



LiFePO₄: 水热合成及性能研究

张 静 刘素琴 黄可龙* 赵裕鑫

(中南大学化学化工学院功能材料化学研究所, 长沙 410083)

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO₄

中图分类号: O614.111; TM912

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0433-04

LiFePO₄: Hydrothermal Synthesis and Properties

ZHANG Jing LIU Su-Qin HUANG Ke-Long* ZHAO Yu-Xin

(Institute of Functional Materials & Chemistry, College of Chemistry and

Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: Pure olive-type phased LiFePO₄ powders were successfully synthesized by hydrothermal processes. The samples were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and so on. Results showed that hydrothermal product were of pure olive-type phase with a relatively smaller particle size and regularer morphology compared with the products prepared by solid-state reaction and ball milling activation approaches. Charge/discharge curves at 0.5 C rate revealed that the hydrothermal products had a first discharge capacity of 124 mAh·g⁻¹, and the capacity fading rate was only 10.7% after 50 cycles.

Key words: lithium ion battery; cathodes material; LiFePO₄

LiFePO₄ 是继尖晶石型 LiMn₂O₄^[1]之后的一种新型锂离子电池正极材料,其具有结构稳定、工作电位适中(3.45 V vs Li/Li⁺)、可逆容量高、无毒价廉等优点,被认为是极具发展潜力的锂离子电池正极材料^[2]。有关 LiFePO₄ 的结构^[3]和性能^[4]研究引人关注。目前, LiFePO₄ 主要是采用高温固相法^[5]来合成,尽管简单方便,但由于该传统方法的局限性,很难得到纯度高、粒径小、电性能好的 LiFePO₄。因此人们尝试用微波加热^[6]、溶胶-凝胶^[7]、共沉淀^[8]等制备方法,希望得到理想的 LiFePO₄ 材料,但是采用水热法制备 LiFePO₄ 鲜见报道。

本文采用水热法制备了纯相的 LiFePO₄ 材料,并与高温固相法、球磨活化法^[9]得到的 LiFePO₄ 相比

较。研究了 LiFePO₄ 的结构和形貌以及其作为锂离子电池二次电池正极材料的电性能。

1 实验部分

1.1 材料的制备

水热法制备 LiFePO₄, 首先以物质的量比为 1:3:1 的比例分别称取 FeSO₄·7H₂O (A.R.)、LiOH·H₂O (A.R.)、H₃PO₄ (C.A.), 为避免生成 Fe(OH)₂ 而最终氧化成 Fe(OH)₃, 先将 H₃PO₄ 与 FeSO₄·7H₂O 混合, 加入少量蒸馏水, 充分搅拌使之溶解, 再将溶解的 LiOH 溶液缓慢加入混合溶液中, 并搅拌混合均匀, 然后, 移入高压反应釜 (大连通产 FYX-0.3 型) 中, 在 220 °C, 23.2×10⁵ Pa 下, 以 150 rpm 搅拌速度恒温恒压加热

收稿日期: 2004-08-03。收修改稿日期: 2004-11-07。

国家自然科学基金(No.20376086), 高等学校博士学科点专项科研基金(No.20030533001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn, Tel: 13974828682

第一作者: 张 静, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能材料化学。

1 h。反应后冷却至室温,用布氏漏斗抽滤,蒸馏水反复洗涤,在真空干燥箱中于 40 °C 干燥 2 h,得产物(样品编号为 A)。

另外,以 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (A.R.) 为原料,按物质的量的比为 1:1:1 的比例分别称取两份一定量的各组分,分别采用球磨活化法和高温固相法来合成 LiFePO_4 。根据已报道的优化条件和已进行的优化实验,球磨活化法是将各原料混合,在无水乙醇(A.R.)中高速球磨 8 h,干燥后转移至管式炉中,通高纯氮气保护,于 600 °C 加热 36 h,得到产物(样品编号为 B)。高温固相法是将各组分混合均匀,在高纯氮气的保护下,于 350 °C 恒温加热 4 h。再升至 700 °C 反应 12 h,得产物(样品编号为 C)。

1.2 材料的表征

采用 XD-98 型全自动 X 射线衍射仪进行样品的物相分析($\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda=0.15406$ nm, 40 kV, 40 mA); 通过扫描电镜(型号:JSM-5600, 20 kV)和激光粒度分析仪(型号:Ms-2000 英国马尔文,测量范围:0.02~2000 μm)对正极材料进行形貌分析和粒度的测定。

1.3 电化学性能测试

将 LiFePO_4 、乙炔黑、PVDF 按质量比为 75:20:5 混合均匀,充分干燥后压制在 1 cm^2 的不锈钢网上,制成正极片。以金属锂片为对电极,1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1) 为电解液,在氩气保护的 MBRAUN 手套箱中,组装成双电极电池。采用武汉力兴程控电池测试仪(型号:PCBT-32D-D)研究电池从 2.5~4.0 V 范围内的充放电性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是各样品的 X 射线衍射图。将各衍射峰的位置和相对强度与 JCPDS 卡对照,发现水热法得到的样品的衍射峰与标准衍射峰的峰位相同,峰形狭窄且对称,根据数据计算晶胞参数为 $a=0.6013$ nm, $b=1.0342$ nm, $c=0.4695$ nm,与文献数据^[10]非常接近。说明水热法可以制备结晶性良好、纯相的 LiFePO_4 。与之比较,其他两个样品的衍射图中都出现了一些细小的杂峰。样品 B 中发现了 Fe_2O_3 的细峰,样品 C 中也可以看到明显的 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 Fe_2O_3 杂质峰。这是因为高温固相法和球磨活化法都是在高温条件进行,容易发生焦磷酸化反应和亚铁的氧化反应生成杂质。尽管球磨活化法在烧结前进行了充分

球磨,能将部分机械能贮存于原料分子中,降低反应温度,但不能完全避免了杂质相的生成。水热法在制备 LiFePO_4 时,水体系形成了高压、绝氧的理想环境,大大降低了反应温度,缩短了反应时间,更有效避免了因高温和氧化引起的副反应,从而得到高纯度的 LiFePO_4 材料。

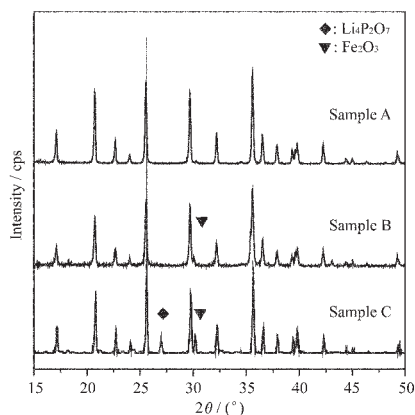
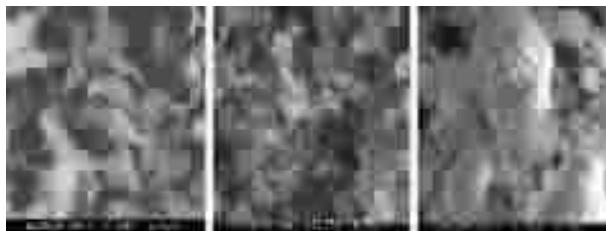


图 1 不同方法制备的 LiFePO_4 的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of LiFePO_4 prepared by different processes

2.2 材料的 SEM

对比各样品的 SEM 图(见图 2)可发现,水热法制备的 LiFePO_4 样品大小均一,都为 2 μm 左右,颗粒分散,无明显的团聚现象,颗粒呈规则的片状。高温固相法制备的 LiFePO_4 样品不仅颗粒较大而且分布不均匀,图中的颗粒从几微米到十几微米不等。所形成的颗粒没有规则的形貌并且粘结严重,甚至形成了几十微米的大颗粒。球磨活化法制备的 LiFePO_4 与高温固相法制备的相比,颗粒明显变小,但是许多小颗粒积聚在一起,说明球磨活化法同样存在粘结现象。这主要是因为晶粒在高温条件下趋向集聚粘结,而且粘结程度随温度和时间的增加而加剧。因此高温固相法和球磨活化法生成的样品颗



(a) Sample A (b) Sample B (c) Sample C

图 2 不同方法制备的 LiFePO_4 的 SEM 图

Fig.2 SEM micrographs of LiFePO_4 prepared by different processes

粒较大,分布不均。水热法的反应温度只有 220 ℃, 远远低于前两种方法, 有效阻止了颗粒的团聚; 并且, 在高温高压下, 水介质更有利物质的扩散, 从而加快晶体的生长速率, 减少了枝晶的生长, 保存了良好的晶粒形貌^[1]。

2.3 粒度分析

图 3 是各样品的粒度分析图。可以看出水热法制备的 LiFePO₄ 粒径最小, 平均大小为 2.147 μm, 而且分布范围窄。高温固相法制备的 LiFePO₄ 粒径分布最宽, 其中平均大小为 21.402 μm; 球磨活化法得到的 LiFePO₄ 粒径分布相对较窄, 但出现了两个最可几分布, 分别在 3.167 μm 和 8.860 μm, 平均大小为 13.32 μm。这主要是因为水热反应过程中, 材料在高温高压下经过了溶解-析出过程, 有效地控制了颗粒的大小。球磨活化法将原料进行球磨形成了超细粒子, 但经过高温处理后, 不仅粒子本身发生了明显的长大, 而且颗粒间发生了烧结现象, 形成了较大的二次颗粒。可以认为, 与其他两种方法相比, 水热法合成 LiFePO₄ 样品具有粒度小, 分布范围窄的优点。

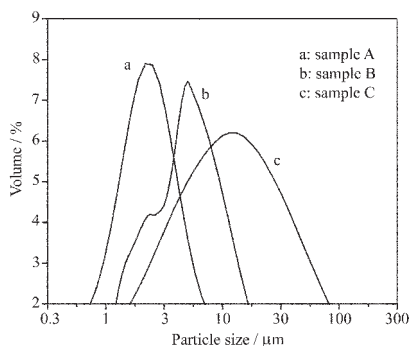


图 3 不同方法制备的 LiFePO₄ 的粒度分布图

Fig.3 Particle size distribution for LiFePO₄ by different preparation methods

2.4 电化学性能

将组装的电池在 2.5 和 4.0 V 之间以 0.5 C 的倍率进行充放电实验, 并循环 50 次以测试所制备的正极材料的电化学性能。图 4 是各样品的首次充放电比容量对电压的曲线图。可以看出, 与高温固相法和球磨活化法得到的 LiFePO₄ 相比, 水热法制备的 LiFePO₄ 有更平缓的充放电平台, 平台电压也更接近于理论值(3.45 V), 首次充放效率为 94.7%, 略高于球磨活化法的 92.02% 和高温固相法 93.87%, 最重要的是水热法首次充放电比容量分别达到 131 mAh·g⁻¹、124 mAh·g⁻¹, 远高于其他两种方法制备的

LiFePO₄。

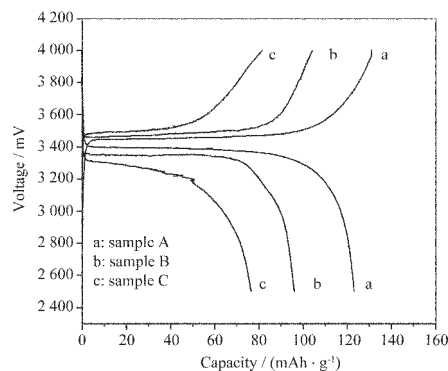


图 4 不同方法制备的 LiFePO₄ 的首次充放电曲线

Fig.4 First charge-discharge characteristics of LiFePO₄ prepared by different processes

样品的放电比容量与循环次数的关系如图 5 所示。可以看出, 水热法合成的 LiFePO₄ 循环 50 次后, 可逆放电比容量降为 112 mAh·g⁻¹, 容量仅损失 10.7%; 高温固相法和球磨活化制得的 LiFePO₄ 循环 50 次后, 可逆放电比容量分别衰减了 22.5% 和 15.1%。值得注意的是, 水热法制备 LiFePO₄ 的容量衰减随着循环次数的增加而减少, 尤其是充放电 10 次后, 容量几乎没有损失。可以认为, 水热法合成的 LiFePO₄ 正极材料在充放电过程中, 极化作用最小, 可逆性和循环性明显优于其他两种方法制备的 LiFePO₄。

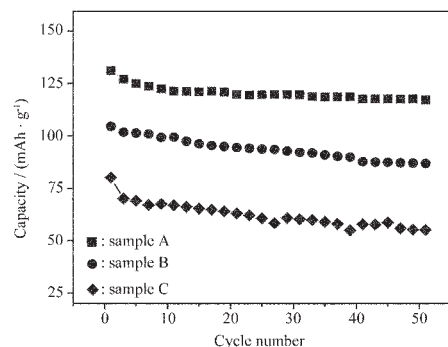


图 5 不同方法制备的 LiFePO₄ 的循环性能

Fig.5 Cycle performance of LiFePO₄ prepared by different processes

根据样品的电镜图与粒度分析图并结合电性能结果可知, LiFePO₄ 的电性能与材料的颗粒大小有直接关系, 颗粒越小, 分布越均匀, 性能越优良。这是因为在 LiFePO₄ 充放电过程中, 锂离子随之在晶粒内脱出和嵌入, 并且自由迁徙的锂离子数量决定了 LiFePO₄ 的充放电容量。锂离子在进出大粒径的颗

粒时,要经历较长的路径,颗粒中央的 LiFePO_4 会因为路径远,锂离子活动阻力大,而不能被激活,形成充放电过程中的“死角”,从而影响充放电容量;并且颗粒的“死角”区会随着循环次数的增多而加大,造成容量的衰减。因此,由于水热法制备的 LiFePO_4 颗粒小,粒径分布窄,有利于锂离子的脱嵌,所以可逆容量和循环性能都最佳。球磨活化法得到的 LiFePO_4 颗粒虽小,但粘结在一起形成了较大的二次颗粒,从而降低了材料的电化学性能。高温固相法获得的 LiFePO_4 颗粒最大,锂离子进出的阻力也最大,因而电化学性能最不理想。此外,球磨活化法和高温固相法制备的 LiFePO_4 均含有无电活性的杂质,这也是造成样品 B 和 C 比容量减少的原因之一。

3 结 论

水热法可以制备高纯度、小粒径的 LiFePO_4 正极材料。实验发现,所得的 LiFePO_4 具有良好的电性能。以 0.5 C 倍率充放电,比容量为理论值的 77.1%,循环 50 次后,仅衰减 10.7%。

与球磨活化法和高温固相法相比,水热法合成 LiFePO_4 ,不仅可以降低能耗,而且还有利于提高材料的电活性。实验比较,水热法得到的 LiFePO_4 平均可逆比容量比其他两种方法分别高出 15% 和 30%,循环性能也大大提高。

参考文献:

- [1] HUANG Ke-Long(黄可龙), ZHAO Jia-Chang(赵家昌), LIU Su-Qin(刘素琴), et al. *Jinshu Xuebao(Acta Metallurgica Sinica)*, **2003**,**39**(7):739~743
- [2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. *Journal of Electrochemical Society*, **1997**,**144**:1188~1194
- [3] Yang S F, Song Y N, Zavalij P Y, et al. *Journal of Power Source*, **2003**,**119**~**121**:239~246
- [4] Prosinia B P P, Carewskaa M, Scacciaa S, et al. *Electrochimica Acta*, **2003**,**48**:4205~4211
- [5] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. *Journal of Power Sources*, **2001**,**97**~**98**:508~511
- [6] Higuchia M, Katayamaa K, Azuma Y, et al. *Journal of Power Sources*, **2003**,**119**~**121**:258~261
- [7] Croce F, D' APifanio A, Hassoun J, et al. *Electrochemical and Solid-state Letters*, **2002**,**5**(3):A47~A50
- [8] Arnold G, Garche J, Hemmer R, et al. *Journal of Power Sources*, **2003**,**119**~**121**:247~251
- [9] SHI Zhi-Cong(施志聪), LI Chen(李 晨), YANG Yong(杨 勇). *Dianhuaxue(Electrochemistry)*, **2003**,**9**(1):9~13
- [10] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. *Journal of Electrochemical Society*, **1997**,**144**:1609~1613
- [11] SHI Er-Wei(施而畏), XIA Chang-Tai(夏长泰), WANG Bu-Guo(王步国), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **1996**,**11**(2):193~205