

2007-11-28

## Preparation and Properties of High Capacity LiFePO<sub>4</sub>

Jun LI

Gui-tang LAI

Hui-min HUANG

Da-guang LI

Xin-de XIA

---

### Recommended Citation

Jun LI, Gui-tang LAI, Hui-min HUANG, Da-guang LI, Xin-de XIA. Preparation and Properties of High Capacity LiFePO<sub>4</sub>[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(4): 403-406.

DOI: 10.61558/2993-074X.1842

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss4/9>

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.

文章编号: 1006-3471(2007)04-0403-04

高比能  $\text{LiFePO}_4$  的制备及性能研究李 军<sup>1,2</sup>, 赖桂棠<sup>1</sup>, 黄慧民<sup>1</sup>, 李大光<sup>1\*</sup>, 夏信德<sup>2</sup>

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 广州市鹏辉电池有限公司博士后工作站, 广东 广州 511483)

**摘要:** 应用液相沉淀法固相烧结法制备高密度的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  及纯相  $\text{LiFePO}_4$ . X 射线衍射、扫描电镜、傅立叶红外光谱仪、电化学性能测试表明: 该样品具有单一的橄榄石结构和 3.4 V 左右的放电平台, 掺碳的  $\text{LiFePO}_4$  具有更优良的性能, 粒度较小粒径分布均匀, 振实密度达  $1.46 \text{ g/cm}^3$ , 0.1C 首次放电比容量为  $144.6 \text{ mAh/g}$  循环 20 次后容量保持率为 93.2%, 1C 倍率首次放电比容量为  $133.5 \text{ mAh/g}$  循环 20 次后容量下降 8.76%.

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料;  $\text{LiFePO}_4$ ; 高比能

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

$\text{LiFePO}_4$  具有原料来源广泛、价格低廉、热稳定性好、比能量高、循环性能好、安全性能突出及对环境无污染等特点, 其理论容量为  $170 \text{ mAh/g}$  工作电压为 3.45 V 左右, 是最具潜力的正极材料之一<sup>[1-3]</sup>. 目前磷酸铁锂的制备方法主要是固相法, 但作为锂离子电池正极材料仍存在两个不足之处: 一是其电导率低和离子扩散系数低, 二是材料的振实(堆积)密度小, 致使制作的电池比容量低, 体积庞大. 近年来的研究主要集中在改善磷酸铁锂材料的导电性能方面<sup>[2-3]</sup>, 但同时如何提高其堆积密度也是该材料能否付诸实际应用的关键<sup>[4-6]</sup>.

本文应用沉淀法制备类球形  $\text{NH}_4\text{FePO}_4$  前驱体, 然后经固相烧结法得到高密度纯  $\text{LiFePO}_4$  及掺碳的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  并分别表征、测试样品的结构及电化学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试样的制备

分别配制  $1 \text{ mol/L}$   $\text{FeSO}_4$  溶液、 $1 \text{ mol/L}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶液、 $10 \text{ mol/L}$  氨水, 以  $0.5 \text{ mol/L}$  柠檬酸作为络合剂, 将以上溶液各按一定的速率加入反应器, 控制反应物的温度、pH 值、搅拌强度和停留

时间, 反应完毕, 得到球形的  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  前驱体沉淀. 将合成的前驱体  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  洗涤干燥后, 按摩尔比  $\text{Li}:\text{Fe}=1.05:1$  与碳酸锂(电池级)混合, 再加入质量分数 8% 的葡萄糖, 在高速球磨机中以无水乙醇作介质球磨 6 h 将球磨好的样品置于预抽真空的高温炉中焙烧热处理, 之后在  $700^\circ\text{C}$  下恒温 18 h 随炉冷却可得高密度含碳  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  正极材料样品, 记为 A. 同法制备不加葡萄糖的纯  $\text{LiFePO}_4$  样品, 记为 B.

### 1.2 样品表征

用 Hitachi S-550 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合成产物的形貌, 日本理学 D/MAX-PC2200 X 射线衍射仪 (Cu 靶,  $\lambda=0.15405 \text{ nm}$ ) 作物相分析, Thermo Nicolet 的 Avatar 360 FTIR 红外光谱仪作红外吸收光谱测试.

### 1.3 样品化学成分测定

样品的亚铁含量由容量法测定: 称取样品约  $0.1 \text{ g}$  (精确至  $0.0001 \text{ g}$ ), 用硫磷混酸溶解, 以二苯胺磺酸钠为指示剂,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定.

样品的碳含量由质量法测定: 称取样品约  $1 \text{ g}$  (精确至  $0.0001 \text{ g}$ ), 用  $1 \text{ mol/L}$  的 HC 完全溶解, 用

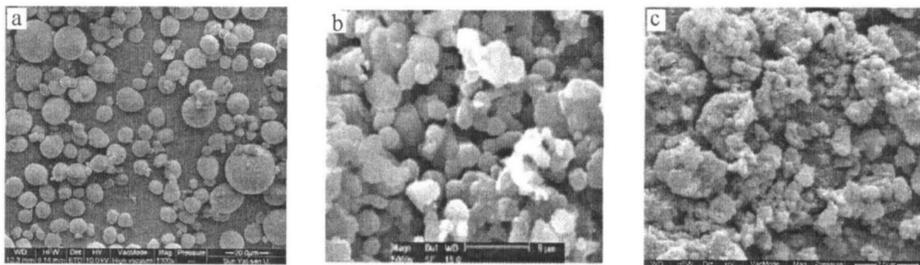


图 1 NH<sub>4</sub>FePO<sub>4</sub> (a)、LiFePO<sub>4</sub>/C (b)和 LiFePO<sub>4</sub> (c)样品的 SEM 照片

Fig 1 SEM images of the sample NH<sub>4</sub>FePO<sub>4</sub> (a), LiFePO<sub>4</sub>/C (b) and LiFePO<sub>4</sub> (c)

干燥的恒重玻璃砂漏斗抽滤、洗涤、干燥、称量, 计算样品中的碳含量.

### 1.4 电化学性能测试

模拟试验电池正极片按质量比 LiFePO<sub>4</sub>:乙炔黑:PVDF=85:10:5混合均匀后经压片制成, 将制好的电极片于 120 °C 真空干燥 24 h 以上. 负极为金属锂片、隔膜为 celgard2400 聚丙烯多孔膜, 电解液为 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的碳酸乙酯 (EC) 和二甲碳酸酯 (DMC) 的混合溶液 (1:1, by Vol) [3-5]. 电池的装配均在充满氩气的手套箱中进行. 试验电池电化学性能使用新威 BTS 计算机程控充放电测试仪器测试, 电压区间 2.0~4.25 V, 测试的电流密度分别为 0.3 mA/cm<sup>2</sup> 和 3 mA/cm<sup>2</sup>, 约为 0.1C 和 1C. 使用 PGZ301 型电化学工作站 (法国 Radiometer Analytical SAS 公司) 作样品的交流阻抗测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构

图 1 示出前驱体 NH<sub>4</sub>FePO<sub>4</sub> 及合成样品 A 和 B 的 SEM 照片. 如图, 前驱体呈比较规则的球形状 (a), 而 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品 (b) 基本呈类球形且颗粒尺寸均匀, 平均粒径在 1 μm 左右, 纯相的 LiFePO<sub>4</sub> 样品 (c) 外貌规则性较差, 颗粒较大且一致性不好, 有团聚现象. 与其他研究相比, 本实验合成的材料粒度较小, 而且碳能较好地包覆在 LiFePO<sub>4</sub> 表面, 并在烧结过程中抑制了 LiFePO<sub>4</sub> 晶粒长大, 故能得到粒度相对较小且分布比较均匀的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料. 正极材料的粒度减小有利于改善其电化学性能, 特别是锂离子电池的大电流充放电性能, 同时对电池制作工艺也非常有利.

图 2 是样品 A 的 XRD 图谱, 扫描范围 15°~45°, 显然样品的衍射峰尖锐, 对照 JCPDS 标准卡显示, 该材料具有单一的橄榄石结构, 结晶完整. 由

于掺杂的量较少, 图谱中未见明显的杂质峰, 样品的晶胞参数为 a=1.032 9 nm, b=0.600 5 nm, c=0.469 6 nm, 晶胞体积 v=0.2913 nm<sup>3</sup>, 与文献 [1] 报道值相当吻合.

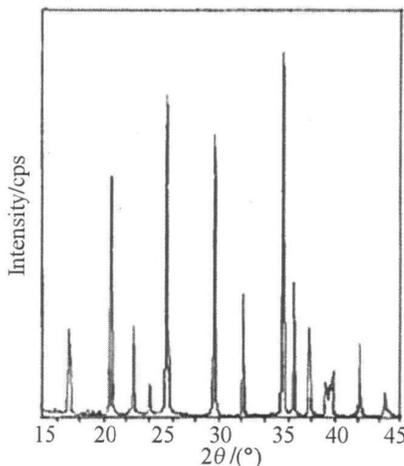


图 2 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品的 XRD 图

Fig 2 XRD pattern of the sample LiFePO<sub>4</sub>/C

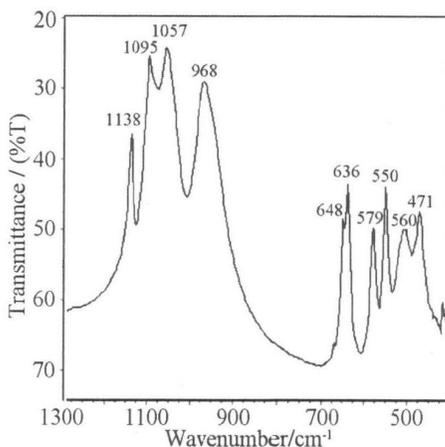


图 3 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品的红外谱图

Fig 3 FTIR spectra of the sample LiFePO<sub>4</sub>/C

图 3 给出样品 A 的红外吸收光谱, 图中,  $\text{PO}_4^{3-}$  红外吸收光谱主要呈现两个能带, 在  $1150 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$  之间出现强的吸收峰, 在  $650 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$  之间有较强吸收峰, 在更低的波数范围内, 还存在  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  弯曲振动或磷酸盐的晶格振动峰, 从图中可以看出, 样品  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  和大多数磷酸盐一样也存在类似的光谱特征吸收峰.

### 2.2 理化性能

容量法和重量法测定表明, 样品 A 的  $\text{Fe}^{2+}$  含量 31.86%, 碳含量 4.75%, 虽然碳含量接近 5%, 但在 XRD 图谱中未见明显的单质碳衍射峰, 说明该样品中的碳是以无定形态或低晶态形式存在. 样品的振实密度由 GB/T 5162-1985 方法测定, 得 A 的振实密度为  $1.46 \text{ g/cm}^3$ , B 为  $1.62 \text{ g/cm}^3$ , 虽然碳的添加降低了样品的振实密度, 但却能够提高样品的导电性能及其电化学性能.

### 2.3 电化学性能

图 4 示出样品 A 和 B 在室温下以 0.1C 倍率的首次充放电性能曲线. 可以看出, 两种  $\text{LiFePO}_4$  材料均具有较好的充放电平台, 充电平台约为 3.5 V, 放电平台 3.4V 左右, 纯  $\text{LiFePO}_4$  (B) 的首次放电比容量分别为  $116.2 \text{ mAh/g}$ ,  $108.2 \text{ mAh/g}$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (A) 的首次充放电比容量分别为  $151.9 \text{ mAh/g}$ ,  $144.6 \text{ mAh/g}$ , 其首次充放电效率分别为 93.1%、95.2%. 样品 A 在不同倍率下的放电比容量随循环次数的变化如图 5 所示: 0.1C 放电时, 循环 20 次后, 放电比容量为  $134.7 \text{ mAh/g}$  下降了  $9.5 \text{ mAh/g}$ , 1C 倍率放电时, 循环 20 次后, 放电比容量减少了约  $12 \text{ mAh/g}$ , 容量衰减了 8.76%.

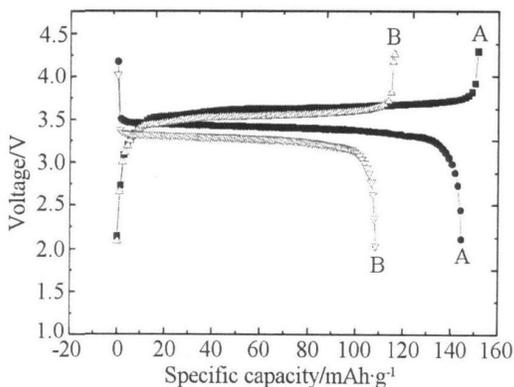


图 4 样品 A 和 B 的 0.1C 首次充放电曲线  
Fig 4 First charge and discharge curves of the sample A and B with 0.1C

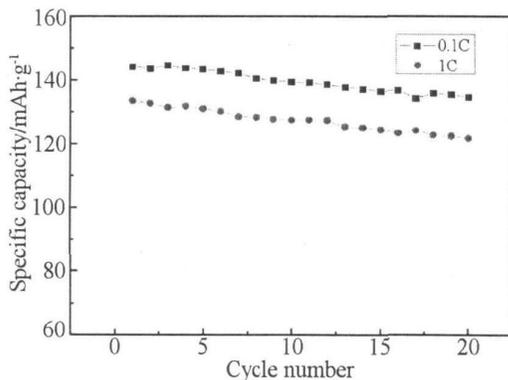


图 5 样品 A 在不同倍率的循环性能曲线  
Fig 5 Cycle performance of the sample A

图 6 给出上述 A、B 两种样品的交流阻抗实验结果. 如图可见, 该阻抗谱线均由高频区的半圆和低频区的直线组成, 高频区的半圆系表征电极界面由于电荷迁移而引起的阻抗, 低频区的直线对应于  $\text{Li}^+$  在固相活性物质中扩散的 Warburg 阻抗. 充放电过程中  $\text{LiFePO}_4$  的电荷迁移阻抗值约  $115\Omega$ , 而  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的约  $90\Omega$ . 电荷迁移阻抗的减小有利于克服充放电过程的动力学限制, 从而使  $\text{LiFePO}_4$  活性物质中的嵌锂深度得到提高, 避免  $\text{LiFePO}_4$  颗粒内部结晶结构发生扭曲而引起容量下降, 改善正极材料的循环性能.

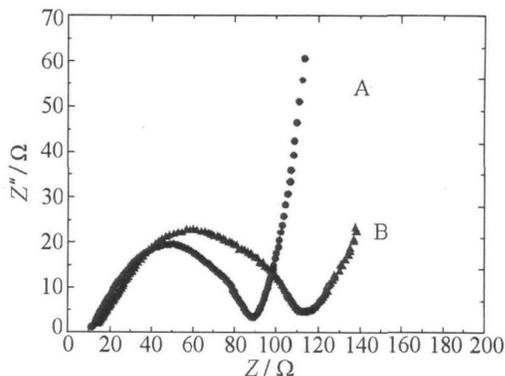


图 6  $\text{LiFePO}_4$  (B) 和  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (A) 样品的交流阻抗谱  
Fig 6 Impedance spectra of the sample  $\text{LiFePO}_4$  (B) and  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (A)

## 3 结 论

1) 由液相沉淀法, 以柠檬酸作络合剂制备  $\text{NH}_4\text{FePO}_4$  前驱体, 再经高温固相烧结法可得高密度  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  正极材料;

2)  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  均具有单一、完整的橄榄石结构和良好的充放电平台,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的振实密度为  $1.46\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $\text{LiFePO}_4$  的为  $1.62\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的颗粒较小且形貌规则, 基本呈类球形;

3)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  在室温下以  $0.1\text{C}$  倍率首次放电比容量可达  $144.6\text{mAh}/\text{g}$  循环 20 次后容量保持率为  $93.2\%$ 。

## 参考文献 (References):

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B, et al Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. J of Electrochem Soc 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] LU Jun-biao (卢俊彪), TANG Zi-long (唐子龙), ZHANG Zhong-tai (张中太), et al Influence on Mg ion doping on the battery properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  [J]. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2005, 21(3): 319-323.
- [3] Belharouak I, Johnso C, Amine K. Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  [J]. Electrochemistry Communications 2005, 7: 983-988.
- [4] HAN En-han (韩恩山), WEI Zi-hai (魏子海), LIU Yuan (刘媛), et al Synthesis of high capacity  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite cathode material by liquid-state method [J]. Chemical Industry and Engineering Progress (in Chinese), 2007, 26(2): 238-241.
- [5] Ho Chul Shin, Won Cho, Ho Jang. Electrochemical properties of the carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material for lithium-ion secondary batteries [J]. Journal of Power Sources 2006, 159: 1383-1388.
- [6] LEIM in (雷敏), YING Jie-rong (应皆荣), JIANG Chang-yin (姜长印), et al Preparation and characteristic of high-density spherical  $\text{LiFePO}_4$  [J]. Power Source (in Chinese), 2006, 30(1): 11-13.

## Preparation and Properties of High Capacity $\text{LiFePO}_4$

LI Jun<sup>1,2</sup>, LAI Gui-tang<sup>1</sup>, HUANG Huimin<sup>1</sup>, LI Da-guang<sup>1\*</sup>, XIA Xin-de<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Guangdong University of Technology,

Guangzhou 510006, Guangdong, China

2. Guangzhou Penghui Battery Ltd., Guangzhou 511483, Guangdong, China)

**Abstract:** Carbon-doped  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and pure phase  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials were prepared by liquid-state precipitation reaction. The results of XRD, SEM, elemental analysis, FTIR and A.C. impedance tests show that the samples have had olivine structure and a  $3.4\text{V}$  discharge platform. The tapped density of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  sample could reach  $1.46\text{g}/\text{cm}^3$ , the initial discharge capacity is  $144.6\text{mAh}/\text{g}$  at  $0.1\text{C}$ , which remained capacity is  $93.2\%$  after 20 cycles. The first discharge capacity is  $133.5\text{mAh}/\text{g}$  at  $1\text{C}$  and the capacity decreased  $8.76\%$  after 20 cycles.

**Key words:** lithium ion battery; cathode materials; lithium iron phosphate; high capacity