

以 Fe_2O_3 为原料制备 LiFePO_4/C 复合材料及其性能研究

王冠, 苏刚, 严曼明, 蔡文斌, 江志裕
(复旦大学化学系, 上海分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433)

摘要 以 Fe_2O_3 为铁源原料, 利用热还原法成功地制备了 LiFePO_4/C 复合材料. 用 XRD 以及 SEM 对材料的晶体结构以及表面形貌进行了表征. 通过循环伏安和充放电测试研究了材料的电化学性能. 研究表明, 于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的 LiFePO_4/C 复合材料在 0.1C 的倍率下可以得到放电容量 $144.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在循环 160 次后, 容量仍保持在 $141.4\text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 这种以廉价的 Fe_2O_3 代替目前常用的二价铁盐原料方法, 具有减少 LiFePO_4 合成成本的优点.

关键词 Fe_2O_3 ; LiFePO_4 ; 锂离子电池

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)01-0136-04

1997 年, Goodenough 等^[1] 首次报道了 LiFePO_4 作为锂离子电池正极材料. LiFePO_4 因具有环境友好、充放电循环性能稳定、热稳定性高和理论容量较高 ($168\text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 等优点而受到广泛的关注. 但是大部分研究都是以价格较昂贵的二价铁化合物(草酸亚铁、醋酸亚铁)为原料制备 LiFePO_4 ^[2,3]. 以三价铁化合物为原料制备 LiFePO_4 的研究已见报道^[4~7]. 利用乙炔黑还原 Fe_2O_3 , 制得的复合材料在小倍率 (0.05C) 放电下, 具有较高的比容量^[8].

本文报道了以廉价的 Fe_2O_3 为原料, 利用蔗糖作为还原剂和碳源, 合成 LiFePO_4/C 复合材料的方法. 合成的 LiFePO_4/C 复合材料具有很好的电化学性能.

1 实验部分

1.1 仪器

复合材料的生成过程采用 TGA (Perkin Elmer, TGA7) 和 DTA (Perkin Elmer, DTA7) 进行研究. TGA-DTA 测试在 $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$ (体积分数) 混合气氛中进行, 升温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围是从室温到 $900\text{ }^\circ\text{C}$. LiFePO_4/C 复合材料的物相结构采用 D8 型高级 X 射线衍射仪 (Bruker 公司) 测试. 实验采用铜靶, 扫描速度为 $4.5^\circ/\text{min}$. 复合材料的形貌用 Philips, XL30 型扫描电子显微镜测试.

1.2 实验过程

采用化学纯 Fe_2O_3 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原材料, 按照 LiFePO_4 的化学计量比称取不同的原材料另加蔗糖 (质量分数过量 30%) 和少量丙酮 ($20\text{ mL}/0.01\text{ mol LiFePO}_4$), 在球磨机中球磨 6 h, 球磨机转速为 $450\text{ r}/\text{min}$. 球磨结束后于室温下挥发丙酮. 样品干燥后, 在 $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$ (体积分数) 的混和气中于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 5 h. 冷却至室温后取出材料并压片, 然后在相同的气氛下, 在更高的温度下热处理 15 h. 最终得到 LiFePO_4/C 复合材料.

测定电化学性能时, 将上述制备的含碳复合材料作为电极的活性材料. 按照质量比 m (活性物质): m (导电剂): m (聚四氟乙烯悬浮液粘结剂) = 80: 15: 5 的比例配成研究电极的组分. 混合均匀后, 涂在镍网上, 压制成极片. 在真空干燥箱中于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 10 h, 然后在干燥的空气手套箱中进行电池的组装. 循环伏安曲线的测量在三电极体系的电解池中进行, 研究电极的面积为 0.5 cm^2 , 含 $\text{LiFePO}_4/$

收稿日期: 2006-02-09.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20333040) 资助.

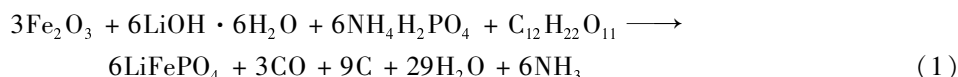
联系人简介: 江志裕 (1940 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事电化学研究. E-mail: zyjiang@fudan.ac.cn

C 材料 4 mg, 其参比电极和辅助电极均为锂片, 通过 CH660 电化学工作站进行测量. 电池充放电曲线采用 CR2016 型扣式电池进行测试. 研究电极的面积为 1.5 cm^2 , 含 LiFePO_4/C 材料 20 mg. 负极是锂片, 隔膜为 Celgard 2300 微孔隔膜. 电解液为 1 mol/L LiPF_6 (Ferro 公司), $V(\text{EC}):V(\text{DMC})=1:1$ 有机电解液. 充放电测试在“蓝电”充放电仪上进行, 充电电流和放电电流均为 17 mA/g, 相当于 0.1 C 放电率. 充电和放电终止电压分别是 4.5 和 2.0 V, 测试温度为 23 $^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 材料的结构特性

图 1 为制备 LiFePO_4/C 复合材料的混合原材料的 TGA/DTA 曲线. 从图 1 的 TGA 曲线上可以看到两个明显的失重过程, 从室温到 155 $^\circ\text{C}$ 的失重是由于原材料中残留的丙酮、吸附的水分以及 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的失去的结果. 从 155 $^\circ\text{C}$ 到 400 $^\circ\text{C}$ 的失重对应着蔗糖、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 LiOH 的分解过程. 温度高于 400 $^\circ\text{C}$ 以后重量基本不再发生变化. 在图 1 的 DTA 曲线上可以看到 4 个峰, 120 和 206 $^\circ\text{C}$ 的两个吸热峰对应着上述的两个失重吸热过程. 220 $^\circ\text{C}$ 的放热峰对应着蔗糖分解生成的活性氢对 Fe_2O_3 的还原反应^[5], 而 470 $^\circ\text{C}$ 的放热峰对应着 LiFePO_4 的生成峰. 总的反应式如下:



反应产生的碳混合在样品中起到增加导电率的作用. 并有利于增加产物的颗粒均匀性. 在 800 $^\circ\text{C}$ 以上发生的 DTA 曲线的急速上升可能是因为高温下 LiFePO_4 的晶体构型发生变化造成的. 热分析数据表明, LiFePO_4 的制备必须在高于 470 $^\circ\text{C}$ 的温度下进行, 实验选择了在 650, 700, 750 和 850 $^\circ\text{C}$ 下制备材料, 并对它们的电化学性能进行了比较和研究.

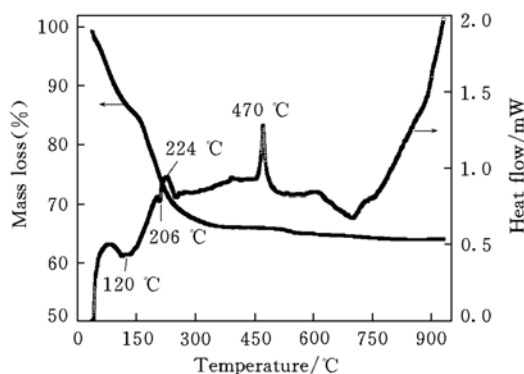


Fig. 1 TGA/DTA curves of the precursor for LiFePO_4/C composite

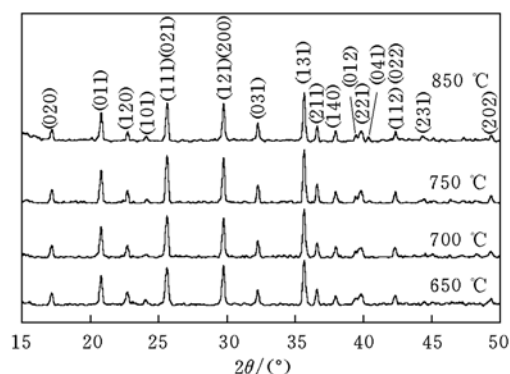


Fig. 2 XRD patterns of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures

图 2 示出了不同温度下制备的 LiFePO_4/C 复合材料的 XRD 图. 由图 2 可以看出, 在 650, 700, 750 和 850 $^\circ\text{C}$ 温度下均可以得到晶形较好的橄榄石型 LiFePO_4 材料, 没有明显的杂质峰出现. 虽然复合材料都含有碳, 却未出现对应的衍射峰, 说明碳在复合材料中以无定形状态存在. 复合材料的衍射峰宽以及衍射峰强度随制备温度的改变无明显变化.

图 3 是上述 4 个温度下制备得到的复合材料的 SEM 照片. 在 650 $^\circ\text{C}$ 下制得的样品是直径约为 200 nm 的小颗粒, 并团聚成直径约为 500 nm 的团块. 在 700 $^\circ\text{C}$ 下制备的复合材料颗粒的粒径略有增

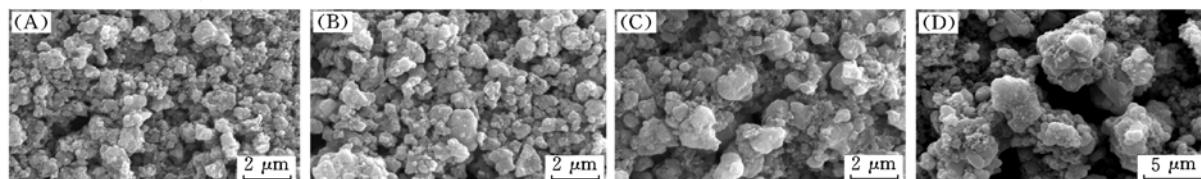


Fig. 3 SEM images of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures

(A) 650 $^\circ\text{C}$; (B) 700 $^\circ\text{C}$; (C) 750 $^\circ\text{C}$ and (D) 850 $^\circ\text{C}$. The bars in (A), (B), (C), (D) are corresponding to 2, 2, 2 and 5 μm , respectively.

大,但比较均匀.随着温度的升高,产物颗粒的粒径增大,并且团聚现象也愈加严重,大小不一.在850 °C下制备的复合材料颗粒较大并呈现平面表面.众所周知, LiFePO_4 最大的缺点是导电性很差.碳的混杂可促进材料的导电性.另一方面小颗粒有利于材料的电化学传质过程,便于颗粒中央的活性物质参加反应.因此从结构看合成的温度太高可能不利.

2.2 材料的电化学性能

各种温度下制备的 LiFePO_4 复合材料的循环伏安图见图4.从图4可以看出,每种材料都出现一对氧化还原峰,对应着 Li^+ 脱出嵌入时 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的一对氧化还原峰,峰形对称.比较各循环伏安曲线氧化与还原的峰值电流和峰电位,可以得知材料的电化学反应的可逆性.氧化与还原峰电流越大,氧化电位与还原电位之间的差值越小,说明材料的极化越小,可逆性好.比较图4中各曲线可以看出,于650 °C下制备的复合材料具有较小的峰电流和最大的峰电位差.这是由于热处理的温度太低,反应尚未完善的缘故.在700和750 °C下制备的复合材料表现出了很好的可逆性.但合成温度升至850 °C时,材料的电化学性能骤然下降,这可能是由于在过高温度下 LiFePO_4 的构形发生变化所致(图3).

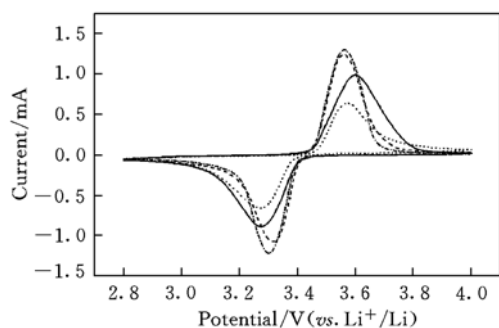


Fig. 4 Cyclic voltammograms of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures at 0.1 mV/s

— 650 °C; ---- 700 °C;
- · - · - 750 °C; ··· 850 °C.

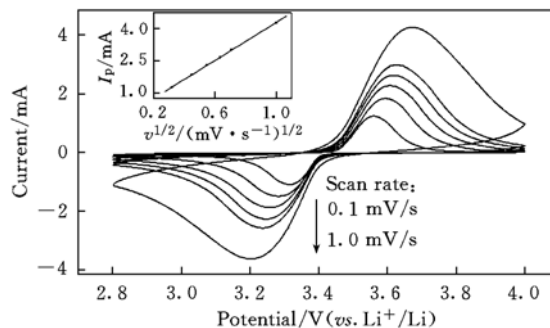


Fig. 5 Voltammograms of LiFePO_4/C composite prepared at 700 °C at scan rates of 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 1.0 mV/s respectively (from inner to outer)

The inset shows the relationship between i_p and $v^{1/2}$.

图5是在700 °C下合成的样品在不同扫描速度下的循环伏安曲线.从图5可看到,随着扫描速度的增大,峰值电流增大,并且氧化峰电位与还原峰电位之间的电位差值变大.由图5还可以看出,其峰值电流值与对应的电位呈线性关系,说明材料具有电阻极化性质.通过峰值电流 i_p 对扫描速度 $v^{1/2}$ 作图,可得到一条直线(图5中插图).表明其电化学的嵌入脱出过程是受扩散控制的.但是 LiFePO_4 的嵌入脱出氧化还原过程比较复杂.扩散机理尚不明确.通常电极反应式为



式中 $x < 1$. 这里记录到的仅反映 Li^+ 在 $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ 两相界面的移动特性^[9], 尚不能精确计算锂离子在 LiFePO_4 中的扩散系数.按照 Prosini 等^[10] 提出的方法进行了在700 °C下制备的复合材料的碳含量测试,计算得到该材料中碳的质量分数为8.76%.

不同温度下制备的 LiFePO_4 复合材料在0.1C倍率下的首次充放电曲线见图6.充电曲线和放电曲线上的电压平台对应 Li^+ 在 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相中的嵌入和脱出.由图6可见,在700 °C下制备的复合材料具有最大的放电容量,达到144.8 mA · h/g.而在850 °C下制备的复合材料具有最小的放电比容量.这是由于高温制备的复合材料中可能产生了微量的焦磷酸盐、磷化物和磷酸锂等杂质的缘故^[11].

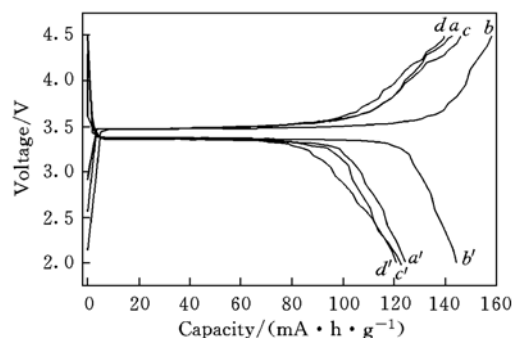


Fig. 6 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composites synthesized at different temperatures a, a'. 650 °C; b, b'. 700 °C; c, c'. 750 °C; d, d'. 850 °C, at 0.1C rate.

图7是各温度下制备的 LiFePO_4 复合材料在 0.1C 倍率下恒电流充放电的循环性能图. 由图7可以看出, 在 650 和 700 $^\circ\text{C}$ 下制备的复合材料都具有良好的循环性能. 其中在 700 $^\circ\text{C}$ 下制备的 LiFePO_4 材料具有最高的比容量和循环寿命. 其首次放电容量达到 144.8 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 在循环 160 次后, 放电容量保持在 141.4 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 为初始值的 97.6%. 而在 850 $^\circ\text{C}$ 下制备的复合材料首次放电容量为 125.1 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$, 在第六周放电容量跌至 104.8 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$.

综上所述, 以 Fe_2O_3 为原料通过热还原法制备 LiFePO_4/C 复合材料的最佳温度宜选择为 700 $^\circ\text{C}$.

参 考 文 献

- [1] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. . J. Electrochem. Soc. [J], 1997, **144**: 1188—1194
- [2] TANG Zhi-Yuan(唐致远), RUAN Yan-Li(阮艳莉), SONG Quan-Sheng(宋全生), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(10): 1905—1908
- [3] LU Jun-Biao(卢俊彪), TANG Zi-Long(唐子龙), LE Bin(乐斌), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(11): 2093—2096
- [4] Barker J., Saidi M. Y., Swoyer J. L. . Electrochem. Solid-State Lett. [J], 2003, **6**(3): A53—A55
- [5] Mi C. H., Zhao X. B., Cao G. S., *et al.* . J. Electrochem. Soc. [J], 2005, **152**(3), A483—A487
- [6] Liao X. Z., Ma Z. F., Wang L., *et al.* . Electrochem. Solid-State Lett. [J], 2004, **7**(12): A522—A525
- [7] Liao X. Z., Ma Z. F., He Y. S., *et al.* . J. Electrochem. Soc. [J], 2005, **152**(10): A1969—A1973
- [8] Kim C. W., Lee M. H., Jeong W. T., *et al.* . J. Power Sources[J], 2005, **146**: 534—538
- [9] Whittingham M. S., Song Y., Lutta S., *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2005, **15**: 3362—3379
- [10] Prossini P. P., Lisi M., Zane D., *et al.* . Solid State Ionics[J], 2002, **148**: 45—51
- [11] Franger S., Cras F. L., Bourbon C., *et al.* . J. Power Sources[J], 2003, **119—121**: 252—257

Preparation and Properties of LiFePO_4/C Composite Materials with Fe_2O_3 as Starting Reactant

WANG Guan, SU Gang, YAN Man-Ming, CAI Wen-Bin, JIANG Zhi-Yu*

(Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract LiFePO_4 was considered as a new kind of cathode material candidate for lithium ion batteries due to its advantages. LiFePO_4/C composites were successfully prepared from Fe_2O_3 via solid state reaction by a thermal reduction method in Ar + 5% (volume fraction) H_2 atmosphere. The crystal structure and electrochemical behavior of the materials were investigated using XRD, SEM, CV and charge/discharge cycle measurements. Based on the results of TGA-DTA, LiFePO_4/C composites were synthesized at different temperatures, and it was found that the LiFePO_4/C composites synthesized at 700 $^\circ\text{C}$ with 8.76% mass fraction carbon content presented the initial discharge capacity of 144.8 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ at 0.1C, and after 160 cycles, the capacity remained as 141.4 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$. The method is available due to the low cost of Fe_2O_3 instead of using bivalent ferrous compound.

Keywords Fe_2O_3 ; LiFePO_4 ; Lithium ion battery

(Ed.: S, I)

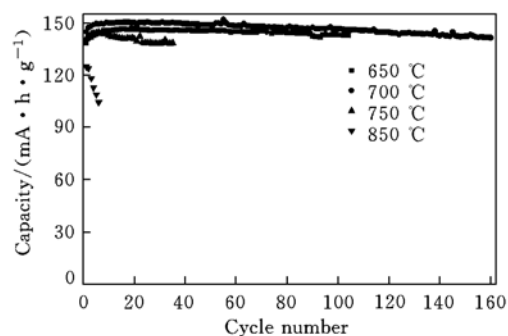


Fig. 7 Discharge capacity of LiFePO_4/C composites synthesized at different temperatures