

Electrochemical Properties of LiFePO₄ Synthesized by Sol-gel Approach Using PEG as a Surfactant

Zhao-cong Wu¹, Rui-an Huang², Xiao-ling Zhou, Bin Yang, Yong-nian Dai

National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, China

Email:¹ wuzhaocong@hotmail.com, ² rahuang2009@gmail.com

Abstract: Mesoporous LiFePO₄ was synthesized through sol-gel approach by employing CH₃COOLi·2H₂O, FeCl₃·6H₂O, NH₄H₂PO₄, sucrose as raw materials, PEG as a surfactant. The sample was characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM) and N₂-adsorption/desorption isotherms(BET). Its electrochemical performance was investigated and compared with LiFePO₄ synthesized by solid state approach. The results indicated that the material synthesized through sol-gel approach has loosely mesoporous structure with homogenous pore distribution. The specific surface area is high up to 48.69m²/g. The material exhibits better electrochemical performance than the material synthesized by solid state approach. Under discharge rates of 0.2C, 1C, 5C, 10C, the specific discharge capacity reaches up to 143.8, 133.1, 124.1, 117.0 mAh/g, respectively. It has good capacity retention of 99.2% after 100 cycles.

Key words: lithium-ion battery; LiFePO₄; sol-gel approach; surfactant; polyethylene glycol

以 PEG 为表面活性剂溶胶-凝胶法合成 LiFePO₄ 及其电化学性能研究

吴肇聪¹, 黄瑞安², 周晓玲, 杨斌, 戴永年

昆明理工大学, 冶金与能源工程学院, 真空冶金国家工程实验室, 昆明, 中国, 650093

Email:¹ wuzhaocong@hotmail.com, ² rahuang2009@gmail.com

摘要: 以CH₃COOLi·2H₂O、FeCl₃·6H₂O、NH₄H₂PO₄、蔗糖为原料, 聚乙二醇(PEG)为表面活性剂, 通过溶胶-凝胶法合成了LiFePO₄。利用X射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM), 比表面测试等对材料进行了表征, 并对电化学性能进行了测试, 与固相法合成的LiFePO₄进行了对比。研究表明溶胶-凝胶法合成的材料具有疏松的介孔结构, 比表面积高达48.69 m²/g, 孔分布均匀。该材料以0.2C、1C、5C、10C的倍率放电, 比容量达到143.8、133.1、124.1、117.0 mAh/g; 1C循环100次后, 容量保持率为99.2%, 具有比固相法合成的材料更优良的电化学性能。

关键词: 锂离子电池; LiFePO₄; 溶胶-凝胶法; 表面活性剂; 聚乙二醇

1 引言

LiFePO₄作为锂离子电池正极材料具有热稳定性好、相对高的理论容量、环境友好、价格便宜等特点。自从1997年Padhi^[1]等首次报道以来, 引起了人们极大的研究兴趣。但由于LiFePO₄具有低的电子导电率(10⁻⁸-10⁻¹⁰S/cm)和锂离子扩散系数(1.8×10⁻¹⁴-2×10⁻¹⁶ cm²/s)^[2], 大电流放电时, 活性物质得不到充分利用, 容量损失严重, 阻碍了其在商品化电池中的应用。目

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2009CD024)

前研究工作的热点是研究如何提高LiFePO₄的倍率性能。其途径主要有: (1)通过导电物质包覆LiFePO₄^[3-5], 从而提高材料的电导率; (2)金属离子掺杂^[6-8]; (3)选择适当的合成方法, 控制产物的颗粒尺寸和形貌^[9]。合成LiFePO₄的主要方法有: 固相法^[10], 共沉淀法^[11], 水热法^[12], 微波加热法^[13], 溶胶-凝胶法^[14]等。其中固相法由于工艺简单, 成为目前商品化LiFePO₄的主要合成方法, 但其烧结时间长, 烧结温度高, 颗粒粒度比较大, 电化学性能不佳。溶胶-凝胶法能使原料实现分

子级别的均匀混合, 烧结时间短, 烧结温度低, 有利于降低产物颗粒的大小, 缩短充放电时 Li^+ 的迁移距离, 提高倍率放电性能。

本文以聚乙二醇(PEG)为表面活性剂, 采用溶胶-凝胶法合成 LiFePO_4 , 并与固相法得到的 LiFePO_4 进行了比较。研究了 LiFePO_4 形貌对电化学性能的影响。

2 实验部分

2.1 材料合成

以 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, PEG(分子量20000), 蔗糖为原料, 通过溶胶-凝胶法合成 LiFePO_4 。在 60°C 水浴条件下, 将PEG(加入量为 LiFePO_4 合成量的50%)加入去离子水中, 充分搅拌溶解。再将 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 按化学计量比加入, 最后按碳包覆量为5%加入蔗糖。用氨水调节溶液的pH值并不断搅拌得到凝胶。将凝胶陈化24h后置于温度为 80°C 的鼓风干燥箱里干燥, 得到前驱体。前驱体经研磨, 放入通保护气氮气的管式炉中, 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温, 于 700°C 保温6h, 得到目标产物(样品编号记为LFP1)。

固相法的合成是按化学计量比称取 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 并加入与溶胶-凝胶法相同包覆量的蔗糖为包覆碳的碳源。以无水乙醇为介质, 经行星球磨机球磨6h, 烘干后得到前驱体。前驱体放入通保护气氮气的管式炉中, 先升温至 350°C 保温6h, 再升温至 750°C 保温16h, 得到目标产物(样品编号记为LFP2)。

2.2 材料表征

晶体的物相用X射线衍射仪(型号为日本理学D/MAX-3B, 测试条件: 室温 25°C , 辐射源为Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 管电压30kV, 管电流20mA, 扫描范围 10° - 90° , 扫速 $5^\circ/\text{min}$)来进行分析。材料的形貌特征通过扫描电子显微镜(SEM)(产地为荷兰, 型号为XL30ESEM-TMP)进行检测。以Quantachrome公司产的比表面分析仪(型号为Nova 2000e)测试材料的氮吸附-脱附等温曲线, 用多点BET方法计算样品比表面积, 用BJH法计算样品的孔容、孔径。

2.3 性能测试

模拟电池的制作: 将合成产物, 导电剂碳黑(CB), 聚偏氟乙烯(PVDF)按照75: 10: 15的比例加入N-

甲基吡咯烷酮(NMP)进行搅拌混合。将混合好的浆料用小型涂布机均匀的涂覆在铝箔上, 用辊压机辊压至一定厚度, 并冲成小圆片, 在真空干燥箱 80°C 下烘烤12h后作为模拟电池的正极。以金属锂片作为负极, 隔膜为Celgard2400, 电解液为 1mol/L LiPF_6 的EC+DMC+EMC(体积比EC:DMC:EMC=1:1:1)混合液, 在米开罗那超级净化手套箱中组装成扣式模拟电池。模拟电池的电化学性能在广州擎天实业有限公司的二次电池性能检测柜(型号为BS-9300)上进行检测, 充放电电压范围为2.0-4.2V。电池交流阻抗(EIS)在上海辰华仪器公司的电化学工作站(型号为CHI660A)上进行测试。交流阻抗测试的频率范围是 $100\text{kHz}\sim 0.01\text{Hz}$ 。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构和微观形貌

图1为两种方法合成样品的XRD图谱。将两种样品的衍射峰位置和相对衍射强度与标准卡片JCPDS(卡片号83-2092)作对照, 两种样品均符合得相当好, 样品为单一的橄榄石型 LiFePO_4 。LFP2的衍射峰尖锐, 强度较高, 结晶较好。相对于LFP2, 样品LFP1的衍射峰宽化, 强度变小。根据Scherrer方程: $D=k\lambda/\beta\cos\theta$ (其中 $K=0.9$, $\lambda=0.254\text{nm}$, β 为半峰宽FWHM), 颗粒大小与半峰宽成反比, LFP1的颗粒比LFP2的颗粒要小。在图谱中未发现碳的峰, 说明蔗糖分解后的碳是以无定型的形式存在, 碳的存在不影响 LiFePO_4 的晶体结构。

图2为LFP1和LFP2的SEM图。由图看出LFP2样品呈片状, 表面比较光滑, 颗粒较大、不均匀并发生团聚现象。LFP1样品呈絮状, 颗粒比较小, 为疏松多孔结构。

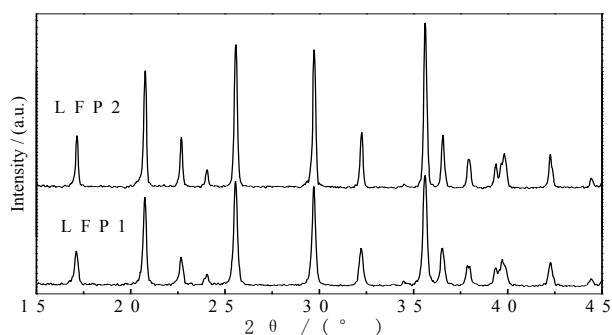


Figure 1. XRD patterns of the samples LFP1 and LFP2
图1. 样品LFP1与LFP2的XRD图谱

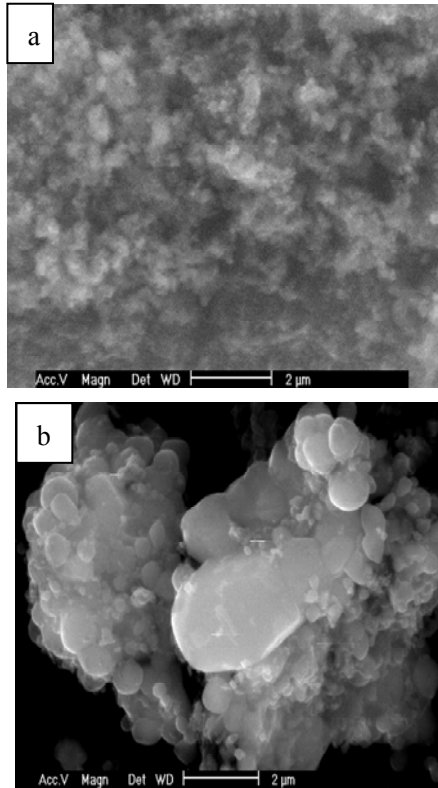


Figure 2. SEM micrographs of the samples LFP1(a) and LFP2(b)
图2. 样品LFP1(a)和LFP2(b)的SEM图

图3为两种样品的N₂等温吸附-脱附曲线和孔径分布图。LFP1材料的孔径分布窄，孔分布均匀。LFP2的孔径分布宽，孔分布不均匀。这与图2 SEM的观察一致。

造成二者形貌上的差异主要归因于两种样品的合成方法不同。LFP2用固相法合成，固相法工艺简单，但需要在较高温度下烧结较长的时间，这就造成了产物颗粒不均匀，粒径分布范围广，易团聚等。LFP1用凝胶-溶胶的方法合成，凝胶-溶胶法使原料可以在原子或分子尺度均匀混合，合成温度低，合成时间短，因此合成的颗粒尺寸均匀而细小，比表面较大，这有利于电化学性能的提高。本文在合成时添加了表面活性剂PEG。PEG是一种非离子型表面活性剂，在溶液中呈蛇形。它的水溶性、稳定性极好，不易受酸、碱影响。PEG分子中大量的氧原子可以和胶体粒子表面的自由羟基较容易地通过氢键结合，对胶体粒子表面进行了包覆，阻碍了粒子的团聚。经过烧结后PEG被慢慢除去，留下了细孔，使合成产物比表面积增大，孔分布均匀。用N₂等温吸附-脱附测量得到样品的孔容，比表面，孔径数据如表1所示。以多点BET方法计算LFP1

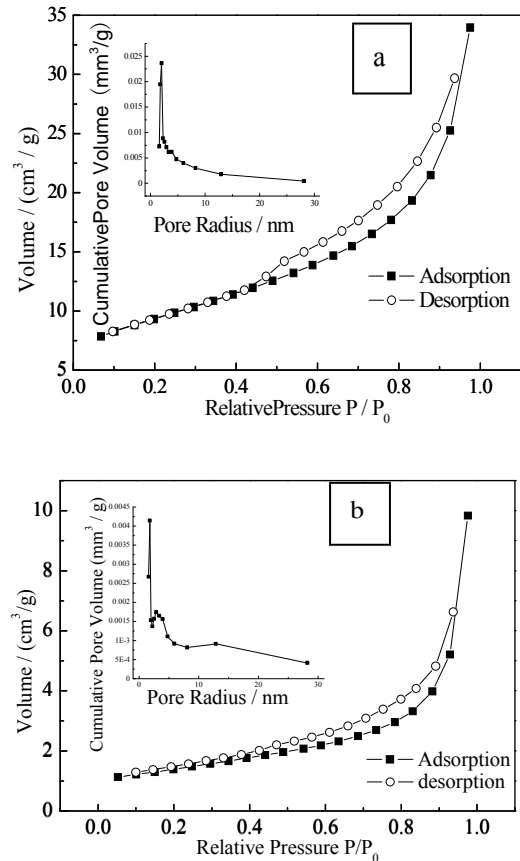


Figure 3. N₂ adsorption-desorption isotherms and pore distribution of samples LFP1(a) and LFP2(b)
图3. 样品LFP1和LFP2的N₂等温吸附-脱附曲线和孔径分布图

Table 1. The specific surface area and pore radius values of LFP1 and LFP2

Sample	Pore volume / (cm ³ /g)	Specific surface area / (cm ² /g)	Pore radius / (nm)
LFP1	0.068	48.69	2.715
LFP2	0.026	8.816	1.797

和LFP2比表面积分别为48.69m²/g 和 8.816 m²/g。

3.2 电化学性能

3.2.1 交流阻抗测试

图4是LFP1和LFP2的电化学交流阻抗图谱(EIS)。该图谱由高频区的半圆和低频区的一条斜线组成。高频区半圆对应于电解液/电极的电荷转移过程，其直径大小反映了电荷转移的难易程度，低频区斜线为锂离子在电极材料中的扩散引起。LFP1的电荷转移阻抗(64.3Ω)比LFP2的电荷转移阻抗(127.1Ω)小。LFP1

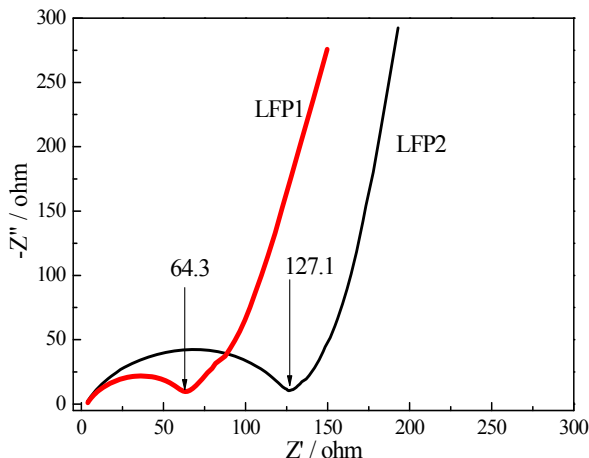


Figure 4. AC impedance spectra of the samples LFP1 and LFP2
图4. 样品LFP1和LFP2的交流阻抗图

有疏松多孔的结构。疏松多孔结构使样品比表面积增大，活性物质与电解液的接触更充分，电荷转移阻抗更小，电子和锂离子迁移的速度更快。

3.2.2 倍率性能测试

图5为是LFP1和LFP2在不同倍率下的循环曲线。在0.2C的小倍率下，两样品的比容量相差不大，LFP1为143.8mAh/g，LFP2为141.3mAh/g。随着倍率的不断增大，LFP1和LFP2的放电比容量差距不断增大。LFP1的1C,5C,10C放电比容量分别是：133.1，124.1，117.0 mAh/g。LFP2的1C,5C,10C放电比容量分别是：125.7，106.3，83.1mAh/g。根据 Andersson^[15]等提出的模型，LiFePO₄在充放电时存在着一个LiFePO₄/FePO₄界面，在放电时，锂离子嵌入正极材料中，使FePO₄不断转化成LiFePO₄。当LiFePO₄大电流放电时，电极放电过程由受电化学反应控制转为受扩散控制，锂离子的迁移速度跟不上电子的传导速度，材料中部分活性物质不能参与反应，容量下降快。LFP1具有高的比表面积，均匀的孔径分布和小的颗粒尺寸。因此锂离子有更多的通道嵌入活性物质中，迁移的路径更小，大电流性能更好。

3.2.3 循环性能测试

图6为两种材料1C倍率下的循环曲线。LFP1的1C首次放电比容量为133.1mAh/g，100次循环后比容量降为132.1mAh/g，容量保持率为99.2%。LFP2的1C首次放电比容量为125.7mAh/g，100次循环后比容量降为119.1mAh/g，容量保持率为94.7%。由溶胶-凝胶合成的材料显示出更优异的循环性能。

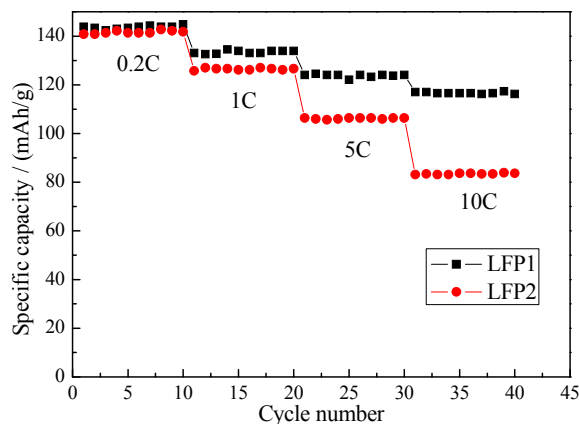


Figure 5. Discharge curves of LFP1 and LFP2 at different current rates
图5. 样品LFP1和LFP2不同倍率下的放电曲线

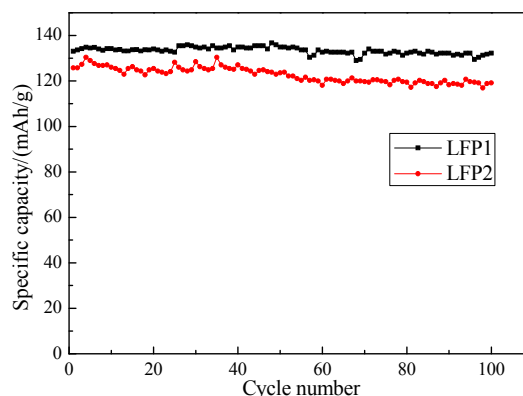


Figure 6. Discharge curves of LFP1 and LFP2 at 1C rate
图6. 样品LFP1和LFP2 1C倍率下的循环曲线

4 结论

(1) 以PEG为表面活性剂，用溶胶-凝胶法合成了高比表面积，介孔结构的LiFePO₄材料。样品比表面积为48.69m²/g，孔径为2.715nm，孔分布均匀。

(2) PEG 的加入阻止了前驱体中颗粒的团聚，使合成的材料粒径较小，有利于电化学性能的提高。合成材料以 0.2C, 1C, 5C, 10C 倍率放电，比容量为 143.8, 133.1, 124.1, 117.0 mAh/g，以 1C 倍率循环 100 次后容量保持率为 99.2%，相对于固相法具有更优良的倍率性能和循环性能。

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]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188-1194

- [2] Pier Paolo Prosini, Marida Lisi, Daniela Zane, et al. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 45-51.
- [3] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. *Solid State Communications*, 2004, 129: 311-314.
- [4] H C Shin, W I Cho, H Jang. Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO_4 cathode using graphite, carbon black, and acetylene black [J]. *Electrochim Acta*, 2006, 52: 1472-1476.
- [5] Jae-Kwang Kim, Jae-Won Choi, Gouri Cheruvally, et al. A modified mechanical activation synthesis for carbon-coated LiFePO_4 cathode in lithium batteries [J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 3822-3825.
- [6] Sung-Yoon Chung, Jason T Bloking, Yet-Ming Chiang. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nature Materials*, 2002, 1: 123-128.
- [7] Atef Y Shenouda, Hua K Liu. Studies on electrochemical behaviour of zinc-doped LiFePO_4 for lithium battery positive electrode [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 477(1-2): 498-503.
- [8] T H Teng, M R Yang, Y P Chiang, et al. Electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ /carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Solid State Communications*, 2007, 142: 389-392.
- [9] A Yamada, S C Chung, K Hinokuma. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes [J]. *The Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(3): A224-A229.
- [10] S S Zhang, J L Allen, K Xu, et al. Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO_4 -C composite cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147(1-2): 234-240.
- [11] K S Park, K T Kang, S B Lee, et al. Synthesis of LiFePO_4 with fine particle by co-precipitation method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39(12): 1803-1810.
- [12] Kaoru Dokko, Shohei Koizumi, Keisuke Shiraishi et al. Electrochemical properties of LiFePO_4 prepared via hydrothermal route [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2): 656-659.
- [13] Min-Sang Song, Yong-Mook Kang, Jin-Ho Kim, et al. Simple and fast synthesis of LiFePO_4 -C composite for lithium rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(1): 260-265.
- [14] M. A. E. Sanchez, G.E.S. Brito, M.C.A. Fantini, et al. Synthesis and characterization of LiFePO_4 prepared by sol-gel technique [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(5-6): 497-500.
- [15] A S Andersson, J O Thomas. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 498-502.