

锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的电化学性能改进

杨 蓉^{1,2}, 赵铭姝¹, 赵 青², 马红利¹, 宋晓平¹

(¹ 西安交通大学理学院材料物理系, 陕西 西安 710049; ² 西安理工大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710048)

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸亚铁锂; 电化学性能

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2006) 03-0674-04

Improvement of electrochemical performance of LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion battery

YANG Rong^{1,2}, ZHAO Mingshu¹, ZHAO Qing², MA Hongli¹, SONG Xiaoping¹

(¹ Department of Material Physics, School of Science, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an, 710049, Shaanxi, China;

² Department of Applied Chemistry, School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an, 710048, Shaanxi, China)

Abstract: LiFePO_4 and carbon-doped LiFePO_4 were prepared by a novel solid-phase synthesis. The samples were characterized by X-ray diffraction, SEM, elemental analysis and electrochemical performances. These test results showed that the reaction conditions favored stabilization of samples as well as offered some control of the product morphology. Carbon-doped LiFePO_4 retained olivine structure and had good electrochemical performance. The results of electrochemical evaluation of the doped product showed a lithium insertion plateau around 3.5 V (*vs.* Li/Li⁺) together with the initial charge specific capacity of 159.9 mAh · g⁻¹ at 0.1C rate and with little specific capacity decay after 20 cycle at room temperature.

Key words: lithium-ion battery; cathode materials; lithium iron phosphate; electrochemical performance

引言

随着社会的进步, 人们对化学电源提出了高能量、长寿命、低成本、低环境汚染的要求。虽然锂离子蓄电池目前已经实现了商品化, 但正极嵌锂材料结构与性能的研究, 以及如何提高容量和降低成本是锂离子蓄电池进一步被开发和应用的关键。

橄榄石型 LiFePO_4 被认为是极有潜力的锂离子电池正极材料^[1-2], 铁的资源丰富、对环境友好、

价格低廉。 LiFePO_4 理论比容量为 170 mAh · g⁻¹, 且相对于锂金属负极具有平坦而适中的电压平台(3.4V)和较好的循环性能。但纯 LiFePO_4 的离子传导率和电子传导率较低, 而且充放电时, Li⁺在 LiFePO_4 - FePO_4 两相之间的扩散系数也不大。国内外的研究工作主要是改善该材料的导电性能^[3-8]。本文研究了改进固相法合成 LiFePO_4 及掺杂碳的 LiFePO_4 , 并对其进行 XRD、SEM 分析和电化学性能测试。

2005-05-30 收到初稿, 2005-11-07 收到修改稿。

联系人及第一作者: 杨蓉 (1973—), 女, 博士研究生。

基金项目: 陕西省教育厅项目 (04JK225)。

Receive date: 2005-05-30.

Corresponding author: YANG rong, PhD candidate. E-mail: yangrong@xaut.edu.cn

Foundation item: supported by the Research Foundation of Education Bureau of Shaanxi Province (04JK225).

1 实验

1.1 材料合成

将 Li₂CO₃ (分析纯)、FeC₂O₄ · 2H₂O (分析纯)、(NH₄)₂HPO₄ (分析纯) 按物质的量比 0.5 : 1 : 1 各称取两份, 其中一份用来制备纯的 LiFePO₄ (样品编号为 A), 另一份中加入一定量的葡萄糖, 制备掺杂碳的 LiFePO₄ (样品编号为 B)。原料经行星式球磨机球磨混合均匀后, 再分散到正己烷中, 高速球磨混合均匀。在真空干燥箱中蒸发溶剂后, 将混合好的原料在带有程序控温的卧式电炉中 350℃ 恒温 6 h、冷却、充分研磨、压片, 在 650℃ 烧结 10 h, 全部加热过程均在 Ar 气氛保护下进行。

1.2 实验电池的组装和测试

以锂片为负极, 正极材料由样品、乙炔黑和黏结剂 pvdF 按质量比 75 : 20 : 5 组成, 隔膜为聚丙烯微孔膜 (Celgerd 2400), 1 mol · L⁻¹ LiPF₆/EC+DMC (1 : 1) 作电解液。在相对湿度小于 2% 的惰性气体手套箱中组装双电极实验电池, 在 ArbinBT-2000 型电池测试仪上测试实验电池的电化学性能, 充放电倍率为 0.1 C, 充放电条件: 电压范围为 2.4~4.0 V, 电流密度 0.02 mA · g⁻¹。

1.3 材料表征

采用日本理学 Rigaku D/MAX-2400 多晶转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 进行 X 射线衍射分析, CuK_α 为辐射源, 扫描范围 10°~60°, 扫描速度 8 (°) · min⁻¹; 合成产物的含碳量由 vario EL-III 德国艾乐曼元素分析仪测定; 采用日本电子公司 JSM-5610 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合成样品的形貌和微结构。

2 结果与结论

2.1 样品的分析

掺碳后烧结所得样品 B 经 vario EL-III 元素分析仪测定含碳量为 4.47%。

图 1 为各样品的 XRD 谱图, 从 XRD 图可以看出, 未掺杂的样品 A 和掺杂的样品 B 均保持与 LiFePO₄ 的标准 XRD 谱 (卡片编号 19-0721) 相同的晶体结构, 添加碳不会影响 LiFePO₄ 的晶体结构。图中样品 B 的吸收峰峰高比样品 A 的吸收峰峰高相对稍低, 这是因为掺碳后样品 B 的非晶态物质含量增加, 而晶态物质含量减少则导致 XRD 吸

收峰峰高降低。但无论是否掺入碳, 样品 A 和样品 B 的吸收峰位置均相同, 说明 LiFePO₄ 材料掺入碳后并没有影响到其内部晶格结构, 二者均为正交晶系橄榄石型结构。

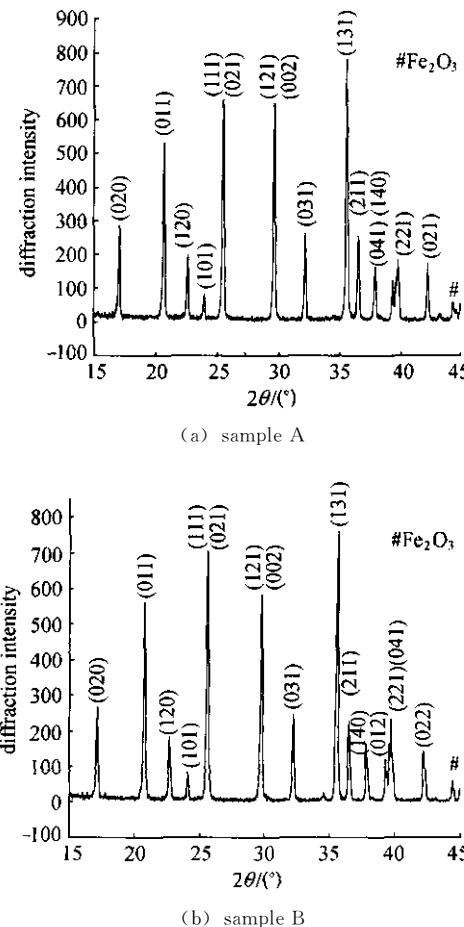


Fig. 1 XRD spectra of two samples of LiFePO₄

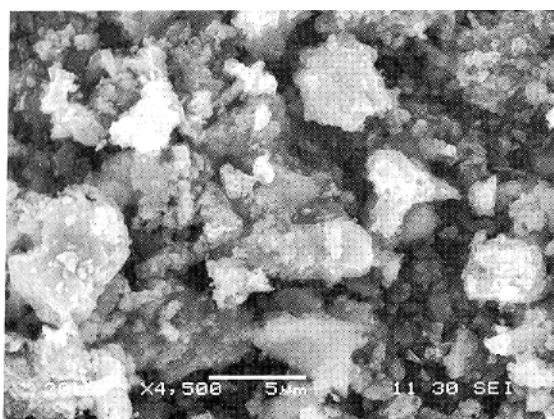
2.2 样品形貌

图 2 为样品的 SEM 图, 从图 2 (a) 可以看出, 未加碳的 LiFePO₄ 样品粒径较大, 且粒径较宽; 而在图 2 (b) 中以葡萄糖作碳添加剂, 所得的 LiFePO₄ 的晶粒明显变小, 粒径在 1 μm 左右, 说明添加碳能有效地抑制 LiFePO₄ 晶粒的生长, 使晶粒变小且分布均匀。

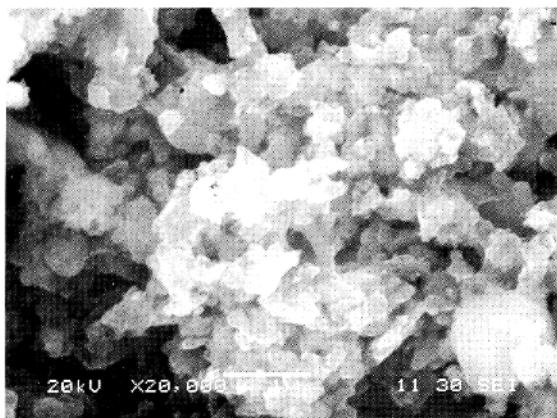
2.3 样品的电化学性能

为了考察样品的电化学性能, 分别用未加碳的纯 LiFePO₄ 和添加碳的 LiFePO₄ 作为正极材料组装成实验电池, 在室温条件下进行电化学性能测试。图 3 分别为样品 A 和样品 B 在室温以 0.1 C 倍率恒电流充放电所得首次充放电曲线。

可以看出样品以小电流恒电流充放电时, 充电电压平台在 3.5 V 左右, 放电电压平台在 3.45 V,



(a) sample A



(b) sample B

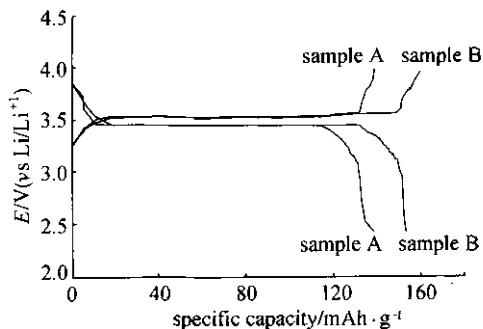
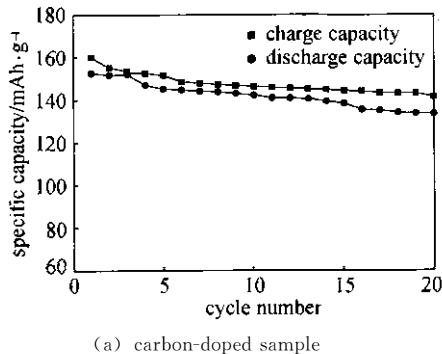
Fig. 2 SEM images of two samples of LiFePO₄

Fig. 3 Charge/discharge curves of two samples

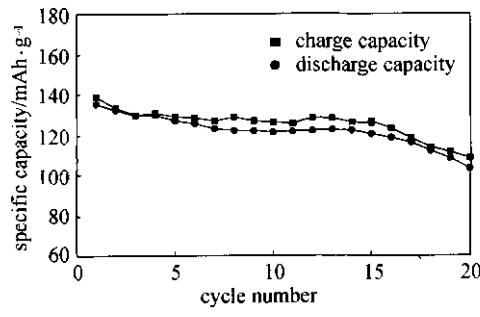
并且样品的充电电压平台均较平坦。由于纯 LiFePO₄ 的电子电导较低, 导致电极极化更大, 所以在充放电过程末期出现样品 A 的充放电平台比样品 B 的平台上升(充电时)或下降(放电时)所需时间更短, 即由于样品容量大小的差异, 导致充放电时间长短不一。

样品 A(纯 LiFePO₄)的首次放电比容量为 138.7 mAh·g⁻¹, 样品 B 的首次放电比容量为 159.9 mAh·g⁻¹, 说明添加碳使得 LiFePO₄ 的首次放电比容量明显提高。这是因为 LiFePO₄ 的离

子、电子传导率低, 导电性能较差, 而添加的碳可以阻止粒子的合并长大, 粒子尺寸变小, 避免了过大晶粒不利于 Li⁺脱出和嵌入, 使导电性得到改善。并且作为电的良导体的碳均匀分布在晶粒之间, 使晶粒之间的导电性能明显提高。



(a) carbon-doped sample



(b) undoped sample

Fig. 4 Cycling performance of two samples of LiFePO₄ at room temperature

为了考察样品在室温下的充放电循环可逆性能, 对实验电池进行了充放电循环测试, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 两种样品的充放电可逆性较好, 但添加碳的 LiFePO₄ 循环性能明显优于未添加碳的 LiFePO₄, 经 20 次充放电循环后, 其平均放电比容量不小于 141.3 mAh·g⁻¹, 容量损失仅为 11.6%, 而未添加碳的 LiFePO₄ 经 20 次充放电循环后, 其平均放电比容量为 108.5 mAh·g⁻¹, 容量损失为 23.7%。

3 结 论

以正己烷为分散剂, 采用改进高温固相反应合成 LiFePO₄ 和以葡萄糖作为碳添加剂的 LiFePO₄, 均为单一的橄榄石型晶体结构, 添加碳对它的晶体结构没有影响。在 0.1C 倍率下恒电流充放电, 添加碳的 LiFePO₄ 首次放电比容量为 159.9 mAh·g⁻¹, 并且有很好的循环可逆性。经 20 次充放电循环后, 容量损失仅为 11.6%, 表现出良好的电化

学性能。

References

- [1] Yamada A, Chung S C, Hino kuma K. Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes. *J. Electrochem Soc.*, 2001, **148** (3): A224-A229
- [2] Huang H, Yin S C, Naz L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2001, **4** (10): A170-A172
- [3] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a LiFePO₄ based composite cathode. *Electrochimica Acta*, 2001, **46** (23): 3517-3523
- [4] Yang Rong (杨蓉), Zhao Mingshu (赵铭姝), Wang Fei (汪飞), Song Xiaoping (宋晓平). Development of LiFePO₄ as cathode material of Li-ion battery. *Battery Bimonthly* (电池), 2004, **34** (6): 460-461
- [5] Li G, Azuma H, Tohda M. Optimized LiMn_yFe_{1-y}PO₄ as the cathode for lithium batteries. *J. Electrochem Soc.*, 2002, **149** (6): A743- A747
- [6] Sylvain Franger, Frederic Le Cras, Carole Bourbon, et al. Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties. *J. Powers Sources*, 2003, **119-121**: 252-257
- [7] Qiu Weihua (仇卫华), Zhao Hailei (赵海雷). Influence of the Mn doped on the electrochemical performance of LiFePO₄Mn. *Battery Bimonthly* (电池), 2003, **33**: 134-135
- [8] Ni Jiangfeng (倪江峰), Zhou Henghui (周恒辉), Chen Jitao (陈继涛), Su Guangyao (苏光耀). Effect on the electrochemical performance of lithium iron phosphate by Cr³⁺ ion doping. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 2004, **20** (6): 582-586

锂离子电池正极材料LiFeP04的电化学性能改进

作者:

杨蓉, 赵铭姝, 赵青, 马红利, 宋晓平, YANG Rong, ZHAO Mingshu, ZHAO Qing, MA Hongli, SONG Xiaoping

作者单位:

杨蓉, YANG Rong(西安交通大学理学院材料物理系, 陕西, 西安, 710049; 西安理工大学理学院应用化学系, 陕西, 西安, 710048), 赵铭姝, 马红利, 宋晓平, ZHAO Mingshu, MA Hongli, SONG Xiaoping(西安交通大学理学院材料物理系, 陕西, 西安, 710049), 赵青, ZHAO Qing(西安理工大学理学院应用化学系, 陕西, 西安, 710048)

刊名:

化工学报 

英文刊名:

JOURNAL OF CHEMICAL INDUSTRY AND ENGINEERING (CHINA)

年, 卷(期):

2006, 57(3)

被引用次数:

3次

参考文献(8条)

1. 倪江峰;周恒辉;陈继涛;苏光耀 Effect on the electrochemical performance of lithium iron phosphate by Cr³⁺ ion doping[期刊论文]-物理化学学报 2004(06)
2. 仇卫华;赵海雷 Influence of the Mn doped on the electrochemical performance of LiFePO₄Mn[期刊论文]-电池 2003(3)
3. Sylvain Franger;Frederic Le Cras;Carole Bourbon Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[外文期刊] 2003
4. Li G;Azuma H;Tohda M Optimized LiMnyFe1-yP04 as the cathode for lithium batteries[外文期刊] 2002(06)
5. 杨蓉;赵铭姝;汪飞;宋晓平 Development of LiFePO₄ as cathode material of Li-ion battery[期刊论文]-电池 2004(06)
6. Prosini P P;Zane D;Pasquali M Improved electrochemical performance of a LiFePO₄ based composite cathode[外文期刊] 2001(23)
7. Huang H;Yin S C;Naz L F Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates 2001(10)
8. Yamada A;Chung S C;Hino kuma K Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes[外文期刊] 2001(03)

引证文献(3条)

1. 蒋才斌. 谭芳香. 李媚琳. 吕小艳. 王凡. 文衍宣 均匀设计法优化碳热还原合成磷酸铁锂的工艺[期刊论文]-无机盐工业 2010(10)
2. 杨蓉. 赵铭姝. 杜宝中. 宋晓平. 孙占波 共沉淀法制备正极材料LiFePO₄的研究[期刊论文]-稀有金属材料与工程 2007(z2)
3. 韩翀. 沈湘黔. 周建新 锂离子电池正极材料LiFePO₄的改性研究[期刊论文]-材料导报 2007(z1)