

高密度锂离子电池正极复合材料 LiFePO_4/C

胡国荣, 肖政伟, 杜柯, 彭忠东, 邓新荣

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Li_2CO_3 和乙炔黑为原料, 采用两步固相反应法制备了高密度 LiFePO_4/C 正极复合材料。利用差热(DSC), 热重(TGA)和 X 射线衍射(XRD)等分析手段具体探讨了第一步固相反应中可能存在的反应过程和中间产物。利用扫描电镜表征了复合材料 LiFePO_4/C 中 LiFePO_4 微粒形貌和接触状态。结果表明, 乙炔黑的含量是影响 LiFePO_4 微粒尺寸和微粒间接触界面的重要因素。在一次热处理的基础上, 二次球磨和烧结有利于第二次固相反应过程中反应物质的接触和传质, 较一步固相法提高了生成的 LiFePO_4 的振实密度。当乙炔黑的含量(质量分数)为 0.1%~1.5%时, 两步固相法所制正极材料 LiFePO_4/C 的振实密度可达到 1.7 g/cm^3 , 初次放电容量达到 $105 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

关键词: 锂离子电池; LiFePO_4/C 复合材料; 正极材料; 高密度; 两步固相反应

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

High density LiFePO_4/C composite cathode material for lithium ion batteries

HU Guo-rong, XIAO Zheng-wei, DU Ke, PENG Zhong-dong, DENG Xin-rong

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: High density LiFePO_4/C composite cathode material was synthesized by two-step solid state reaction using raw materials $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Li_2CO_3 and acetylene black. The possible reactions and middle products in the first calcining process were investigated in detail by means of DSC, TGA and XRD. SEM was used to characterize the morphology and contiguity of LiFePO_4 particles in LiFePO_4/C composite material. The results show that the content of acetylene black is an important factor to influence the particle size of LiFePO_4 and the contiguity between grains. Based on the first heat treatment, the second ball milling and calcining favor the osculation and mass transfer of the reactants in the second solid state reaction, and compared with one-step method, the density of resultant LiFePO_4/C is ameliorated. With the residual acetylene black content(mass fraction) of 0.1%–1.5%, the tap density of LiFePO_4/C prepared by two-step process reaches 1.7 g/cm^3 , and its initial discharge capacity approximates $105 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$.

Key words: lithium ion battery; LiFePO_4/C composite material; cathode material; high density; two-step solid state reaction

由于 LiFePO_4 锂离子电池具有对环境友好、安全、热稳定性强、高能量密度、低成本等优越性能^[1-4], 因而赢得了众多研究人员的青睐, 已成为目前研究最多的锂离子电池正极材料之一。与已经商品化的 LiCoO_2 以及可能工业化生产的其它锂离子正极材料 LiMnO_2

以及 LiNiO_2 相比, LiFePO_4 因为拥有以上优势而成为商品化锂离子电池正极材料中最有力的竞争者^[5]。而与 LiMn_2O_4 相比, LiFePO_4 高温循环性能优势明显。

但 LiFePO_4 固有的晶体结构造成其电子导电率低, 限制了其在大电流放电领域的应用^[6]。许多研究

人员采用碳包覆和金属离子掺杂的方式制备了 LiFePO₄, 这两种方法通过提高导电率很好的改善了其电化学性能。Prosini 等^[7]报道了碳包覆可以大大提高 LiFePO₄ 的导电性, 从而获得理想的电化学性能。碳通常由蔗糖、葡萄糖和其他有机物获得。也可用碳、乙炔黑和石墨直接来“包覆”LiFePO₄^[8-9]。但是碳的引入, 会造成体积能量密度的下降, 同时也使得产物的振实密度降低。

LiFePO₄ 理论密度为 3.6 g/cm³^[10], 但大量实验结果表明, 采用碳包覆制备的 LiFePO₄/C 振实密度远低于 1.0 g/cm³。而国外某企业生产的 LiFePO₄ 振实密度为 1.2~1.4 g/cm³。有报道制备高密度 LiFePO₄ 正极材料可采用放电等离子烧结 (SPS)^[9] 和控制结晶法等^[11], 产品的振实密度可达到 1.8 g/cm³。但这些制备方法的过程较固相反应复杂, 条件控制严格。本文作者采用两步固相法制备了高密度 LiFePO₄/C 正极材料, 具体探讨第一步固相反应过程, 分析采用两步固相法较一步法制备 LiFePO₄/C 密度大的原因。

1 实验

将 Li₂CO₃、FeC₂O₄·2H₂O 和 NH₄H₂PO₄ 按照摩尔比 1:2:2 配料并以酒精为分散剂, 行星球磨至均匀混合。浆料在 80 °C 下干燥, 在空气中 450 °C 灼烧 6 h, 得到红色的中间产物。将一定量的中间产物分别与不同质量的乙炔黑混合, 行星球磨后 80 °C 干燥。将由此得到的块状物碾碎, 置于氩气氛的高温炉中 700 °C 下烧结 24 h, 最后得到灰黑色锂离子正极复合材料 LiFePO₄/C。

利用 SDT Q600 型热分析仪对第一步固相过程进行热重 (TGA) 和差热 (DSC) 分析。XRD 采用 D/max-rA 自动 X 射线衍射仪 (日本理学), 阳极靶材为 Cu。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 扫描电子显微镜对制备的 LiFePO₄/C 进行形貌表征。振实密度测定可参考文献 [11]。LiFePO₄/C 材料乙炔黑含量测定: 将一定量正极材料充分溶于盐酸中, 过滤溶液得到黑色不溶物, 干燥后计算 LiFePO₄/C 中乙炔黑含量。

LiFePO₄ 的电化学检测采用 2025 型扣式电池, 在充满氩气的手套箱中进行组装。电解液采用 1 mol/L LiPF₆/EC+DMC+EMC (体积比为 1:1:1)。隔膜为 Celgard2400 聚丙烯微孔膜。金属锂片为负极。正极制备: 将 LiFePO₄, PVdF 粘接剂和乙炔黑, 按质量比 8:1:1, 加入有机溶剂 NMP 研磨成糊状物后均匀涂在铝箔集电极上, 置于 120 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h。

充放电在 Land-BTL10 上进行。充放电制度为: 采用恒流和恒压方式充放电, 充放电均为 0.1 C 倍率, 充电终止电压为 4.1 V, 放电终止电压为 2.5 V。

2 结果及讨论

2.1 第一次固相反应和产物分析

由于原料中含有 Li₂CO₃、FeC₂O₄·2H₂O 和 NH₄H₂PO₄ 三种物质, 采用热重 (TGA) 和差热 (DSC) 来分析第一步烧结中存在的反应过程比较困难。根据文献资料 [12], 可将此过程大体描述为两个主要反应: 1) FeC₂O₄·2H₂O 的加热分解及氧化, 2) Li₂CO₃ 和 NH₄H₂PO₄ 的反应。

FeC₂O₄·2H₂O 受热发生分解如下:



图 1(a) 所示为 FeC₂O₄ 的热重和差热曲线。从图中可以看出: 差热曲线包括两个吸热峰。第一个为结晶水的挥发过程, 其质量损失率为 19.78%, 与理论值

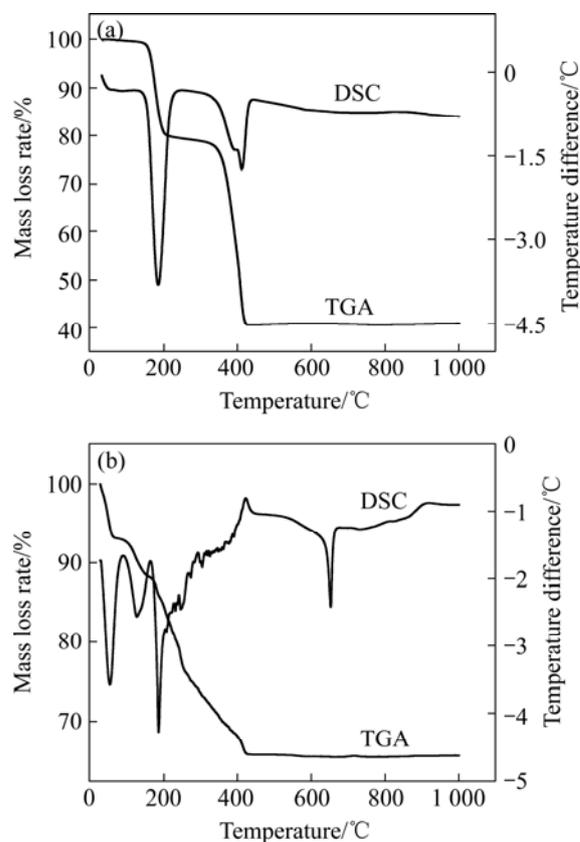


图 1 样品的热重 (TGA) 和差热 (DSC) 曲线

Fig.1 TGA and DSC curves of samples: (a) FeC₂O₄·2H₂O; (b) Li₂CO₃ and NH₄H₂PO₄

20%符合。第二个吸热峰是 FeC_2O_4 的分解过程, 当温度达到 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应完全。此过程的质量损失率为 39.56%, 与理论值 40% 相符。本实验中, 由于在空气中灼烧, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解产生的 FeO 随后立即与氧气反应, 生成 Fe_2O_3 , 所以实验中得到的中间产物呈红色。

图 1(b) 所示为 Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的热重和差热曲线。总的来说, 主要包括两个阶段。在 $127\text{ }^\circ\text{C}$ 前有两个吸热峰, 这是由于 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 受热大量分解造成的, 伴随着氨气的放出。此时样品的质量损失率为 11.26%, 与理论值 11.18% 一致。随着温度的升高, 在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个大的吸热峰, 直至 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 结束, 伴随着 CO_2 和 H_2O 的释放(见反应式(2)和(3))。最后在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现了一个较大吸热峰。

采用 XRD 谱研究了 Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在不同温度下的分解产物(图 2)。从图 2 可以看出, Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 反应比较复杂, 在不同温度下产物不同。 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 主要生成的晶体物质为 Li_3PO_4 ; 随着温度的升高, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 反应产物稳定为 LiPO_3 。此过程也为 LiPO_3 的制备提供了一种可行的方法。

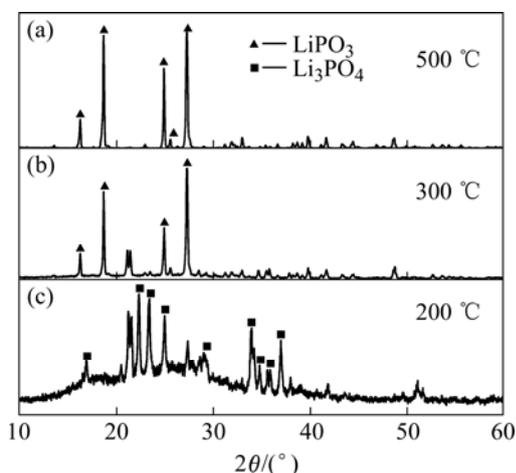


图 2 Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在不同温度下反应产物的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of reaction products of Li_2CO_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ at different temperatures

综上所述, 当温度大于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发生分解及氧化, Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的反应完全。所以我们将第一步固相反应的温度定为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用 XRD 分析法对所得到的红色产物进行表征(见图 3)。

从图 3 可以看出, 实际上第一步固相反应过程非常复杂, 其主要产物为 LiPO_3 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 Fe_2O_3

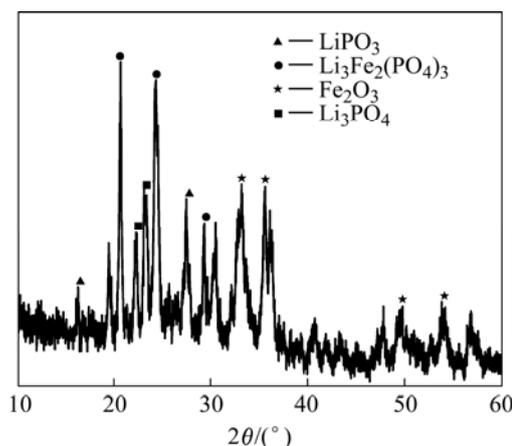
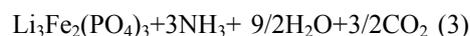


图 3 第一步固相反应生成物的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of resultant product of first solid state reaction

和 Li_3PO_4 , 还存在一些没有确定的物质。其中的主要反应可描述为:



在完成第一步固相反应之后, 乙炔黑作为还原剂加入, 在第二步固相反应的高温条件下, 将三价铁还原成二价, 生成 LiFePO_4 。反应如下:



2.2 LiFePO_4/C 形貌分析

图 4 所示为不同乙炔黑含量的 LiFePO_4 的 SEM 像。从图中可以看出: 随着乙炔黑含量的减少, LiFePO_4 微粒的结块程度明显增大, 从而造成微粒尺寸的增大。在图 4(a)和(b)中可见, LiFePO_4 微粒尺寸均小于 $5\text{ }\mu\text{m}$; 颜色较深的乙炔黑在 LiFePO_4 中分布比较均匀, 从而与 LiFePO_4 微粒的接触也比较好。在图 4(c)中, 因为乙炔黑含量小, 部分 LiFePO_4 已经结块。当乙炔黑进一步减少至 0.1% 时, 颗粒结块现象更加严重, 同时乙炔黑完全被 LiFePO_4 包围, 如图 4(d)所示。这说明一定量乙炔黑的加入可以有效的抑制 LiFePO_4 微粒的长大和结块。

2.3 LiFePO_4/C 密度比较分析

表 1 列出了采用两步固相反应和一步固相反应合成的 LiFePO_4/C 中乙炔黑的质量分数和振实密度。其

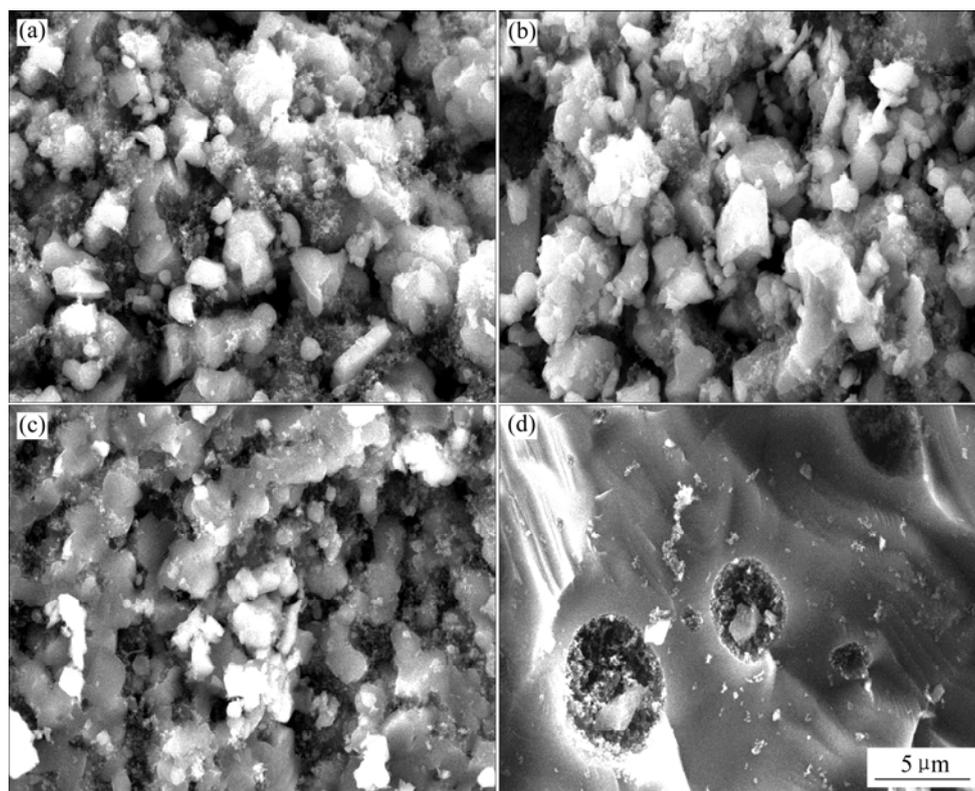


图 4 不同乙炔黑含量 LiFePO_4/C 的 SEM 像

Fig.4 SEM images of LiFePO_4/C with different contents of acetylene black: (a) 1.5%; (b) 0.8%; (c) 0.4%; (d) 0.1%

表 1 两步固相反应和一步固相反应合成的 LiFePO_4/C 中乙炔黑的质量分数和振实密度

Table 1 Acetylene black content (mass fraction, %) and tap density of LiFePO_4/C synthesized by two-step and one-step solid state reactions

Sample No.	Acetylene black content/%	Synthesis method	Tap density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
1	10.8	Two-step	0.6
2	5.2	Two-step	1.0
3	3.4	Two-step	1.4
4	1.5	Two-step	1.7
5	0.8	Two-step	1.7
6	0.4	Two-step	1.7
7	0.1	Two-step	1.7
8	1.4	One-step	1.2
9	3.5	One-step	0.8

In all cases, Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and acetylene black were used as raw materials.

中样品 8 和 9 采用一步固相反应: 以乙醇为分散剂, 将一定量乙炔黑直接加入按摩尔比 Li_2CO_3 : $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为 1:2:2 的混合物中球磨。将

得到的浆状物烘干, 破碎。最后在氩气气氛中 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 24 h, 得到 LiFePO_4/C 正极材料。

从表 1 可以看出, 在乙炔黑含量大致相等的情况下, 采用两步固相反应制备的 LiFePO_4 的振实密度比采用一步固相法制备的明显要大。在两步固相法中, 通过第一次烧结 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的混合物, 可以破坏这些原料中的部分基团($-\text{CO}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $-\text{NH}_4$), 并以气体(CO_2 、 CO 、 NH_3)的形式排出, 同时还有结晶水的蒸发。将得到的第一次烧结产物与乙炔黑混合并球磨, 可使其中的物质达到微米级的均匀混合。而一步固相法烧结过程中, 各种气体和水蒸气在升温过程中的挥发会在固相中留下大量的孔隙。这些孔隙占据空间, 分隔了反应物质, 不利于高温下固相反应中的传质。而固相反应的传质过程很大程度上影响最终产品的物理性能^[13]。本实验中, 利用二次球磨和烧结, 有利于 LiFePO_4 生成的第二次固相反应过程中反应物质的接触和传质, 改善了振实密度这一重要物理性能。

另外, 实验发现: 温度在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 反应生成的 LiPO_3 冷却后呈质地坚硬的玻璃状物。这说明 LiPO_3 在较高温度下处于熔化状态。从而在第二步反应的过程中, LiPO_3 作为反应物的同

时起到熔盐的作用,有利于固相反应中的传质,这对生成高密度的 LiFePO_4 有利。

当乙炔黑含量为 0.1% 时,生成的 LiFePO_4 呈致密的块状物(图 4(d))。当乙炔黑含量为 0.1%~1.5% 之间时,制得的 LiFePO_4 振实密度可达到 1.70 g/cm^3 ,这也是这个系列样品的最高值。但是,二次球磨使反应物更充分接触和 LiPO_3 在高温的熔化性质,有利于高密度 LiFePO_4 合成的同时,也造成了其晶粒的长大。而晶粒尺寸过大不利于 LiFePO_4 的充放电进程。当乙炔黑含量大于 1.5% 后, LiFePO_4 的振实密度明显下降。

2.4 两步固相法合成的 LiFePO_4/C 首次充放电容量测试

图 5 所示为两步固相法制备的不同乙炔黑含量 LiFePO_4/C 首次充放电曲线。从图 5 中可以看出,随着乙炔黑含量的增加, LiFePO_4/C 正极材料的充放电容量增加明显,充放电过程中的极化明显减小。当乙炔黑的含量为 10.8% 时,其初次放电容量为 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。这是由于乙炔黑增强了材料的导电率,有利于 Li^+ 在 $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ 两相电极材料间的脱嵌。0.1C 充放电制度下,样品 1 的体积能量密度为 $72 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^3$,而样品 4 的为 $178 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^3$ 。这说明一定程度上高密度电极材料能够取得体积能量密度上的优势。

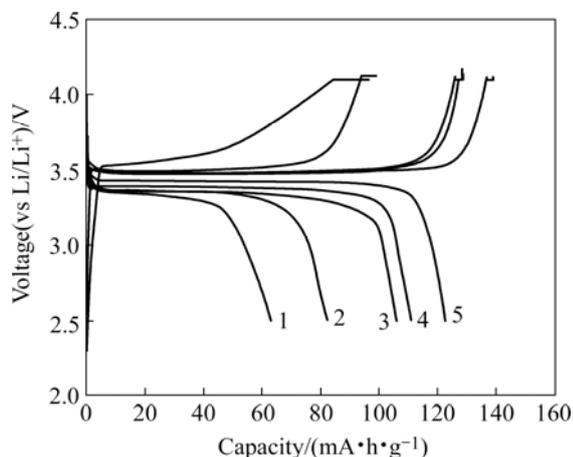


图 5 两步固相反应制备的不同乙炔黑含量 LiFePO_4/C 首次充放电曲线

Fig.5 Initial charge/discharge curves of LiFePO_4/C with different contents of acetylene black prepared by two-step solid phase reaction: 1—0.1%; 2—0.8%; 3—1.5%; 4—5.2%; 5—10.8%

实际上,相对于其它研究结果^[14]来说,本实验采用两步固相法制备的 LiFePO_4/C 容量偏低。即使乙炔

黑含量达到 10.8%, LiFePO_4/C 的最大放电容量也只有 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右,而且所制系列材料的大倍率放电性能欠佳。究其原因,首先,乙炔黑没有真正的包覆在 LiFePO_4 的外表,而是以分散在 LiFePO_4 微粒间的方式存在,只起到连接的作用。其效果比包覆要差得多。再者,第二次烧结温度和时间没有优化,二次球磨和烧结会造成材料的晶粒生长过大,影响了其电化学性能。我们下一步的工作将在保持 LiFePO_4 振实密度这一重要物理性能的前提下,通过改进第二步烧结温度和时间,选用其它碳前驱体^[7]和采用金属离子掺杂^[15-17]的方法,进一步改善其电化学性能。

3 结论

1) 采用两步固相反应法合成了锂离子正极复合材料 LiFePO_4/C 。当乙炔黑的含量为 0.1%~1.5% 时, LiFePO_4/C 正极材料的振实密度达到 1.70 g/cm^3 ,首次放电容量为 $105 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

2) 乙炔黑在起还原剂的作用同时,有效的抑制了 LiFePO_4 微粒的长大和结块。 LiFePO_4/C 中乙炔黑含量的提高有利于提高其充放电容量。

3) 第二次固相反应过程中, LiPO_3 起到了熔盐的作用,有利于高密度 LiFePO_4 的合成。相比一步固相反应,二次球磨和烧结有利于第二次固相反应过程中反应物质的接触和传质,可以改善振实密度这一重要物理性能。

REFERENCES

- [1] Xu Y N, Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M, Ching W Y. Electronic structure and electrical conductivity of undoped LiFePO_4 [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(6): A131-A134.
- [2] Shim J, Striebel K A. Cycling performance of low-cost lithium ion batteries with natural graphite and LiFePO_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121: 955-958.
- [3] Cho T H, Chung H T. Synthesis of olivine-type LiFePO_4 by emulsion-drying method[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 133: 272-276.
- [4] Amine K, Liu J, Belharouak I. High-temperature storage and cycling of C- LiFePO_4 /graphite Li-ion cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7: 669-673.
- [5] Yang S F, Zavalij P Y, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3: 505-508.
- [6] Wang G X, Yang L, Bewlay S L. Electrochemical properties of

- carbon coated LiFePO₄ cathode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146: 521–524.
- [7] Prossini P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a LiFePO₄-based composite cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 3517–3523.
- [8] Higuchi M, Katayama K, Azuma Y, Yukawa M, Suhara M. Synthesis of LiFePO₄ cathode material by microwave processing[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/124: 258–261.
- [9] Takeuchi T, Tabuchi M, Nakashima A, Nakamura T, Miwa Y, Kageyama H, Tatsumi K. Preparation of dense LiFePO₄/C composite positive electrodes using spark-plasma-sintering process[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146: 575–579.
- [10] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically Conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nature Mater*, 2002, 1: 123–128.
- [11] 雷敏, 应皆荣, 姜长印, 万春荣. 高密度球形 LiFePO₄ 的合成及性能[J]. *电源技术*, 2006, 130(1): 11–13.
LEI Min, YING Jie-rong, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong. Preparation and characteristic of high-density spherical LiFePO₄[J]. *Chinese Journal of Power Source*, 2006, 130(1): 11–13.
- [12] Kim C W, Park J S, Lee K S. Effect of Fe₂P on the electron conductivity and electrochemical performance of LiFePO₄ synthesized by mechanical alloying using Fe³⁺ raw material[J]. *Journal of Power Source*, 2006, 163(1): 144–150.
- [13] Toledo R, Santos D R dos, Faria R T Jr, Carrio J G, Auler L T, Vargas H. Gas release during clay firing and evolution of ceramic properties[J]. *Applied Clay Science*, 2004, 27: 151–157.
- [14] Delacourt C, Wurm C, Laffont L, Leriche J B, Masquelier C. Electrochemical and electrical properties of Nb- and/or C-containing LiFePO₄ composites[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 333–341.
- [15] Kwon S J, Kim C W, Jeong W T. Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO₄ as a cathode material prepared by mechanical alloying[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 137: 93–99.
- [16] 文衍宣, 郑绵平, 童张法, 栗海峰, 薛敏华. 镍离子掺杂对 LiFePO₄ 结构和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(9): 1436–1440.
WEN Yan-xuan, ZHENG Mian-ping, TONG Zhang-fa, SU Hai-feng, XUE Min-hua. Effect of Ni²⁺ ion doping on performance and structure of lithium ion phosphate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(9): 1436–1440.
- [17] Herle P S, Ellis B, Coombs N, Nazar L F. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates[J]. *Nature Mater*, 2004, 3: 147–152.

(编辑 何学锋)