

# LiFePO<sub>4</sub> 结晶性、颗粒尺寸和 Fe<sub>2</sub>P 原位引入对其倍率性能的协同作用

高明霞, 王军华, 叶欣, 刘永锋, 潘洪革\*

硅材料国家重点实验室; 浙江省电池新材料及应用技术重点实验室; 浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027

\* 联系人, E-mail: hgpan@zju.edu.cn

2013-07-01 收稿, 2013-08-12 接受

国家杰出青年科学基金(51025102)和浙江省科技创新团队项目(2010R50013)资助

**摘要** 采用溶胶凝胶法, 以 LiOH, Fe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 为原材料, 以乙二醇为络合剂和碳源, 通过对合成 LiFePO<sub>4</sub> 的前驱体在不同温度和时间的分步煅烧, 获得了兼具良好结晶性、亚微米颗粒尺寸和含适量原位引入 Fe<sub>2</sub>P 的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料, 该材料作为锂离子电池正极材料表现出优良的倍率性能. 采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、元素分析等方法和恒电流充放电等测试技术对获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的结构和电化学性能进行研究. 结果表明, 分步联合煅烧是综合实现适量 Fe<sub>2</sub>P 相的原位引入、LiFePO<sub>4</sub> 颗粒尺寸控制和提高 LiFePO<sub>4</sub> 结晶性的有效途径, 其显著提高了 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的高倍率性能. 经 600°C 煅烧 20 h 再经 700°C 煅烧 4 h 获得的含 4wt% Fe<sub>2</sub>P 和 3wt% C 的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合正极材料, 在 1, 10 和 20 C 放电条件下的放电容量分别达到 140, 110 和 100 mAh/g.

## 关键词

锂离子电池  
LiFePO<sub>4</sub>/C  
Fe<sub>2</sub>P  
分步联合煅烧  
倍率性能

锂离子电池是一种具有广阔应用前景的清洁二次电源, 其已在小型移动电器的电源中得到广泛应用. 随着现代社会对清洁环境的要求, 发展新一代安全可靠、成本低、容量和功率高的锂离子电池, 实现其在电动汽车、混合动力汽车、电动自行车、电动工具等大中功率电源、风能和太阳能的储备等领域的规模化应用极为重要和迫切. 目前, 规模化应用的商业正极材料 LiCoO<sub>2</sub> 由于含贵重元素 Co, 材料成本高. 此外, 其还存在实际容量低(约 140 mAh/g)、动力学性能和安全性差等问题, 不能满足上述大中功率及大容量电源的使用要求. 自 1997 年 Padhi 等人<sup>[1]</sup>首次报道了 LiFePO<sub>4</sub> 具有可逆脱嵌锂的电化学性能, 并具有 170 mAh/g 的理论容量后, LiFePO<sub>4</sub> 作为锂离子电池正极材料的研究受到广泛关注. LiFePO<sub>4</sub> 脱嵌锂电位高(约 3.45 V)、原材料来源丰富、成本低廉、安全环保、循环性能和热稳定性好, 已经在新一代锂

离子电池中得到尝试性应用. 但是, 由于 LiFePO<sub>4</sub> 的电子电导率和离子扩散系数均很低<sup>[1,2]</sup>, 其高倍率性能较差. 提高 LiFePO<sub>4</sub> 的电子电导率和锂离子扩散能力, 实现良好的大电流放电是进一步推进 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料规模化应用的关键.

目前, 提高 LiFePO<sub>4</sub> 高倍率性能的主要途径有两种: (1) 提高材料电子及离子电导率, 这可通过对 LiFePO<sub>4</sub> 表面碳包覆<sup>[3,4]</sup>或者引入其他高电子电导率第二相, 如焦磷酸锂<sup>[5]</sup>、铁磷及镍磷化合物<sup>[6,7]</sup>、碳纳米管<sup>[8]</sup>和石墨烯<sup>[9-11]</sup>等实现, 此外, 提高 LiFePO<sub>4</sub> 材料电导率还可通过对其进行阳离子掺杂实现, 如掺入 Ti<sup>[12]</sup>, Co<sup>[13]</sup>, V<sup>[14]</sup>和 Mn<sup>[15]</sup>等元素; (2) 缩短锂离子的扩散路径, 主要通过制备具有纳米<sup>[10,16]</sup>或多孔<sup>[17-19]</sup>结构的 LiFePO<sub>4</sub> 材料实现.

Fe<sub>2</sub>P 是一种高电子电导率(10<sup>-1</sup> S/cm)相<sup>[20]</sup>, 在 LiFePO<sub>4</sub> 中原位引入少量的 Fe<sub>2</sub>P 相能明显提高材料

**引用格式:** 高明霞, 王军华, 叶欣, 等. LiFePO<sub>4</sub> 结晶性、颗粒尺寸和 Fe<sub>2</sub>P 原位引入对其倍率性能的协同作用. 科学通报, 2013, 58: 3328-3335

Gao M X, Wang J H, Ye X, et al. Synergetic effect of the crystallinity, particle size of LiFePO<sub>4</sub> and the *in-situ* introduced Fe<sub>2</sub>P on its high-rate capability (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3328-3335, doi: 10.1360/972013-793

的高倍率性能<sup>[21]</sup>. 通过提高制备 LiFePO<sub>4</sub> 的煅烧温度或延长煅烧时间及结合还原性煅烧气氛, 可在 LiFePO<sub>4</sub> 中产生 Fe<sub>2</sub>P 相<sup>[22,23]</sup>. 但高的煅烧温度会引起 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒长大, 而低的煅烧温度不仅不会在 LiFePO<sub>4</sub> 中生成 Fe<sub>2</sub>P 相, 而且因 LiFePO<sub>4</sub> 的结晶性差, 还会降低其倍率性能.

本文采用溶胶凝胶法结合溶胶机械活化(溶胶球磨)制备 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料. 通过对 LiFePO<sub>4</sub> 前驱体采用较低温度较长时间煅烧, 既可提高 LiFePO<sub>4</sub> 的结晶性又可控制其颗粒尺寸, 再联合较高温度短时间煅烧, 原位引入少量 Fe<sub>2</sub>P, 并进一步提高 LiFePO<sub>4</sub> 的结晶性, 从而有效提高 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的高倍率性能. 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、元素分析等分析方法和恒电流充放电等测试技术研究了 LiFePO<sub>4</sub> 前驱体的分步煅烧对合成 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的形貌、颗粒尺寸、结晶性和倍率性能的影响, 获得了材料制备工艺、结构和性能间的相关性.

## 1 实验

### 1.1 材料制备和结构分析

以 LiOH, Fe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 为合成 LiFePO<sub>4</sub> 的原材料, 以与金属阳离子摩尔比为 1:1 的乙二醇作为络合剂和碳源. 将基于 LiFePO<sub>4</sub> 化学计量比的原材料加入到乙二醇水溶液中, 搅拌后在行星式球磨机上进行球磨, 使溶胶中各组分充分均匀混合, 再在 80℃ 的温度下搅拌至溶剂挥发形成凝胶. 将获得的凝胶于 120℃ 下烘干再进行球磨分散后, 在 Ar+5% (体积分数) H<sub>2</sub> 气氛下, 采用经不同温度分步煅烧不同时间的方法(分别在 600℃ 煅烧 8, 14 和 20 h, 再在 700℃ 煅烧 4 h)制备 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料. 此外, 对干凝胶直接在 600, 700 和 800℃ 煅烧不同时间, 并进行了相关结构和电化学性能分析、测试及比较.

采用 XRD (X'TRA, Thermo 公司)对合成的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料进行结构分析, 扫描步长为 0.02°, 每步计数时间为 3 s. 采用全谱拟合(Rietveld 结构精修)的方法对合成材料的相丰度进行定量分析. 采用 SEM (SIRION-100 型, Philips-FEI 公司)对合成材料进行微观形貌观察. 采用元素分析仪(CMNS932, LECO 公司)对 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料中碳含量进行测定.

### 1.2 电池制备和电化学性能测试

将活性物质(所有合成物)、导电剂乙炔黑和炭黑、黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按 80:5:5:10 的质量比混合后溶于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 电动搅拌 30 min 使其混合均匀, 配成浆料. 将浆料涂于铝片上, 每个极片的活性物质质量约为 5 mg. 将涂好浆料的极片放于 120℃ 的烘箱中干燥后, 在 6 MPa 下压制成正极片.

电池组装在充满高纯氩气的手套箱(LABSTAR, Mbraun 公司)中进行. 采用 CR2025 扣式电池为测试模拟电池, 以锂片为对电极, 以 Celgard 2300 聚丙烯多孔膜为隔膜, 以 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC) (EC 和 DMC 采用等体积比)的混合溶液为电解液, 在手套箱中将电池封口.

采用 Land 电池测试系统(CT2001A)以不同的放电倍率对所合成的 LiFePO<sub>4</sub>/C 正极材料进行放电比容量测试, 充、放电对锂电位为 2.2~4.2 V, 充电电流为 0.1 C (1 C=170 mA/g). 采用 Solartron FRA 1250 频率响应仪测试材料的电化学阻抗谱, 电极在测试过程中处于开路状态, 测试频率为 100 kHz~0.01 Hz, 交流电位的扰动振幅为 5 mV. 电化学测试温度为 25±1℃.

## 2 结果和讨论

### 2.1 结构与形貌

图 1(a)为在不同煅烧条件下获得产物的 XRD 图谱. 由图可见, 各产物中均已生成了 LiFePO<sub>4</sub>. 除在 600℃ 煅烧 8 h 的产物中未发现第二相, 其余产物中

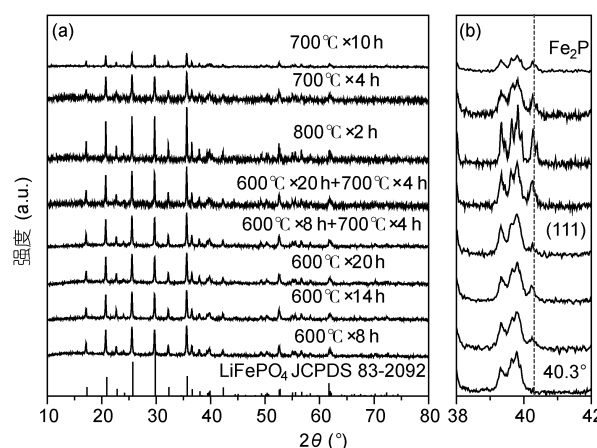


图 1 (a) 不同煅烧条件下获得产物的 XRD 图谱; (b) Fe<sub>2</sub>P 主峰((111)面)衍射区域放大图

均发现含少量的 Fe<sub>2</sub>P. 图 1(b)为 Fe<sub>2</sub>P 相(JCPDS No. 51-0943)主峰(40.3°, (111)面)区域的放大图,可清楚看到 Fe<sub>2</sub>P 的衍射峰. 此外,经元素分析,在不同煅烧条件下获得 LiFePO<sub>4</sub>/C 产物的碳含量为 2.5wt%~3.0wt%(质量分数),不同煅烧条件对产物中碳含量没有明显影响. 由于碳的无定型特性,其在 XRD 图谱中没有出现衍射峰.

表 1 为 LiFePO<sub>4</sub> 的半高宽、晶粒尺寸(采用谢乐公式计算)和采用 Rietveld 精修获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料中 Fe<sub>2</sub>P 含量. 从表 1 可见,在 600℃ 的煅烧温度下,随煅烧时间增加, LiFePO<sub>4</sub> 衍射峰((131)面)的半高宽减小,从煅烧 8 h 的 0.199° 减小到煅烧 20 h 的 0.178°,再经 700℃×4 h 煅烧,进一步减小到 0.167°~0.143°. 直接经 700℃×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub> 衍射峰的半高宽为 0.194°,与经 600℃×8 h 煅烧的相当,但比 600℃×14 h 煅烧的大. 直接经 700℃×10 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub> 衍射峰的半高宽为 0.141°,比经 600℃×20 h 再经 700℃×4 h 煅烧的略小. 而直接经 800℃×2 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub> 半高宽为 0.113°,在上述各煅烧条件中最小. 可见,随煅烧温度增加和煅烧时间延长, LiFePO<sub>4</sub> 的结晶性不断增加. LiFePO<sub>4</sub> 结晶性的提高有利于其脱嵌锂性能的提高. 但随着煅烧温度升高和煅烧时间的延长, LiFePO<sub>4</sub> 的晶粒尺寸不断增加,尤其在 800℃,仅煅烧 2 h, LiFePO<sub>4</sub> 的晶粒尺寸即达 73.0 nm,而 600℃煅烧 20 h 时仅为 46.4 nm,经 600℃×20 h 再经 700℃×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub> 晶粒尺寸也仅为 57.5 nm. 此外,经 600℃再经 700℃×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub> 晶粒尺寸比直接经 700℃×4 h 煅烧的大,但相对于直接经 700℃×10 h 煅烧的略小. 可见,分步联合煅烧在提高

LiFePO<sub>4</sub> 结晶性的条件下可有效控制其晶粒的长大.

经 600℃×8 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料中, XRD 分析未发现 Fe<sub>2</sub>P 相,但随煅烧时间的延长,出现了 Fe<sub>2</sub>P 相(表 1). 这初步说明, Fe<sub>2</sub>P 是在 LiFePO<sub>4</sub> 形成后再被还原形成的. 此外,经 600℃煅烧的产物再经 700℃×4 h 煅烧后,产物中 Fe<sub>2</sub>P 含量增加(表 1),这进一步说明, Fe<sub>2</sub>P 相是由 LiFePO<sub>4</sub> 还原形成. 经 700℃×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub>/C 中 Fe<sub>2</sub>P 含量为 2.6wt%,随煅烧时间增加到 10 h, Fe<sub>2</sub>P 含量略增加到 3.6wt%. 而在 800℃仅经 2 h 煅烧,产物中 Fe<sub>2</sub>P 含量即为 4.7wt%. 但各制备条件下 Fe<sub>2</sub>P 相的含量均小于 5wt%,保持了产物中活性物质 LiFePO<sub>4</sub> 高的含量比例. 在不同的制备方法中,伴随 Fe<sub>2</sub>P 的生成,还发现 FeP 相及 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 相的生成<sup>[20,22]</sup>. 但本文所合成的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料中,仅发现 Fe<sub>2</sub>P 第二相.

对不同煅烧条件下制备的 LiFePO<sub>4</sub>/C 产物的 SEM 观察表明,在 600℃煅烧 8~20 h 获得 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的一次颗粒尺寸基本为几百纳米,但存在较严重的团聚,颗粒形貌和尺寸不均匀,其典型 SEM 形貌如图 2(a)和(b)所示,样品分别为 600℃煅烧 8 和 20 h 的产物. 经 600℃煅烧不同时间再经 700℃×4 h 煅烧后, LiFePO<sub>4</sub> 颗粒分散性得到明显改善,而颗粒的长大不显著,其典型 SEM 形貌如图 2(c)所示,样品为经 600℃×20 h 再经 700℃×4 h 煅烧的产物. 图 2(d)为直接经 700℃×4 h 煅烧产物的 SEM 形貌,尽管产物中 LiFePO<sub>4</sub> 的晶粒尺寸较小(42.5 nm, 表 1),但其颗粒存在严重团聚,比在 600℃煅烧 8~20 h 的团聚现象更严重. 其原因可能是煅烧时间太短而煅烧温度又不够高. 图 2(e)为直接经 700℃×10 h 煅烧获得产物

表 1 不同煅烧条件获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料中 LiFePO<sub>4</sub> 的衍射峰半高宽、晶粒尺寸和 Fe<sub>2</sub>P 含量

煅烧工艺	LiFePO <sub>4</sub> (131) 晶面半高宽(°)	LiFePO <sub>4</sub> 晶粒尺寸(nm)	相含量 <sup>a)</sup> (wt%)	
			LiFePO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> P
600℃×8 h	0.199	41.5	97.1	—
600℃×14 h	0.181	45.6	98.3	1.7
600℃×20 h	0.178	46.4	97.3	2.7
600℃×8 h+700℃×4 h	0.167	49.4	97.1	2.9
600℃×14 h+700℃×4 h	0.149	55.4	95.8	4.2
600℃×20 h+700℃×4 h	0.143	57.5	95.6	4.4
700℃×4 h	0.194	42.5	97.4	2.6
700℃×10 h	0.141	58.5	96.4	3.6
800℃×2 h	0.113	73.0	95.3	4.7

a) Rietveld 精修相含量中未包含 2wt%~3wt% 的 C. 精修结果的参数拟合度(sig)为 1.0~1.5, 预期可靠因子(Rexp)为 1.0%~1.5%

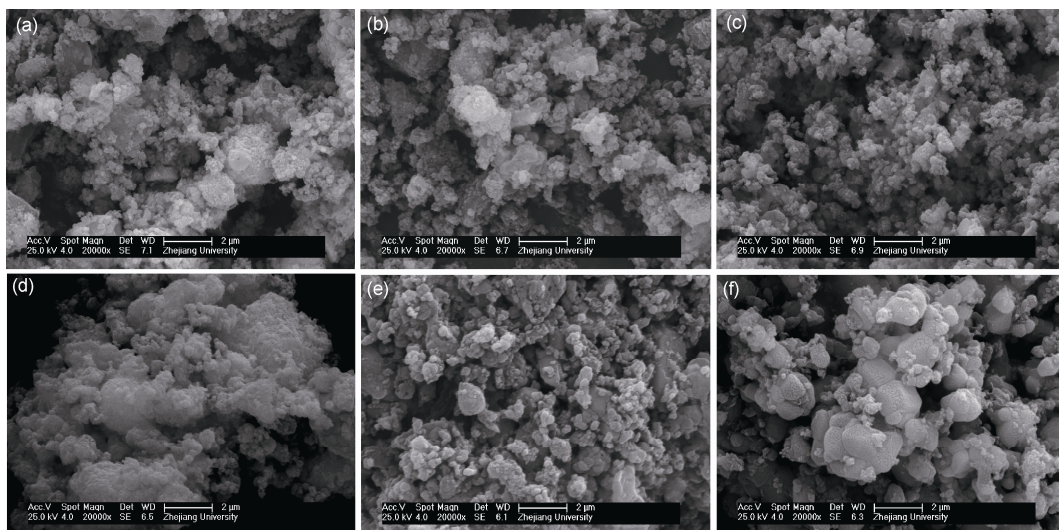


图 2 不同煅烧温度和时间获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的 SEM 形貌

(a) 600°C×8 h; (b) 600°C×20 h; (c) 600°C×20 h+700°C×4 h; (d) 700°C×4 h; (e) 700°C×10 h; (f) 800°C×2 h

的形貌, 可见, 该 LiFePO<sub>4</sub>/C 的颗粒尺寸分布不均匀, 部分颗粒尺寸在亚微米级, 还有相当部分的颗粒长大至 1~2 μm. 结合表 1 可知, 700°C×10 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub> 晶粒尺寸比经 600°C×20 h 煅烧再经 700°C×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub> 略大, 且其颗粒尺寸总体相对略大. 可见, 通过不同温度和时间分步煅烧, 可在 LiFePO<sub>4</sub> 晶粒长大的情况下, 达到对其颗粒尺寸的控制. 图 2(f) 为经 800°C×2 h 煅烧获得 LiFePO<sub>4</sub> 材料的形貌, 可见, 相比于其他煅烧条件获得的材料, 该材料的颗粒明显长大. 而且, 该 LiFePO<sub>4</sub> 晶粒尺寸为各煅烧条件下最大(表 1). 综上分析, 低温长时间煅烧联合高温短时间煅烧的分步煅烧方法, 可实现在提高 LiFePO<sub>4</sub> 结晶性的条件下, 达到对 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒尺寸的控制, 并提高其颗粒的分散性.

## 2.2 电化学性能

不同煅烧条件下获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的倍率性能如图 3 所示. 由图可见, 在较低的放电倍率 (0.1 C) 下, 仅经 600°C 煅烧 8~20 h 获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料均具有相对较高的放电容量, 为 155~160 mAh/g, 且 8~20 h 不同煅烧时间对其放电容量的影响不明显. 而经 700°C×10 h 和 800°C×2 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的容量较低, 约 130 mAh/g. 经 600°C 煅烧不同时间再经 700°C×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料在 0.1 C 下的放电容量为 150~160 mAh/g, 其中以经 600°C×20 h 再

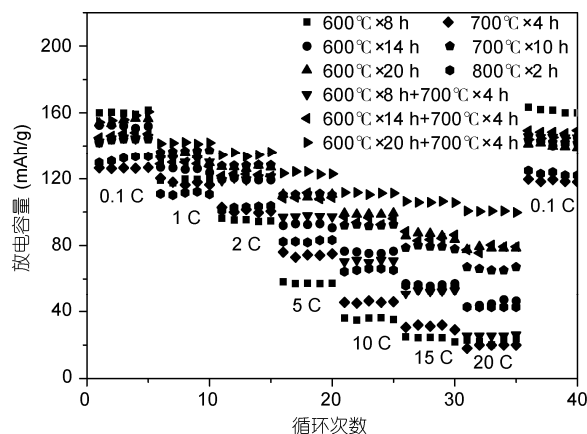


图 3 不同煅烧条件获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的倍率性能

经 700°C×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的容量最高. 但随着放电倍率的增加, 在 1~20 C 的不同放电倍率下, 经 600°C×20 h 再经 700°C×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料具有最大的放电容量. 在 1~5 C 的放电倍率下, 经 600°C×8 h, 700°C×4 h 和 800°C×2 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的放电容量相对较低, 尤其在 5~20 C 的更高放电倍率下, 其放电容量几乎最低. 此外, 经 600°C×8 h 再经 700°C×4 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的倍率性能随放电倍率的增加不断下降, 在 20 C 的放电倍率下, 其放电容量与经 600°C×8 h 和 700°C×4 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料相当, 仅约 20 mAh/g. 经 600°C×20 h, 700°C×10 h 和 600°C×14 h+700°C×4 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料也具有相对较好的倍率

性能,但随着放电倍率增加到 20 C,经 700℃×10 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 表现出低于其他两种煅烧条件下获得材料的放电容量。

上述不同煅烧条件下获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料在不同放电倍率下所表现出的不同容量特性归因于 LiFePO<sub>4</sub> 的结晶性、颗粒及晶粒尺寸、原位引入 Fe<sub>2</sub>P 相的含量等多种材料结构因素对 LiFePO<sub>4</sub> 倍率性能的协同作用。结合前述不同煅烧条件下获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的结构形貌特征可知,较低温度(600℃)煅烧不同时间获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料在 0.1 C 倍率下具有高容量,主要归因于材料具有相对较小的颗粒及晶粒尺寸和较低的 Fe<sub>2</sub>P 含量。在低的放电倍率下,Fe<sub>2</sub>P 高电导率的特性对提高 LiFePO<sub>4</sub> 材料放电容量的作用不明显,而 Fe<sub>2</sub>P 为非脱嵌锂活性相,产物中高的 LiFePO<sub>4</sub> 含量(低的 Fe<sub>2</sub>P 含量)有利于电极获得高的比容量。由于经 700℃×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒团聚程度大,而经 800℃×2 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒尺寸较大,因此,在低的放电倍率下二者均表现出较低的放电容量。

经 600℃×20 h+700℃×4 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料具有良好的结晶性,且相对于仅经 600℃煅烧 8~20 h 所得的颗粒,其具有更好的分散性,因而在低倍率下也表现出高的容量。该材料含相对较高的 Fe<sub>2</sub>P (4.4wt%), Fe<sub>2</sub>P 高电导率的特性对该材料获得优良的高倍率性能起到重要作用,结合 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒良好的分散性,使该材料在各放电倍率下均表现出最高的放电容量。尽管 600℃×8 h+700℃×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub>/C 也具有较小的颗粒尺寸,其在中等放电倍率(1~5 C)下表现出相对较高的放电容量,但其有限的 Fe<sub>2</sub>P 含量(2.9wt%)不足以有效提高 LiFePO<sub>4</sub>/C 的电子电导率,因而对提高材料高倍率性能的作用有限。随放电倍率的增加,其放电容量迅速下降,尤其是在 20 C 的高放电倍率下,其放电容量仅为 30 mAh/g。直接经 700℃×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料中 Fe<sub>2</sub>P 含量也较低(2.6wt%),且其颗粒团聚较严重,二次颗粒尺寸大,因而其高倍率性能很差。直接经 600℃×20 h, 700℃×10 h 煅烧和先经 600℃×14 h 再经 700℃×4 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料中 Fe<sub>2</sub>P 含量相对较高(2.7~4.2wt%),材料颗粒尺寸相对较小,因而具有相对较好的倍率性能。但 700℃×10 h 煅烧的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料由于其颗粒尺寸明显比其他二者大,尽管其 Fe<sub>2</sub>P 含量(3.6wt%)比经 600℃×20 h 煅烧的(2.7wt%)略高,但

在 10~20 C 的高放电倍率下,尤其是在 20 C 的高放电倍率下,其放电容量比其他二者均小。而 800℃×2 h 煅烧的材料,尽管其颗粒尺寸大,但由于其较高的 Fe<sub>2</sub>P 含量(4.7wt%),在 5~20 C 的高放电倍率下,相比于其他不含或含极少量 Fe<sub>2</sub>P 的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料,仍具有相对较高的容量。

图 4 为不同煅烧条件下获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料在不同放电倍率下的充放电曲线,其中充电电流均为 0.1 C。从图 4(a)可知,在 0.1 C 的放电倍率下,各不同煅烧条件下获得的具有不同结构和颗粒尺寸特性的 LiFePO<sub>4</sub>/C 的充放电平台差均很小,充放电过程中材料的极化均较小。但随着放电倍率的增大,具有不同结构和颗粒尺寸特性的 LiFePO<sub>4</sub>/C 的充放电平台差增大,且差别明显。从图 4(b)可见,在 1 C 的放电倍率下,600℃×8 h 和 700℃×4 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的充放电平台差大,表明其在脱嵌锂过程中的极化大,这主要是因为经 600℃×8 h 煅烧的材料中基本不含高电子电导率的 Fe<sub>2</sub>P 相, LiFePO<sub>4</sub> 的结晶性也相对较差。而经 700℃×4 h 煅烧的材料团聚严重,二次颗粒尺寸大,也使得脱嵌锂反应的极化大。此外,这两种 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料在放电过程中平台不断下降,在放电末期,放电曲线呈一缓降曲线,材料的锂离子扩散速率较低。对于 600℃×8 h+700℃×4 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料由于 Fe<sub>2</sub>P 含量低及 LiFePO<sub>4</sub> 的结晶性相对较低,也存在放电平台逐渐下降的现象。而经 600℃×8 h+700℃×4 h, 600℃×20 h 和 700℃×10 h 煅烧所得材料均具有相对较小的平台差和良好的放电平台特性。

如图 4(c)所示,随放电倍率增加到 5 C,经 600℃×20 h+700℃×4 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料具有最好的放电平台特性。尽管仅经 600℃×20 h 煅烧获得的材料在放电初期充放电平台差略小、极化小,但随放电过程的进行,材料的放电平台不断下降,说明了其锂离子扩散能力低。经 600℃×20 h 煅烧所得材料中 Fe<sub>2</sub>P 含量相对较低,导致材料相对低的电子电导率是其嵌锂动力学性能比前者略低的主要原因。而经 600℃×8 h 和 700℃×4 h 煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 几乎没有放电平台,在放电过程中随着锂的嵌入,电压不断下降,锂离子的扩散在放电过程中起主导作用,该嵌锂反应的低动力学特性主要归因于 LiFePO<sub>4</sub> 低的结晶性、有限的 Fe<sub>2</sub>P 含量及 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒的团聚。当放电倍率增加到 10 C,各材料的充放电电位差无

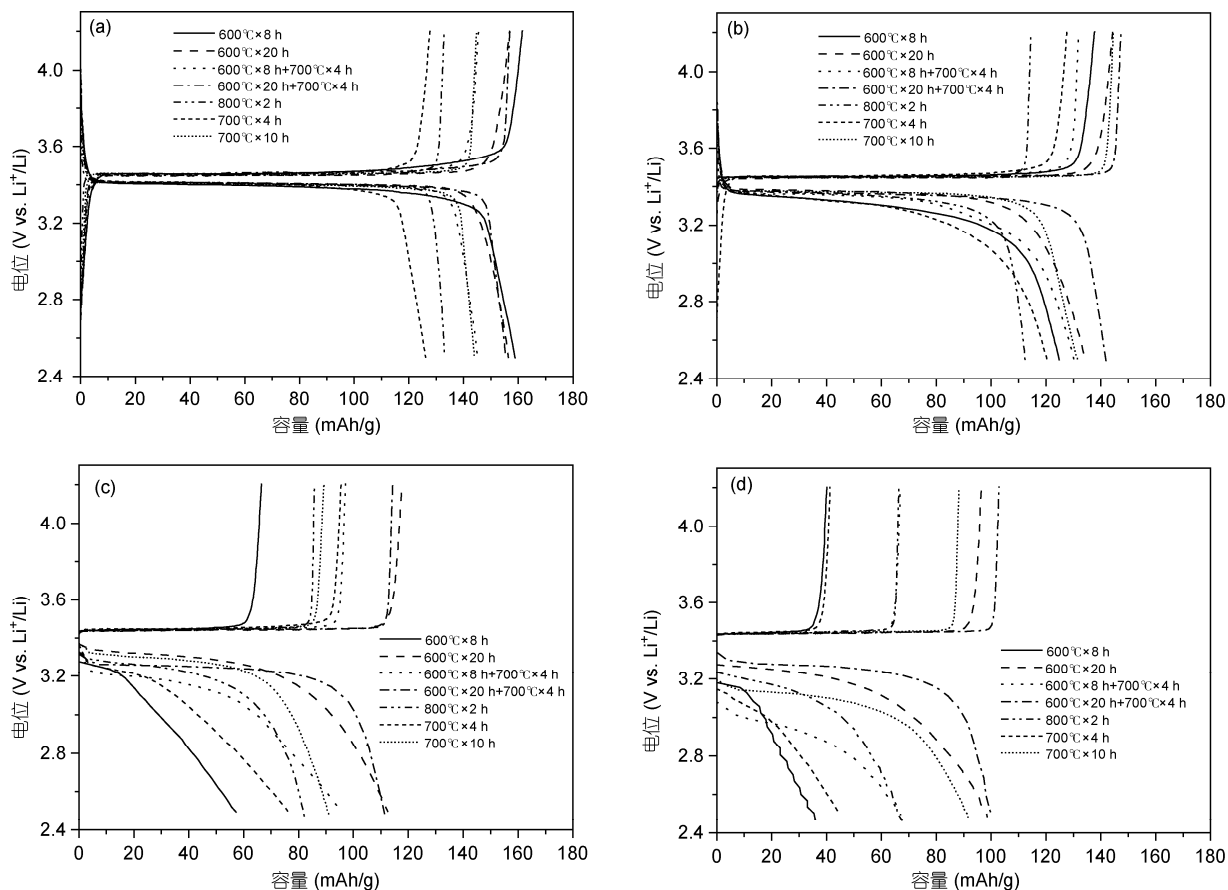


图 4 不同煅烧条件下获得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料在不同放电倍率下的充放电曲线  
(a) 0.1 C; (b) 1 C; (c) 5 C; (d) 10 C

疑均进一步增大(图 4(d)), 但经  $600^\circ\text{C}\times 20\text{ h}+700^\circ\text{C}\times 4\text{ h}$  煅烧获得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料仍具有最优良的放电平台特性, 而经  $600^\circ\text{C}\times 8\text{ h}$ ,  $700^\circ\text{C}\times 4\text{ h}$  及  $600^\circ\text{C}\times 8\text{ h}+700^\circ\text{C}\times 4\text{ h}$  煅烧获得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  几乎没有放电平台, 表明了材料极大的极化和低的嵌锂动力学性能. 此外, 从图 4(c)和(d)还可知, 在 5~10 C 的高放电倍率下, 尽管经  $800^\circ\text{C}\times 2\text{ h}$  煅烧所得的  $\text{LiFePO}_4$  颗粒尺寸大, 但与经  $600^\circ\text{C}\times 8\text{ h}$ ,  $700^\circ\text{C}\times 4\text{ h}$  及  $600^\circ\text{C}\times 8\text{ h}+700^\circ\text{C}\times 4\text{ h}$  煅烧所得的含极少量或不含  $\text{Fe}_2\text{P}$  的颗粒尺寸较小的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  相比, 仍表现出小的极化和高的嵌锂动力学性能. 这主要是因为该产物中含较高的高电导率  $\text{Fe}_2\text{P}$  相. 可见, 适量  $\text{Fe}_2\text{P}$  的存在对于提高  $\text{LiFePO}_4$  的高倍率性能起到极为明显的作用. 此外, 经  $800^\circ\text{C}$  煅烧所得  $\text{LiFePO}_4$  的结晶性高也是该材料在较大颗粒尺寸条件下仍具有较小极化和较好动力学性能的又一原因. 综上所述, 分步煅烧有效优化了  $\text{LiFePO}_4$  的结构和形貌特性, 获得的材料充放电平台

差小、反应极化小、嵌锂动力学性能好.

图 5(a)为经  $600^\circ\text{C}$  煅烧 8 和 20 h 与随后再经  $700^\circ\text{C}$  煅烧 4 h 后获得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料的电化学阻抗谱. 图中插图为高频区的放大图, 更好地显示了各不同煅烧条件下获得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料在高中频区的阻抗特性. 高频区与实部的截距代表电解液中锂离子迁移的欧姆阻抗( $R_e$ ), 高频区半圆为锂离子在固态电解质膜(SEI 膜)中的扩散阻抗( $R_{\text{film}}$ ), 高中频区半圆为电极反应过程中的电荷转移阻抗( $R_{\text{ct}}$ ), 高频区的斜线为 Warburg 阻抗( $Z_w$ ). 图 5(a)的等效电路如图 5(b)所示. 等效电路中 CPE 是两个恒相位元, 用于替代 SEI 膜的膜电容和双层电容. 表 2 为上述  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料的电荷转移阻抗值. 由表可知, 经  $600^\circ\text{C}$  煅烧再经  $700^\circ\text{C}$  煅烧的分步煅烧方法, 由于引入了适量的  $\text{Fe}_2\text{P}$ , 提高了  $\text{LiFePO}_4$  的结晶性和分散性, 大大减小了材料的电荷转移阻抗, 这是材料高倍率性能提高的主要原因.



表2 不同煅烧条件下获得 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的 R<sub>ct</sub>

煅烧工艺	600℃×8 h	600℃×20 h	600℃×8 h+700℃×4 h	600℃×20 h+700℃×4 h
R <sub>ct</sub> (Ω)	185	49	37	3

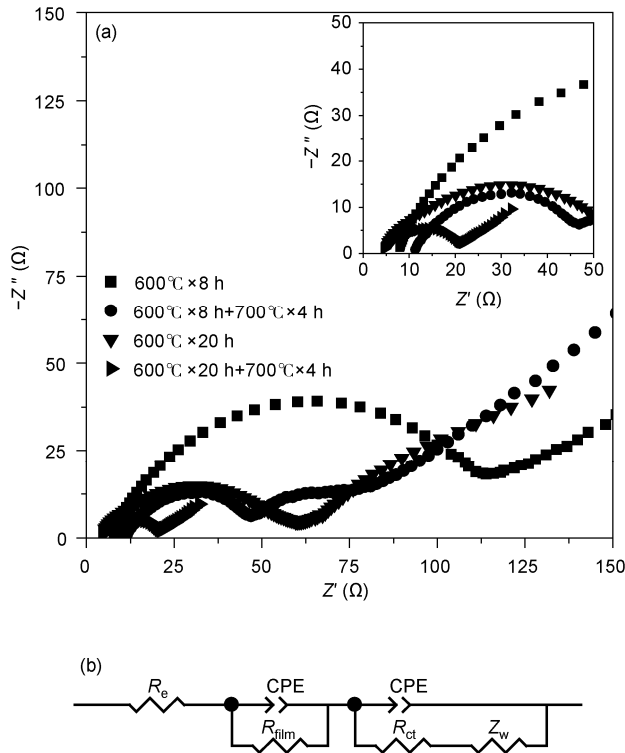


图5 经 600℃煅烧 8 和 20 h 与随后再经 700℃煅烧 4 h 后获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的电化学阻抗谱(a)及其等效电路图(b)  
(a)中插图为高频区的放大区

### 3 结论

以 LiOH, Fe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 为原材料, 采用乙二醇为络合剂和碳源, 采用溶胶凝胶法, 通过对合成 LiFePO<sub>4</sub> 的前驱体在不同时间和温度的分步煅烧方法, 成功合成了兼具良好结晶性、可控颗粒尺寸和适量原位引入 Fe<sub>2</sub>P 相的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合锂离子电池正极材料, 材料中碳的含量为 2wt%~3wt%. 较低温度长时间(600℃×20 h)煅烧可在控制颗粒长大的条件下, 获得具有良好结晶性的 LiFePO<sub>4</sub>, 结合较高温度短时间(700℃×4 h)煅烧, 在不显著引起 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒长大的条件下, 原位引入约 4wt% 的高电导率 Fe<sub>2</sub>P 相, 进一步提高了 LiFePO<sub>4</sub> 的结晶性. 通过分步煅烧获得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料在 1, 5, 10, 15 和 20 C 下的放电容量分别达 140, 120, 110, 106 和 100 mAh/g, 该材料与由低温长时间煅烧获得的颗粒尺寸相当但 Fe<sub>2</sub>P 含量略低材料, 以及由高温短时间煅烧获得的 Fe<sub>2</sub>P 含量相当但颗粒尺寸较大的材料相比, 均具有明显高的倍率性能. 适量高电导率的 Fe<sub>2</sub>P 相及碳的引入、LiFePO<sub>4</sub> 优良的结晶性和亚微米颗粒尺寸的协同作用是该 LiFePO<sub>4</sub> 材料具有良好倍率性能的主要原因. 对前驱体进行不同时间和温度的分步煅烧是实现材料结构优化和性能提高的一种有效方法.

### 参考文献

- 1 Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B, et al. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium Batteries. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1188–1194
- 2 Dell’Era A, Pasquali M K. Comparison between different ways to determine diffusion coefficient and by solving Fick’s equation for spherical coordinates. *J Solid State Electrochem*, 2009, 13: 849–859
- 3 Oh S W, Myung S T, Oh S M, et al. Double carbon coating of LiFePO<sub>4</sub> as high rate electrode for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater*, 2010, 22: 4842–4845
- 4 Lu C Z, Fey G T K, Kao H M. Study of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials coated with high surface area carbon. *J Power Sources*, 2009, 189: 155–162
- 5 Kang B, Ceder G. Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature*, 2009, 458: 190–193
- 6 Kadoma Y, Kim J M, Abiko K, et al. Optimization of electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C prepared by an aqueous solution method using sucrose. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 1034–1041
- 7 Li S C, Zhang S Y, Cheng F Y, et al. Porous LiFePO<sub>4</sub>/NiP composite nanospheres as the cathode materials in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Res*, 2008, 1: 242–248
- 8 Zhou Y, Wang J, Hu Y, et al. A porous LiFePO<sub>4</sub> and carbon nanotube composite. *Chem Comm*, 2010, 46: 7151–7153
- 9 Bi H, Huang F Q, Tang Y F, et al. Study of LiFePO<sub>4</sub> cathode modified by graphene sheets for high-performance lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2013, 88: 414–420

- 10 Ding Y, Jiang Y, Xu F, et al. Preparation of nano-structured LiFePO<sub>4</sub>/graphene composites by co-precipitation method. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 10–13
- 11 Wu Y M, Wen Z H, Feng H B, et al. Sucrose-ssisted loading of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles on graphene for high-performance lithium-ion battery cathodes. *Chem Eur J*, 2013, 19: 5631–5636
- 12 Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat Mater*, 2002, 1: 123–128
- 13 Gao H Y, Jiao L F, Yang J Q, et al. High rate capability of Co-doped LiFePO<sub>4</sub>/C. *Electrochim Acta*, 2013, 97: 143–149
- 14 Harrison K L, Bridges C A, Paranthaman M P, et al. Temperature dependence of aliovalent-vanadium doping in LiFePO<sub>4</sub> cathodes. *Chem Mater*, 2013, 25: 768–781
- 15 曾令杰, 龚强, 廖小珍, 等. 微量 Mn 掺杂 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的低温电化学性能. *科学通报*, 2010, 55: 2748–2752
- 16 Liu J, Liu F K, Yang G L, et al. The preparation of conductive nano-LiFePO<sub>4</sub>/PAS and its electrochemical performance. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 1067–1071
- 17 Doherty C M, Caruso R A, Smarsly B M, et al. Colloidal crystal templating to produce hierarchically porous LiFePO<sub>4</sub> electrode materials for high power lithium ion batteries. *Chem Mater*, 2009, 21: 2895–2903
- 18 Ju S Y, Liu T, Peng H R, et al. A facile synthesis route for porous spherical LiFePO<sub>4</sub>/C microscale secondary particles. *Mater Lett*, 2013, 93: 194–198
- 19 Xie M, Zhang X X, Wang Y Z, et al. A template-free method to prepare porous LiFePO<sub>4</sub> via supercritical carbon dioxide. *Electrochim Acta*, 2013, 94: 16–20
- 20 Herle P S, Ellis B, Coombs N, et al. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nat Mater*, 2004, 3: 147–152
- 21 Gao M X, Lin Y, Yin Y H, et al. Structure optimization and the structural factors for the discharge rate performance of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode materials. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 8043–8050
- 22 Yin Y H, Gao M X, Pan H G, et al. High-rate capability of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials containing Fe<sub>2</sub>P and trace carbon. *J Power Sources*, 2012, 199: 256–262
- 23 Yin Y H, Gao M X, Ding J L, et al. A carbon-free LiFePO<sub>4</sub> cathode material of high-rate capability prepared by a mechanical activation method. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 10161–10166

## Synergetic effect of the crystallinity, particle size of LiFePO<sub>4</sub> and the *in-situ* introduced Fe<sub>2</sub>P on its high-rate capability

GAO MingXia, WANG JunHua, YE Xin, LIU YongFeng & PAN HongGe

*State Key Laboratory of Silicon Materials; Key Laboratory of Advanced Materials and Applications for Batteries of Zhejiang Province; Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*

LiFePO<sub>4</sub>/C composite with high crystallinity, sub-micron particle size and suitable content of *in-situ* introduced Fe<sub>2</sub>P was synthesized by a sol-gel method, in which LiOH, Fe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> were used as starting materials, and ethylene glycol was used as complexing agent and carbon source. The precursor of LiFePO<sub>4</sub> was calcined at a comparatively low temperature for relatively long time combined a following calcination at a comparatively high temperature for relatively short time. The composite shows high-rate capability as cathode material for lithium-ion batteries. The structure and the electrochemical properties of the LiFePO<sub>4</sub>/C composites synthesized by different calcination parameters were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, element analysis and electrochemical testing of galvanostatic charge-discharge, etc. The results show that the step-wise calcination at different temperatures for different times is an effective approach to obtain suitable amount of *in-situ* Fe<sub>2</sub>P, control the particle size and enhance the crystallinity of LiFePO<sub>4</sub>, which results in a significant improvement in the high-rate capability of LiFePO<sub>4</sub>. The LiFePO<sub>4</sub>/C composite synthesized at a calcination temperature of 600°C for 20 h followed by a further calcination at 700°C for 4 h has 4wt% Fe<sub>2</sub>P and 3wt% C. The composite possesses discharge capacities of 140, 110 and 100 mAh/g at discharge rates of 1, 10 and 20 C, respectively.

**lithium-ion battery, LiFePO<sub>4</sub>/C, Fe<sub>2</sub>P, step-wise calcination, rate capability**

doi: 10.1360/972013-793