

2006-11-28

The Synthesis, Structure and Electrochemical Performances of Lithium Iron Phosphate

Hui XIE

Recommended Citation

Hui XIE. The Synthesis, Structure and Electrochemical Performances of Lithium Iron Phosphate[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006, 12(4): 378-381.

DOI: 10.61558/2993-074X.1756

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss4/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

LiFePO₄ 的制备、结构与电性能研究

谢 辉^{1,2*}, 周震涛²

(1. 电子科技大学中山学院化学与生物系, 广东 中山 528402, 2. 华南理工大学材料科学与工程学院 广东 广州 510640)

摘要: 应用高速球磨-高温固相反应法于不同煅烧温度(400~700 °C)下合成 LiFePO₄ 锂离子电池正极材料, X 射线衍射、扫描电镜和恒电流充放电等测试表明, 煅烧温度对合成的 LiFePO₄ 晶体结构、表面形貌以及电化学性能均有很大影响; 经 600 °C 煅烧得到的 LiFePO₄ 样品具有良好的充放电性能, 以 0.1C 倍率充放电, 首次放电比容量为 128.8 mAh/g, 第 15 次放电比容量为 129.1 mAh/g, 充放电效率在 99.7% 以上; 其高温充放电性能亦佳。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸铁锂; 高温性能

中图分类号: TG 179

文献标识码: A

LiCoO₂ 是最早面世的锂离子电池正极材料, 但由于钴资源稀少、加之环境污染等因素而限制了它的广泛应用, 若以其它锂、过渡金属氧化物如 LiND₂、LMnO₂ 以及 LMn₂O₄ 等替代则分别存在制备困难、循环性能较差等缺点^[1-3]。自 1997 年 Padhi 等报道锂离子能在 LMPO₄ (M = Fe, Co, Ni, Mn 等) 中可逆地脱嵌后, 具有有序结构的橄榄石型正极材料磷酸铁锂 (LiFePO₄) 就引起了人们极大的关注。LiFePO₄ 具有优良的热稳定性和安全性, 充放电效率高, 循环性能好, 而且价格便宜、无环境污染, 被认为是极有发展空间的锂离子电池正极材料^[4-5]。本文应用高速球磨-高温固相反应法于不同煅烧温度下合成一系列 LiFePO₄ 锂离子电池正极材料, 并考察了合成温度对该材料的微观结构、表面形貌以及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 LiFePO₄ 的制备

按物质的摩尔比为 1 : 1 : 0.5 依次称取 FeC₂O₄ · 2H₂O、(NH₄)₂HPO₄ 和 Li₂CO₃, 经高速球磨机球磨混匀后, 在氮气气氛中于 300 °C 下加热 8 h, 使之分解, 冷却后充分研磨, 在给定的压力下压成块, 再于

氮气气氛中分别在 400 °C、500 °C、600 °C、700 °C 下煅烧 20 h, 冷却、研磨后得 LiFePO₄ 合成样品。

1.2 样品测试

样品的晶体结构分析使用 SMENS D500 型 X 射线衍射仪 (德国), 用 HITACHI S-550 型扫描电子显微镜 (日本) 作形貌分析。以 LiFePO₄ 作正极活性物质制成实验电池, 用 BS-9300 型二次电池性能检测仪 (广州电器科学研究所) 作充放电循环测试, 充电终止电压 4.3V (vs Li⁺/Li), 放电截止电压 2.8V, 测试温度分别为室温、40 °C 与 70 °C。

2 结果与讨论

2.1 样品的微观结构

图 1 示出在不同煅烧温度下所得 LiFePO₄ 的 XRD 图谱。如图所示, 400 °C 下煅烧合成的 LiFePO₄ 样品的杂相峰很明显, 对照标准 XRD 谱图可知^[4], 其杂相乃为 (NH₄)LiHPO₄ 和 FeC₂O₄。提高煅烧温度, LiFePO₄ 各晶面衍射峰强度增加, 这说明 LiFePO₄ 晶体的形成与生长与煅烧温度有很大关系, 表现为高温燃烧有利于晶体完善的生长。

2.2 样品的形貌

图 2 分别为在 400 °C (a)、500 °C (b)、600 °C

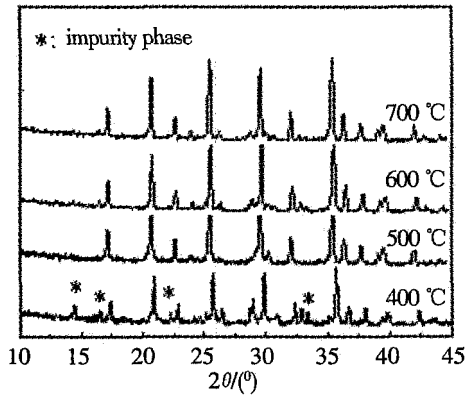


图 1 不同煅烧温度下合成的 LiFePO₄ 样品 XRD 图谱
 Fig 1 XRD patterns of the LiFePO₄ samples synthesized at different calcined temperature

(c)、700 (d)下煅烧 24 h 合成的 LiFePO₄ 样品的扫描电镜照片. 可以看出, 400、500 下煅烧的样品粒径很小; 600 下煅烧的晶粒较为清楚; 而 700 下煅烧的晶粒较大, 棱角清晰. 显然随着煅烧温度的升高, 样品晶粒逐渐长大, 结晶度也逐渐升高.

2.3 样品的电性能

分别以不同煅烧温度下合成的 LiFePO₄ 作正极活性物质组装实验电池, 以 0.1C 的倍率恒流充放电, 结果如图 3 所示. 图中示明, 随着煅烧温度

的升高, 首次充放电比容量增加, 其充放电效率也逐渐增大. 于 600 下煅烧得到的样品, 其充放电比容量出现最大值, 首次放电比容量达到 128.8 mAh · g⁻¹, 库仑效率为 97.9%; 但对 700 下合成的样品, 其首次充、放电比容量反而有所降低, 为 120.1 mAh · g⁻¹, 充放电库仑效率为 98.0%. 由此可见, 过高的合成温度, 将使样品的充放电性能转而变差.

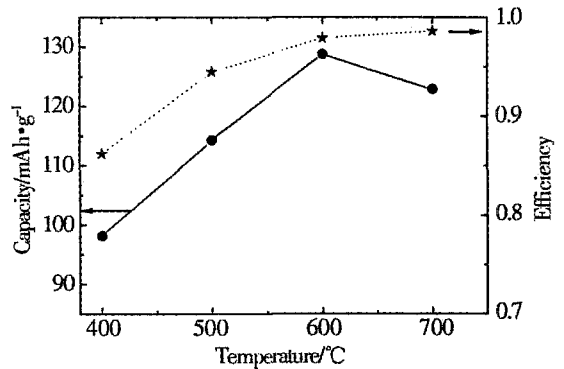


图 3 不同煅烧温度下合成的 LiFePO₄ 放电比容量及其充放电效率
 Fig 3 Discharge capacity and charge-discharge efficiency of the LiFePO₄ samples synthesized at different calcined temperature

图 4 给出以 600 煅烧的 LiFePO₄ 样品作正极材料组装的实验电池, 于室温 0.1C 倍率下的恒电

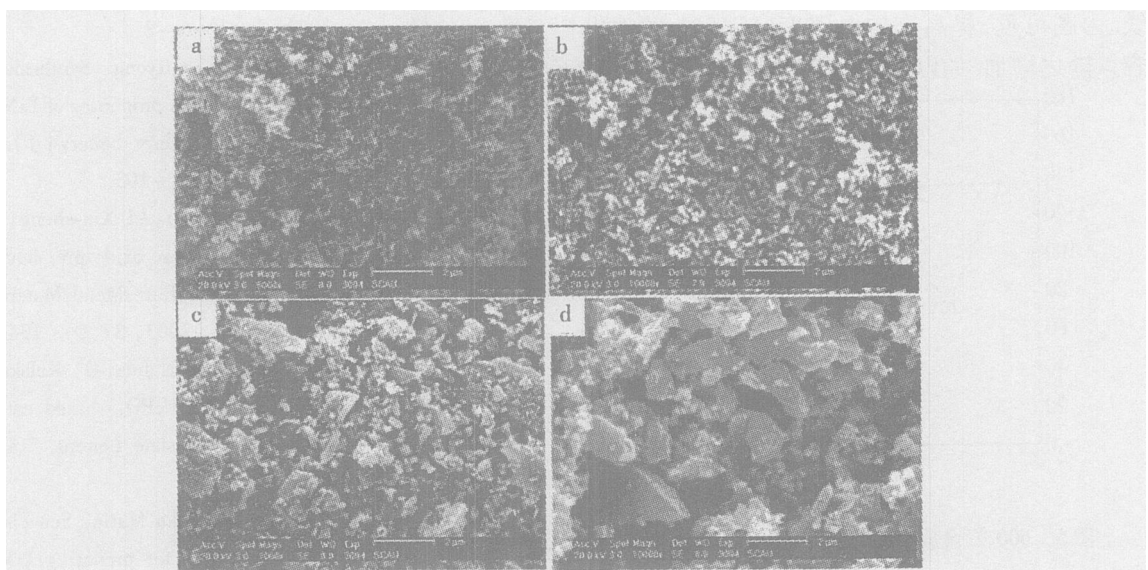


图 2 不同煅烧温度下合成的 LiFePO₄ 样品 SEM 照片
 Fig 2 SEM micrographs of the LiFePO₄ samples synthesized at different calcined temperature

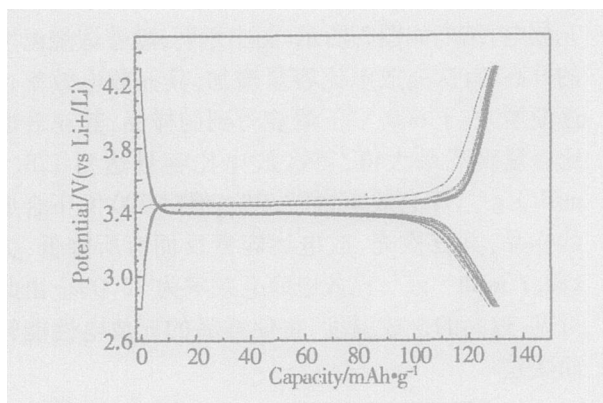


图 4 600 °C 合成的 LiFePO_4 循环充放电曲线 (室温测试)

Fig 4 Cycling charge-discharge curves of the LiFePO_4 synthesized at 600 °C (room temperature)

流充放电曲线. 可以看出, 该 LiFePO_4 样品具有平坦的充放电电位平台和良好的充放电性能. 其充电电压平台在 3.5 ~ 3.6 V 之间, 放电电压平台在 3.40 ~ 3.30 V 之间, 并且充、放电过程电压变化非常平缓. 首次放电比容量为 128.8 mAh/g, 第 15 次放电比容量为 129.1 mAh/g, 比首次放电容量略有增加, 第 15 次充放电效率在 99.7% 以上. 这说明该 LiFePO_4 具有很好的充放电可逆性能.

图 5 示出以上实验电池 (LiFePO_4 , 600 °C 合成) 分别在 40 °C 和 70 °C 温度下的恒电流充放电曲线. 由图可见, 提高充放电温度, LiFePO_4 的放电比容量随之增加. 如以 0.1C 倍率充放电, 在 40 °C 下

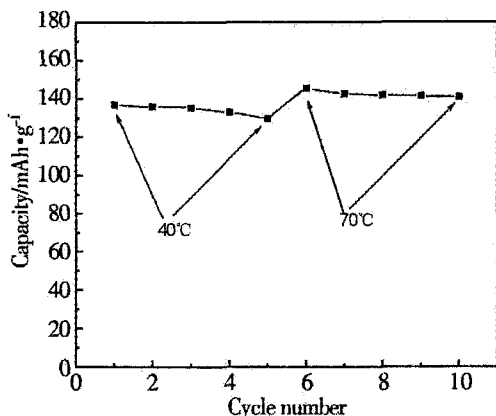


图 5 600 °C 合成的 LiFePO_4 高温放电容量随循环次数变化曲线

Fig 5 The high temperature discharge capacity during the continuous cycling of the LiFePO_4 synthesized at 600 °C

的首次放电比容量为 136.8 mAh/g, 前 5 次平均放电比容量为 134.0 mAh/g 而在 70 °C 下, 首次放电比容量为 145.5 mAh/g, 前 5 次平均放电比容量为 142.6 mAh/g

3 结 论

1) 煅烧温度对 LiFePO_4 的电化学性能有很大影响, 经 400 °C、500 °C、600 °C 和 700 °C 高温煅烧合成的 LiFePO_4 试样, 其晶体结构、表观形貌以及充放电性能均有较大差异;

2) 应用高速球磨-高温固相反应, 在 600 °C 下可合成单一的橄榄石型晶体结构的 LiFePO_4 , 所得材料形貌规则、粒径分布均匀;

3) 经 600 °C 煅烧合成的 LiFePO_4 样品具有最高的放电容量和良好的循环性能, 以 0.1C 倍率充放电, 首次放电比容量为 128.8 mAh/g, 第 15 次放电比容量为 129.1 mAh/g, 充放电效率在 99.7% 以上;

4) 升高充放电温度对提高该材料的电性能有利, 例如分别在 40 °C 和 70 °C 下作充放电测试, 则其首次放电容量依次为 136.8 mAh/g 和 145.5 mAh/g

参考文献 (References):

- [1] CHEN Li-quan (陈立泉). Research progress in cathode materials of Li-ion battery [J]. Battery Bimonthly (in Chinese), 2002, 32(1): 6~8
- [2] Song Myoung Youp, Lee Ryong. Synthesis by sol-gel method and electrochemical properties of LiNiO_2 cathode material for lithium secondary battery [J]. J. Power Sources, 2002, 111(1): 97~103.
- [3] ZHOU Zhen-tao (周震涛), LI Xin-sheng (李新生). Studies on lithium manganese oxide prepared from melt-impregnation method [J]. Rare Metal Material and Engineering (in Chinese), 2003, 32(2): 134~136.
- [4] Andersson Anna S, Thomas John O, Kalska Beata, et al. Thermal stability of LiFePO_4 -based cathodes [J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2000, 3(2): 66~68.
- [5] Prosini Pier Paolo, Carewska Maria, Scaccia Silvera, et al. A new synthetic route for preparing LiMnPO_4 with enhanced electrochemical performance [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(7): A886~890.

The Synthesis, Structure and Electrochemical Performances of Lithium Iron Phosphate

XIE Hui^{1,2*}, ZHOU Zhen-tao²

(1. Department of Chemistry and Biology, Zhongshan Institute, University of Electronic Science & Technology of China, Zhongshan 528402, Guangdong, China, 2. College of Material Science & Engineering, South-China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: The lithium iron phosphate cathode materials were synthesized by solid-state reaction combined high-rate ball milling under the temperature ranging from 400 to 700 . The crystalline structure, morphology of particles, and electrochemical performance of the sample were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and charge-discharge test. The results showed that the sintering temperature had great influences on the crystal structure, morphology and electrochemical performances of LiFePO_4 . The sample synthesized under 600 showed the best charge-discharge performances with the first specific discharge capacity of 128.8 mAh/g and the 15th specific discharge capacity of 129.1 mAh/g at 0.1C rate, each charge-discharge cycling efficiency being 99.7%. Also the sample showed good electrochemical performances under higher temperatures.

Key words: Lithium-ion batteries, Cathode material, Lithium iron phosphate, High temperature performances