

文章编号: 1000-324X(2007)04-0631-06

高温固相还原法合成 LiFePO_4/C 正极材料及其电化学性能

谢 辉¹, 周震涛²

(1. 电子科技大学 中山学院化学与生物系, 中山 528402; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 以 Fe_2O_3 为铁源, 用环氧树脂对反应前驱体进行包覆, 通过固相还原法制备了 LiFePO_4/C 复合正极材料. 采用 XRD、SEM、循环伏安以及充放电测试等方法对其晶体结构、表观形貌和电化学性能进行了研究. 研究表明, 煅烧温度对材料的电化学性能有较大影响, 在 700°C 煅烧所得产物为单一的橄榄石型晶体结构, 粒径分布较均匀, 且具有良好的电化学性能. 以 0.1C 倍率进行充放电, 其首次放电容量为 150.3mAh/g , 充放电循环 20 周后, 容量保持率达 99.2%; 以 1.0 、 2.0C 倍率进行充放电, 其首次放电容量分别为 131.4 和 122.1mAh/g . 其在过充条件下的电性能也佳, 过充后还能继续放电, 但在过放电条件下, 其电性能迅速劣化.

关 键 词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸铁锂; 固相还原

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A

Synthesis and Electrochemical Performances of LiFePO_4/C Composites by Solid State Reduction Method

XIE Hui¹, ZHOU Zhen-Tao²

(1. Electrochemical and Biologic Department, Zhong Shan College, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan 528402, China; 2. College of Material Science & Engineering, South-China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The LiFePO_4/C composite cathode materials for lithium-ion batteries were synthesized by a solid state reduction method. The crystalline structure, morphology of particles, and electrochemical performance of the sample were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope, charge-discharge test and cyclic voltammetry. The results show that the composite synthesized at 700°C has a simple pure olive-type phase with small particles, and uniformly distribution of grain sizes, and shows the best electrochemical performances with 1st discharge specific capacity 150.3mAh/g and 20th discharge specific capacity retention ratio 99.2% at 0.1C rate. It also shows good rate capability with 131.4mAh/g , 122.1mAh/g at the high rate of 1.0C and 2.0C , respectively. With the excellent characteristic to resist overcharge, this composite can retain its microstructure even after long time overcharge, but it is vulnerable to overdischarge.

Key words lithium-ion batteries; lithium iron phosphate; solid state reduction

1 引言

作为锂离子电池正极材料, 橄榄石型 LiFePO_4 的优点是不言而喻的, 凭借其价格低廉、安全性好、热稳定性高以及无环境污染等突出优势, 引起了电池界研究工作者的密切关注, 被认为是极有

应用潜力的锂离子电池特别是动力锂离子电池正极材料之一^[1-3]. 然而, 目前该材料还存在一定问题, 一方面, 由于 LiFePO_4 的电子导电率较低, 充放电时 Li^+ 在 LiFePO_4 - FePO_4 两相之间的扩散系数也不大^[4-6], 因此该材料放电容量不高、高倍率充放电时会发生严重的容量衰减; 另一方面, 合成

收稿日期: 2006-08-07, 收到修改稿日期: 2006-10-09

基金项目: 河南省重大科技攻关项目 (0522020300)

作者简介: 谢 辉 (1976-), 男, 博士. E-mail: huixiefly@126.com

LiFePO_4 通常是采用二价铁的有机盐 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为铁源, 而工业上一般是采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 来制备 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 这需要采用草酸或草酸盐, 也增加了原料的成本, 同时二价铁很不稳定, 在合成过程中容易氧化三价铁, 这些因素都大大限制了 LiFePO_4 的实用化进程.

针对 LiFePO_4 存在的上述缺陷, 研究者们曾采用三价铁的化合物为铁源, 通过在原料烧结过程中加入碳源, 使之在高温下发生还原反应合成碳掺杂 LiFePO_4 复合材料, 从而提高材料的电性能^[7,8]; 但这些方法中有的采用了价格较贵的铁源, 有的则存在制造工艺复杂等缺点. 本文采用化学性质更为稳定、价格更低廉的 Fe_2O_3 为原料, 同时采用环氧树脂对反应前驱体进行包覆的方法, 在高温下通过固相还原反应制备了 LiFePO_4/C 复合材料, 考察了煅烧温度对其晶体结构、表面形貌和电化学性能的影响, 并对其在过充、过放电条件下的充放电特性进行了研究.

2 实验

2.1 材料合成

以 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 合成反应前驱体, 用环氧树脂作为碳源, 通过固相还原法制备 LiFePO_4/C 复合材料. 按物质的量比为 0.5:1.0:0.5 分别称取一定量的 Fe_2O_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 Li_2CO_3 , 用无水乙醇作分散剂球磨混合均匀后, 在氮气气氛中于 300°C 下加热 6h, 冷却后研磨得到反应前驱体, 将此前驱体与用无水乙醇分散的环氧树脂均匀混合后, 往其中加入一定量的乙二胺, 在烘箱中于 50°C 保温 2h, 使之固化, 然后在氮气气氛中于 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 下煅烧 24h, 冷却、研磨后即得 LiFePO_4/C 复合材料.

2.2 晶体结构和表面形貌分析

用德国生产的 Siemens D500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对所得材料进行晶体结构分析. Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 为辐射源, 管电压 3kV, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 45^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$. 用日本制造的 HITACHI S-550 型扫描电子显微镜 (SEM) 对材料的形貌进行分析.

2.3 电化学性能测试

以所得材料为正极活性物质组装成双电极实验电池. 正极膜的质量组成为活性物质: 乙炔黑: 聚四氟乙烯 (乳液, 固含量为 10%)=85:10:5, 厚度 $\leq 0.1\text{mm}$, 将正极膜滚压在不锈钢网上制成正极片; 以金属锂片作为负极; 隔膜为进口聚丙烯微孔膜 (Celgard2300); 电解液为 1mol/LLiPF_6 /碳酸乙烯酯

(EC)+碳酸二甲酯 (DMC)(体积比 1:1), 在相对湿度 $<2\%$ 的手套箱中组装成实验电池. 电池的充放电性能测试在室温下进行, 用广州电器科学研究所生产的 BS-9300 型二次电池性能检测仪进行充放电循环测试, 以一定的充放电倍率进行充放电, 其中正常充放电实验的充电终止电压为 $4.3\text{V}(vs \text{Li}^+/\text{Li})$, 放电截止电压为 2.8V ; 而过充实验的设定充电终止电压为 10V , 过放电实验的放电终止电压为 0.5V . 复合材料循环伏安测试采用三电极体系, 在上海辰华公司生产的 CHI-660A 电化学工作站进行测试. 扫描电压范围: $2.8\sim 4.3\text{V}$, 扫描速率: 0.5mV/s .

3 结果和讨论

3.1 复合材料的晶体结构

为了考察在不同煅烧温度下所得复合材料的晶体结构, 我们对其作了 XRD 分析, 所得结果如图 1 所示. 可以看出, 经 700°C 煅烧所得复合材料为有序的橄榄石晶体结构, 在其 XRD 图谱中没有出现明显的杂质峰; 而对在 500 和 800°C 煅烧所得材料而言, 除了 LiFePO_4 的衍射峰外, 均出现了其他物种的衍射峰. 经分析, 在 500°C 煅烧所得复合材料中的杂相主要为 Fe_2O_3 (其衍射峰用 “◆” 标示); 而 800°C 煅烧所得复合材料则出现了 Fe_2P 的衍射峰 (用 “▽” 标示)^[9]. 这可能是因为, 当煅烧温度较低 (如 500°C) 时, 原料中环氧树脂分解所产生的碳黑或一氧化碳等还原剂与 Fe_2O_3 之间的反应不充分, 不足以将原料中的三价铁全部还原成二价铁; 而当煅烧温度过高 (如 800°C) 时, 还原剂的还原能力又过强, 在将三价铁全部还原成二价铁的同时, 还能继续发生副反应形成 Fe_2P . 由于 Fe_2O_3 和 Fe_2P 不具有电化学活性, 同时还可能会对材料晶格的稳定性产生不利的影响, 从而导致材料电性能较差.

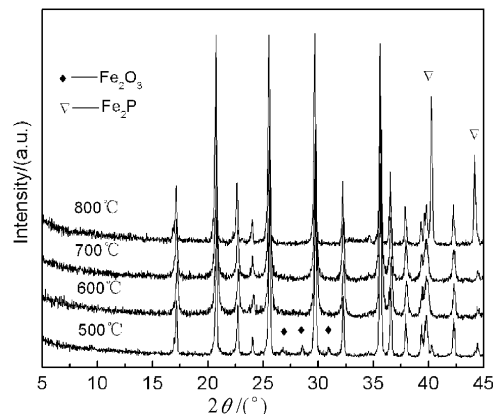


图 1 不同煅烧温度所得复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the composite sample synthesized under different calcined temperatures

3.2 复合材料的表观形貌

图 2 为不同煅烧温度下所得 LiFePO_4/C 的 SEM 照片. 可以看出, 由 500°C 煅烧所得复合材料的颗粒较小, 粒径不足 $1\mu\text{m}$; 随着煅烧温度逐渐升高, 材料的粒径也随之缓慢增大; 当煅烧温度为 700°C 时, 样品的粒径为 $1\mu\text{m}$ 左右, 且颗粒分布也较均匀; 而当煅烧温度为 800°C 时, 材料的粒径又急剧增大, 均匀分布在颗粒表面的碳包覆层也清晰可见. 这是因为随着煅烧温度的升高, 晶体在不断地生长与完善; 但是当温度过高又可能会使晶粒的过大生长和材料颗粒的聚集, 导致材料粒径的增长, 这将增大锂离子在充放电过程中的迁移路径, 使得 Li^+ 在颗粒中不能充分地进行扩散, 从而降低了材料的活性物质利用率, 导致材料电性能变差.

3.3 复合材料的充放电循环可逆性能

为了考察不同煅烧温度下所得 LiFePO_4/C 的充放电循环可逆性能, 我们用该材料作为正极活性物质组装成二电极实验电池, 以 $0.1\text{C}(15\text{mA/g})$ 的电流密度进行恒电流充放电, 所得首次充放电曲线如图 3 所示. 从图中可以看出, 在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 的范围内, 在各煅烧温度下所得复合材料的充放电平台的电位变化均很平缓, 其充电平台电位在 3.47V 左右, 放电平台电位在 3.40V 左右, 随着煅烧温度的

升高, 所得复合材料的充放电比容量也随之增大, 当煅烧温度为 700°C 时, 复合材料的首次放电比容量最大, 达 150.3mAh/g ; 首次充放电效率为 98.5% , 经 20 次充放电循环后, 容量保持率达 99.2% , 显示出了优异的循环可逆性能. 而在 800°C 的煅烧温度下所得复合材料的电性能最差, 其首次充、放电比容量仅为 140.1 和 127.9mAh/g , 充、放电平台之间的电位差达 0.11V , 显示出了较大极化作用, 而且其充放电循环性能也很差, 20 次充放电循环后的容量损失率达 21.9% . 这是因为在较高的煅烧温度下, 合成原料之间的反应比较充分, 有利于形成纯度较高、结晶相对完整的材料, 故适当提高煅烧温度有利于材料电性能的提高; 但煅烧温度过高时, 材料的晶粒生长过大, 还有可能导致发生其他副反应, 不利于锂离子在材料中的嵌、脱, 从而使材料电性能劣化, 因此, 煅烧温度过高或过低都对 LiFePO_4/C 电性能均有不利的影响, 而以 700°C 左右为宜.

3.4 复合材料的循环伏安特性

为了研究在最佳煅烧温度下 (700°C) 所得 LiFePO_4/C 的循环伏安特性, 以金属锂片作参比电极和对电极, 采用三电极体系, 以 0.5mV/s 的速率进行循环伏安测试, 所得结果如图 4 所示.

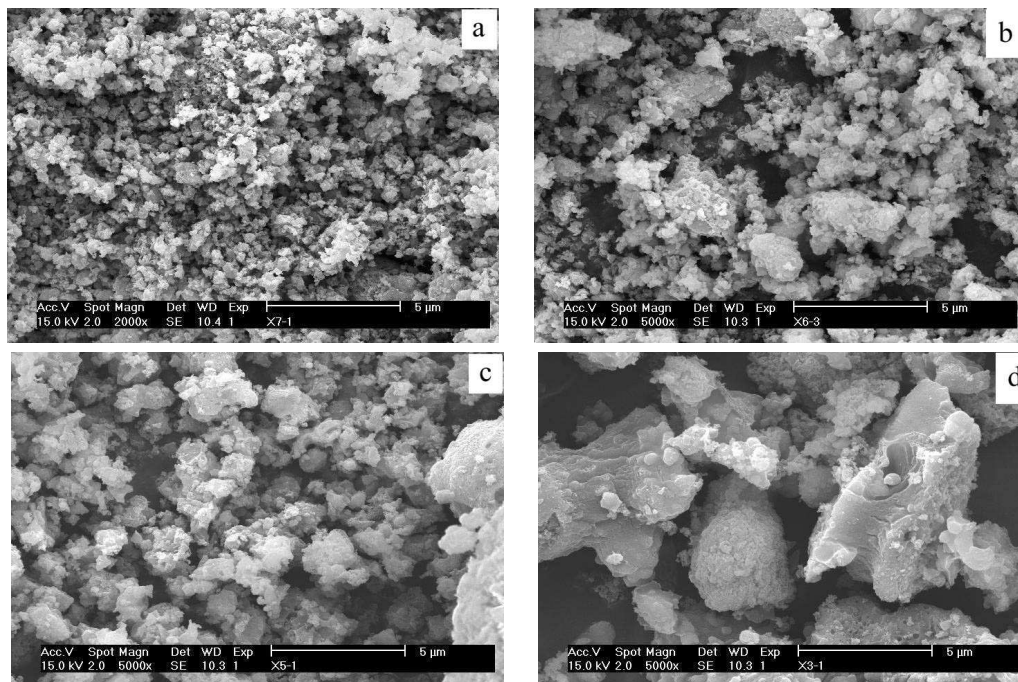


图 2 不同煅烧温度下所得复合材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the composites synthesized at different calcining temperatures

a: 500°C ; b: 600°C ; c: 700°C ; d: 800°C

从图 4 中可以看出,该复合材料每次扫描的循环伏安曲线重现性好,其阳极峰较尖锐,峰面积较大,而阴极峰略有拖尾,其峰面积略小于阳极峰面积,但两峰之间的电位差较大(0.27V).因为循环伏安曲线阴极峰和阳极峰的面积反映阴、阳极反应电量,因此,阴极峰和阳极峰面积的大小,实际反映电极内部的极化状态和活性物质的利用率^[10].对于 LiFePO_4/C 这种固态离子化合物而言,在较快扫描速度(0.5mV/s)下,由于 Li^+ 在 $\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$ 两相之间的扩散系数小,活性物质未能充分利用,锂的嵌、脱过程主要发生在表面区域,而且由于扫描速度快,极化较严重,使阴、阳极峰的峰值电位差变大(理想的单电子可逆氧化-还原反应峰电位差为 0.059V).但由于复合材料中 LiFePO_4 和充电态(脱锂)的 FePO_4 结构很稳定,快速循环伏安扫描过程中其微观结构未发生变化,从而表现出非常好的循环性能,这与恒电流充放电循环测试结果也是一致的.

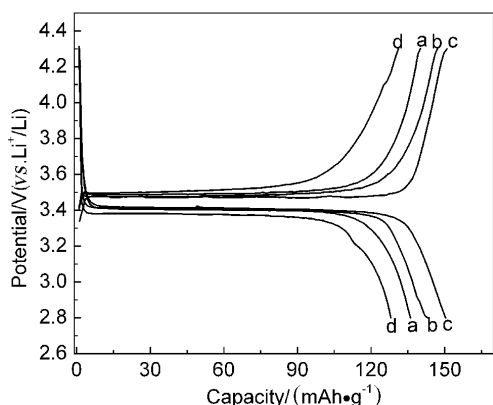


图 3 不同煅烧温度下所得复合材料的首次充放电曲线及循环性能

Fig. 3 The first charge-discharge curves and cyclic performances of the composites synthesized at different calcining temperatures

a: 500°C; b: 600°C; c: 700°C; d: 800°C

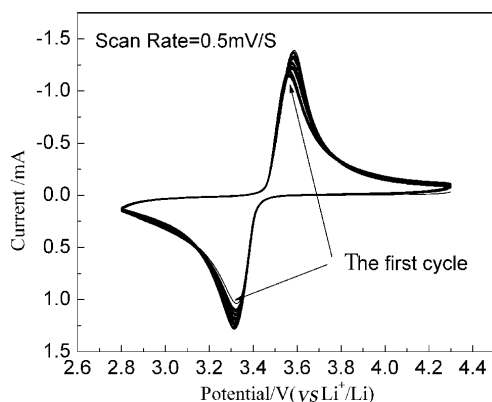


图 4 在 700°C 下所得复合材料的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the composite synthesized at 700°C

3.5 复合材料的倍率放电性能

为了研究在 700°C 下煅烧所得 LiFePO_4/C 的高倍率充放电性能,将该材料组装成实验电池,分别在 0.2、0.5、1.0 和 2.0C 倍率下进行充放电,所得实验结果如图 5 所示.可以看出,该材料的倍率性能好,分别以 0.5C、1.0C 倍率进行放电,其放电比容量分别为 142.3、131.4mAh/g;即使在 2.0C 的放电倍率下,其放电比容量也高达 122.1mAh/g,且放电曲线在 3.35V 附近仍具有较平坦的放电电位平台,与 0.2C 倍率下的放电平台(~3.40V)相比,仅下降了约 0.05V,表明即使在较高的倍率下进行充放电,复合材料内部发生的极化作用也较小.这是因为在制备过程中采用的碳源(环氧树脂)可作为还原剂,其在高温下分解的产物(如碳、一氧化碳等)可将三价铁源还原成二价铁,而过量的碳又可以作为电子传输的桥梁,增强正极材料活性物质颗粒之间的电子传导性能,从而提高了材料的放电比容量及高倍率充放电性能.

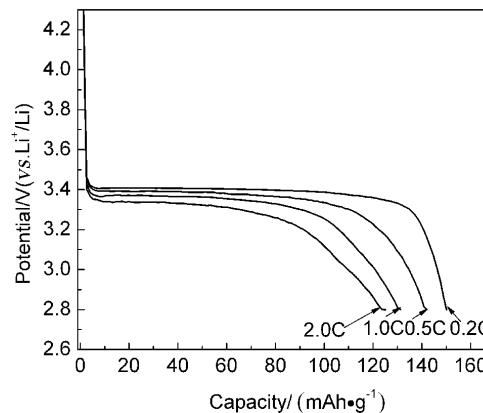
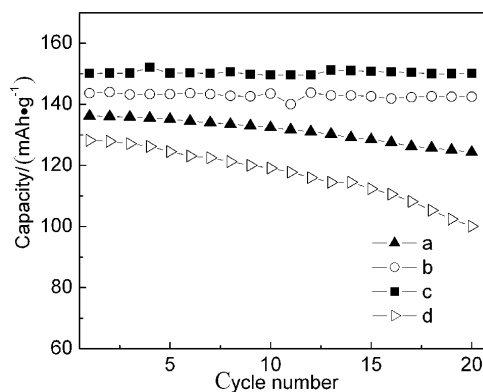


图 5 700°C 下所得复合材料在不同放电倍率下的放电曲线

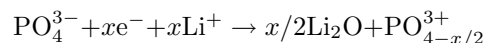
Fig. 5 Discharge curves of the composite synthesized at 700°C with different discharge rate

3.6 复合材料在过充、过放电条件下的电性能

作为锂离子电池正极材料,其抗过充、过放电能力是很重要的安全性能指标.为了考察在 700°C 下煅烧所得 LiFePO_4/C 在过充电条件下的电性能,用该材料组装成实验电池,在 0.2C 的倍率下进行过充电实验,充电终止电压为 10V ,过充后放电终止电压为 2.8V ,所得结果如图 6 所示.可以看出,在首次充电过程中,其充电曲线首先在 3.40V 附近出现一平稳的脱锂电位平台,随后充电电压在 $3.53\sim 5.20\text{V}$ 的区间内迅速上升;继续进行过充电,在 $5.20\sim 5.48\text{V}$ 之间出现了另一个电位平台.在充电比容量达到 1350.0mAh/g 后放电,其放电比容量仍然很高,为 155.8mAh/g .这是因为 LiFePO_4 与电解液之间相容性很好,不存在钴系、锰系材料等对电解液氧化较强的催化作用^[11],因此电解液在 LiFePO_4 电极上的氧化电压较高,过充后还能继续放电.然而,在过充后的第二个正常充放电循环中,复合材料的充放电比容量急剧下降,分别为 120.0 和 114.0mAh/g ,充放电平台的电位差高达 0.25V ,表现出较大的极化作用.据此,我们推测可能是电解液的分解造成了实验电池性能的恶化.为了验证这一猜想,将实验电池在手套箱中拆解,用新电解液重新组装成实验电池后进行了循环伏安测试,所得结果如图 7 所示.可以看出,该复合材料的循环伏安曲线出现了尖锐的氧化、还原峰.这说明换用新电解液后,锂离子在材料的内部仍然可以充分地嵌、脱反应;同时也表明在过充电的条件下,该材料仍能基本保持其橄榄石型的晶体结构.

为了进一步考察复合材料在过放电条件下的电性能,用该材料组装成实验电池进行过放电实验,充电终止电压为 4.3V ,放电终止电压为 0.5V ,所得结果如图 8 所示.可以看出,在首次充放电循环

过程中,复合材料首次充电比容量为 151.2mAh/g ,当放电到 2.8V 时,其放电比容量为 149.8mAh/g (见曲线的 MN 段),放电电压在 $2.8\sim 1.3\text{V}$ 的区间内迅速下降;再进行过放电时,在 1.3V 以下又出现了另一电压平台(见放电曲线的 OP 段),放电至 0.5V 时,此平台区间的容量达 400.0mAh/g .在随后的充放电循环过程中,材料的充放电比容量显著降低.到第 4 次充放电循环时,材料已完全无充放电比容量可言.为了分析材料电性能劣化的原因,首先将实验电池拆解,换用新电解液后,重新组装成实验电池进行循环伏安测试,所得结果如图 9 所示.可以看出,其循环伏安曲线较杂乱,氧化、还原峰已不甚明显,说明材料已基本无电化学活性.这是因为在过放电条件下,复合材料中的 Fe^{2+} 很不稳定,它会被还原至更低的价态,甚至形成单质铁^[12].而对 PO_4^{3-} 而言,它也可以通过下列反应式进行还原:



然后还可能进行其他复杂的反应.所有这些生成物,都是不能进行锂离子的嵌、脱反应.有关磷酸铁锂在过放电条件下的反应机理至今尚未见相关的文献报道.因此,如果将该复合材料用于锂离子电池生产,对其进行过放电保护也是一个必须重点考虑的因素之一.

4 结论

1. 以价廉的 Fe_2O_3 为铁源,通过固相还原反应可合成具有橄榄石型晶体结构的 LiFePO_4/C 复合正极材料.

2. 煅烧温度对复合材料的晶体结构、表观形貌及充放电性能均有较大影响,在 700°C 下煅烧所得 LiFePO_4/C 为纯橄榄石晶体结构、无杂相且

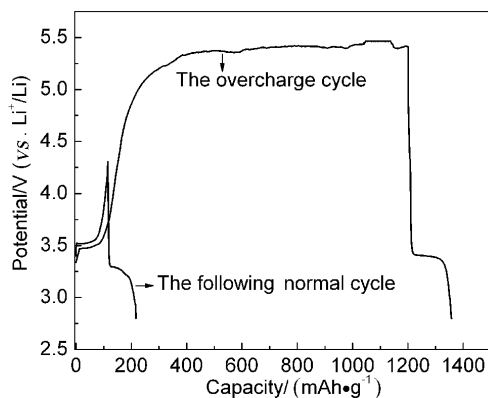


图 6 复合材料在过充时的电位曲线

Fig. 6 Voltage profiles of the composite under overcharge circumstances

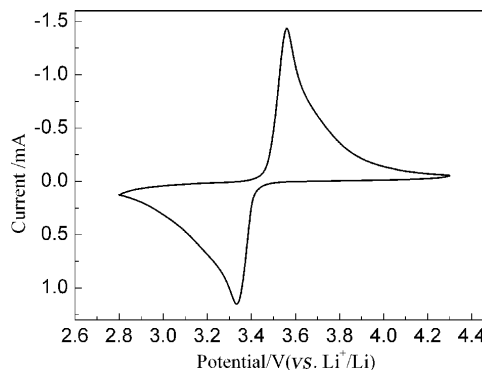


图 7 过充后复合材料在新电解液中的伏安图

Fig. 7 Cyclic voltammogram of the composite in the fresh electrolyte after the overcharge test

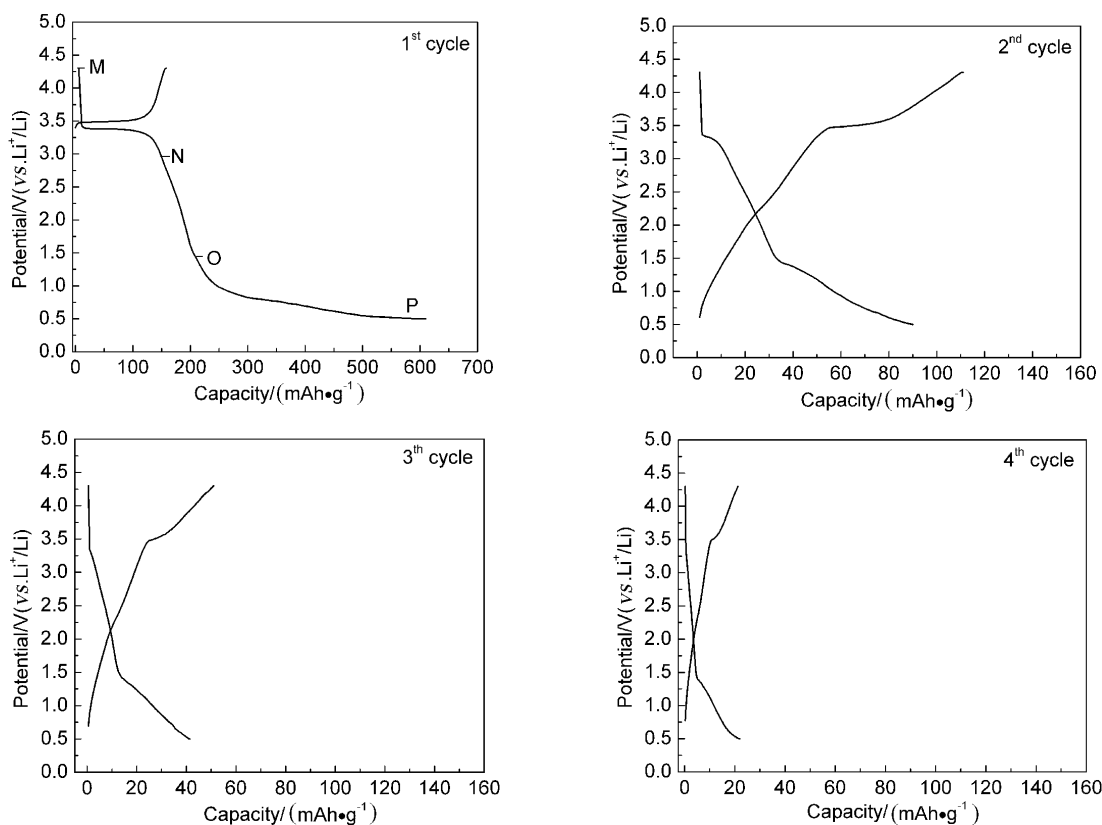


图8 复合材料在过放电条件下的电位曲线

Fig. 8 Potential curves of the composite under overdischarge conditions

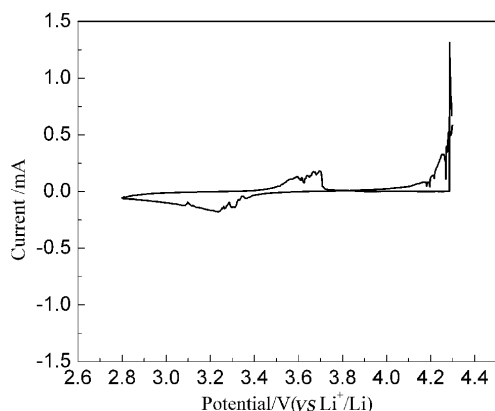


图9 过放电后复合材料在新电解液中的伏安图

Fig. 9 Cyclic voltammogram of the composite in the fresh electrolyte after the overdischarge test

粒径均一、细小的粉体材料。以 0.2C 倍率进行充放电, 该材料首次放电容量为 150.3mAh/g, 循环 20 周后的容量保持率达 99.2%; 而且还具有较佳的倍率充放电性能。

3. LiFePO_4/C 复合材料具有很好的抗过充电性能, 过充时电解液的氧化电压高, 在长时间过充后还能继续放电; 而在过放电条件下, 其微观结构则可能遭到严重破坏, 不能继续进行充放电。

参考文献

- [1] 卢俊彪, 唐子龙, 张中太, 等 (LU Jun-Biao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 666–670.
- [2] Striabel K, Shim J, Srinivasan V, *et al.* J. Electrochem. Soc., 2005, **152** (4): A664–A670.
- [3] Yang S, Song Y, Ngala K, *et al.* J. Power Sources, 2003, **119**: 239–246.
- [4] Andersson A S, Thomas John O S. J. Power Sources, 2001, **97**: 498–502.
- [5] 文衍宣, 郑绵平, 童张法, 等 (WEN Yan-Xuan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (1): 115–120.
- [6] 谢 辉, 周震涛 (XIE Hui, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (3): 591–598.
- [7] Gaberscek M, Dominko R, Bele M, *et al.* Solid State Ionics, 2005, **176**: 1801–1805.
- [8] 米常焕, 曹高劭, 赵新兵. 无机化学学报, 2005, **4**: 557–560.
- [9] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000. 67–90.
- [10] 张祖训. 超微电极电化学. 北京: 科学出版社, 1998. 15–35.
- [11] Barker J, Pynenburg R, Koksang R, *et al.* Electrochim. Acta, 1996, **41** (15): 2481–2488.
- [12] Takahashi M, Tobishima S, Takei K. Solid State Ionics, 2002, **148** (3-4): 283–289.