

LiFePO_4/C 锂离子电池正极材料的电化学性能^①

张 宝, 罗文斌, 李新海, 王志兴

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以碳凝胶作为碳添加剂, 采用固相法制备了复合型 LiFePO_4/C 锂离子电池正极材料。研究了不同掺碳量对样品性能的影响。利用 X 射线衍射仪、扫描电镜和碳硫(质量分数)分析方法对所得样品的晶体结构、表面形貌、含碳量进行分析研究。结果表明: 样品中的碳含量(质量分数)分别为 0%、5%、10%、22%, 所得样品均为单一的橄榄石型晶体结构, 碳的加入使 LiFePO_4 颗粒粒径减小。另外, 碳分散于晶体颗粒之间, 增强了颗粒之间的导电性。合成样品的电化学性能测试结果表明, 掺碳后的 LiFePO_4 放电比容量和循环性能都得到显著改善。其中, 含碳量为 22% 的 LiFePO_4/C 在 0.1 C 倍率下放电, 首次放电容量达 $143.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 充放电循环 6 次后电容量为 $142.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 容量仅衰减 0.7%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸铁锂; 碳凝胶

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Electrochemical properties of LiFePO_4/C for cathode materials of lithium ion batteries

ZHANG Baq LUO Wen-bin, LIX in-hai, WANG Zhixing

(College of Metallurgy Science and Engineering

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract LiFePO_4/C composite obtained with carbon gel as carbon dropped were prepared by solid-state reaction. The crystalline structure, morphology of particles, carbon contents were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and carbon/sulfur determinator. The resulting carbon contents in these samples are 0%, 5%, 10%, 22%, respectively. The results of X-ray diffraction show that the LiFePO_4/C is pure olivine-type phase. SEM micrographs confirmed that the addition of the carbon reduces the LiFePO_4 grain size. The carbon is dispersed between the grains, ensuring a good electronic contact. Electrochemical tests show that the material obtained by adding carbon gives enhanced performance in term of improved practical capacity and cycleability. The first specific discharge capacities of the LiFePO_4/C coated with about 22% carbon is $143.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, after 6 times cycling the discharge capacities is $142.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. The capacity fade is about 0.7%.

Key words Li-ion battery; cathode material; lithium iron phosphate; carbon gel

目前, 锂离子电池正极材料主要集中在钴系、镍系和锰系。由于铁资源丰富、价廉, 而且无毒, 这促使电池界开展对多种含铁化合物的研究^[1-14], 如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , LiFe_5O_8 , FeS_2 ,

$\gamma\text{-FeOOH}$ 衍生物, FeOCl , FePS_3 , Li_3FeN_2 , $\beta\text{-FeOOH}$ 和尖晶石型铁氧体等。这些材料都依赖于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 间的氧化还原反应进行锂离子的嵌入和脱出 (FeS_2 除外), 放电电压在 1~3 V 之间, 其中

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50302016)

收稿日期: 2004-09-21; 修订日期: 2004-11-30

作者简介: 张 宝 (1971-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 张 宝; 电话: 13808415616; E-mail: zhangba@qgzxol.com

许多材料可作为正极材料。但是, 它们都因为电化学性能欠佳而不能投入到实际应用中。

为了寻找理想的含铁正极材料, Padhi等^[15-16]对一系列聚合阴离子如 $(XO_4)^{y-}$ ($X = P, S, As, W, Mo$ 等, $y = 2$ 或 3)进行了研究。研究表明, 这些化合物中, 由于O原子与S、P等形成较强的共价键, 削弱了与铁的共价键, 降低了 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的氧化还原能级, 使开路电压提高。聚合阴离子不仅给锂离子的迁移创造了更大的空间, 而且还使锂离子的嵌入/脱出电位保持稳定。

在这些含铁正极材料中 $LiFePO_4$ 具有非常好的发展前景, 它除了具有理论容量高($170 mA \cdot h/g$), 放电电压平台适中($3.4 V$), 更具价廉、无毒、环境友好、无吸湿性、热稳定性好、安全性高等诸多优点, 但这种材料电子导电性能极差。国内外许多学者对提高该材料的导电性进行了广泛的研究。Prosini等^[17]在合成 $LiFePO_4$ 时添加高比表面的碳黑, 在 $80^\circ C$ 时以 $0.1 C$ 倍率放电, 比容量接近理论容量, 在室温以 $0.5 C$ 倍率放电, 循环230次后比容量 $95 mA \cdot h/g$ 。Dahn等^[18]用蔗糖作为碳添加剂, 研究了不同掺入方式对 $LiFePO_4$ 的电化学性能的影响。Fanger等^[19]采用水热合成法, 以 $Fe_3(PO_4)_2$ 、 Li_3PO_4 为前驱体, 溶入蒸馏水中, 放入通氩气的高压釜中, 在 $220^\circ C$ 、 $2.4 MPa$ 条件下加热1 h, 迅速降至室温, 将所得粉末过滤干燥, 加入适量碳黑后在保护性气氛下进行高温热处理, 最终合成 $LiFePO_4/C$ 复合材料, 但该材料的电化学性能不好。Baker等^[20]以 LiH_2PO_4 、 Fe_2O_3 、碳黑为原料采用炭热还原法合成出 $LiFePO_4/C$ 复合材料。

本文作者通过在 $LiFePO_4$ 制备过程中添加自制碳凝胶来提高其导电性能, 研究了不同掺碳量对 $LiFePO_4$ 结构以及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

碳凝胶的制备采用溶胶-凝胶法, 将间苯二酚和甲醛按摩尔比 $1:2$ 混成溶液, 加入一定量的碳酸钠作为催化剂, 用稀硝酸调节溶液的pH值, 经搅拌干燥后, 用丙酮反复冲洗, 然后经过真空抽滤、洗涤、热处理, 即可制得碳凝胶^[21]。

以 Li_2CO_3 、 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 和 $NH_4H_2PO_4$ (分析纯)为原料, 碳凝胶(自制)作碳添加剂, 采用高温固相法制备 $LiFePO_4/C$ 正极材料。将 Li_2CO_3 、

$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 和 $NH_4H_2PO_4$ 以摩尔比 $0.5:1:1$ 配比, 加入一定量的碳凝胶, 经充分混合后用玛瑙研钵磨细, 将前驱体转移至程序控温的管式炉内, 通氩气保护, 首先升温至 $320^\circ C$ 预分解一段时间, 然后升温至 $600^\circ C$, 保温一段时间后降至室温, 将所得样品磨细后备用。

1.2 材料的表征

本研究采用的仪器为日本Rigaku D/max2550VB⁺ 18 kW 转靶X射线衍射仪。物相分析的条件为: $CuK\alpha$ 辐射, $40 kV$, $300 mA$, 步宽 0.02° , 扫描速度 $8^\circ/min$, 扫描范围(2θ)为 $10^\circ \sim 90^\circ$; 用JEOL公司的JSM-5600LV扫描电子显微在 $20 kV$ 下分别以不同的放大倍数对样品的表面形貌进行观察; 合成产物的含碳量由CS800高频红外碳硫仪(德国)来测定。

1.3 实验电池组装和测试

以NMP为溶剂, 将 $LiFePO_4/C$ 、乙炔黑、粘结剂PVDF按质量比 $80:10:10$ 混合均匀, 然后将其均匀涂在 $0.02 mm$ 的铝箔上, 经充分干燥得到正极片。电解液为 $1 mol/L LiPF_6/EC-DMC (1:1)$ 混合溶液。采用三电极实验电池体系对合成样品的电化学性能进行测试, 三电极实验电池体系以金属锂为对电极和参比电极, $LiFePO_4/C$ 电极为工作电极, 电池组装在充满氩气的手套箱内完成。组装的实验电池在深圳嵩和实业有限公司生产的BTS-51二次电池性能检测装置上进行充放电循环性能测试。充放电方式: 充电以先恒流充电(充电电流为 $0.1 C$, 终止电压为 $4.2 V$), 后恒压充电(充电电压 $4.2 V$, 时间 $2 h$)方式进行; 放电以恒流方式进行, 电流为 $0.1 C$, 终止电压为 $2.6 V$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的含碳量分析

合成的 $LiFePO_4/C$ 样品中的碳含量采用用碳硫仪来测定。结果表明, 所合成的 $LiFePO_4/C$ 样品中的碳含量分别为 0% 、 5% 、 10% 、 22% 。

2.2 样品的X射线衍射分析

图1所示为 $600^\circ C$ 下合成出不同含碳量的 $LiFePO_4/C$ 样品的X射线衍射谱。由图可见, 几种材料的衍射峰都比较尖锐, 并且特征峰也比较明显, 说明合成出的产物结晶良好。尽管包覆碳的百

分含量不一样, 但它们的图谱均与未进行包覆碳处理的 LFePO_4 的谱峰一致。在 X 射线衍射谱上观察不到晶态或无定型碳的衍射峰存在, 且 LFePO_4/C 样品 X 射线衍射峰峰位均相同。说明包覆碳不会影响 LFePO_4 的内部晶体结构, LFePO_4 仍将保持正交晶系橄榄石型结构。

2.2 样品的扫描电镜分析

图 2 所示为含碳量 0% 和 22% 的 LFePO_4/C 复合材料的 SEM 像。从图中可看出, 含碳为 0% 的

LFePO_4 样品颗粒形状不规则, 颗粒呈簇状团聚; 而含碳量为 22% 的 LFePO_4 样品基本上看不到团聚现象, 颗粒为规则的类球形, 颗粒表面比较粗糙。由此可见, 经过包覆碳处理后的 LFePO_4 , 粒径减小, 比表面积增大, 粒径均匀。这说明在制备 LFePO_4 过程中添加碳能有效地减少颗粒的团聚现象, 从而减小粒径, 使粒径分布较为均匀。

2.3 样品的充放电测试分析

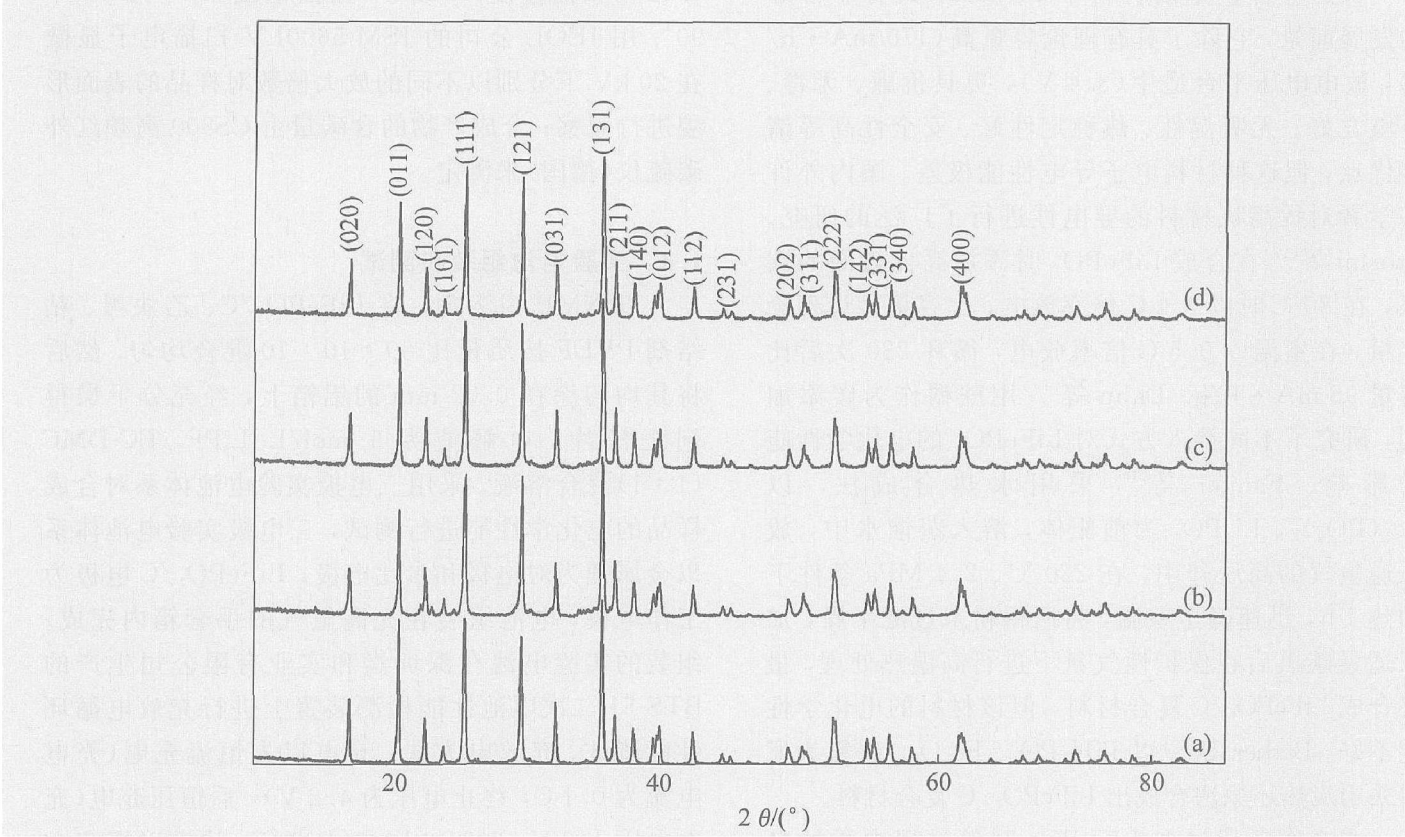


图 1 不同碳含量 LFePO_4/C 样品的 X 射线衍射谱

Fig 1 XRD patterns of LFePO_4/C samples with different carbon contents
Carbon content (a) — 0%; (b) — 5%; (c) — 10%; (d) — 22%

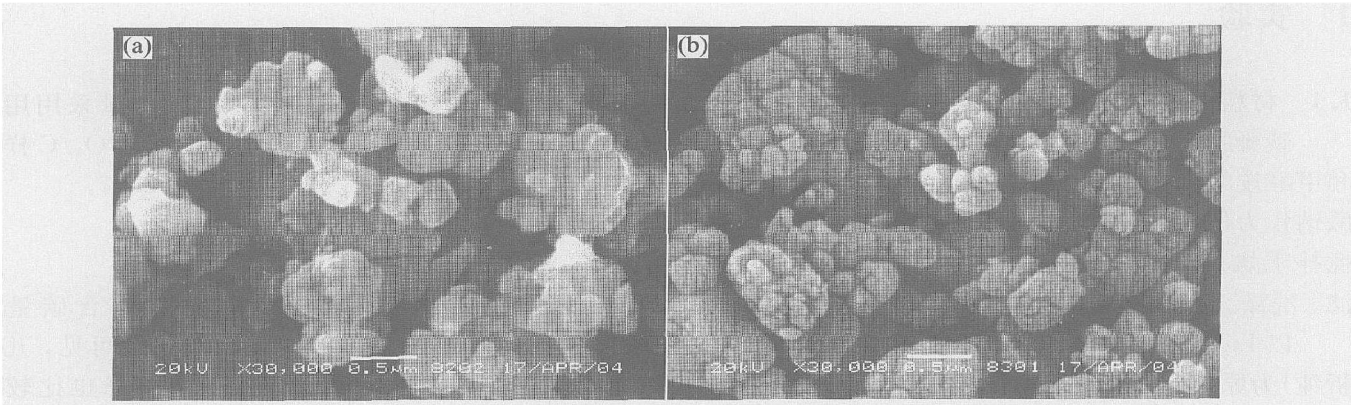


图 2 不同碳含量 LFePO_4/C 样品的 SEM 像

Fig 2 SEM images of LFePO_4/C samples with different carbon contents
Carbon content (a) — 0%; (b) — 22%

图 3所示为 600 ℃下不同含碳量的 LFePO_4/C 的首次充放电曲线。从图中可看出, 样品的充电平台在 3.5 V 左右, 放电电压平台在 3.4 V 左右。含碳量为 0%、5%、10%、22% 的 LFePO_4/C 的首次放电容量分别为 103.0、117.8、130.0、143.4 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。由此可见, 随着含碳量的增加, 所合成出的 LFePO_4/C 复合材料的放电比容量也随着增加。这是因为纯的 LFePO_4 电子导电性差, 添加碳后, 碳分散于晶粒之间, 这样就大大提高了晶粒之间的导电性能。另外, 从扫描电镜分析结果可看出, 碳的加入, 可以减少颗粒团聚, 细化颗粒, 使粒径分布均匀。

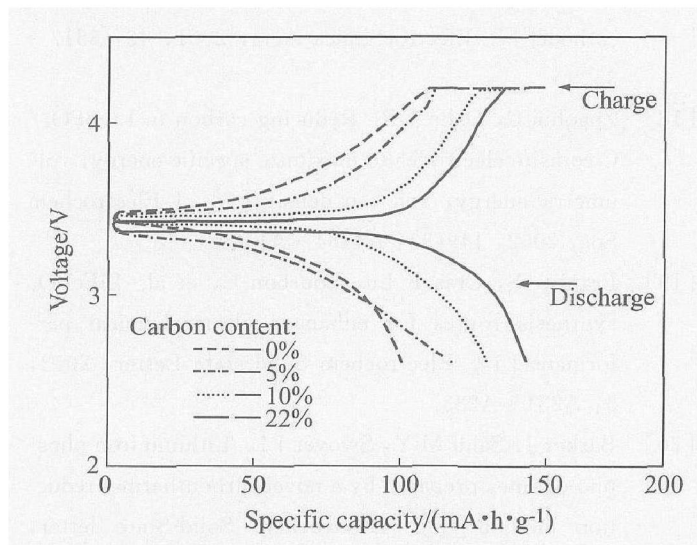


图 3 不同含碳量 LFePO_4/C 样品于 600 ℃的首次充放电曲线

Fig 3 First charge-discharge curves of LFePO_4/C samples with different carbon contents at 600 °C

根据 Andersson 等^[22]提出的锂嵌入脱出模型, 锂离子脱出/嵌入是一个沿径向的扩散过程, 在锂离子的脱出过程中, $\text{LFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面向内移动, 当外部 LFePO_4 转变为 FePO_4 时, 内部的锂离子必须通过新形成的 FePO_4 相向外移动, 如果颗粒粒径较大, 扩散距离长, 则中心未转换的 LFePO_4 增多, LFePO_4 的利用率降低。因此, 减小颗粒粒径能提高 LFePO_4 的利用率, 从而提高其容量。

2.4 样品的循环性能测试

图 4所示为不同掺碳量的 LFePO_4/C 样品的循环性能曲线。从图中可看出, 含碳量为 0%、5%、10%、22% 的 LFePO_4/C 样品的首次放电容量分别为 103、117.8、130、143.4 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 经过 6 次循环后放电容量为 96.82、115.6、128、142.7 $\text{mA} \cdot$

h/g 。由此可见, 含碳量为 22% 的样品容量经 6 次循环后衰减较少, 仅为 0.7%, 含碳量为 0% 的样品容量衰减最快, 为 6.0%。由此可见, 随着掺碳量的增加, LFePO_4 样品的循环性能也逐渐提高。

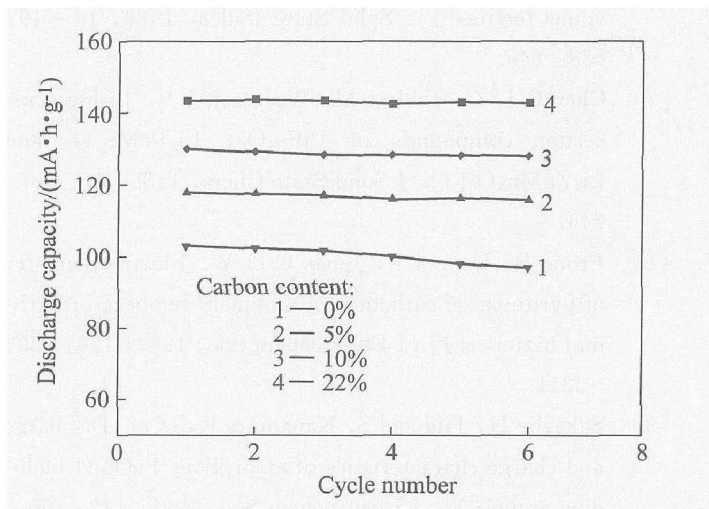


图 4 不同碳含量 LFePO_4/C 样品的循环性能曲线

Fig 4 Cycle performance curves of LFePO_4/C samples with different carbon contents

3 结论

1) 采用自制碳凝胶作为添加剂, 采用高温固相法合成 LFePO_4/C 复合材料, 样品为单一的橄榄石型晶体结构, 碳的加入对晶体结构没有影响。

2) 掺碳后所得 LFePO_4/C 复合材料, 颗粒形貌规则, 为类球形。颗粒小, 粒径分布均匀。

3) 随着碳掺碳量的增加, 样品的充放电容量有明显提高, 循环性能也有所改善。其中, 含碳量 22% 的样品电化学性能最佳, 首次放电容量 143.4 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 经 6 次循环后放电容量仍达 142.7 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 容量衰减 0.7%。

REFERENCES

- [1] Thackeray M M, David W I F, Goodenough J B. Structural characterization of the lithium ion oxides $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 2$) [J]. *Mat Res Bull* 1982, 17: 785-800
- [2] Thackeray M M, David W I F, Goodenough J B. High-temperature lithiation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: a mechanistic study [J]. *J Solid State Chem*, 1984, 55: 280-282
- [3] Pemet M, Strobl P, Bonnet B, et al. Structural and electrochemical study of lithium insertion into $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 1993, 64: 259-263
- [4] Islam M S, Catlow C R A. Lithium insertion into Fe_3O_4

- [J]. J Solid State Chem, 1988, 77: 180-182
- [5] de Picciotto L A, Thackeray M M. Lithium insertion into the spinel LiFe_3O_8 [J]. Mat Res Bull, 1986, 21: 583-589
- [6] Chen C J, Greenblatt M, et al. Lithium insertion into spinel ferrites [J]. Solid State Ionics, 1986, 18-19: 838-845
- [7] Chen C J, Greenblatt M, Waszczak J V. Lithium insertion compounds of LiFe_3O_8 , $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{ZnMn}_3\text{O}_8$ [J]. J Solid State Chem, 1986, 64: 240-246
- [8] Frong R, Dahn J R, Jones C H W. Electrochemistry of pyrite-based cathodes for ambient temperature lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1989, 136: 3206-3211.
- [9] Sakaebe H, Higuchi S, Kanamura K, et al. Discharge and charge characteristics of amorphous FeOOH including aniline [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142: 360
- [10] Hikari S, Shunich H, Fujimoto K K, et al. Electrochemical properties of FeOCl derivatives prepared by the reaction of FeOCl intercalated with 2,2-bithiophene and H_2O [J]. Solid State Ionics, 2002, 79: 234-240
- [11] Hikari S, Shunich H. Preparation of a FeOCl derivative with pyrrole and its performance as a cathode material in a secondary lithium battery system [J]. J Power Sources, 1995, 56: 164-170
- [12] Amine K, Yasuda H, Yamachi M. $\beta\text{-FeOOH}$, a new positive electrode material for lithium secondary batteries [J]. J Power Sources, 2001, 81-82: 221-230
- [13] Fatseas G A, Evain M. Unusual Mossbauer phenomenon in Li_4FePS_3 [J]. Phys Rev B, 1987, B35: 3082-3086
- [14] Nishijima M, Takeda Y, Imanishi N, et al. Li deintercalation and structural change in the lithium transition metal nitride Li_3FeN_2 [J]. J Solid state Chem, 1994, 113: 205-211
- [15] 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
- [16] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B, et al. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 1609-1615
- [17] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a LiFePO_4 -based composite cathode [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 3517-3523
- [18] Zhaohui C, Dahn J R. Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(9): A1184-A1189
- [19] Franger S, Cras F Le, Bourbon C, et al. LiFePO_4 synthesis routes for enhanced electrochemical performance [J]. Electrochem Solid-state Letter, 2002, 5: A231-A233
- [20] Barker J, Saidi M Y, Swayer J L. Lithium iron phospho-olivines prepared by a novel carbon thermal reduction method [J]. Electrochem Solid-State letter, 2003, 6: A53-A60
- [21] Lin C, Ritter J A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels [J]. Carbon, 1997, 35(9): 1271-1278
- [22] 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

(编辑 陈爱华)