

文章编号: 1000-324X(2007)02-0283-04

## 新型碳热还原法制备 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 复合材料及其性能研究

刘素琴, 龚本利, 黄可龙, 张 戈, 李世彩

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要:** 以葡萄糖为碳源, 采用一种新的碳热还原法制备  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  正极材料. 采用 TG-DTA、XRD、TEM 等手段对前驱体及产物进行了表征, 研究了碳热还原的反应历程, 测试了样品的电化学性能. 结果表明, 该碳热还原法可以降低煅烧温度.  $600^\circ\text{C}$  烧结 24h 的样品在 0.05C 下首次放电容量达  $156\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在 0.1、0.2、0.5、1C 下首次放电容量分别为 146、135、130、 $121\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 该样品在 1C 下经过 30 次循环, 容量还保持为  $119\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 衰减仅为 1.65%.

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料;  $\text{LiFePO}_4$ ; 碳热还原法

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A

## Synthesis of $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ Composite Cathode Materials by a Novel Carbothermal Reduction Method and Its Performance

LIU Su-Qin, GONG Ben-Li, HUANG Ke-Long, ZHANG Ge, LI Shi-Cai

(College of Chemical & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:**  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite cathode materials were synthesized by a novel carbothermal reduction (CTR) method using glucose as carbon resource. The precursors and the products were characterized by TG-DTA, XRD, TEM, and the reaction mechanism was investigated. The electrochemical performance of the samples was measured. The results show that the new method can reduce synthesis temperature, and the sample prepared at  $600^\circ\text{C}$  for 24h can deliver a discharge capacity of  $156\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 0.05C. The first discharge capacities of  $\text{LiFePO}_4$  at 0.1C, 0.2C, 1C are  $146\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $135\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $130\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $121\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. It retains discharge capacity of  $119\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 1C after 30 cycles, with only 1.56% capacity decrease.

**Key words** lithium-ion battery; cathode materials;  $\text{LiFePO}_4$ ; carbothermal reduction method

### 1 引言

橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  是一种新型的锂离子电池正极材料<sup>[1]</sup>, 它具有可逆比容量高 ( $170\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 充放电电压适中 (3.4V)、无毒廉价、结构稳定等优点, 因此受到广泛关注. 但是  $\text{LiFePO}_4$  作为正极材料, 存在一些固有的缺点, 主要问题是  $\text{LiFePO}_4$  在室温下的电子电导率和离子电导率非常低, 因此它的倍率性能较差. 针对  $\text{LiFePO}_4$  的研究主要集中在选择合适的制备方法以得到粒径较小、分布均匀的颗粒或是引入导电性好的物质, 或掺杂金属离子, 提高材料的导电性. 目前, 制备  $\text{LiFePO}_4$  的方法很多, 主要有高温固相法<sup>[1-6]</sup>、水热法<sup>[7-9]</sup>、溶胶-凝胶

法<sup>[10-12]</sup>、共沉淀法<sup>[13-15]</sup>、乳液合成法<sup>[16,17]</sup>、微波法<sup>[18]</sup>等. 在这些方法中, 液相法虽然可以得到颗粒较小的粒子, 但一般处理周期较长, 过程复杂烦琐, 工业化生产难度大. 碳热还原法是一种固相反应, 它采用便宜和容易获得的  $\text{Fe}^{3+}$  为原料, 操作简单, 易于实现工业化生产. J.Baker 等人<sup>[19]</sup>以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 、碳黑为原料, 采用碳热还原法制备了  $\text{LiFePO}_4$ , 四川大学的徐峙晖等人<sup>[20]</sup>也采用此方法合成了  $\text{LiFePO}_4$ .

本工作用一种新的碳热还原法, 即先制备出  $\text{FePO}_4$  前驱体, 然后加入葡萄糖作为碳源, 在高温下一步烧结得到  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料. 通过对反应体系的热分析和不同温度下样品的晶相分析, 研究

收稿日期: 2006-04-28, 收到修改稿日期: 2006-10-10

基金项目: 国家自然科学基金 (20376086); 教育部博士点资助项目 (20030533001)

作者简介: 刘素琴 (1966-), 女, 博士, 教授. 通讯联系人: 黄可龙. E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

了碳热还原的反应历程, 并且考察了样品作为锂离子电池正极材料的倍率放电性能和循环性能.

## 2 实验部分

### 2.1 材料的制备

(1) 前驱体  $\text{FePO}_4$  的制备: 称取 0.02mol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 0.02mol  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 溶解于去离子水中, 形成溶液; 在磁力搅拌下再加入 30mL 5% 过氧化氢溶液, 得到白色沉淀. 离心分离数次, 然后于  $140^\circ\text{C}$  下干燥 10h, 得到  $\text{FePO}_4$ .

(2) 取 0.02mol  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 1.8611g 的葡萄糖 (碳预过量 15%), 将其与  $\text{FePO}_4$  混合, 球磨 12h. 在高纯  $\text{N}_2$  保护下, 混合物于管式炉中  $550^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  烧结 24h. 所用试剂均为分析纯.

### 2.2 材料的表征

采用 Rigaku D/max2550VB+18kW 转靶 X 射线衍射仪 ( $\text{Cu K}\alpha 1$ ) 对样品进行物相分析, 管电压为 40kV, 管电流 300mA, 扫描范围  $10^\circ \sim 70^\circ$ , 扫描速度为  $4.0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ; 用 JE01-1230 型透射电子显微镜 (TEM) 对样品的形貌进行分析.

样品中碳含量采用红外碳硫仪 CS800 测定.

### 2.3 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  $1\text{cm}^2$  的不锈钢网上, 然后置于真空干燥箱  $120^\circ\text{C}$  下烘干, 压片后得到正极片. 以金属锂片为对电极, 电解液采用  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$  (体积比 1:1:1), 在氩气保护的 MBRAUN 手套箱中, 组装成模拟电池,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  体积分数均  $< 10^{-6}$ . 采用武汉力兴公司制造的 PCBT-32D-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:  $2.5 \sim 4.2\text{V}$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 TG-DTA 分析

为了确定热处理温度, 考察碳热还原的反应过程, 对得到的前驱体  $\text{FePO}_4$  与葡萄糖, 以及  $\text{FePO}_4$  与葡萄糖和  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的混合体系进行 TG-DTA 分析 (如图 1 所示, 热分析采用  $\text{N}_2$  气氛, 升温速率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). 在  $\text{FePO}_4$  与葡萄糖的前驱物体系中, 葡萄糖的质量分数为 38.16%; 而  $\text{FePO}_4$  与葡萄糖和  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的体系中, 葡萄糖和  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的质量分数分别为 32.56%、14.68%. 图 1 中 (a)、(b) 两图在  $200^\circ\text{C}$  附近都有一个吸热峰, 这对应于原料中结晶水的失去和葡萄糖的无氧分解, 两图中 TG 与 DTA 曲线的交点都在  $250^\circ\text{C}$  附近, 它们对应的失重分别为 24.6%、27.22%, 与理论计算的原料中结晶水与葡萄糖分解失重总值 24.3%、27.1% 非常吻

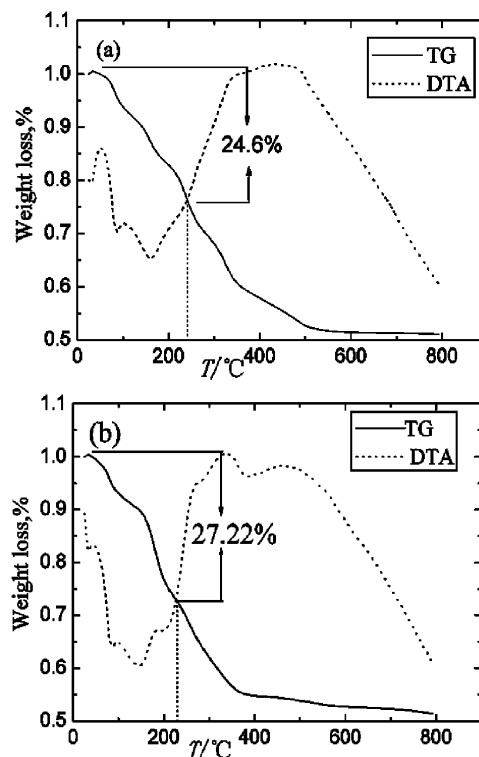


图 1 前驱体混合物的 TG-DTA 曲线 (a)  $\text{FePO}_4$  + 葡萄糖; (b)  $\text{LiOH} + \text{FePO}_4$  + 葡萄糖

Fig. 1 TG-DTA curves of the precursor mixtures (a)  $\text{FePO}_4$  + glucose and (b)  $\text{LiOH} + \text{FePO}_4$  + glucose

合. 所以在  $250^\circ\text{C}$  前对应于反应:

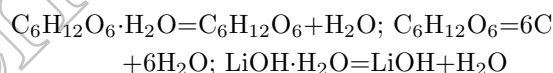
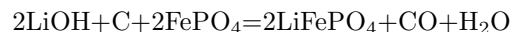


图 1(a) 在  $300 \sim 500^\circ\text{C}$  之间有一宽大的放热峰, 这属于葡萄糖热分解的碳还原  $\text{FePO}_4$ , 而热重曲线表明在  $550^\circ\text{C}$  以后几乎没有失重出现; 图 1(b) 在  $300 \sim 500^\circ\text{C}$  之间有两个放热峰出现, 前一个峰的位置在  $350^\circ\text{C}$  左右, 可能属于碳还原  $\text{FePO}_4$ , 而  $500^\circ\text{C}$  的放热峰属于  $\text{LiFePO}_4$  晶相的形成, 热重曲线在  $600^\circ\text{C}$  以后几乎没有失重. 碳热还原  $\text{FePO}_4$  和结晶成  $\text{LiFePO}_4$  总的反应可能为:



但碳还原  $\text{FePO}_4$  可能先形成了一个中间相, 然后才是  $\text{LiFePO}_4$  晶相的形成, 反应的温度在  $600^\circ\text{C}$  附近较为合适. 详细机理还需进一步研究确认.

### 3.2 样品的表征

图 2 为不同温度下合成样品的 XRD 图谱. 对照 JCPDS 卡可知,  $550^\circ\text{C}$  烧结的样品有少量  $\text{FePO}_4$  杂质峰, 这是由于温度较低, 前驱体  $\text{FePO}_4$  未能完全转变为  $\text{LiFePO}_4$ ;  $700^\circ\text{C}$  下热处理的样品有少量  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  杂质峰. 而  $600^\circ\text{C}$  下煅烧的样品的各个衍射峰与  $\text{LiFePO}_4$  的标准图谱峰一一对应, 没有杂质峰, 说明采用该碳热还原法在  $600^\circ\text{C}$  下可以得到纯相的橄榄石结构的  $\text{LiFePO}_4$ . 过量碳以无定形

形式存在, 不会影响  $\text{LiFePO}_4$  的晶体结构. 该方法中, 以  $\text{FePO}_4$  为前驱体, 降低了形成构晶离子的温度, 只要  $\text{Fe}^{3+}$  完全转变为  $\text{Fe}^{2+}$ , 即可以避免杂相的产生. 在高温  $\text{N}_2$  气氛中, 葡萄糖分解产生的碳还原  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}^+$  扩散到  $\text{LiFePO}_4$  的晶格位置, 形成  $\text{LiFePO}_4$  晶相. 过量碳的存在使 C 氧化为 CO, 而 CO 也具有还原性, 因此这种高温还原气氛有利于  $\text{Fe}^{3+}$  的还原. 通过红外碳硫仪测得  $600^\circ\text{C}$  下样品中碳含量为 10.44%, 与预过量 15% 相比, 部分碳可能以 CO 形式逸出.

与文献报道<sup>[23]</sup>的碳热还原法相比, 合成温度更低, 一方面可以减少能耗; 另一方面, 在形成晶相的温度范围内, 温度越低, 产物粒径越小,  $\text{Li}^+$  和电子扩散距离就越短, 有利于提高材料的电化学性能.

图 3 为  $600^\circ\text{C}$  下合成样品的 TEM 图, 从图中可以看出,  $\text{LiFePO}_4$  颗粒大小在 100~200nm 之间, 形貌近似于球形; 葡萄糖分解剩余的碳以纳米尺寸分布在颗粒之间, 有效防止了颗粒的团聚.

由上述对产物的晶相和形貌分析可知, 通过预

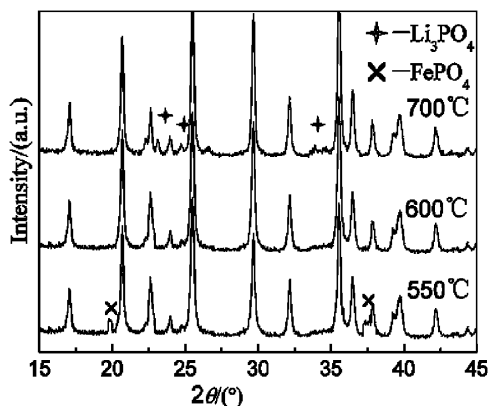


图 2 碳热还原法制备的  $\text{LiFePO}_4$  的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of  $\text{LiFePO}_4$  prepared by the CTR method

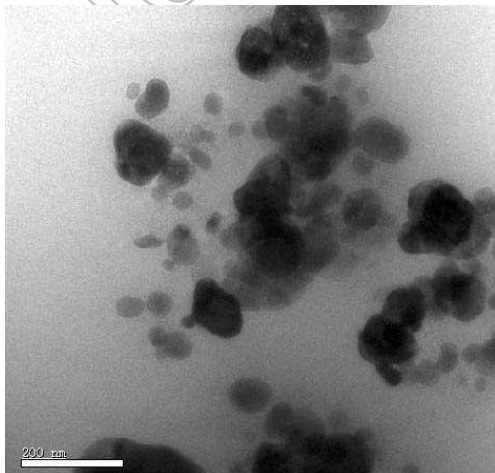


图 3  $\text{LiFePO}_4$  的 TEM 照片  
Fig. 3 TEM image of  $\text{LiFePO}_4$

先合成  $\text{FePO}_4$ , 再在  $600^\circ\text{C}$  下高温碳热还原可以得到纯相的  $\text{LiFePO}_4$ , 同时产物形貌规则且粒度较小, 可提高材料的电化学性能. 同时该方法原料成本低廉, 操作简单, 易于实现工业化.

### 3.3 电化学性能

图 4 为  $600^\circ\text{C}$  合成样品在 0.05C 下的首次充放电曲线, 从图中可以看出, 样品的充电平台在 3.45V, 放电平台在 3.4V 左右, 充放电电压平台都非常平坦, 样品首次充放电容量分别为 157、156  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 首次充放电的效率达 99.36%, 放电容量为理论值的 91.7%.

为了考察  $600^\circ\text{C}$  合成样品的倍率性能, 分别以 0.1、0.2、0.5、1C 对样品进行充放电测试, 如图 5 所示. 样品在 0.1、0.2、0.5、1C 下的放电比容量分别为 146、135、130、121  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 根据 Padhi 等人提出的 Padhi 模型<sup>[1]</sup>, 不同放电电流下容量的衰减程度跟颗粒的大小相关, 因为在一定温度下, 单位界面面积的传输速率可以认为是固定的, 颗粒越大, 界面面积越小, 所以在大的电流密度下, 材料颗粒大, 则界面面积会较早不能支持放电电流, 从而终止放电. 实验得到的  $\text{LiFePO}_4$  颗粒在 100~200nm 之间, 因此其 1C 放电容量下降较

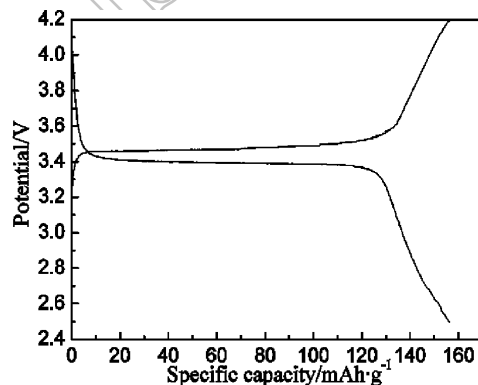


图 4  $\text{LiFePO}_4$  在 0.05C 下的首次充放电曲线  
Fig. 4 First charge-discharge curves of  $\text{LiFePO}_4$  at discharge rate of 0.05C

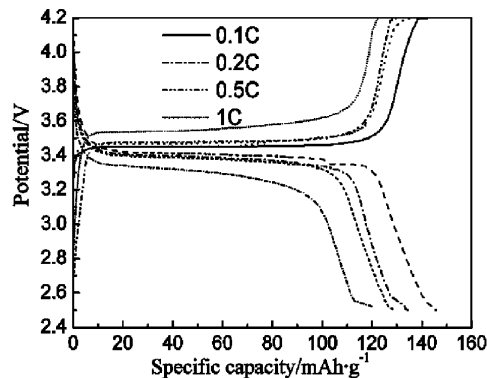


图 5  $\text{LiFePO}_4$  在不同放电倍率下的充放电曲线  
Fig. 5 Charge-discharge curves of  $\text{LiFePO}_4$  at different discharge rate

小. 同时过量碳均匀分布在颗粒之间, 有效减小了接触电阻, 这也是样品有较好倍率性能的重要原因.

图 6 是  $\text{LiFePO}_4$  在 1C 的充放电电流下的循环性能曲线, 样品的容量在前 4 次不断增大, 第 4 次到最大值  $125\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 这可能是因为材料的活化及电解液的润湿需要一定时间. 第 4 次以后样品容量略有下降, 第 9 次循环后趋于稳定, 经过 30 次循环后容量仍保持为  $119\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量衰减仅为 1.65%. 材料在 1C 下有较好的循环性能这是由于材料本身具有稳定的结构, 同时  $\text{LiFePO}_4$  的颗粒较细、分布均匀、形貌规则.

图 7 是新鲜电极和 1C 充放电前后的循环伏安图, 在阳极扫描中,  $\text{Li}^+$  从  $\text{LiFePO}_4$  中脱出; 阴极过程对应于  $\text{Li}^+$  的嵌入. 由图中可以看出, 氧化峰位于 3.53V, 还原峰位于 3.33V, 氧化峰和还原峰峰形对称, 表明电极有较好的可逆性. 电极经过 30 次循环后, 氧化峰和还原峰间距略有增大, 这是因为随着循环的进行, 电极发生极化, 因此充电电位上升, 放电电位下降. 同时, 30 次循环以后的峰面积

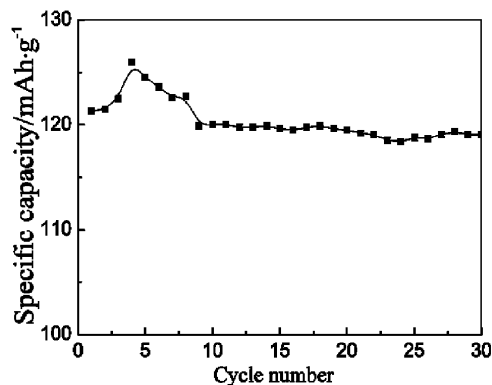


图 6  $\text{LiFePO}_4$  在 1C 下的循环性能

Fig. 6 Cycle performance of  $\text{LiFePO}_4$  at 1C

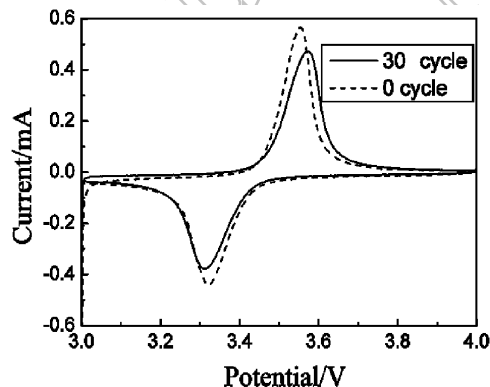


图 7  $\text{LiFePO}_4$  充放电前后的循环伏安图 (0.05V/s)

Fig. 7 Cyclic voltammograms of the  $\text{LiFePO}_4$  at a scan rate of 0.05V/s

减小, 意味着充放电能量的减小, 这与图 5 中 30 次循环后容量略有下降相符合.

## 4 结论

通过先合成  $\text{FePO}_4$ , 然后加入锂源和葡萄糖球磨, 在  $600^\circ\text{C}$ 、 $\text{N}_2$  气氛下烧结 24h 合成了锂离子正极材料  $\text{LiFePO}_4$ . 产物形貌规则、粒径在 100~200nm 之间. 样品在 0.05、0.1、0.2、0.5、1C 下首次放电容量分别达 156、146、135、130、121 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 以 1C 电流循环 30 次容量仍保持为  $119\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 仅降低 1.56%.

## 参考文献

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144** (4): 1188-1194.
- [2] Andersson A S, Kalska B, Häggström, et al. *Solid State Ionics*, 2000, **130** (1-2): 41.
- [3] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (3): A224-229.
- [4] Huang H, Yin S C, Nazar L F. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, **4** (10): A170-172.
- [5] Franger S, LeCras F, Bourbon C, et al. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**: 252-257.
- [6] 卢俊彪, 唐子龙, 张中太 (LU Jun-Biao, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 666-670.
- [7] Yang S F, Zavalij P Y, Whittingham M S. *Electrochemistry Communications*, 2001, **3**: 505-508.
- [8] Tajimi S, Ikeda Y, Uematsu K, et al. *Solid State Ionics*, 2004, **175**: 287-290.
- [9] 张静, 刘素琴, 黄可龙, 等. 无机化学学报, 2005, **21** (5): 433-436.
- [10] Jingsi Yang, Xu J. *J. Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, **7** (12): A515-518.
- [11] Piana M, Cushing B L, Goodenough J B, et al. *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, 2004, **175** (1-4): 30.
- [12] Miran G, Robert D, Marjan B, et al. *Solid State Ionics*, 2005, **176** (19-22): 1801-1805.
- [13] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**: 839-842.
- [14] Park K S, Kang K T, Lee S B, et al. *Materials Research Bulletin*, 2004, **39**: 1803-1810.
- [15] Arnold G, Garche J, Hemmer R, et al. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**: 247-251.
- [16] Cho T H, Chung H T. *J. Power Sources*, 2004, **113**: 272-276.
- [17] Myung S T, Komaba S, Hirosaki N, et al. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**: 4213-4222.
- [18] Higuchi M, Katayama K, Azuma Y, et al. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**: 258-261.
- [19] Baker J, Saidi M Y, Swayer J L. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, **6** (3): A53-A55.
- [20] 徐峙晖, 赖琼玉, 吉晓洋. 四川大学学报 (工程科学版), 2005, **37** (4): 77-80.