

文章编号: 1000-324X(2005)03-0666-05

LiFePO₄ 材料的制备与电池性能的研究

卢俊彪, 唐子龙, 张中太, 沈万慈

(清华大学材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 通过固相法合成了裂解碳包覆的具有亚微米球形颗粒团簇微结构的 LiFePO₄ 粉体材料. 材料中裂解碳百分含量为 5.01%, 一次颗粒粒径在 200~600nm, 团聚体粒径在 10 μ m 左右. 在 0.1、0.2、0.5 和 1C 的充放电速率下, 研究了材料的比容量和循环稳定性的变化. 当充放电速率 <1C 时, 随着充放电速率的增大, 材料的充放电平台和比容量并不随速率的增大而发生较大变化, 当充放电速率 \geq 1C 时, 材料的充放电电压平台迅速升高 (充电) 或降低 (放电), 比容量也有较大的降低; 随着充放电次数的增加, 材料的比容量有所增加, 然后趋于稳定. 在 30 个循环后材料的放电比容量分别为: 131.7、129.1、123.5 和 114.4mAh/g.

关 键 词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO₄; 造粒

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

1 引言

在锂离子电池正极材料中, LiFePO₄ 材料具有便宜、无毒、不吸潮、环境相容性好、矿藏丰富、比容量较高 (理论容量为 170mAh/g, 能量密度为 550Wh/kg)、稳定性好等特点^[1~4], 是一种颇具潜力的正极替代材料, 受到各国科研工作者的普遍关注. 但是目前也存在很多缺点, 比如 LiFePO₄ 电导率低、锂离子扩散速度小、充放电电流密度小以及充放电时间长的问题^[5~7]. 目前这种电极材料的制备方法最常用的为固相合成法, 由于该合成方法存在合成温度较高, 粒径分布大, 颗粒粗大等缺点, 而不能完全解决材料固有的局限性^[9~12]. 本文通过预合成 LiFePO₄ 后, 向材料中加入高分子物质 PVA 进行造粒的方法, 在材料中引入碳黑, 并且改变材料的微观结构, 从而获得可在较高的充放电速率下保持良好电化学性能的 LiFePO₄ 粉体材料.

2 实验

实验中用的试剂分别为 Fe(CO₂)₂·2H₂O (自制)、Li₂CO₃ (AR) 和 NH₄H₂PO₄ (AR). 首先将三种原料用无水乙醇作为介质, 球磨 6h. 烘干后, 在氮气气氛中 400°C 下保温 12h 预合成, 然后取出用 5wt% 的 PVA 溶液造粒. 造粒后装入氧化铝小舟中通入氮气进行气氛合成. 合成温度为 700°C, 保温 16h, 然后随炉冷却至室温. 整个过程中氮气流速为 0.3L/min.

收稿日期: 2004-04-19, 收到修改稿日期: 2004-07-12

基金项目: 国家自然科学基金 (50372033); 清华大学基础研究基金 (JC2003040)

作者简介: 卢俊彪 (1976-), 男, 博士研究生. E-mail: ljb01@mails.tsinghua.edu.cn

在氩气气氛的手套箱中封装电池. 正极由 75% 的活性物质、17% 乙炔黑、8% 聚偏氟乙烯 (PVDF) 组成. 混合物溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮中, 均匀地涂覆于铝箔上, 在 120°C 下于真空中干燥 4h, 然后在辊压机上压平. 将薄膜冲成 1cm^2 大小的圆片, 作为备用电极, LiFePO_4 含量为 $3.8\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右; 电解液采用 1mol/L LiPF_6 的 EC: DMC(1:1)(MERCK 公司) 混合液; 隔膜采用 Celgard 2400; 金属锂片作为负极.

热分析采用热重-差热分析仪 (TG-DTA), 由 X 射线粉末衍射仪 (Rigaku D/max III B) 确定最终产物的相组成. 用扫描电子显微镜和透射电镜观察其微观形貌和碳包覆情况. 用 LAND 2001A 测试系统表征材料的电化学性能. 充放电电压范围为 $2.5\sim 4.2\text{V}$, 电流密度分别为 0.1、0.2、0.5 和 1C , 测试温度为室温. 用浓盐酸溶解的方法确定合成材料中碳黑的含量.

3 结果和讨论

图 1 为前驱体混合物在惰性气体 Ar 保护下的失重与差热曲线. 前驱体混合物材料在 200 、 280 以及在 380°C 附近存在较强的失重和吸热现象. 分别对应于材料失去结构水、含

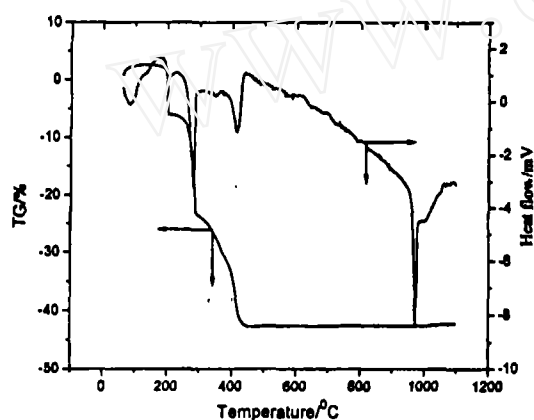


图 1 前驱体混合物的热失重曲线

Fig. 1 TG and DTA curves of precursors

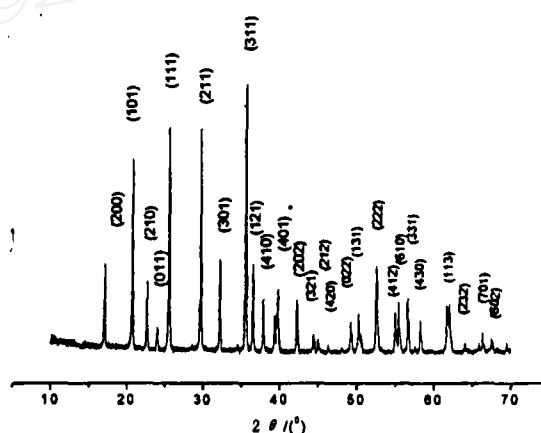


图 2 700°C 下合成造粒试样的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD of granulated LiFePO_4 powders sintered at 700°C

碳物质和铵盐的分解以及材料的形成. 在 970°C 左右, 出现很强的吸热峰, 对应的失重曲线没有什么变化, 这主要是对应于材料在氩气气氛下的最终分解, 因此有效地合成单相的 LiFePO_4 材料, 其合成温度必须控制在 970°C 以下.

实验采用了 Sung 等人的制备工艺^[13], 虽然在高温下固相合成的材料往往具有颗粒粗大分布不均匀的特点, 但是它具有较好的结晶性能, 并且合成温度太低材料中常常包含的非晶相成分会吸附空气或者其他气体, 从而造成材料的可逆充放电容量降低. 图 2 是合成材料的 XRD 图谱. 图中衍射峰比较尖锐, 背底平整, 说明材料具有良好的结晶性能, 图中没有杂相峰的存在表明材料具有单一的橄榄石型结构.

经过造粒工艺后制备的材料, 具有独特的微观形貌, 如图 3 所示. 团聚体的粒径在 $10\mu\text{m}$ 左右, 而每个团聚体都由直径在亚微米的小颗粒堆积而成, 从而使得材料具有疏松多孔的微观结构, 故此材料具有更大的比表面积, 这种微观结构可以让材料在作为电极的时候能

够与电解液充分接触,从而扩大锂离子的扩散面积,增大锂离子扩散速率,从而解决由于 LiFePO_4 径向扩散系数小的问题.同时,由于粘合剂 PVA 在氮气气氛下裂解,产生的碳黑与细小的材料颗粒粘合在一起,从而可以增大材料的导电性能.图 4 为团聚体中单个颗粒的透射电镜图像,可以看出,材料的球形颗粒与弥散的第二相(衍射图样只有中央亮斑)具有良好的接触,并且第二相并不是对材料的完全包覆,暴露的部分可以和电解液充分接触,有利于材料电化学性能的改善.实验中通过能谱证明材料中含有裂解的碳黑,为了比较准确的定量材料中碳的含量,进行了溶解性重复实验,两次实验的结果比较相近,含碳量取其平均值为 5.01%,数据如表 1 所示.

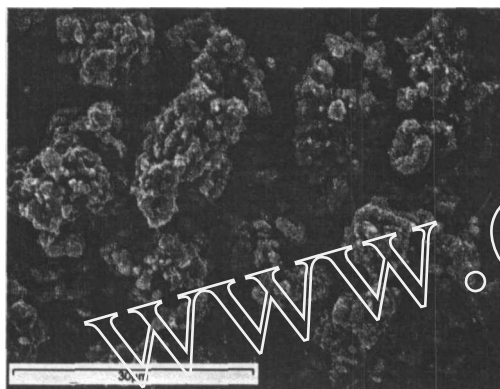


图 3 700°C 下造粒试样的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph of granulated sample sintered at 700°C



图 4 700°C 下造粒试样颗粒的 TEM 图像

Fig. 4 TEM photograph of granulated particles

表 1 合成材料中碳含量的测定

Table 1 Carbon content in synthesized material

Item	LiFePO_4/g	Residue carbon/g	Content of carbon	Mean content
Experiment 1	1.486	0.074	4.97wt%	5.01wt%
Experiment 2	1.743	0.088	5.05wt%	

图 5 为材料在不同充放电速率下材料首次充放电的情况.充放电速率在 C 以下时,材料的充放电电压平台以及充放电比容量变化很小,这主要是与材料具有较大的电导率和较高的比表面积密切相关.同时也说明材料在充放电过程中,锂离子在正极材料中的插入与脱出以及在不同相 (LiFePO_4 相和 FePO_4 相) 中间的迁移具有较高的速率,电极极化现象不明显.但是当充放电速率增加到 1C 的时候,材料中锂离子的脱出与嵌入逐渐成为整个充放电过程的制约步骤,电极极化效应逐渐明显,所以材料的充放电平台较小速率充放电电压平台来的高(充电)或者低(放电).

实验发现在不同的充放电速率下,虽然不同的样品具有相似的首次放电比容量,但是随着循环次数的增加,材料逐渐表现出不同的放电容量.图 6 为不同充放电速率下,材料具体的放电比容量变化情况.随着循环次数的增加,材料的放电容量逐渐增加然后趋于稳定,这与材料逐渐与电解液的充分浸润密切相关. Franger 等人也观察到类似的现象^[3].经过 30 次循环后,在充放电速率 0.1、0.2、0.5 和 1C 下,对应材料表现出的放电比容量分

别为: 131.7、129.1、123.5 和 114.4 mAh/g.

综合上述实验现象可得, 材料经过造粒工艺后, 不但给材料带来碳黑的包覆, 并且形成了具有小颗粒堆积的团聚体结构, 从而使得材料具有良好的导电性能和较大的锂离子扩散界面. 当充放电速率低于 1C 的时候, 电极上产生的极化效应不明显, 虽然在 1C 的充放电速率下, 材料出现了较高的 (充电) 或者较低 (放电) 的电压平台, 但是材料仍然具有 114 mAh/g 的较大的可逆比容量.

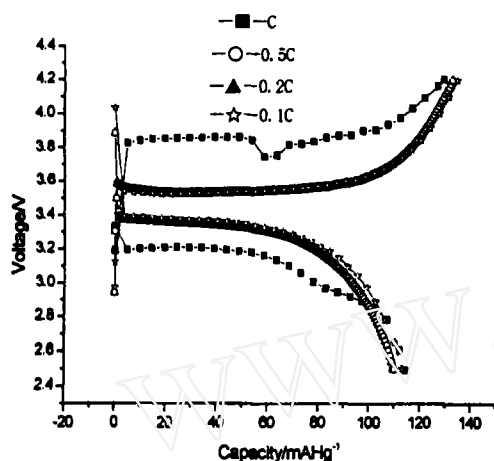


图 5 不同充放电速率下材料的首次循环情况
Fig. 5 First cycle performance at different discharge rate

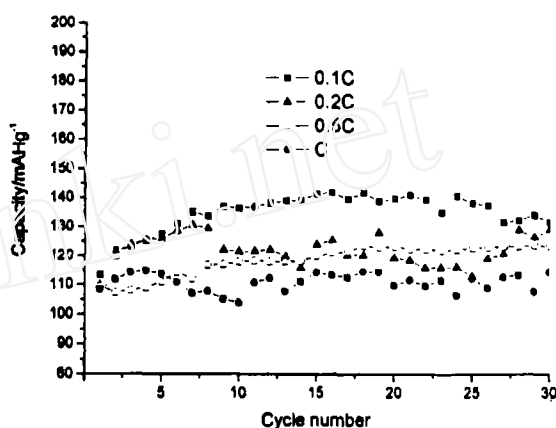


图 6 不同充放电速率下材料的循环稳定情况
Fig. 6 Cycle stability at different discharge rate

4 结论

利用造粒工艺在材料中引入碳黑的同时改变材料的微观结构. 细小颗粒的团聚体的形成极大的改善了材料的锂离子扩散面积, 从而改善了材料的电子导电性能和锂离子跃迁速度. 在较高的充放电速率下, 材料仍然保持着良好的循环性能, 为开发利用这种材料奠定了基础.

参考文献

- [1] Andersson A S, et al. *Solid State Ionics*, 2000, **130** (1-2): 41-52.
- [2] Chen Z H, Dahn J R. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149** (9): A1184-A1189.
- [3] Franger S, Le Cras, Bourbon C, et al. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2002, **5** (10): A231-A233.
- [4] Huang H, Yin S C, Nazar L F. *Electrochemical and Solid state Letters*, 2001, **4** (10): A170-A172.
- [5] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. *Journal of Power Sources*, 2001, **97-98**: 508-511.
- [6] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. *Solid State Ionics*, 2002, **148** (3-4): 283-289.
- [7] Tucker M C, Doeff M M, Richardson T J, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124** (15): 3832-3833.
- [8] Yang S F, Zavalij P Y, Whittingham M S. *Electrochemistry Communications*, 2001, **3** (9): 505-508.
- [9] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144** (4): 1188-1194.

- [10] Yang S F, Zavalij P Y, Whittingham M S. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4 (3): 239-244.
- [11] Andersson A S, Thomas J O. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 498-502.
- [12] 刘 景, 温兆银, 吴梅梅 (LIU Jing, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, 17 (1): 1-9.
- [13] Sung-Yoon Chung, Jason T B. *Nature materials*, 2002, 1 (10): 123-128.

Preparation and Electrochemical Properties of High-performance LiFePO₄

LU Jun-Biao, TANG Zi-Long, ZHANG Zhong-Tai, SHEN Wan-Ci

(Department of Materials Sciences and Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Carbon covered LiFePO₄ powders with the microstructure of submicro-particles aggregated 5.01wt% carbon content, and the diameter of aggregated particle of 10μm were synthesized by solid state sintering processing. The capacity and cycle performance were studied at the charge and discharge rate of C/10, C/5, C/2 and 1C. The results show that below the rate of C/2, the voltage platform and capacity is not sensitive to the rate. When the rate is increased to 1C, the capacity is decreased and the voltage platform is increased in charge processing and decreased in discharge processing. Along with the increasing of cycle number, the capacity is increased to its saturate value. After 30 cycles, the capacities are 131.7, 129.1, 123.5 and 114.4 mAh/g, respectively.

Key words lithium ion battery; cathode material; LiFePO₄; granulated