文章编号：1004-0609(2010)09-1748-05

溶胶−凝胶法制备 $LiFePO_4$/C 复合材料及其性能

尹雄鸽，黄可龙，刘素琴，徐　洋

(中南大学 化学化工学院，长沙 410083)

摘　要：为了提高 $LiFePO_4$ 的电化学性能，以柠檬酸为络合剂和碳源，采用溶胶−凝胶法制备 $LiFePO_4$/C 复合正极材料。采用 FTIR 和 XRD 等对前驱体及产物进行表征，并测试样品的电化学性能。结果表明：经 700 ℃烧结 10 h所得产物具有单一的橄榄石型晶体结构，碳含量为 10.81%(质量分数)。样品在 0.1*C* 下首次放电比容量为 127.1 mA·h/g，在 0.2*C*、0.5*C*、1*C* 下首次放电比容量分别为 106.1、83.3、70.6 mA·h/g。 该样品在 0.1*C* 下经过 20 次循环后，容量还保持为 126.3 mA·h/g，衰减仅为 0.035%。循环伏安和交流阻抗测试表明该材料具有较好的电化学性能。

关键词：锂离子电池；正极材料；$LiFePO_4$；溶胶−凝胶法

中图分类号：TM912.9　　文献标志码：A

Synthesis of $LiFePO_4$/C composite cathode materials by sol-gel method and its performance

YIN Xiong-ge, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, XU Yang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract：To improve the performance of $LiFePO_4$, $LiFePO_4$/C composite cathode materials were synthesized by sol-gel method using citric acid as chelant and carbon source. The precursors and the products were characterized by FTIR and XRD, and the electrochemical performance of the samples was measured. The results show that the composite synthesized at 700 ℃ has a simple pure olive-type phase with 10.81%(mass fraction) carbon content. The sample can deliver a discharge capacity of 127.1 mA·h/g at 0.1*C*. The first special discharge capacities of $LiFePO_4$ at 0.2*C*, 0.5*C* and 1*C* are 106.1, 83.3 and 70.6 mA·h/g, respectively. It retains discharge capacity of 126.3 mA·h/g at 0.1*C* after 20 cycles, with only 0.035% capacity decrment . The sample exhibits good electrochemical performance, proved by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests.

Key words: Li ion battery; cathode material; $LiFePO_4$; sol-gel method

橄榄石型 $LiFePO_4$ 作者一种新型的锂离子电池正极材料[1]，它具有可逆比容量高(170 mA·h/g)、充放电电压适中(3.4 V)、无毒、廉价和结构稳定等优点，因此受到广泛关注。但是 $LiFePO_4$ 作为正极材料，存在一些固有的缺点，主要问题是它的电子电导率较低(约 10^{-9} S·cm)[2]，使得其大倍率放电性能较差，这主要通过引入电导性物质(如碳、Ag、Cu 等)[3−4]或掺杂金属离子[5]来解决。$LiFePO_4$ 除了电子导电率低以外，Li^+ 在固相中的扩散系数也较低[6]，导致了较慢的固相反应动力学，为了缩短 Li^+在固相中的扩散时间，可以采用合适的制备方法，优化合成工艺来得到粒径较小，分布均匀的颗粒。

目前，制备 $LiFePO_4$ 的方法很多，主要有高温固相法、水热法、溶胶−凝胶法、共沉淀法、微波法等[7−12]。与传统的固相法相比，溶胶−凝胶法可以在溶胶过程中将原料混合到分子级，从而降低固相煅烧所需要的

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2008AA031205)
收稿日期：2009-11-15；修订日期：2010-02-20
通信作者：黄可龙，教授，博士；电话：0731-88879850；E-mail: huangkelong@yahoo.com.cn

温度，有机物在预处理阶段分解生成碳，均匀地分散于原料前驱体中，可以有效地抑制样品晶粒的过分长大，从而得到粒径小、电化学性能好的 $LiFePO_4$ 样品；而且有机酸分解所得碳作为还原剂，与纯 H_2 相比具有价廉、危险性低等优点；残留在样品中的过量的碳还可以作为导电剂提高材料的电子导电率，从而提高材料的电化学性能。HU 等[13]用乙二酸作为金属离子螯合剂合成了 $LiFePO_4$ 材料。WANG 等[14]用聚丙烯酸和柠檬酸作为螯合剂通过溶胶−凝胶法进行掺杂(Mg、Ti、Zr)和包覆碳，并比较了二者的差别。YANG 和 XU[15]在非水溶胶−凝胶体系中合成了颗粒细小、均匀的纳米 $LiFePO_4$ 材料，在低电流密度下(1/100*C*)放电得到 165 mA·h/g 的放电容量；在 1/5*C* 和 2 *C* 倍率下仍然保持 150 mA·h/g 的放电容量，显示出非常好的电化学性能。

本文作者采用溶胶−凝胶法，以柠檬酸为络合剂和碳源，制备 $LiFePO_4$/C 正极材料，研究 $LiFePO_4$ 的物相结构及其电化学性能。

1　实验

1.1　材料的制备

以物质的量比 1:1:2 称取 $Fe(NO_3)_3·9H_2O$、LiH_2PO_4 和柠檬酸(均为分析纯)，溶解于去离子水中形成 1 mol/L 的溶液。在恒温水浴中磁力搅拌下，分别将 $Fe(NO_3)_3$ 溶液和 LiH_2PO_4 溶液逐滴加入到柠檬酸溶液中，用氨水调节其 pH 值，85 ℃下加热除去水分形成凝胶，凝胶在真空干燥箱中 120 ℃干燥 12 h，研磨后在管式炉中氩气气氛下于 700 ℃煅烧 10 h，制得 $LiFePO_4$/C 复合材料。

1.2　材料的表征

采用 Nicolet560 傅里叶变换红外光谱仪对前驱体和样品进行红外表征，扫描范围为 4 000~500 cm^{-1}。采用 RigaKu D/max2550VB+18 kW 转靶 X 射线衍射仪(CuK_a)对样品进行物相分析，管电压为 40 kV，管电流为 300 mA，扫描范围为 10°~ 70°，扫描速度为 4(°)/min。

1.3　电化学性能测试

将制得的样品、乙炔黑、聚四氟乙烯按质量比 80:10:10 均匀混合，涂在约 1 cm^2 的不锈钢网上，然后置于真空干燥箱 120 ℃下干燥 12 h，压片后得到正极片。以金属锂片为对电极，电解液采用 1 mo1/L $LiPF_6$/EC+DMC+EMC(体积比为 1:1:1)，在氩气保护的 MBRAUN 手套箱中组装成模拟电池，H_2O 和 O_2 体积分数均小于 10^{-12}。采用武汉力兴公司制造的 PCBT−32−D 程控电池测试仪检测样品的电化学性能，充放电电压范围为 2.5~4.2 V。采用上海辰华公司生产的 CHI660A 型电化学工作站进行循环伏安测试，扫描速率为 0.1 mV/s，电压扫描范围为 2.7~4.2 V。电化学阻抗测试采用德国生产的 ZAHNER−IM6 型电化学工作站，交流电压振幅为 5 mV，频率范围为 10^{-2}~10^5 Hz。

2　结果与讨论

2.1　样品的物相和结构特征

分别对制备的前驱体和煅烧后的样品进行红外光谱测试，结果如图 1 和 2 所示。

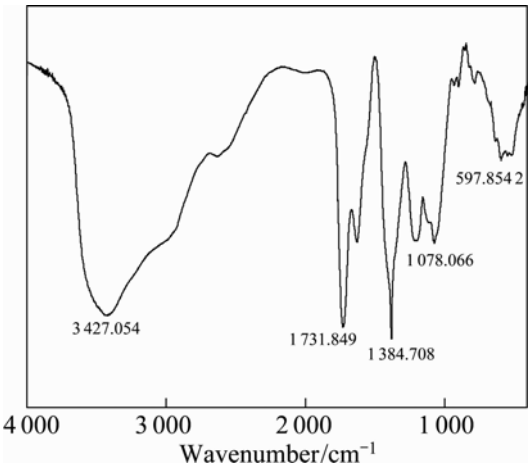

图 **1**　前驱体的 FTIR 谱

Fig.1　FTIR spectrum of precursor

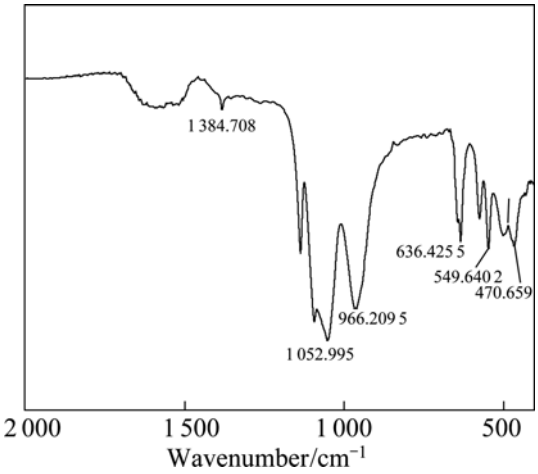

图 **2**　$LiFePO_4$ 样品的 FTIR 谱

Fig.2　FTIR spectrum of $LiFePO_4$ sample

图 1 所示的前驱体的 FTIR 图谱在 3 427.054 cm^{-1} 处有一个宽大的吸收峰，对应于 O—H 的伸缩振动，而 1 632 cm^{-1} 为 O—H 的弯曲振动吸收峰，1 731.849 cm^{-1} 处吸收峰为酯基 C═O 的伸缩振动峰，1 217 cm^{-1} 为 C—O 的伸缩振动峰，表明前驱体中含有柠檬酸的羟基和羧基结构。FTIR 图谱中在 400~1 200 cm^{-1} 存在 P—O 的特征吸收峰，1 384.708 cm^{-1} 则为 N—O 的特征吸收峰，表明原料形成螯合物前驱体后，达到了原子级的混合。

前驱体经过热处理后，有机物分解以 CO 和 CO_2 形式释放出去，酯、螯合物、羧酸盐及醇的特征峰完全消失，只存在磷酸根的特征峰。图 2 中各吸收峰的位置与文献[16]报道的基本一致。$LiFePO_4$ 的吸收峰主要位于 1 200~400 cm^{-1}，由两个谱带组成，一个是 1 200~900 cm^{-1} 的强吸收，另一个是 700~400 cm^{-1} 的中强吸收。1 138.708 cm^{-1} 归属于 PO_2 的伸缩振动模式；1 095 cm^{-1} 和 1 052.995 cm^{-1} 均归结于 P—O 的反对称伸缩振动。$LiFePO_4$ 中 P—O 键的对称伸缩振动出现于 966.2095 cm^{-1}、652 cm^{-1} 和 636.4255 cm^{-1}；PO_2 的反对称伸缩振动出现于 577 cm^{-1}；PO_2 的对称弯曲振动出现于 469 cm^{-1} 和 549.6402 cm^{-1}。另外，507 cm^{-1} 处还有表示 PO_2 摇摆振动的峰。同时，在红外光谱图中还出现了许多小峰，说明以柠檬酸为碳源制备的 $LiFePO_4$/C 复合材料的红外光谱可能受到了包覆碳的影响，结构发生了较小的变化。

样品的 X 射线衍射谱如图 3 所示。由图 3 可看出，各衍射峰的位置与 $LiFePO_4$ 标准谱图基本吻合，没有发现杂质峰，说明通过溶胶−凝胶法在 700 ℃合成的样品具有纯相的橄榄石结构。根据 X 射线衍射理论，在晶粒尺寸小于 100 nm 时，样品晶粒尺寸可以用 Debye-Scherrer 公式计算，算出相应 $LiFePO_4$/C 样品的粒径为 30 nm。

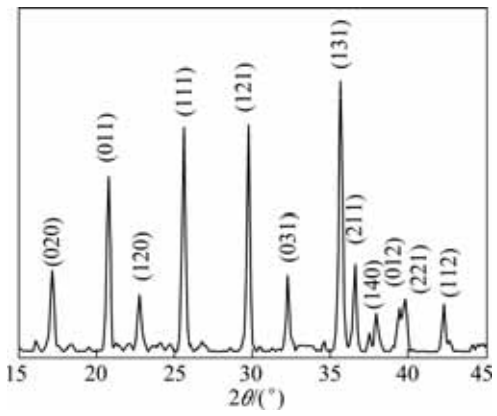

图 3 在 700 ℃合成的 $LiFePO_4$ 样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of $LiFePO_4$ sample sintered at 700 ℃

2.2 样品的电化学性能

以 0.1*C* 对样品进行充放电性能测试，图 4 所示为样品的首次充放电曲线。由图 4 可知，样品在 3.4 V 左右具有稳定的充放电平台，首次充电比容量为 134.4 mA·h/g，放电比容量为 127.2 mA·h/g，充放电效率为 94.6%。充放电容量并没有其他研究者所得结果的高，可能是由于样品的形貌不规则，样品中碳含量过高且分布不均匀所致。通过溶解法测得产物中的碳含量为 10.81%。过高的碳含量虽然能使电导率得到提高，但降低了其振实密度，同时减少了活性物质的量而导致电池的总容量降低。最佳的制备工艺条件还有待进一步研究。

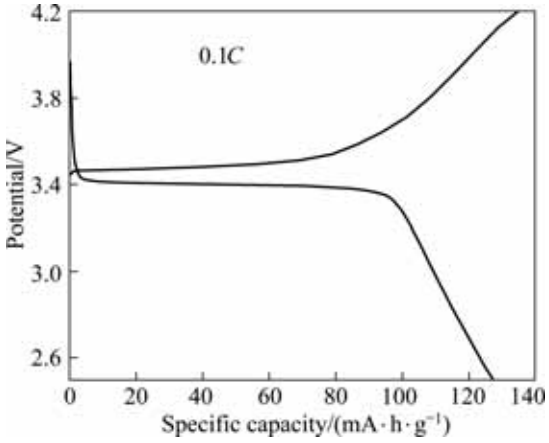

图 4 $LiFePO_4$ 以 0.1*C* 充放电的首次充放电曲线

Fig.4 First discharge curves of $LiFePO_4$ sample at 0.1*C*

图 5 所示为样品在不同倍率下的循环性能。由图 5 可看出，在前 20 次循环内，当样品以 0.1*C* 电流充放电时，样品的放电容量先增大后减小，第 3 次循环时，达到最大值(147.5 mA·h/g)，最后保持在 126.3 mA·h/g，材料的比容量几乎没有下降，样品平均每次循环容量衰减为 0.035%。从 20 到 30 次循环中，当样品以 0.2*C* 电流充放电时，样品的比容量从 106.2 mA·h/g 下降到 105.7 mA·h/g，平均每次循环容量衰减 0.041%。当充放电电流增大到 0.5*C* 时，首次放电比容量为 83.3 mA·h/g，10 次循环后，容量反而上升到 84.5 mA·h/g。当充放电电流继续增大到 1.0*C* 时，首次放电比容量仅为 70.6 mA·h/g，但循环性能较好。由此可见，该材料在小倍率充放电时，具有较好的放电比容量和循环性能，而大倍率充放电时其放电比容量较低。这是由于材料的离子导电率很低引起的，与文献报道的一致。

在常温下，采用三电极体系，工作电极为 $LiFePO_4$，以锂片为对电极和参比电极，扫描电压范围为 2.7~4.2 V，扫速为 0.1 mV/s，进行循环伏安测试。

图 6 所示为新鲜电极的循环伏安曲线。由图 6 可知，电极的氧化峰和还原峰峰形对称，氧化峰与还原峰面积也近似相等，表明电极有较好的可逆性。氧化峰电位和还原峰电位分别为 3.639 V 和 3.279 V，两者之差为 0.36 V，说明电极反应过程动力学性能较好，极化较小。

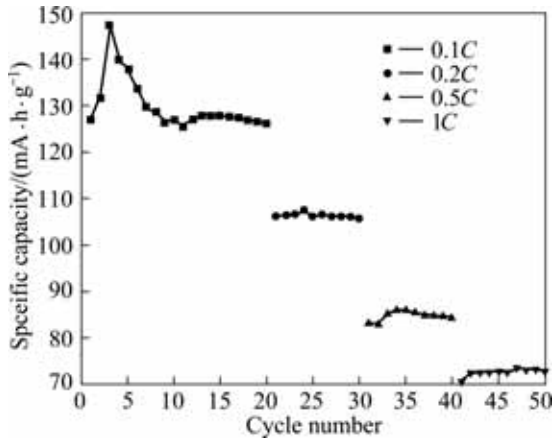

图 5　$LiFePO_4$ 在不同倍率下的循环曲线

Fig.5　Cycling curves of $LiFePO_4$ sample at different discharge rates

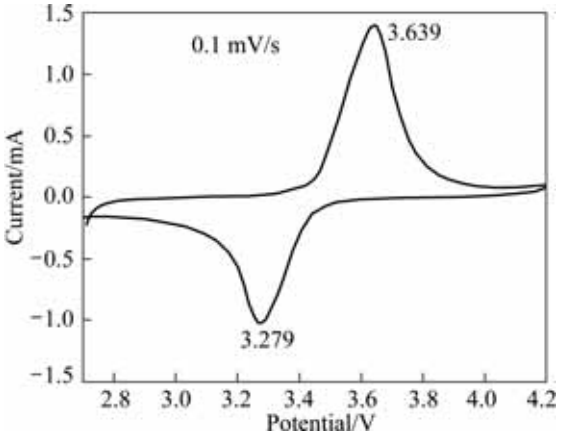

图 6　$LiFePO_4$/C 的循环伏安曲线

Fig.6　CV curves of $LiFePO_4$/C at scan rate of 0.1 mV/s

锂离子在电极体系中的运动不但要克服溶液中的电阻，而且还要在界面处发生电荷转移反应，进入 $LiFePO_4$ 的内部扩散。而电化学阻抗谱是电化学研究中常用的方法之一，以助于了解各个界面的性质与电极反应动力学以及反应机理。图 7 所示为模拟电池充电到开路电压 3.4 V 下测试的交流阻抗图。从图 7 可以看出，体系的交流阻抗谱图主要由 3 部分组成：高频区的半圆对应于 Li^+在正极表面膜中迁移的膜电阻 R_f，中频区的半圆代表电荷转移电阻 R_{ct}，低频区的直线对应于 Warburg 阻抗。跟据以上分析，提出如图 8 所示的等效电路图，并采用 ZView2 软件对以上电化学阻抗图谱进行拟合(见表 1)。根据拟合结果可得 R_f=24.83 Ω，R_{ct}=26.91 Ω，低于其他文献所报道的值[17]。$LiFePO_4$ 的电子导电性能不佳(约为 10^{-9} S/cm，室温)，采用碳包覆可以明显改善其导电能力，表现在 R_{ct} 的降低，从而在电极表面的电荷传递更易发生。

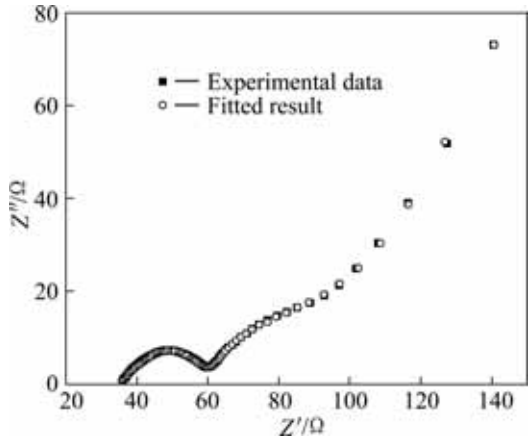

图 7　$LiFePO_4$/C 的交流阻抗图及拟合结果

Fig.7　Nyquist plots and fitting result of $LiFePO_4$/C at 3.4 V

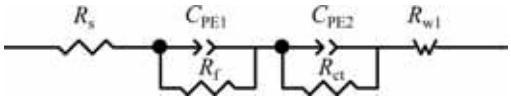

图 8　等效电路图

Fig.8　Equivalent circuits

表 1　样品在开路电压 3.4 V 下的阻抗拟合结果

Table 1　Fitted results of impedance parameters of sample at open potential of 3.4 V

Open potential/V	R_s/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω
3.4	35.89±2.15	26.15±0.49	24.14±0.42

3　结论

1) 采用溶胶−凝胶法，以柠檬酸为络合剂和碳源，制备了碳包覆的 $LiFePO_4$ 正极材料。

2) 通过 XRD、FIRT 及相关电化学测试方法对合成的 $LiFePO_4$/C 进行表征，发现该材料具有单一的橄榄石型的晶体结构，颗粒粒径较小。

3) 样品具有较好的充放电比容量和循环性能，在 0.1C 倍率下的首次放电比容量为 127.1 mA·h/g。

4) 循环伏安测试表明电极有较好的可逆性，极化

较小。交流阻抗测试表明，正极表面 SEI 膜电阻 R_f=24.83 Ω，电荷转移电阻 R_{ct}=26.91 Ω。

REFERENCES

[1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188−1194.

[2] CHUNG S Y, BLOCKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nat Mater, 2002, 1: 123−128.

[3] BAUER E M, BELUTTO C, PASQUALI M, PROSINI P P, RIGHINi G. Versatile synthesis of carbon-rich $LiFePO_4$ enhancing its electrochemical properties[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, 7(4): A85−A87.

[4] MI C H, CAO Y X, ZHANG X G, ZHAO X B, LI H L. Synthesis and characterization of $LiFePO_4$/(Ag+C) composite cathodes with nano-carbon webs[J]. Power Technol, 2008, 181: 301−306.

[5] HERLE P S, ELLIS B, COOMBS N, NAZAR L F. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates[J]. Nat Mater, 2004, 3(3): 147−152.

[6] DOMINKO R, GABERSCEK M, DROFENIK J, BELE M, PEJOVNIK S, JAMNIK J. The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries[J]. J Power Sources, 2003, 119/121: 770−773.

[7] BAUER E M, BELLITTO C, RIGHINI G, PASQUALI M, DELL E A, PROSINI P P. A versatile method of preparation of carbon-rich $LiFePO_4$: A promising cathode material for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2005, 146: 544−549.

[8] DOKKO K, KOIZUMI S, SHARAISHI K, KANAMURA K. Electrochemical properties of $LiFePO_4$ prepared via hydrothermal route[J]. J Power sources, 2007, 165(2): 656−659.

[9] 张 静, 刘素琴, 黄可龙, 赵裕鑫. $LiFePO_4$: 水热合成及性能研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(5): 433−436.
ZHANG Jin, LIU Su-qin, HUANG Ke-long, ZHAO Yu-xin. LiFePO4: Hydrothermal synthesis and properties[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 21(5): 433−436.

[10] DOMINKO R, BELE M, GABERSCEK M, REMSKAR M, HANZEL D, GOUPIL J M, PEJOVNIK S, JAMNIK J. Porous olivine composites synthesized by sol-gel technique[J]. J Power Sources, 2006, 153(2): 274−280.

[11] PROSINI P P, CAREWSKA M, SCACCIA S, WISNIEWSKI P, PASSERINI S, PASQUALI M. A new synthetic route for preparing $LiFePO_4$ with enhanced electrochemical performance[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(7): 886−890.

[12] MASASHI H, KELICHI K, AZUMA Y, YUKAWA M, SUHARA M. Synthesis of $LiFePO_4$ cathode material by microwave processing[J]. J Power Sources, 2003, 119/121: 258−261.

[13] HU Y Q, DOEFF M M, KOSTECKI R, FINONES R. Electrochemical performance of sol-gel synthesized $LiFePO_4$ in lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(8): 1279−1285.

[14] WANG G X, BEWLAY S, YAO J, AHN J H, DOU S X, LIU H K. Characterization of $LiM_xFe_{1-x}PO4$ (M = Mg, Zr, Ti) cathode materials prepared by the sol-gel method[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, 7(12): 503−506.

[15] YANG J S, XU J J. Nonaqueous sol-gel synthesis of high-performance $LiFePO_4$[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, 7(12): 515−518.

[16] BURBA C M, FRECH R. Raman and FTIR spectroscopic study of Li_xFePO_4: $0<x<1$[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(7): 1032−1038.

[17] GAO F, TANG Z Y. Kinetic behavior of $LiFePO_4$/C cathode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2008, 53: 5071−5075.

(编辑 杨 华)