

文章编号: 1004 - 0609(2005) 12 - 2034 - 06

水热法合成 LiFePO_4 的形貌和反应机理^①

庄大高, 赵新兵, 曹高劭, 米常焕, 涂 健, 涂江平

(浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 以分析纯的 FeSO_4 、 H_3PO_4 和 LiOH 为原料, 用水热合成法得到纯度高、结晶好的纳米 LiFePO_4 。X 射线衍射和 SEM 分析结果表明, 当实验温度为 120~150 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 5~15 h 时, 随反应温度的提高和反应时间的延长, LiFePO_4 从不规则的纳米颗粒团聚体逐渐生长为厚 200 nm、长 800 nm 左右的规则矩形薄片。研究发现, 在合成过程中, 首先合成中间产物 Li_3PO_4 , 然后与 Fe^{2+} 反应形成 LiFePO_4 。水热合成产物经 550 $^{\circ}\text{C}$ 聚丙烯裂解碳包覆处理后, 以 0.05 C 充放电, 可逆电容量达到 163 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 以 0.5 C 充放电, 可逆电容量达到 144 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 水热合成; 形貌

中图分类号: O 646.54; TM 911.1

文献标识码: A

Morphology and reaction mechanism of LiFePO_4 prepared by hydrothermal synthesis

ZHUANG Da-gao, ZHAO Xin-bing, CAO Gao-shao,

MI Chang-huan, TU Jian, TU Jiang-ping

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: High pure and well-crystalline nano- LiFePO_4 was prepared by hydrothermal method using analytically pure FeSO_4 , H_3PO_4 and LiOH as the precursors. The results through XRD and SEM analyses show that, with the increase of the reaction temperature from 120 $^{\circ}\text{C}$ to 150 $^{\circ}\text{C}$ and time from 5 h to 15 h, the synthesized LiFePO_4 particles grow from the irregular congeries of nano-crystals to the rectangular slabs with thickness of about 200 nm and side length of about 800 nm. The intermediate product Li_3PO_4 is first synthesized during the reaction, then it reacts with Fe^{2+} to form the high pure LiFePO_4 . A reversible capacity of 163 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.05 C or 144 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.5 C has been obtained after the carbon coated with LiFePO_4 is prepared by decomposing polypropylene with the LiFePO_4 powders at 550 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; hydrothermal synthesis; morphology

绿色环保锂离子二次电池作为新一代化学电源正越来越显示出发展前途, 应用领域也不断扩大。目前, 商品化锂离子电池的正极材料主要为 LiCoO_2 。由于 Co 在自然界中含量极低, 价格昂贵, 其未来的发展受到制约。因此, 寻找电性能优异、价格低廉的正极材料是一项非常迫切的任务。由于 LiFePO_4 具有价格低廉、安全性能和热稳定性能

好、无污染和质量比能量高等优点, 成为最有潜力的锂离子正极材料之一。但由于 LiFePO_4 的电导率很低, 因此一般采用包覆和合金化。目前, 国内外对此已进行了广泛地研究, 但大多集中在高温固相合成上^[1~12]。化学合成方法具有易于合成纳米级材料^[13]、便于合金化和表面修饰等优点^[14]。Yang 等^[15]最早用水热法合成 LiFePO_4 , 但合成的产物不

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50201014)

收稿日期: 2005 - 02 - 28; 修订日期: 2005 - 08 - 24

作者简介: 庄大高(1962 -), 男, 博士研究生

通讯作者: 赵新兵, 教授, 博士; 电话: 0571 - 87951451; 传真: 0571 - 87951403; E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

纯, 需通过离心机分离才能得到纯度高的 LiFePO_4 粉体, 且颗粒尺寸为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 量级。Tajimia 等^[13] 在反应中加入聚乙二醇, 增加反应溶液的粘度, 作为晶体生长抑制剂, 得到的颗粒为 $500\sim 1\,500\text{ nm}$ 的 LiFePO_4 。本文作者采用一种新的、比较简洁的水热合成 LiFePO_4 方法, 通过控制反应温度和时间得到不同尺寸、不同形貌的 LiFePO_4 晶体。

1 实验

将分析纯原料 FeSO_4 、 H_3PO_4 和 LiOH 按摩尔比 $1:1:3$ 配料。将 LiOH 溶解于去离子水中以后, 先加入 H_3PO_4 , 并搅拌使其充分反应。然后, 再加入 FeSO_4 , 搅拌 1 min 后, 放入密封反应釜中。在不同实验温度下保温一定时间后进行水热合成反应。自然冷却后, 收集反应釜中的固体粉末, 经多次洗涤过滤后, 于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 1 h , 得到相应产物。根据水热反应温度和时间不同, 本文实验的试样编号如表 1 所示。按水热合成 LiFePO_4 的设计质量计算, 各试样的转化率都在 95% 以上。

表 1 试样的水热合成温度和时间
Table 1 Synthesis temperature and time of samples

Sample	Reaction temperature/ $^\circ\text{C}$	Reaction time/h
L15	120	15
M15	140	15
H05	150	5
H10	150	10
H15	150	15

水热合成粉末的 X 射线衍射分析采用 Rigaku D/MAX-2550PC 型多晶 X 射线衍射仪进行, 使用 Cu 靶 K_α 射线($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$), Ni 滤波片, 管流为 20 mA , 管压为 40 kV , 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用 FEI-Siron 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察粉末试样的微观形貌。

电化学测试采用锂阳极模型电池进行, 组成为 LiFePO_4 、乙炔黑与聚偏氟乙烯(PVDF)的质量比为 $75:15:10$, 对电极为金属锂片; 隔膜为聚丙烯微孔膜(Celgard-2300); 电解液为 1 mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)+二甲基碳酸酯(DMC), EC 与 DMC 体积比为 $1:1$ 。电池装配在充满氩气的干燥手套箱中进行。采用 PCBT-138-32D 多通道电池程控测试仪进行恒流充放电测试, 电压为 $2.75\sim 4.20$

V (vs Li^+/Li), 充放电倍率分别为 0.05 、 0.1 和 0.5 C (C 为 LiFePO_4 的理论比容量 $170\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 与 LiFePO_4 质量乘积)。充放电制度为以上述电流充电至 4.2 V , 改恒压充电, 至电流下降至 $1\%\text{ C}$, 休眠 5 min , 以上述电流放电, 至电压为 2.75 V 。

2 结果与讨论

图 1 所示为反应温度为 120 、 140 和 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间均为 15 h 所得产物的 X 射线衍射谱。对照 JCPDF 83-2092 标准, 图 1 中的曲线都可标定为正交晶系 Pnma 空间群的橄榄石结构 LiFePO_4 。根据 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h 水热反应产物的 X 射线衍射数据, 计算得到的晶胞参数为 $a=1.033\,7\text{ nm}$, $b=0.6\text{ nm}$, $c=0.469\,6\text{ nm}$, 晶胞体积 $V=0.291\text{ nm}^3$, 与文献[16]的相吻合。衍射峰强度随温度的升高而略为增强。

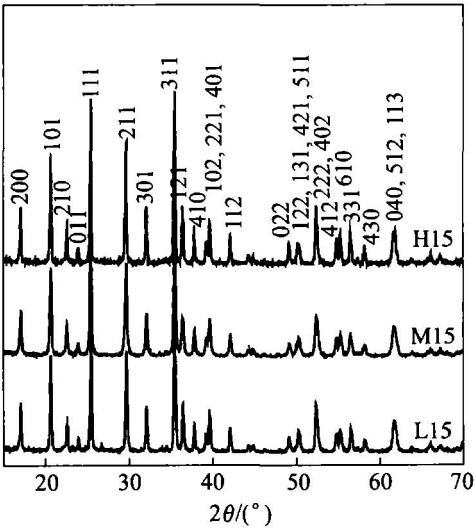


图 1 经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ (L15)、 $140\text{ }^\circ\text{C}$ (M15) 和 $150\text{ }^\circ\text{C}$ (H15) 15 h 水热合成 LiFePO_4 的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of LiFePO_4 synthesized for 15 h at $120\text{ }^\circ\text{C}$ (L15), $140\text{ }^\circ\text{C}$ (M15) and $150\text{ }^\circ\text{C}$ (H15)

图 2 所示为相应各试样的 FESEM 照片。 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h 合成的试样 L15(见图 2(a)) 主要为几十纳米的不规则颗粒, 大部分颗粒进一步聚合成 500 nm 左右的不规则团聚体。 $140\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h 的水热合成产物 M15 主要为扁平状矩形颗粒(见图 2(b)), 厚度为 200 nm 左右, 矩形体的边长为 $500\sim 800\text{ nm}$ 。在矩形颗粒的表面附着一些非常细小的纳米颗粒。 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h 的水热合成产物 H15, 矩形

颗粒的形态进一步规则化, 尺寸略有增加, 表面同样存在一些纳米颗粒(见图 2(c))。

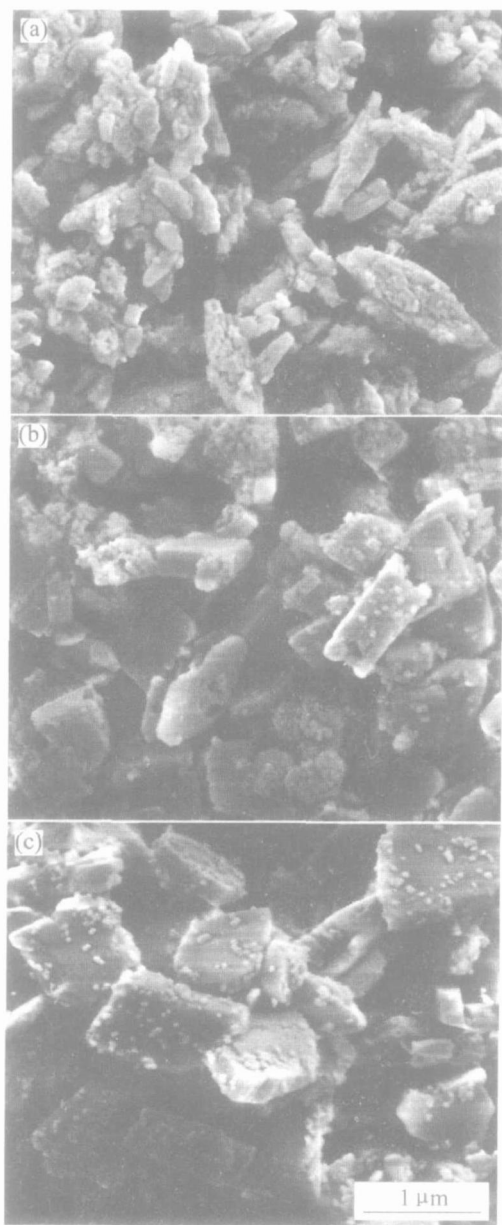


图 2 经 120 °C(a)、140 °C(b) 和 150 °C(c), 15 h 水热合成 LiFePO₄ 的 FESEM 像

Fig. 2 FESEM images of LiFePO₄ synthesized for 15 h at 120 °C (a), 140 °C (b) and 150 °C (c)

图 3 和 4 所示分别为 150 °C 保温 5 h(H05)、10 h(H10) 和 15 h(H15) 水热合成试样的 X 射线衍射谱和 FESEM 像。其中图 3 中 H15 试样的 X 射线衍射谱与图 1 中的相同。由图 3 可看出, 经 5 h 和 10 h 合成的产物为结晶良好的 LiFePO₄, 衍射峰的强度随合成时间的延长而增强。由图 4 中可看出, 在 150 °C 水热合成过程中, 随着时间的延长, 合成产物(LiFePO₄ 相) 的形态由不规则团聚体(H05,

见图 4(a)) 逐步变化到片状多面体(H10, 见图 4(b)), 并最终形成矩形片状颗粒(H15, 见图 4(c))。LiFePO₄ 的这种晶体形态特征变化规律与 LiFePO₄ 的正交晶系晶体结构相关, 同时也说明 LiFePO₄ 在水热合成过程中存在着明显的晶体生长各向异性。

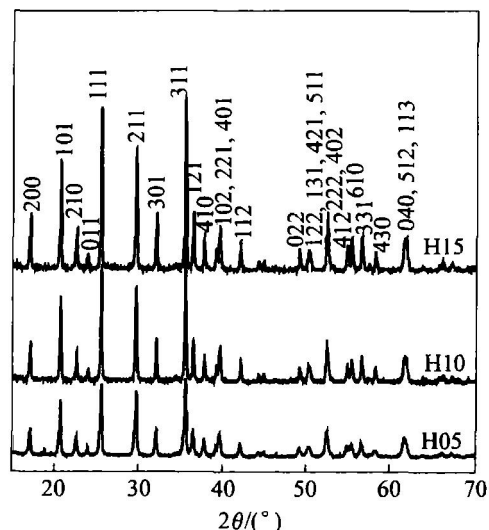


图 3 经 150 °C, 5 h(H05)、10 h(H10) 和 15 h(H15) 水热合成 LiFePO₄ 的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of LiFePO₄ synthesized at 150 °C for 5 h (H05), 10 h (H10) and 15 h (H15)

LiFePO₄ 水热合成中所涉及的化学反应包括 H₃PO₄ 和 LiOH 的中和反应:



以及 Fe²⁺ 的置换反应:



在上述反应中, 首先形成中间产物 Li₃PO₄ 是获得高纯度 LiFePO₄ 的关键步骤。为了验证这一点, 本文作者进行了 2 个 150 °C, 15 h 水热合成辅助实验: 辅助实验 A 按照目标产物中的正离子摩尔比配置原料, 即按 $n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{LiOH}) : n(\text{FeSO}_4) = 1 : 1 : 1$ 配料, 按照 H15 试样的合成路线进行水热合成。辅助实验 B 按 H15 试样实验条件 ($n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{LiOH}) : n(\text{FeSO}_4) = 1 : 1 : 3$), 但加料次序更改为先将 H₃PO₄ 和 FeSO₄ 混合, 再添加 LiOH 进行水热合成反应。

辅助实验 A 和 B 合成产物的 X 射线衍射谱如图 5 所示。从图 5 中的谱线(a) 可见, 辅助实验 A

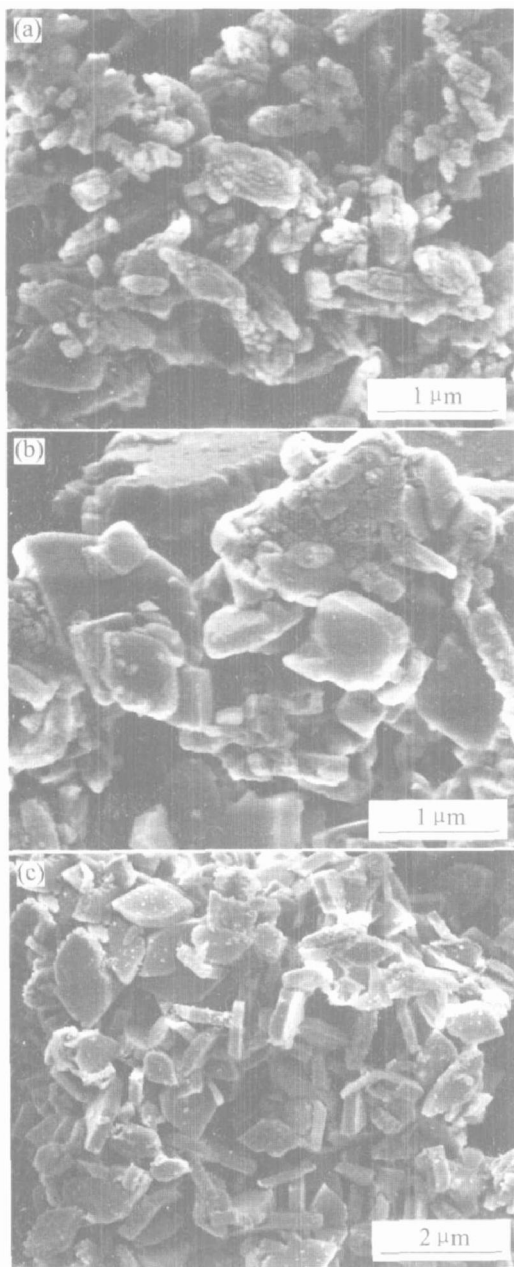


图 4 经 150 °C, 5 h (a)、10 h (b) 和 15 h (c) 水热合成 LiFePO_4 的 FESEM 像

Fig. 4 FESEM images of LiFePO_4 synthesized at 150 °C for 5 h (a), 10 h (b) and 15 h (c)

的产物中基本不存在 LiFePO_4 的衍射峰, 主要产物为一些复杂的磷酸盐和铁酸盐。实验中测量溶液的 pH 值为 4 左右。在这种较强的酸性条件下, 大部分 Li 以可溶性硫酸锂的形式存在, 而 Fe 也将以氧化态的三价离子形式存在, 因此不能形成稳定的 LiFePO_4 。这说明在原料中配置 3 倍 LiOH 是必要的。从图 5 中的谱线 (b) 中可看出, 辅助实验 B 产物虽然合成了部分 LiFePO_4 , 但还存在相当多的杂质化合物的衍射峰 (主要为含羟基的磷酸铁)。在辅

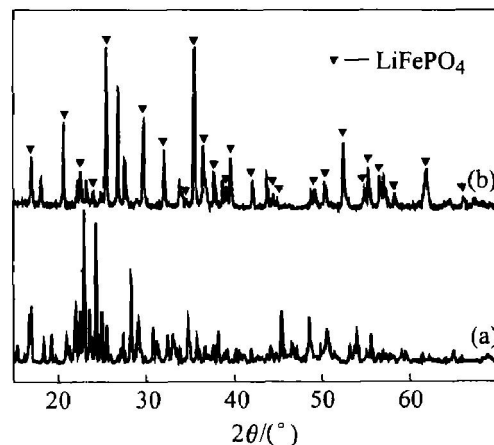


图 5 辅助实验经 150 °C, 15 h 水热合成产物的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of products synthesized at 150 °C, 15 h

(a) $n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{FeSO}_4) : n(\text{LiOH}) = 1 : 1 : 1$;

(b) LiOH added after addition of H_3PO_4 and FeSO_4

助实验 B 的实验过程中发现, 在溶液中加入 FeSO_4 和 H_3PO_4 后, 溶液没有沉淀产生。再加入 3 倍物质的量的 LiOH 后, 溶液中产生沉淀, pH 值上升到 6 左右。经初步分析, 添加 LiOH 后, 溶液中的沉淀主要为 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 Li_3PO_4 。此后, 溶液中的 Fe^{2+} 与 Li_3PO_4 反应生成 LiFePO_4 。但由于磷酸铁的形成消耗了一部分磷酸根, 使得多余的 Li 以可溶性硫酸盐的形式存在, 从而使合成的 LiFePO_4 数量低于设计的量。上述二个辅助实验表明: 在 LiFePO_4 的水热合成反应中, 在每摩尔目标产物 LiFePO_4 的原料配比中添加 3 mol 的 LiOH , 并先进行中和反应 (1) 是必要的。

对各个试样的电性能进行测试结果表明, 试样 H05 (即在 150 °C 下, 合成时间最短的试样) 具有相对较高的比容量。由图 6 (a) 可见, 试样 H05 在 0.05 C 充放电时, 可逆放电容量为 $118 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但当 0.1 C 充放电时, 可逆容量明显下降到 $78 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。实验中发现, 当电流增大到 0.5 C 时, 充电电压随着充电容量的增大, 几乎垂直上升, 这时已不能进行正常的充放电循环。

将水热合成试样 H05 和聚丙烯按一定比例混合均匀, 在 550 °C 和 N_2 气保护下加热 6 h 进行碳包覆。氧气气氛热失重分析^[7]测得产物中的碳包覆量为 2.6%。碳包覆 LiFePO_4 的充放电曲线如图 6 (b) 所示。在 0.05 C、0.1 C 和 0.5 C 充放电倍率下, 可逆放电容量分别达到 163、159 和 $144 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

其中,以 0.05 C 充放电时的可逆放电容量已接近 LiFePO_4 的理论容量。相对于图 6(a) 中的数据,水热合成 LiFePO_4 包覆后的大电流充放电性能明显改善,说明碳包覆有效地改善材料的导电性能,减小电池的极化,提高了 LiFePO_4 的电化学性能。

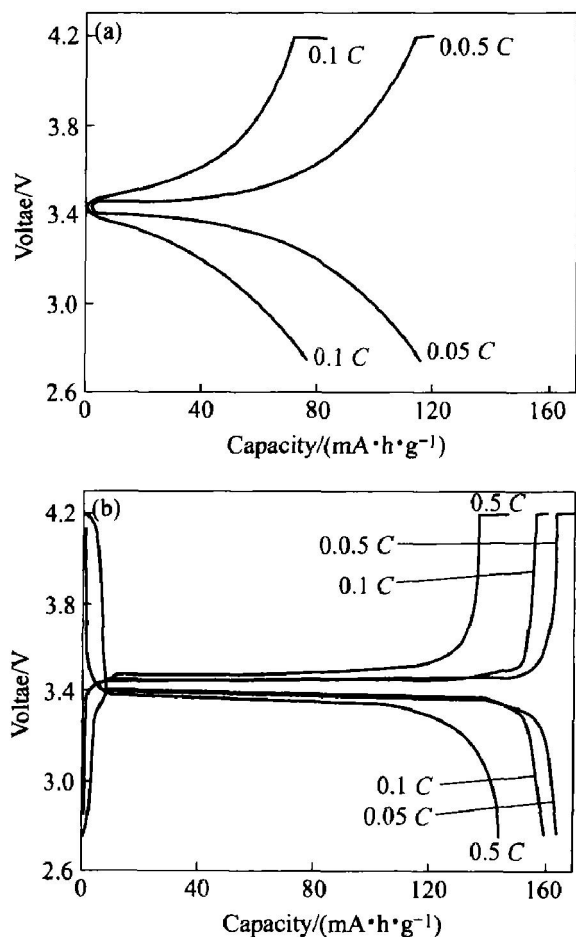


图 6 LiFePO_4 正极材料在碳包覆前(a)和包覆后(b)的充放电曲线

Fig. 6 Charge-discharge profiles of bare LiFePO_4 (a) and carbon-coated LiFePO_4 (b)

3 结论

1) 以 FeSO_4 、 H_3PO_4 和 LiOH 为原料,用水热合成法可以制得纯度高、结晶好、颗粒分布均匀且细小的 LiFePO_4 粉体。X 射线衍射结果显示, LiFePO_4 具有规整的橄榄石型结构, FESEM 像表明所得产物具有非常好的微观形貌,与固相合成法相比,采用水热法得到的 LiFePO_4 颗粒更细,微观形貌更清晰。

2) 合成温度和反应时间对产物形貌和结晶度均有影响。由 X 射线衍射谱和 SEM 像可看出,当

反应温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 15 h 时,所得产物形貌最清晰、颗粒大小均匀,平均直径为 800 nm 。而在同一温度下,反应时间为 5 h 时,得到的产物颗粒均匀细小,直径为 $100\sim 300\text{ nm}$ 。

3) 必须先合成中间产物 Li_3PO_4 , 再与 Fe^{2+} 反应才能得到 LiFePO_4 , 而不是由 Li^+ 与 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 反应生成 LiFePO_4 。

4) LiFePO_4 粉体经碳包覆之后,电化学性能可大幅度改善,以 0.01 C 充放电,可逆容量达到 $163\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; 大电流充放电,性能明显提高,以 0.5 C 充放电,可逆电容量达到 $144\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

REFERENCES

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phosphor-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] 施志聪, 李晨, 杨勇. LiFePO_4 新型正极材料电化学性能的研究[J]. 电化学, 2003, 9(1): 9-14. SHI Zhicong, LI Chen, YANG Yong. The electrochemical performance studies on novel LiFePO_4 cathode material for Li ion batteries[J]. Electrochemistry, 2003, 9(1): 9-14.
- [3] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for Lithium battery cathodes[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(3): A224-A229.
- [4] Chen Z H, Dahn J R. Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximized specific energy, volumetric energy, and top density[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(9): 505-508.
- [5] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Mater, 2002, 1(2): 123-128.
- [6] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a LiFePO_4 -based composite cathode[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(23): 3517-3523.
- [7] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rate[J]. J Electrochem Solid State Lett, 2001, 4(10): A170-A172.
- [8] Yang S, Song Y, Zavali P Y, et al. Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates[J]. Electrochem Comm, 2002, 4(3): 239-244.
- [9] Li G H, Azuma H, Tohda M. Optimized $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}$

- PO_4 as the cathode for lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(6): A743 - A747.
- [10] Mi C H, Cao G S, Zhao X B. Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated LiFePO_4 cathode[J]. Mater Lett, 2005, 59(1): 127 - 130.
- [11] Mi C H, Cao G S, Zhao X B, et al. In situ synthesis and properties of carbon coated LiFePO_4 as Li ion battery cathodes[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(3): A483 - A487.
- [12] 张 宝, 罗文斌, 李新海, 等. LiFePO_4/C 锂离子电池正极材料的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 300 - 304.
- ZHANG Bao, LUO Wenbin, LI Xinhai, et al. Electrochemical properties of LiFePO_4/C for cathode material of lithium ion batteries [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 300 - 304.
- [13] Tajimi S, Ikeda Y, Uematsu K, et al. Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4 prepared by hydrothermal reaction[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1 - 4): 287 - 290.
- [14] Franger S, Frederic L C, Carole B, et al. Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[J]. J Power Sources, 2003, 119 - 121: 252 - 257.
- [15] Yang S F, Zavalij P Y, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. Electrochem Comm, 2001, 3(9): 505 - 508.
- [16] HU Guorong, ZHANG Xinlong, PENG Zhongdong, et al. Synthesis and characterization of LiFePO_4/C composite used as lithium storage electrodes [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(2): 237 - 240.

(编辑 李艳红)