍率达到 1 C 时, 放电比容量为 $129 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 且具有良好的循环性能。

关键词: LiFePO_4 ; 液相沉淀; 碳热还原; 前驱体

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Synthesis of lithium iron phospho-olivines by aqueous precipitation and carbothermal reduction

ZHANG Bao, LI Xin-hai, ZHU Bing-quan,

WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun

(School of Metallurgical Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: LiFePO_4 was prepared by carbothermal reduction of FePO_4 which was synthesized by aqueous precipitation from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and hydrogen peroxide as the oxidizing agents. Samples were characterized by XRD and SEM. It is shown that the pure and homogenous LiFePO_4 was successfully synthesized at 560, 600, 700 and 800 $^{\circ}\text{C}$, with average particle sizes about 0.3~0.4 μm for the material synthesized at 560 $^{\circ}\text{C}$ and 0.6~0.7 μm at 800 $^{\circ}\text{C}$. The residual carbon during processing was coated on LiFePO_4 , resulting in the enhancement of the material's electronic properties. The discharge capacity of the material synthesized at 560 $^{\circ}\text{C}$ is $151 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ at 0.1 C rate and $129 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ at 1 C rate.

Key words: LiFePO_4 ; aqueous precipitation; carbothermal reduction; precursor

1997 年 Padhi 等^[1]报道了 LiFePO_4 具有充放电性能, 其理论比容量为 $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 放电平台为 3.4 V, 具有良好的循环性能^[2] 和热稳定性^[3, 4], 且具有无毒、价格便宜等特点, 使其有望成为新一代的正极材料。

但这种材料的某些缺点阻碍了它的实际应用^[5~10]: 一是合成中 Fe^{2+} 易氧化成 Fe^{3+} , 不易得到

单相的 LiFePO_4 ; 二是 LiFePO_4 导电性差, 因而大电流放电性能差。现有的研究通过以下几方面来提高 LiFePO_4 的性能^[11~17]: 采用惰性气氛来保护 Fe^{2+} ; 合成小粒径的 LiFePO_4 提高锂离子的扩散能力; 加电导剂来提高电导率。另外合成方法对材料的性能及实际应用有很大的影响, 现有的方法主要有固相法^[18]、水热法^[19]、溶胶-凝胶法^[20] 和碳热还

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50302016)

收稿日期: 2005-09-28; 修订日期: 2006-02-21

通讯作者: 张 宝, 博士; 电话: 0731-8836357; E-mail: zhangb@qianlong.com

原法^[21]。碳热还原法被认为还是比较有前途的一种方法,因为合成的材料电化学性能好且实验易于扩大化^[22]。Mich 等^[21]以分析纯的 FePO_4 和 LiOH 为原料,聚丙烯为还原剂,合成的材料在 0.1 C 及 0.5 C 倍率下首次放电比容量分别为 $160 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 和 $146.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。本文作者采用改进的碳热还原法,即以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,采用液相沉淀法制备 FePO_4 前驱体,然后将前驱体、 Li_2CO_3 及导电碳黑混合均匀,在高温下还原合成 LiFePO_4 。

1 实验

1.1 LiFePO_4/C 的制备

称取等摩尔的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (化学纯)分 2 个烧瓶盛放,加入去离子水配成溶液。将 2 个溶液混合并在反应器中不停搅拌反应一段时间,然后加入浓 H_2O_2 (浓度 > 30%),反应器立即有大量 FePO_4 白色沉淀产生。反应结束后进行离心分离与洗涤,将洗涤后的滤饼烘干。将烘干的磷酸铁、碳酸锂及导电碳黑按化学计量比混合均匀(碳过量 10%),在 Ar 气的保护下分别在 500, 560, 600, 700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 12 h,得到 LiFePO_4/C ,分别记为 S_1 , S_2 , S_3 , S_4 和 S_5 ,采用碳硫分析法测得其碳含量分别为 10.21%, 10.10%, 10.15%, 9.91% 和 9.94%。

1.2 仪器

采用 CS800 红外碳硫检测仪(Eltar 公司,德国)对合成材料中碳的含量进行分析。TG-DTA 是采用美国生产的 SDTQ600,温度从 20 $^{\circ}\text{C}$ 升到 760 $^{\circ}\text{C}$,升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参比物。用 X 射线衍射仪(Rint-2000, Rigaku)和扫描电镜(JEOL, JSM-5600LV)研究样品的晶体结构和表面形貌。

1.3 电池组装和测试

实验电池正极片按 $m(\text{LiFePO}_4/\text{C}) : m(\text{碳黑}) : m(\text{PVDF}(\text{聚偏氟乙烯})) = 8 : 1 : 1$ 的比例混合均匀后涂片制成,电极片的直径为 14 mm,其中包含 LiFePO_4 活性物质约为 5 mg 左右。将制备好的正极片于 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 10 h。采用锂片作为负极,1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (体积比 1 : 1) 为电解液,在手套箱里组装成 CR2025 型扣式电池。采用新威测试仪测试电池性能,充放电电

压控制在 4.1~2.3 V。

2 结果与讨论

图 1 所示为前驱体磷酸铁的 TG-DTA 曲线。从 DTA 曲线可以看到质,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现明显的吸热峰,同时伴随着质量的损失,此峰应为前驱体失去结晶水的过程;而在 580 $^{\circ}\text{C}$ 和 710 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现 2 个放热峰而并没有质量的损失,这可能分别对应着磷酸铁从无定型转变为 α 晶型,及从 α 晶型转变为 β 晶型的 2 个过程^[5]。从 TG 曲线可以看出,在 20~500 $^{\circ}\text{C}$ 之间,前驱体质量损失为 19%,采用重铬酸钾滴定前驱体铁的含量,测得其含量为 29.88%,这些数据与文献[23]报道的磷酸铁具有 2 个结晶水相吻合。图 2 所示为前驱体 FePO_4 的 SEM 像。可以看出,合成的前驱体颗粒呈类球状,分布非常均匀,粒径小(约 0.1 μm),比表面积大。

图 3 所示为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 及 C 混合料的 TG-DTA 曲线(摩尔比为 2 : 1 : 3.92)。从 DTA

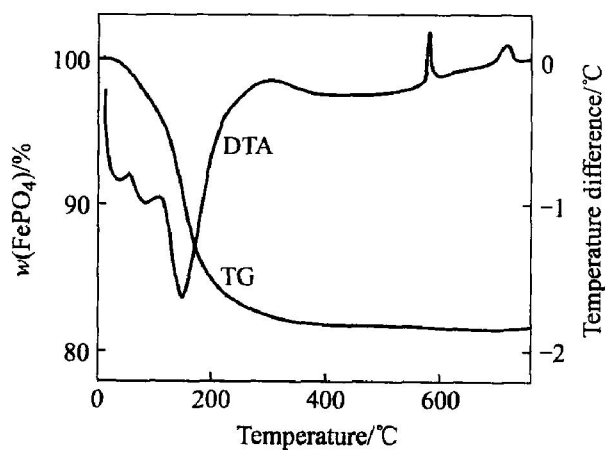


图 1 FePO_4 的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves for precipitated FePO_4

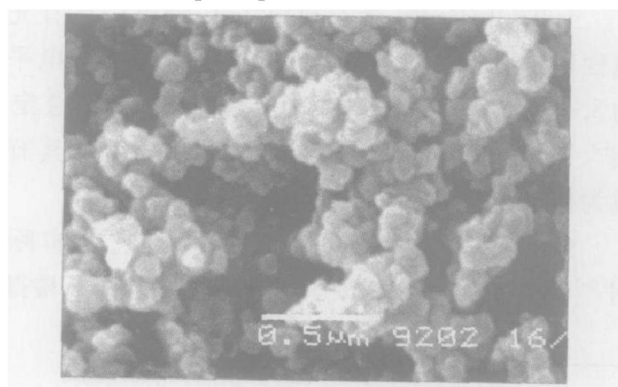


图 2 FePO_4 的扫描电镜像

Fig. 2 SEM image of FePO_4

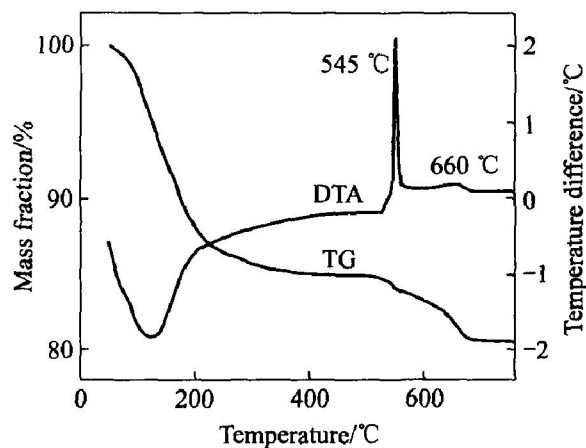
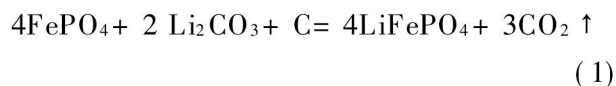


图3 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 及 C 混合料的 TG-DTA 曲线

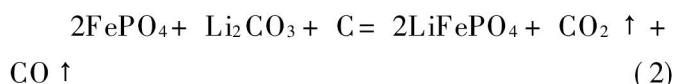
Fig. 3 TG-DTA curves for mixture of precursor, Li_2CO_3 and C

曲线可知,在 150 °C 左右有一个反应吸收峰,此峰应为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水。在 545 °C 和 660 °C 有 2 个放热峰,对应的 TG 线刚好也有 2 个质量损失区,对应的反应为

$t = 545\text{ °C}$ 时



$t = 660\text{ °C}$ 时



这是因为碳和氧反应有 2 种情况,即:



从氧化物吉布斯自由能图^[24]可以看出,当温度低于 650 °C 时,反应(3)的吉布斯自由能比反应(4)的吉布斯自由能小,而当温度高于 650 °C 时反应(4)的吉布斯自由能相对较小,也就是说当煅烧温度低于 650 °C 时生成 CO_2 ,而当温度高于 650 °C 则生成 CO。

图 4 所示为不同温度下合成的 LiFePO_4/C 的 X 射线衍射谱。可以看出,样品 $\text{S}_2 \sim \text{S}_5$ 没有任何杂质峰,为纯 LiFePO_4 ,随着合成温度的升高,衍射峰稍有变尖锐。500 °C 合成的样品有很明显的杂质峰,该杂质为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。图 5 所示为不同温度下合成 LiFePO_4/C 的 SEM 像。可以看到,有粗细两类颗粒,其中较细的为碳黑,较粗的为 LiFePO_4 ,而 LiFePO_4 的颗粒随着合成温度的升高逐渐长大。560 °C 下合成的磷酸铁锂颗粒分布在 0.3~0.4 μm 之间,当温度升高到 800 °C,颗粒长大到 0.6~0.7

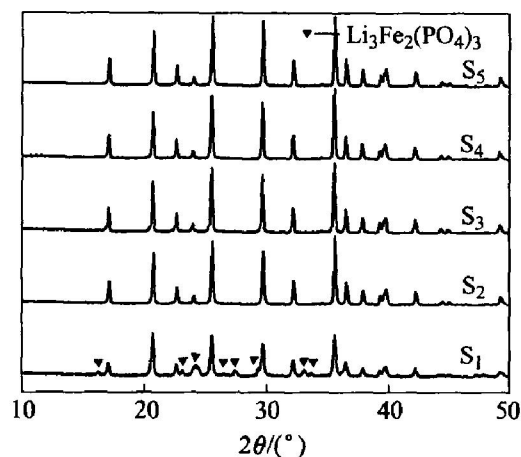


图4 不同温度下合成 LiFePO_4 的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of LiFePO_4/C prepared at different temperatures
 S_1 —500 °C; S_2 —560 °C; S_3 —600 °C;
 S_4 —700 °C; S_5 —800 °C

μm 。根据 Prosini 等^[25]的研究,加碳量为 10% 时, LiFePO_4/C 材料电子导电率为 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,比纯相 LiFePO_4 的电子导电率(10^{-10} S/cm)提高了近 7 个数量级。也就是说加碳能显著地提高 LiFePO_4 的电子导电率,而从 SEM 像可以看到, LiFePO_4 的周围分布着反应剩余的碳黑,因而将有利于提高材料的电子导电率。

图 6 所示为不同温度下合成的 LiFePO_4/C 在 0.1 C 倍率下首次充放电曲线。充放电的截止电压为 4.1~2.3 V。从图中可以看出,随着合成温度的降低,放电比容量明显提高,到 $t = 560\text{ °C}$ 时,放电比容量达到 151 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,而 $t = 800\text{ °C}$ 时,放电比容量只有 100 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ($t = 500\text{ °C}$ 时容量很小,这里没有列出)。这是由于随着合成温度的升高,样品颗粒变大,根据 Andersson 等^[18]的理论,在锂嵌入/脱出过程中,对粒径越大的颗粒,锂离子扩散路程就越长,在颗粒中心附近的活性物质也就越难利用。

图 7 所示为 560 °C 合成的 LiFePO_4/C 在不同倍率下的充放电曲线(均以 0.2 C 倍率充电)。可以看出,随着放电电流的增大,电池的放电比容量逐渐减小,在 0.2 C 倍率放电时,容量为 148 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,而在 1 C 倍率放电时,容量减到 129 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。同时也可以看出随着充放电电流的增大,其极化也相应增大。图 8 所示为 560 °C 下合成的 LiFePO_4 在 0.5 C 及 1 C 放电倍率下的循环性能曲线。可以看出,在该条件下合成的材料在大电流放电下具有良好的循环性能。

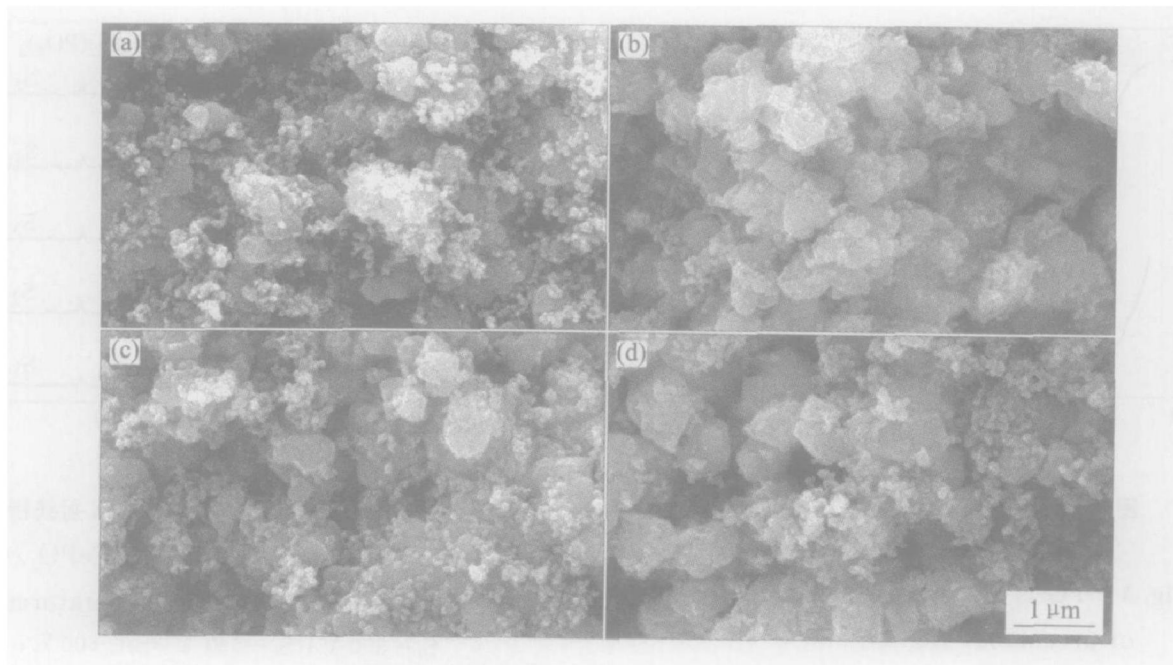


图 5 不同温度下合成 LiFePO_4 的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of LiFePO_4/C prepared at different temperatures

(a) —S_2 , 560 °C; (b) —S_3 , 600 °C; (c) —S_4 , 700 °C; (d) —S_5 , 800 °C

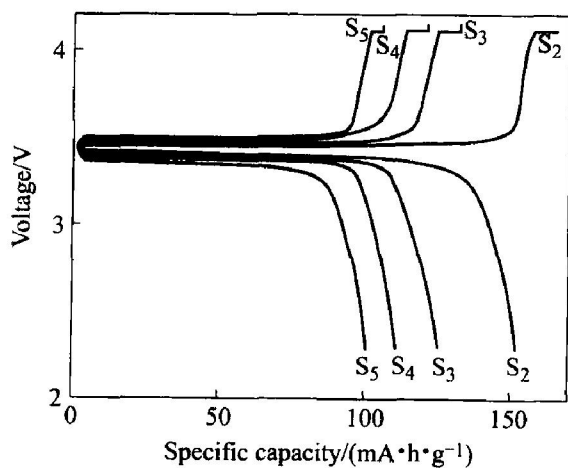


图 6 不同温度下合成 LiFePO_4/C 在 0.1 C 倍率下的充放电曲线

Fig. 6 Voltage profiles for LiFePO_4/C prepared at different temperatures recorded at 0.1 C

S_2 —560 °C; S_3 —600 °C; S_4 —700 °C; S_5 —800 °C

采用此方法合成的材料, 小电流放电比容量略低于文献[21]所报道的放电比容量(为方便起见, 文献[21]所合成的材料记为 R 材料), 但比它具有更好的循环性能。R 材料在 0.3 C 倍率放电时, 经过 25 次循环后, 放电比容量没有衰减, 而在 0.5 C 倍率下经过 25 次循环后, R 材料的放电比容量从 $146.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 衰减到 $142.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 衰减率为 2.73%; 而本方法合成材料在 0.5 C 倍率下经过 30 次循环后, 比容量却从 $137 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 略增到 139

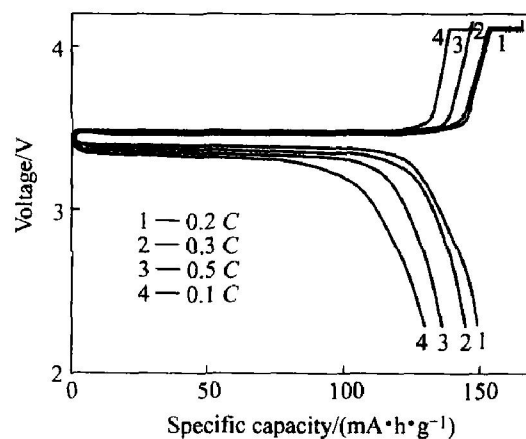


图 7 560 °C 条件下合成材料的倍率性能

Fig. 7 Voltage profiles for LiFePO_4 prepared at 560 °C recorded at different discharge rates (charge rate 0.2 C)

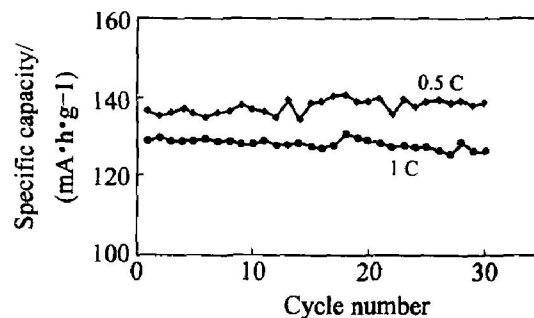


图 8 560 °C 条件下合成材料的循环性能

Fig. 8 Electrochemical cycling performance for LiFePO_4/C prepared at 560 °C (Discharge at 0.5 C or 1 C, charge at 0.2 C)

$\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。文献[21]没报道其大电流放电性能(1C)，本方法合成的材料在 1C 倍率下经过30次循环后，放电比容量衰减率仅为 1.55% (从 $129\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 衰减到 $127\text{mA} \cdot \text{h/g}$)。同时，文献[21]所采用的原料相对昂贵。

REFERENCES

- [1] Panhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenpugh J B. Phosphor-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 1188 - 1194.
- [2] Anna S A, Beata K, Lennart H, et al. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study[J]. Solid State Ionics, 2000, 133: 41 - 52.
- [3] Macneil D D, Lu Z, Chen Z, et al. A comparison of electrode/electrolyte reaction at elevated temperature for various Li-ion battery cathodes[J]. J Power Sour, 2002, 108: 8 - 14.
- [4] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 283 - 289.
- [5] Prosini P P, List 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: A297 - A301.
- [6] Prosini P P, List M, Zane D. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 45 - 51.
- [7] Rissouli K, Benkhoulja K, Ramos-Barrado J R, et al. Electrical conductivity in lithium orthophosphates [J]. Mater Sci Eng B, 2003, B98: 185 - 189.
- [8] Zhou F, Kang K, Maxisch T, et al. The electronic structure and band gap of LiFePO_4 and LiMnPO_4 [J]. Solid State Communications, 2004, 132: 181 - 186.
- [9] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148: A224 - A229.
- [10] Zane D, Carewska M, Scacia S, et al. Factor affecting rate performance of undoped LiFePO_4 [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 4259 - 4271.
- [11] Bauer M E, Bellitto C, Pasoualli M, et al. Versatile synthesis of carbon-rich LiFePO_4 enhancing its electrochemical properties [J]. Electrochem and Solid State Lett, 2004, 7: A85 - A87.
- [12] Cho T, Chung H. Synthesis of olivine-type LiFePO_4 by emulsion-drying method[J]. J Power Sour, 2004, 133: 272 - 276.
- [13] Park K S, Son J T, Chuang H T, et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. Solid State Communications, 2004, 129: 311 - 314.
- [14] Prosini P P, Carewska M, Scaccia S, et al. Long-term cyclability of nanostructured LiFePO_4 [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 4205 - 4211.
- [15] Chuan L, James A. Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels [J]. Carbon, 2000, 38: 849 - 861.
- [16] Doeff M M, Hu Y, McLaren F, et al. Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO_4 [J]. Electrochem and Solid State Lett, 2003, 6: A207 - A209.
- [17] Herstedt M, Stjerndahl M, Nyten A, et al. Surface chemistry of carbon-treated LiFePO_4 particles for Li-ion battery cathodes studied by PES [J]. Electrochem and Solid state Lett, 2003, 6: A202 - A206.
- [18] Andersson A S, Thomas J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 498 - 502.
- [19] Yang S, Zavalij P Y, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3: 505 - 508.
- [20] Hu Q, Doeff M M, Kostecki R, et al. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO_4 in lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 2004, 151: A1279 - A1285.
- [21] Mich H, Cao G S, Zhao X B. Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated LiFePO_4 cathode [J]. Materials Letters, 2005, 59: 127 - 130.
- [22] Barker J, Saidi M W, Swoyer J L. Lithium Iron(II) phosphor-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method [J]. Electrochem and Solid state Lett, 2003, 6(3): A53 - A55.
- [23] Scaccia S, Carewska M, Wisniewski P, et al. Morphological investigation of sub-micron FePO_4 and LiFePO_4 particles for rechargeable lithium batteries [J]. Materials Reserch Bulletin, 2003, 38: 1155 - 1163.
- [24] 傅崇说. 有色冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992. 38.
- [25] FU Chong-yue. The principle of non-ferrous metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992. 38.
- [25] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a LiFePO_4 -based composite cathode [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 3517 - 3523.

(编辑 陈爱华)