

2010-11-28

Hydrothermal Reduction Synthesis of LiFePO₄ and Its Electrochemical Performance

Hong-li ZOU

Guang-hui ZHANG

Pei-kang SHEN

Recommended Citation

Hong-li ZOU, Guang-hui ZHANG, Pei-kang SHEN. Hydrothermal Reduction Synthesis of LiFePO₄ and Its Electrochemical Performance[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2010 , 16(4): 416-419.

DOI: 10.61558/2993-074X.2063

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol16/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.

水热还原法合成 LiFePO_4 及电化学性能研究

邹红丽, 张光辉, 沈培康*

(中山大学 光电材料与技术国家重点实验室, 物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275)

摘要: 以可溶性三价铁盐 FeCl_3 为铁源, Fe 粉作还原剂, 应用水热还原法合成 LiFePO_4 . XRD、红外光谱及 SEM 形貌表征表明, 在水热条件下, 铁粉能完全将三价铁还原为二价铁, 得到单一相 LiFePO_4 , 且其颗粒团聚形成花簇状; 而 LiFePO_4 经过葡萄糖的热解包覆碳生成 LiFePO_4/C 后, 颗粒转变似球状. 电化学性能测试结果表明, 虽然单相 LiFePO_4 的放电容量很低, 但 LiFePO_4/C 却表现出良好的倍率性能和循环稳定性.

关键词: FeCl_3 ; Fe ; 水热还原法; LiFePO_4

中图分类号: O646; TM911

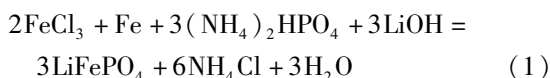
文献标识码: A

正交晶系橄榄石型 LiFePO_4 以其容量高, 充放电电压平稳, 特别由于价格低廉、安全性好、热稳定性好、对环境无污染等优点, 成为新型的锂离子电池正极的首选材料之一^[1-2]. 关于 LiFePO_4 的制备, 水热法具有合成温度低、反应条件灵活可控、产物成分均匀、工艺简单等优点备受关注^[3-9]. 但至今有关文献报道的水热法制备 LiFePO_4 无不采用可溶性的二价铁盐为铁源, 由此而得到的 LiFePO_4 颗粒极易产生 Li/Fe 错位^[10-11], 同时由于颗粒表面还会残留 Fe_2O_3 等一些杂质而影响 LiFePO_4 的电化学性能^[12-13], 对合成过程条件需要严格控制. 本文尝试利用可溶性三价铁盐 FeCl_3 为铁源, Fe 粉作还原剂, 借助水热过程发生的还原反应合成 LiFePO_4 , 操作简便, 避免了常规水热法合成 LiFePO_4 存在的缺点.

1 实验

将反应物料 FeCl_3 (A. R.)、 Fe (A. R.)、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (A. R.) 和 LiOH (A. R.) 按照摩尔比 2: 1: 3: 3 取量放在 20 mL 反应釜中, 加入 15 mL 去离子水混合搅拌, 得到黄色溶液. 再将反应釜置于烘箱, 升温至 150 °C, 加热 8 h, 取出过滤, 真空干燥, 得到灰色样品. 然后, 把所得的样品与一定量的葡萄糖混合球磨 30 min, 装入瓷舟, 放入高温炉, 在高纯氮气氛下, 700 °C 保温 6 h, 得到黑色样品.

以上化学反应方程式为:



使用日本 Rigaku-D/Max-III A 射线衍射仪作产物 XRD 分析, 铜靶 ($\text{Cu K}\alpha$); 形貌观察使用 Quanta 400 型热场发射电镜扫描仪 (荷兰飞利浦 FEI 公司); Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的结构.

在充满氩气的手套箱中组装 CR2016 型扣式电池作充放电性能测试. 正极含活性物质、导电剂、粘结剂 (质量百分比为 75: 15: 10), 负极为锂片, 隔膜使用 Celgard 2300 聚丙烯膜 (美国), 电解液是含有 LiPF_6 体积比为 1: 1 的 EC (乙酸乙烯酯) 和 DMC (碳酸二甲酯) 混合有机溶液. 电池的封口使用 JB04-1 的台式压力机. 电池测试系统作充放电测试 (深圳新威), 恒电流充放电, 充放电区间为 2.0 ~ 4.5 V, 测试温度 25 °C. 循环伏安和交流阻抗测试使用 IM6e 电化学工作站 (德国), 三电极体系.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为水热法合成的 LiFePO_4 及经高温煅烧后得到的 LiFePO_4/C 的 XRD 图谱. 可以看出, 添加葡萄糖后得到的 LiFePO_4/C 出现与标准谱图 (JCP-

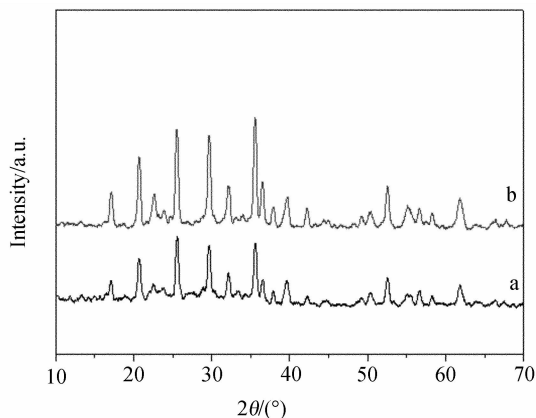


图1 水热合成 LiFePO_4 (a) 和 LiFePO_4/C (b) 的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the as-synthesized LiFePO_4 (a) and LiFePO_4/C (b)

DS 卡, 编号为 83-2083) LiFePO_4 相同的衍射峰, 该峰尖锐, 强度较高, 说明结晶完整. 而未经高温处理的 LiFePO_4 样品同样出现与标准谱图相同的衍射峰, 也没有观察到杂质峰的存在, 只是衍射峰的强度较低. 说明它已经长成比较完整的橄榄石结构, 表明同样采用水热法, 但以 FeCl_3 为铁源、Fe 粉作还原剂合成 LiFePO_4 具有可行性. 与文献报道的用二价铁盐水热合成 LiFePO_4 相比, 不仅可以降低成本, 还可以避免颗粒表面 Fe_2O_3 等杂质的形成.

表 1 列出上述水热合成的 LiFePO_4 和经高温煅烧得到的 LiFePO_4/C 的晶胞参数和晶粒大小. 可以看出, 添加葡萄糖煅烧得到的 LiFePO_4/C 的晶胞参数和晶粒大小均稍大于 LiFePO_4 .

表 1 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 的晶胞参数和晶粒尺寸
Tab. 1 Lattice parameters and crystallite size (D) of the as-synthesized LiFePO_4 and LiFePO_4/C

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	D/nm
LiFePO_4	1.03174	0.59951	0.47005	33.5
LiFePO_4/C	1.03348	0.60632	0.47176	34.8

2.2 红外分析

图 2 是水热合成的 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 红外光谱. 在 LiFePO_4 的红外光谱中, PO_4^{3-} 的红外吸收主要分布在两个区域^[14-15]: $1140 \sim 940 \text{ cm}^{-1}$ 区间的强吸收和在 $650 \sim 540 \text{ cm}^{-1}$ 间的中强吸收. 如图所示, 1137 cm^{-1} 处的峰属于 PO_2 的伸缩振动模式. 1096 cm^{-1} 和 1064 cm^{-1} 两处的峰归属于 $\nu_3(\text{PO}_4)$,

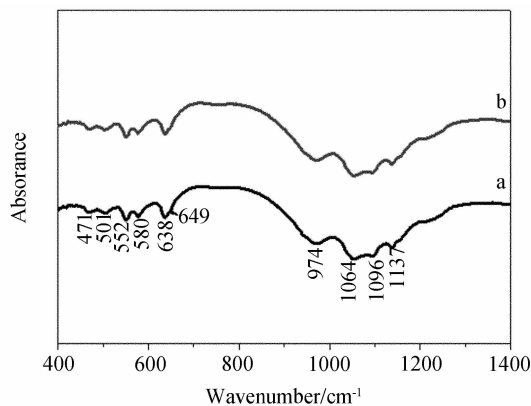


图 2 水热合成的 LiFePO_4 (a) 和 LiFePO_4/C (b) 的红外图谱

Fig. 2 FTIR spectra of the as-synthesized LiFePO_4 (a) and LiFePO_4/C (b)

即 PO 的反对称伸缩振动. $\nu_1(\text{PO}_4)$ 的峰出现于 $974, 649, 638 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4(\text{PO}_4)$ 的峰出现于 580 cm^{-1} , $\nu_2(\text{PO}_4)$ 峰出现在 552 和 471 cm^{-1} , 另外, 501 cm^{-1} 处还有表示 PO_2 摇摆振动的峰. 图中样品 a 各峰的位置与样品 b 完全一致, 说明由水热合成的 LiFePO_4 , 经过葡萄糖的热解包覆碳后并没有改变它原来的结构.

2.3 形貌表征

图 3 是水热合成的 LiFePO_4 及其添加葡萄糖高温煅烧后形成的 LiFePO_4/C SEM 照片. 如图可见, LiFePO_4 (a) 颗粒团聚形成花簇状, 隐约之间似有棒状或块状的颗粒夹杂在内. 与文献上采用二价铁盐水热合成的 LiFePO_4 形貌相比^[3-9], 图 3 中的 LiFePO_4 形貌要略显得无规则性. 而经添加葡萄糖高温煅烧形成的 LiFePO_4/C (b), 则颗粒像球状, 团聚现象明显改善, 颗粒尺寸变化不大. 表明葡萄糖在高温惰性条件下分解成碳, 包覆在 LiFePO_4 颗粒表面, 不仅能阻止 LiFePO_4 颗粒在加热过程中的长大, 增加它的表面导电性; 同时细化产物晶粒, 避免凝聚现象, 从而扩大导电面积, 有利于锂离子的扩散^[16].

2.4 电化学性能测试

图 4 是合成的 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 在 0.1 C 下的充放电曲线. 可以看出, 二者的充电过程和放电过程各有一个电压平台, 分别处在约 3.4 V 和 3.3 V 附近. LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 的放电容量分别为 128 mAh/g 和 163 mAh/g . 这是因为由直接水

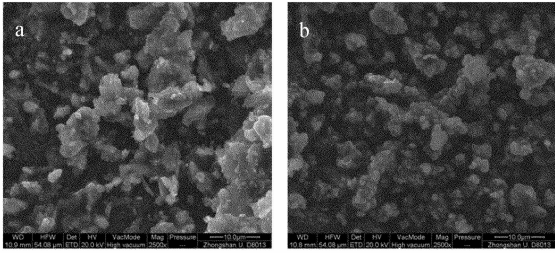


图3 LiFePO₄ (a) 和 LiFePO₄/C (b) 的 SEM 图照片
 Fig. 3 SEM images of the as-synthesized LiFePO₄ (a) and LiFePO₄/C (b)

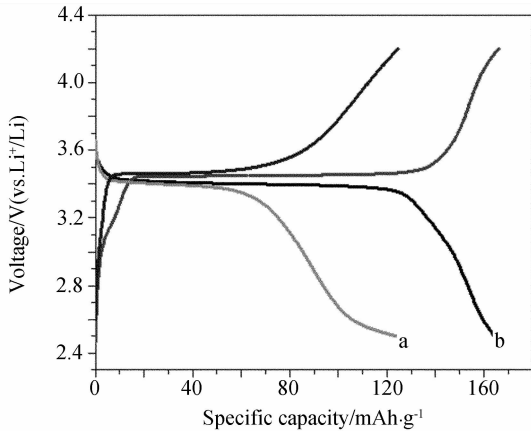


图4 LiFePO₄ (a) 和 LiFePO₄/C (b) 在 0.1 C 下的充放电曲线
 Fig. 4 The first charge-discharge profiles of the as-synthesized LiFePO₄ (a) and LiFePO₄/C (b) composite at 0.1 C

热合成的单相 LiFePO₄, 由于它的结晶度和电导率低, 以致放电容量很小, 但经过葡萄糖的热解包覆碳后, 有效地提高了颗粒间的导电性, 从而改善了它的放电性能。

图 5 示出 LiFePO₄/C 在不同倍率下的放电性能. 如图, 在 0.2、0.5、1 和 5 C 下放电, LiFePO₄/C 的容量分别是 151、148、132 和 110 mAh/g, 保持了 0.1 C 容量的 92.6%、90.8%、81% 和 67.5%, 并且放电电压平台保持很好, 在 5 C 下该平台仍维持在 3.3 V 以上。

图 6 给出 LiFePO₄/C 在不同倍率下的循环寿命. 从图看出, LiFePO₄/C 在 0.5 C、1 C 和 5 C 倍率下均显示出良好的充放电稳定性. 在 0.5 C 倍率下, 经过 20 次循环后, 放电容量由 148 mAh/g 降低到 142 mAh/g, 容量保持率为 95.9%; 1 C 倍率下, 放电容量由 132 mAh/g 降低到 126 mAh/g, 容量保持率为 95.4%; 5 C 倍率下, 放电容量由 110 mAh/g 降低到 97 mAh/g, 容量保持率为 88.2%。

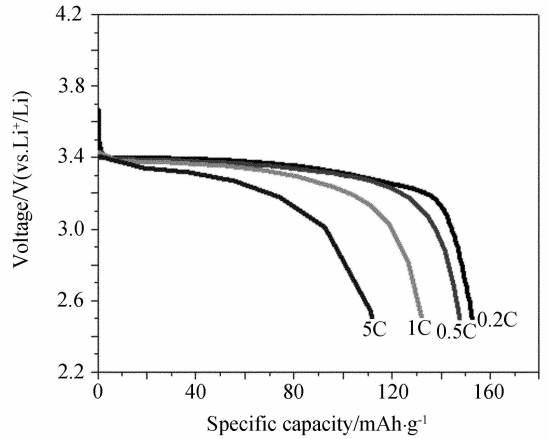


图5 LiFePO₄/C 在不同倍率下的放电曲线
 Fig. 5 Discharge profiles of the LiFePO₄/C at various C-rate

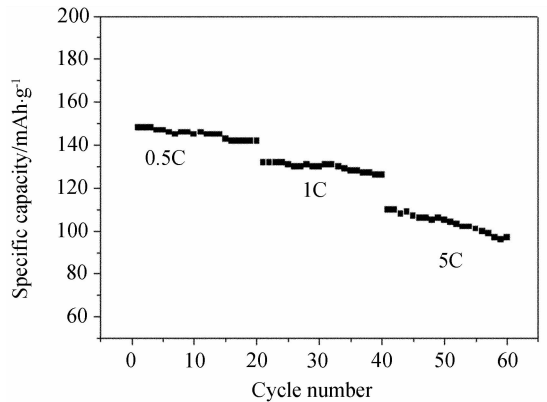


图6 LiFePO₄/C 不同倍率下的循环寿命
 Fig. 6 Cycling performance of the LiFePO₄/C at different discharge C-rate

3 小 结

利用水热法, 以 FeCl₃ 为铁源、Fe 粉作还原剂合成 LiFePO₄, 反应过程中铁粉能完全将三价铁还原为二价铁, 生成单一相 LiFePO₄, 其颗粒团聚呈现花簇状; 而经葡萄糖热解包覆碳生成的 LiFePO₄/C, 则其颗粒近似球状, 团聚现象明显得到改善, 颗粒尺寸变化不大. 单相 LiFePO₄ 的放电容量很低, 而 LiFePO₄/C 表现出良好的倍率性能和循环稳定性。

参考文献 (References):

[1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144 (4): 1188-1194.

- [2] Stanley Whittingham M. Lithium batteries and cathode materials[J]. Chem Rev, 2004, 104:4271-4301.
- [3] Yang S, Zavalij P Y, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. Electrochem Commun, 2001, 1:505-508.
- [4] Tajimi S, Ikeda Y, Uematsu K, et al. Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4 prepared by hydrothermal reaction[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(14): 287-290.
- [5] Meligrana G, Gerbaldi C, Tuel A, et al. Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO_4 powders as cathode for Li-ion cells[J]. J Power Sources, 2006, 160:516-522.
- [6] Nakano H, Dokko K, Koizumi S, et al. Hydrothermal synthesis of carbon-coated LiFePO_4 and its application to lithium polymer battery[J]. J Electrochem Society, 2008, 155(12): A909-A914.
- [7] Zhang C H, Huang X, Yin Y S, et al. Hydrothermal synthesis of monodispersed LiFePO_4 cathode materials in alcohol-water mixed solutions [J]. Ceramics Internat, 2009, 35:2979-2982.
- [8] Wang Si-min (王思敏), Zheng Ming-sen (郑明森), Dong Quan-feng (董全峰). The hydrothermal synthesis of nanoscale LiFePO_4 and its electrochemical performance [J]. Electrochemistry (电化学), 2008, 14(4): 365-368.
- [9] Li Hui-lin (李会林), Zhan Hui (詹晖), Zhou Yu-hong (周运鸿). The influence of PVA as disperser on LiFePO_4 synthesized by hydrothermal reaction [J]. Electrochemistry (电化学), 2006, 12(3):262-265.
- [10] Jin E M, Jin B, Jun D K. A study on the electrochemical characteristics of LiFePO_4 cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method [J]. J Power Sources, 2008, 178:801-806.
- [11] Liu J L, Jiang R R, Wang X Y. The defect chemistry of LiFePO_4 prepared by hydrothermal method at different pH values [J]. J Power Sources, 2009, 194:536-540.
- [12] Chen J J, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate [J]. Electrochem Commun, 2006, 8:855-858.
- [13] Jin E M, Jin B, Jun D K. A study on the electrochemical characteristics of LiFePO_4 cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method [J]. J Power Sources, 2008, 178:801-806.
- [14] Bai Ying (白莹), Wu Feng (吴锋), Wu Chuan (吴川). Spectroscopic and electrochemical studies on novel cathode materials LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) for lithium ion batteries [J]. Chinese Journal of Light Scattering (光散射学报), 2004, 15(4):231-236.
- [15] Burba C M, Frech R. Raman and FTIR spectroscopic study of Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) [J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(7): A1032-A1038.
- [16] Chen Z Y, Zhu H L, Ji S, et al. Influence of carbon sources on electrochemical performance of LiFePO_4/C composites [J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 1810-1815.

Hydrothermal Reduction Synthesis of LiFePO_4 and Its Electrochemical Performance

ZOU Hong-li, ZHANG Guang-hui, SHEN Pei-kang*

(The State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The cathode materials of LiFePO_4 were prepared via a hydrothermal reduction method using FeCl_3 as Fe source and iron as a reducing agent. The results showed that ferric salt could be reduced to ferrous salt completely under the hydrothermal condition and pure-phase LiFePO_4 was obtained based on the test results of XRD and FTIR. Carbon-coated LiFePO_4 was synthesized by pyrolysis of glucose at high temperature. The morphologies of pure LiFePO_4 displayed cluster-like while the LiFePO_4/C displayed sphere-like particles. The electrochemical test showed that the LiFePO_4/C had good rate performance, while LiFePO_4 delivered much lower discharge capacity.

Key words: FeCl_3 ; Fe; hydrothermal reduction; LiFePO_4