

共沉淀法制备正极材料 LiFePO_4 的研究

杨 蓉^{1,2}, 赵铭姝¹, 杜宝中², 宋晓平¹, 孙占波¹

(1. 西安交通大学理学院, 陕西 西安 710049)

(2. 西安理工大学理学院, 陕西 西安 710048)

摘 要: 以氢氧化锂、硫酸亚铁铵和磷酸氢二铵为原料, 研究了液相共沉淀法制备 LiFePO_4 正极材料和掺杂 Co^{2+} 的 LiFePO_4 改性正极材料, 并对其进行了 XRD、SEM 分析和电化学性能测试。结果表明掺杂 Co^{2+} 对正极材料的初始充电比容量为 $156.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且循环 60 次后, 容量仍有 $138.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量衰减率仅为 11.4%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4 ; 共沉淀法

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2007)S2-631-03

1 引言

锂离子电池进入实用的十多年, 都是用 LiCoO_2 作为正极材料, 在手机数码相机、笔记本电脑等便携式产品中得到广泛使用, 但由于它的电阻率低, 在放电过程中内阻能耗大, 使锂离子电池的应用受到制约^[1]。后来相继研究了 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 。而橄榄石型 LiFePO_4 被认为是极有潜力的锂离子电池正极材料^[2~4], 铁的资源丰富, 对环境友好, 价格低廉。 LiFePO_4 理论比容量为 $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且相对与锂金属负极具有平坦而适中的电压平台 (3.4 V) 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, 通过表面包覆或掺杂可以改善 LiFePO_4 的导电性能^[5,6]。因此, 当前该类材料合成和改性研究的重点和热点集中在提高材料的电导率^[5~7]。目前, 文献报道用于 LiFePO_4 的合成方法仍是固体化学中经典的合成方法, 如固相法、水热法、凝胶法等, 均存在反应时间长, 制备条件苛刻的缺点。

本实验在自制装置中利用液相共沉淀法制备纯 LiFePO_4 和掺杂 Co^{2+} 的 LiFePO_4 粉体正极材料, 并对其进行了 XRD、SEM 分析和电化学性能测试。

2 实验

2.1 样品制备

将适量 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 (除氧蒸馏水配置, 以下溶液同样) 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液按一定的化学计量比混合置于磁力搅拌器上, 持续通氮气, 并加入一定量

的抗坏血酸溶液, 同时滴加入适量 LiOH 溶液, 并用氨水调节 pH 值, 搅拌反应一段时间, 将沉淀于一定温度下陈化 4 h~6 h, 抽滤, 用除氧蒸馏水洗涤沉淀即得到 LiFePO_4 前驱体, 将前驱体在 80°C 真空干燥 8 h, 再于 550°C 氩气气氛下煅烧 12 h, 即得到纯的 LiFePO_4 粉体, 样品记为 A。

实验方法同上, 滴加入 LiOH 溶液同时加入 1% (摩尔百分比) $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液。制备出掺杂 Co^{2+} 的 LiFePO_4 粉体, 样品编号为 T。

2.2 样品表征

制备的样品在日本 Rigaku Rotaflex D/MAX-RC 多晶转靶 X-射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 石墨单色器) 进行 XRD 测试。日本电子 JSM-5610 型扫描电子显微镜用于观察样品形貌, 电化学性能测试采用 ArbinBT-2000 型电化学性能测试仪 (美国 Arbin 公司)。

2.3 电池组装测试

电化学测试采用锂阳模型电池进行, 以金属锂片为负极, 正极材料由合成样品、乙炔黑和粘结剂按质量比 80:15:5 组成, 隔膜为聚丙烯微孔膜 (Celgard 2400), $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (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, 充放电电压范围为 2.4 V~4.0 V。

3 结果与讨论

收稿日期: 2007-02-28

基金项目: 陕西省教育厅资助项目 (No.04JK225); 西安理工大学基金资助项目 (No.108-210505)

作者简介: 杨 蓉, 女, 1973 年生, 博士生, 副教授, 西安交通大学理学院, 陕西 西安, 710048, 电话: 029-82066360, E-mail: yangrong@xaut.edu.cn

3.1 样品分析

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, Cu 靶的 K α 为辐射源, 扫描范围 10°~60°, 扫描速度 8°/min。

图 1 为样品 A 和 T 的 XRD 谱图。对照 LiFePO $_4$ 标准 XRD 谱(JCPDS 卡-190721)可知, 利用液相共沉淀制备的未掺杂的样品 A 和掺杂 Co $^{2+}$ 的样品 T 均保持单一的橄榄石型晶体结构, 没有杂质相的出现。由于掺杂的离子量很少, 并且掺杂离子在其中以固溶体形式存在, 没有改变 LiFePO $_4$ 的晶体结构, 所以说明掺杂 Co $^{2+}$ 不会影响 LiFePO $_4$ 的晶体结构。

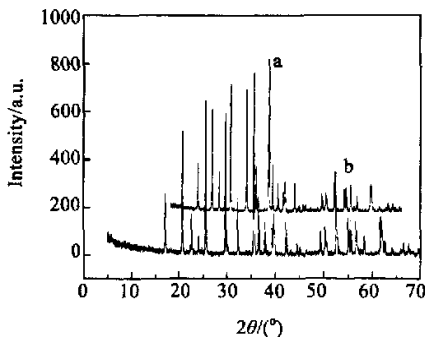


图 1 两种样品 LiFePO $_4$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectra of two samples of LiFePO $_4$: (a) sample A and (b) sample T

3.2 样品形貌

图 2 为样品的 SEM 照片, 从图 2 可以看出, 纯的 LiFePO $_4$ 样品 A 晶体粒径较大, 晶体生长较完整, 且粒径较宽; 而掺杂 Co $^{2+}$ 的 LiFePO $_4$ 样品 T 的晶粒明显变小, 粒径在 1 μ m 左右, 说明掺杂金属离子在一定程度上降低了 LiFePO $_4$ 的晶粒大小。锂离子的扩散情况决定了 LiFePO $_4$ 的实际容量的高低, 而锂离子的扩散速率又取决于的粒径的大小。粒径越小, 范围相对越窄, 越有利于锂离子在 LiFePO $_4$ 晶体中的扩散, 则实际容量就越大。即可同时改善材料的循环容量和循环可逆性。

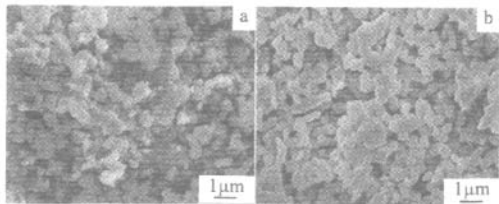


图 2 两种 LiFePO $_4$ 样品的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of two samples of LiFePO $_4$: (a) sample A and (b) sample T

图 3 和表 1 为样品 T 的能谱图及分析结果。图中出现 Co $^{2+}$ 离子的光电吸收峰, 同时在 XRD 图并未发现含有 Co $^{2+}$ 的化合物, 说明 Co $^{2+}$ 固溶到 LiFePO $_4$ 的晶格中。

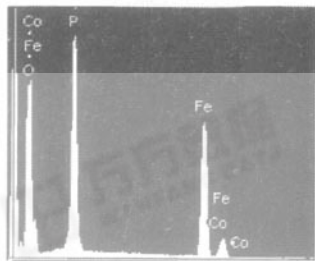


图 3 样品 T 的能谱图

Fig.3 EDS spectra of sample T

表 1 样品 T 的能谱分析结果

Element	$\omega/\%$	at/%
O K	41.78	66.55
P K	18.86	15.52
Co K	1.30	0.56
Fe K	38.06	17.37
Totals	100.00	

3.3 样品的电化学性能

为了考察样品的电化学性能, 分别用纯的 LiFePO $_4$ 样品 A 和掺杂 Co $^{2+}$ 的 LiFePO $_4$ 样品 T 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 4 是样品 T 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 3.45 V 左右, 放电电压平台在 3.43 V, 并且样品的充放电电压平台均较平坦。该材料的首次充放电比容量分别为 156.7 mAh·g $^{-1}$ 和 152.1 mAh·g $^{-1}$, 充放电效率为 97.1%。

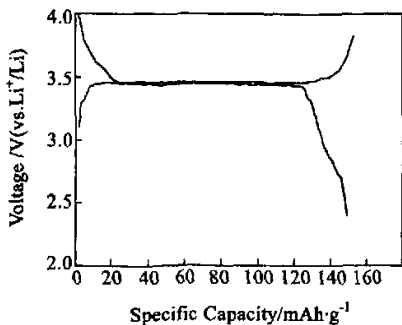


图 4 样品 T 的充放电曲线图

Fig.4 Charge/ discharge curves of samples T

图 5 是样品 A 和样品 T 的充放电循环性能曲线, 由图可知, 样品 A 首次充放电容量分别为 $139.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $135.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电效率为 96.7%, 循环 20 次后, 充电比容量为 $108.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环过程中比容量损失为 22.3%。样品 T 循环 60 次后, 比容量为 $138.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量随循环次数的增加衰减较慢, 循环过程中比容量损失为 11.4%, 表现出较好的电化学性能。少量金属离子的掺杂导致了烧结过程产生晶体结构缺陷, 避免了生成过大晶粒不利于 Li^+ 脱出和嵌入, 使导电性得到改善; 文献报道^[8]未掺杂的 LiFePO_4 活化能接近 500 meV, 而掺杂的 LiFePO_4 活化能只有 60 meV~80 meV。第一性原理计算的结果表明, LiFePO_4 是一种半导体, 导带与价带之间的能级宽度约在 0.3 eV。单独的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的导电性都比较差, 掺杂后形成的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

混合价态, 可以有效地增强 LiFePO_4 导电性, 从而使得材料的循环容量和循环可逆性能有所改善。

4 结 论

利用液相共沉淀法制备纯 LiFePO_4 正极材料和掺杂 Co^{2+} 的 LiFePO_4 改性正极材料。在掺杂 Co^{2+} 的 LiFePO_4 中掺杂离子以固溶体形式存在, 没有改变 LiFePO_4 的晶体结构。掺杂 Co^{2+} 的正极材料的初始充放电比容量分别为 $156.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $152.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电效率为 97.1%, 高于未掺杂的 LiFePO_4 , 且循环 60 次后, 容量仍有 $138.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量衰减率仅为 11.4%。说明掺杂后形成的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 混合价态, 可以有效地增强 LiFePO_4 导电性, 使得材料的循环容量和循环可逆性能得到改善, 从而表现出优良的电化学性能。

参考文献 References

- [1] Yamada A, Chung S C, Hino Kuma K. *J Electrochem Soc*[J], 2001, 148(3): A224
- [2] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. *Electrochimica Acta*[J], 2001, 46(23): 3517
- [3] Huang H, Yin S C, Naz L F. *Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2001, 4(10): A170
- [4] Li G, Azuma H, Tohda M. *J Electrochem Soc*[J], 2002, 149(6): A743
- [5] Sylvain Franger, Frederic Le Cras, Carole Bourbon et al. *J Powers Sources*[J], 2003, 119~121: 252
- [6] Shen Zhicong(施志聪), Li Chen(李 晨), Yang Yong(杨 勇). *Electrochemistry*(电化学)[J], 2003, 9(1): 9
- [7] Yang Rong(杨 蓉), Zhao Minshu(赵铭姝), Zhao Qing(赵青) et al. *Journal of Chemical Industry and Engineering*(化工学报)[J], 2006, 57(3): 674
- [8] Ni Jiangfeng(倪江峰), Su Guangyao(苏光耀), Zhou Henghui(周恒辉) et al. *Journal of Chemical Industry and Engineering*(化工学报)[J], 2004, 16(4): 554

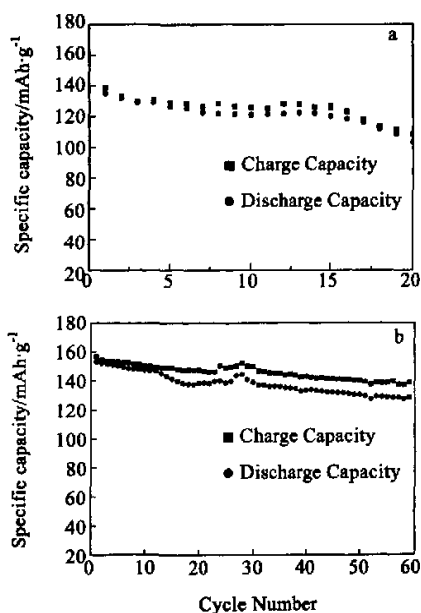


图 5 2 样品的循环性能曲线

Fig.5 Cycling performance of two samples of LiFePO_4 at room temperature: (a) sample A, and (b) sample T

Synthesis of Cathode Material LiFePO_4 for Rechargeable Lithium-Ion Battery by Co-Precipitation Method

Yang Rong^{1,2}, Zhao Mingshu¹, Du Baozhong², Song Xiaoping¹, Sun Zhanbo¹

(1. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: This paper studies LiFePO_4 cathode materials and Co^{2+} -doped LiFePO_4 denatured cathode material prepared by liquid co-precipitation method with lithium hydroxide, ammonium ferrous sulfate and di-ammonium phosphate as raw materials. The samples are characterized by XRD, SEM and electrochemical performance test. The results show that Co^{2+} -doped LiFePO_4 is simple pure olive-type phase and it has good electrochemical performance. The testing results of the Co^{2+} -doped LiFePO_4 show that the initial charge specific capacity at room temperature is $156.7 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1C rate and that after the circulations for 60 times, its capacity is still $138.7 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, with its attenuation rate of 11.4%, whereby indicating that a small amount of Co^{2+} doping can not change LiFePO_4 crystal structure but improve electrochemical performances of material.

Keywords: lithium-ion battery; cathode materials; lithium iron phosphate; co-precipitation method

Biography: Yang Rong, Candidate for Ph. D., Associate Professor, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China,
Tel: 0086-29-82066360, E-mail: yangrong@xaut.edu.cn