

Synthesis and Electrochemical Performance of LiFePO_4

Zi-lu Zhang, Jia-chun Lu

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an, China

Email: zhangzilu123@163.com

Abstract: Based on LiH_2PO_4 solubility, a homogeneous mixture as starting materials for LiFePO_4 synthesis was obtained by grinding FeC_2O_4 and LiH_2PO_4 in aqueous medium, and LiFePO_4 was prepared by one-step baking. The experimental results showed that LiFePO_4 synthesized at 650°C had the best discharge capacities which were 131, 127, 118, 107 and 98mAh/g respectively at 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 and 1C rates. Impurities existed in as-prepared materials and the method needed to be modified to improve the purity and electrochemical performance of LiFePO_4 materials.

Keywords: lithium ion batteries; cathode materials; LiFePO_4 ; LiH_2PO_4

磷酸亚铁锂的合成及其电化学性能研究

张自禄, 卢嘉春

西北核技术研究所, 西安, 中华人民共和国, 710024

Email: zhangzilu123@163.com

摘要: 利用 LiH_2PO_4 的水溶性, 将 FeC_2O_4 和 LiH_2PO_4 在水介质中球磨, 使原料均匀混合, 再通过一次焙烧制备了锂离子电池正极材料 LiFePO_4 。测试结果表明: 650°C 制备的材料具有最高的放电比容量, 0.05、0.1、0.2、0.5 和 1C 倍率放电的比容量分别为 131、127、118、107 和 98mAh/g。所制备的材料中存在少量杂质, 需要改进制备方法以提高材料的纯度和电化学性能。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4 ; LiH_2PO_4

1 引言

磷酸亚铁锂具有比容量高、安全性好、成本低和环保等优点, 是近年来锂离子电池正极材料领域的研究热点, 经过广大科研工作者的努力, 材料的电化学性能得到显著提高, Padhi 等人^[1]首次报道的 LiFePO_4 比容量只有 120mAh/g ($\sim 0.1\text{C}$), Yamada 等人^[2]通过优化制备条件, 将 LiFePO_4 的比容量提高到 162mAh/g ($\sim 0.1\text{C}$), Huang 等人^[3]通过碳包覆也使 LiFePO_4 的比容量达到了 162mAh/g ($\sim 0.1\text{C}$); 在高倍率性能方面, Chung 等人^[4]制备的掺杂材料 4.3C 比容量达到 100mAh/g, 10.8C 比容量达到 80mAh/g, 而 Huang 等人^[3]制备的碳包覆 LiFePO_4 在 5C 倍率下比容量可达 120mAh/g。同时, 为了促进 LiFePO_4 的实际应用, 人们在材料的制备方面也开展了大量研究, 快速和能耗低的水热法^[5]、采用便宜三价铁盐的溶胶-凝胶法^[6]、简单方便的微波法^[7]和能够制备均匀纳米颗粒的超声喷雾

热解法^[8]等均被用于 LiFePO_4 的合成, 但总的来说, 固相反应法^[1]具有操作相对简单、易于大量生产和所制备材料性能较好等优点, 仍是目前主要的 LiFePO_4 制备方法。固相反应法中原料混合的均匀性是影响 LiFePO_4 性能的重要方面^[2], 常用的混合方式是在有机溶剂 (如丙酮或乙醇) 介质中球磨。这种原料混合方式在大规模生产时不仅存在环境污染问题, 而且往往因为球磨放热和溶剂蒸汽压增大导致密封不严和溶剂泄露, 影响原料的混合效果, 所以改进原料的混合方式一直是人们关注的一个方面。本文利用 LiH_2PO_4 的水溶性, 将 FeC_2O_4 和 LiH_2PO_4 在水介质中球磨混合, 既避免了有机溶剂做混合介质的缺点, 也保证了原料混合的均匀性, 并通过一次焙烧制备得到了 LiFePO_4 材料。

2 实验

将化学计量比的 LiH_2PO_4 (99.9%, 新疆有色金属研究所化工试剂厂) 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%, Fluka) 以

及蔗糖(热解生成碳以改善材料的电导率,最终材料的含碳量为5 wt%)加入一定量的蒸馏水中,在行星式球磨机中球磨混合,转速为250rpm,混合2h。混合好的浆料在90℃下烘干,分别于600、650和700℃下在管式炉中焙烧10h。为防止二价铁的氧化,通入流动的氩气作保护气体,流量约300ml/min。

使用日本Rigaku D/MAX-2400型X射线衍射仪分析材料的结构,采用Cu K α 辐射源,波长为0.154nm,管流100mA,管压40KV,扫描速度10°/min,步长0.02°。

极片的制作方法是:将活性物质、导电剂(乙炔黑)和黏结剂(LA132,水溶性)按照85:10:5的质量比以蒸馏水为溶剂在玛瑙研钵中研磨,混合均匀,然后用玻璃棒均匀涂布于铝箔上,在空气中阴干,裁成 ϕ 10mm的圆片,于90℃真空干燥24h。

电池装配在充氩气的手套箱中进行,以锂为负极,Celgard 2400型聚丙烯膜为隔膜,1mol/L LiPF $_6$ /EC+DMC+EMC(质量比1:1:1)为电解液,组装成三明治式的模拟电池。装配好的电池先静置平衡8h以上,于LAND CT2001A型电池测试系统(武汉蓝电电子有限公司)上进行充放电测试,截止电压为4.5~2.0V。充电时均采用0.05C的倍率,放电分别采用0.05、0.1、0.2、0.5和1C的倍率。测试温度为室温。

3 结果与讨论

LiH $_2$ PO $_4$ 和FeC $_2$ O $_4$ 混合后,分别在600、650和700℃焙烧10h,所得样品的XRD谱和LiFePO $_4$ 的标准谱如图1所示。比较可知, LiH $_2$ PO $_4$ 和FeC $_2$ O $_4$ 在高温下发生了固相反应,生成了橄榄石结构的LiFePO $_4$,说明以LiH $_2$ PO $_4$ 和FeC $_2$ O $_4$ 为原料制备LiFePO $_4$ 是可行的。从图中也可以看出,三种温度下所制得的样品中均存在部分杂质,通过图谱库的检索未能确定其具体成分。杂质的产生可能与原料的混合或焙烧程序有关,通过改进混合方法或焙烧方法有望改善材料的纯度。

以0.05C倍率对三种温度下所制备样品的电化学性能进行充放电测试,充放电曲线如图2所示。所制备样品的充电平台基本在3.55V左右,放电平台在3.30V左右,与文献中LiFePO $_4$ 的充放电曲线相同。从充放电效率来看,随制备温度的升高,充放电效率降低,600℃所制备样品的充放电效率接近100%,650℃和700℃所制备样品的充放电效率分别为93.5%和85.9%,说明样品的不可逆容量增大,这可能与样品中的杂质有关。

三种样品中,650℃所制备的材料具有最大的比容量,为131mAh/g,因此对该样品的倍率性能进行了测试,结果如图3所示(充电倍率均为0.05C)。可以看出,倍率增加,放电平台降低,倾斜度增大,说明电极的极化增大。0.05、0.1、0.2、0.5和1C倍率的放电比容量分别为131、127、118、107和98mAh/g。

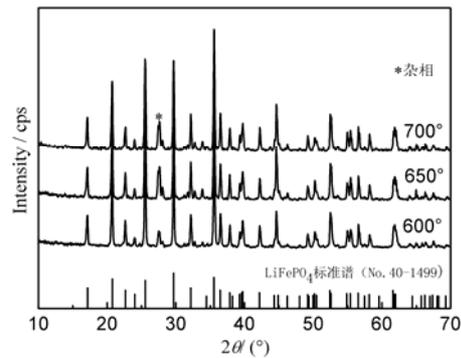


Figure 1. XRD patterns for samples prepared at different temperatures
图 1. 不同温度所制备样品的 XRD 谱

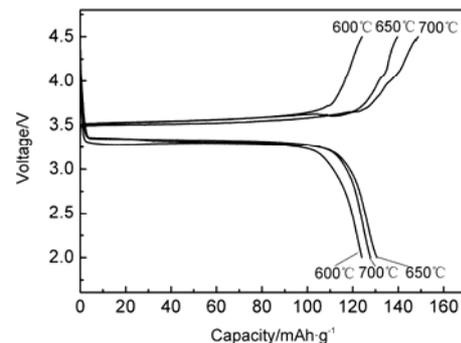


Figure 2. Charge-discharge curves for samples prepared at different temperatures
图 2. 不同温度所制备样品的充放电曲线

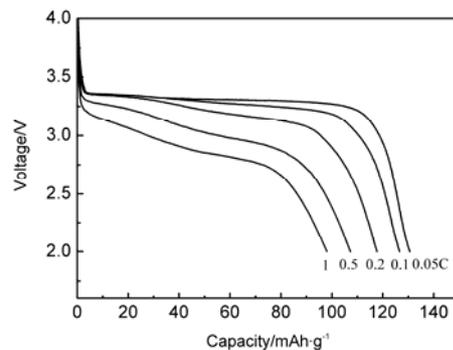


Figure 3. Rate properties for samples prepared at 650℃
图 3. 650℃所制备样品的倍率性能

4 结论

利用 LiH_2PO_4 的水溶性, 将 FeC_2O_4 和 LiH_2PO_4 在水介质中球磨混合, 改善原料的混合均匀性, 并通过一次焙烧制备得到了 LiFePO_4 。650°C 所制备的材料具有最大的比容量, 0.05C 放电时为 131mAh/g, 1C 时为 98mAh/g。所制备的材料中存在少量杂质, 需要进一步改进制备方法以改善材料的纯度和电化学性能。

References (参考文献)

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(4):1188-1194.
- [2] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(3):A224-A229.
- [3] H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, 4(10):A170-A172.
- [4] S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nat. Mater.*, 2002, 1:123-128.
- [5] S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. *Electrochem. Commun.*, 2001, 3:505-508.
- [6] F. Croce, A.D. Epofanio, J. Hasson, et al. A Novel Concept for the Synthesis of an Improved LiFePO_4 Lithium Battery Cathode [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, 5(3):A47-A50.
- [7] M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, et al. Synthesis of LiFePO_4 cathode material by microwave processing [J]. *J. Power Sources*, 2003, 119-121:258-261.
- [8] M.R. Yang, T.H. Teng, S.H. Wu, et al. LiFePO_4 /carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *J. Power Sources*, 2006, 159:307-311.