

文章编号 1000-5013(2002) 04-0407-05

FePO₄ 的制备及其在锂电池中的应用

陈亦可¹ 冈田重人^④ 山木准一^④¹ 华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011;^④ 日本九州大学机能物质科学研究所, 春日 815-8580)

摘要 采用不同的方法制备磷酸高铁, 对其在锂金属二次电池中的充放电比容量进行测定, 研究不同煅烧温度对其性能的影响. 通过机械研磨的方法, 获得高比容量的 FePO₄ 样品. 在电流密度为 0.13 mA · cm⁻² 时, 首次放电比容量达 132.0 mA · h · g⁻¹. 通过实验证明, 结晶状磷酸高铁也可以获得具有与无定形磷酸高铁相近的充放电容量. 该方法提供一种原料价格低廉、制造简单和充放电容量高的正极活性材料, 可应用于金属锂电池.

关键词 锂电池, 正极材料, 磷酸高铁

中图分类号 TM 911 O 614.81+1

文献标识码 A

自 1996 年以来, Padhi 等人在橄榄石型正极材料方面的研究, 已越来越引起人们的注意^[1]. 他报道了橄榄石型 LiFePO₄ 正极材料, 在约 3.4 V (vs., Li/Li⁺) 条件下, 可得到约 120.0 mA · h · g⁻¹ 的放电比容量. 几年来, 世界各国在 LiFePO₄ 方面的研究取得很大进展^[2,3]. 首先, 实际放电比容量已达到 162.0 mA · h · g⁻¹, 约为理论容量的 0.95. 其次, 通过小粒径高比表面颗粒的制备及导电材料的复合, 使得在 3 C 的大电流下, 充放电比容量仍可达到 130.0 mA · h · g⁻¹ 以上. 从比容量和电流密度来看, 已经可以基本满足不少大型电池的要求了. LiFePO₄ 在原料来源、原料成本、环保性能、高温稳定性和化学稳定性方面也都相当好. 与 LiFePO₄ 相比, 对 FePO₄ 的研究较少. Prosini 等通过共沉淀法^[6] 以硫酸铁铵、磷酸铵和过氧化氢合成无定形 FePO₄ · 1.5H₂O, 并对其电化学性能进行测定. 在 0.1 C 的电流密度下, 获得 108 mA · h · g⁻¹ 的放电比容量^[6]. 在研究 LiFePO₄ 正极材料的基础上, 开展了对 FePO₄ 的合成方法及电化学性能的研究.

1 实验

1.1 材料制备

分别采用以下 2 种方法制备 FePO₄. (1) 以铁粉和磷酸为原料. 将 5.91 g 的铁粉和 11.45 g 的磷酸加入水中, 在室温下搅拌 2 h, 于 95 ℃ 下将物料烘干 10 h. 然后, 将其放入马弗炉中, 在 775 ℃ 下高温处理 24 h (空气中). (2) 以铁粉和 NH₄H₂PO₄ 为原料. 将 11.7 g 铁粉和 23.2

g 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 加入水中, 在室温下搅拌 5 h, 并在 95 ℃ 下干燥 10 h. 将样品分为两份, 分别在 550 ℃ 和 800 ℃ 的马弗炉中处理 24 h(空气中). 经 550 ℃ 处理 24 h 的样品, 一部分先在进行行星式球磨机中与导电剂乙炔碳黑共同研磨 24 h, 而其余的样品均按正常程序直接进行以下电化学测试.

1.2 电化学测试

(1) 将正极活性物质(FePO_4)与导电剂(AB , 即乙炔碳黑)、黏结剂(PTFE , 即聚四氟乙烯), 按 $m_{\text{FePO}_4} : m_{\text{AB}} : m_{\text{PTFE}} = 70 : 25 : 5$ 的比例在电动研钵中研磨均匀, 辊压成薄片. 用冲孔器冲成直径 10 mm、厚度 0.3 mm 左右的圆片状正电极.

(2) 将上述正电极装配成为 2032 型扣式电池. 外壳为不锈钢, 负极为金属锂, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 溶解于 $\text{PC} : \text{DMC} = 1 : 1$ 中为电解液, 隔膜为聚丙烯多孔隔离膜. 正电极上下两面均与网状集流体接触, 集流体用点焊固定于不锈钢外壳. 装配工作是在充入纯氩气的手套箱中进行的. 这些电池用于恒流充放电测试.

(3) 恒流充放电测试(CCV)是在 Nagano 充放电测试仪中进行的. 最高充电电压为 4.5 V, 最低放电电压为 2.5 V. 在各个循环中, 达到最高充电电压或最低放电电压后, 立即休止 1 h. 对各个样品进行了不同电流密度下的循环试验.

(4) 恒流充放电测试是在室温下进行的.

1.3 XRD 测定

使用 Rigaku RINT 2100 HLR/PC 型 X-射线衍射仪, 测定产物的 X-射线衍射图. 其条件为 $\text{CuK}\alpha$, 管电压 50 kV, 管电流 300 mA, 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围(2θ) $10 \sim 18$.

2 结果和讨论

2.1 两种制备方法的比较

上述两种方法合成的样品, 在室温下进行了恒流充放电试验, 所得的比容量(C)都很低. 但是, 相比之下, 铁粉和磷酸二氢铵为原料合成的产品比容量略大一些. 表 1, 2 为这两种方法在相近的煅烧温度(θ)下, 所得的样品的测试结果. 表 1, 2 的煅烧温度分别为 775 ℃ 和 800 ℃. 所有条件下所测得的充电比容量(C_{in})、放电比容量(C_{out})都低于 FePO_4 理论比容量 0.1. 同

表 1 以铁粉和磷酸为原料合成的 FePO_4 的首次充放电比容量

$\delta / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.17	0.50	1.00	1.20
$C_{\text{out}} / \text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$	3.67	2.17	1.43	1.35
$C_{\text{in}} / \text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$	2.40	1.79	1.30	1.23

表 2 以铁粉和磷酸二氢铵为原料合成的 FePO_4 的首次充放电比容量

$\delta / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.12	0.50	1.00	1.20
$C_{\text{out}} / \text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$	6.42	4.75	3.24	1.51
$C_{\text{in}} / \text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$	3.96	1.99	1.19	1.36

一方法所得 FePO_4 在不同的电流密度(δ)下, 具有不同的比容量. 电流密度越大, 比容量越小. 可以看出, 电流密度对比容量的影响是较大的. 这与该材料导电率低有关. 以铁粉和磷酸二氢铵为原料合成的 FePO_4 的首次充放电比容量, 如表 2 所示.

上述第 2 种方法合成的样品, 其充放电循环过程中, 可以见到比容量随循环次数增加而缓

慢增加的情况. 其原因可能是, 在循环过程中电解液逐步渗透到材料颗粒内部, 使更多 FePO_4 颗粒可以参与充放电过程. 另外也可能在充放电过程中, 颗粒逐步碎裂, 增加了电解液和正极材料的接触面积, 从而可以提供更大的比容量. 图 1 显示了两个样品的充放电循环特性.

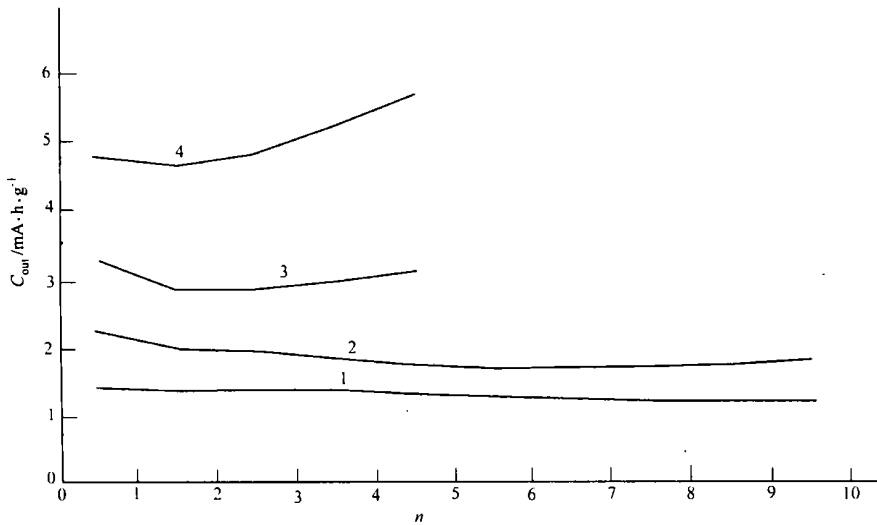


图 1 不同合成方法所得 FePO_4 的充放电循环特性

1. 原料为 Fe 和 H_3PO_4 , 电流密度 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;
2. 原料为 Fe 和 H_3PO_4 , 电流密度 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;
3. 原料为 Fe 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 电流密度 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;
4. 原料为 Fe 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 电流密度 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;

2. 2 磷酸二氢铵法煅烧温度的比较

对磷酸二氢铵法进行了 550 和 800 两个不同煅烧温度的试验, 图 2 是不同温度下煅烧所得 FePO_4 的 X-射线衍射图. 从 XRD 测试结果来看, 两者都是结晶态 FePO_4 . 不同煅烧温度下 FePO_4 的首次充放电比容量, 如表 3 所示. 表中的电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

由表 3 可知, 550 样品的充放电比容量高于 800 样品. 由于两个样品都有良好的结晶, 因而比容量的差异很可能是 800 样品的烧结所造成. 在较高温下, FePO_4 细粒颗容易部分熔融而形成较大的二次颗粒. 对于导电性极低的 FePO_4 , 颗粒越大, 与电解液和导电剂的接触面越小, 则比容量越低.

2. 3 研磨样品的比容量

表 4 为一部分在 550 下经 24 h 处理的 FePO_4 样品, 进行研磨处理后的放电比容量. 考虑到单独研磨后粒径太小容易出现团聚, 影响活性材料与导电剂(乙炔碳黑)的混合. 因此, 在

表 3 不同煅烧温度下 FePO_4 的首次充放电比容量

$\theta / (^\circ)$	$C_{\text{out}} / (\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	$C_{\text{in}} / (\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$
550	10.01	5.32
800	4.75	1.99

表 4 经球磨处理的 FePO_4 的放电比容量

$\delta / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{\text{out}} / (\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$
0.10	132.0
0.50	92.0

研磨前 FePO_4 按比例加入碳黑(70 25). 在行星式球磨机中研磨 24 h, 然后按正常程序在电

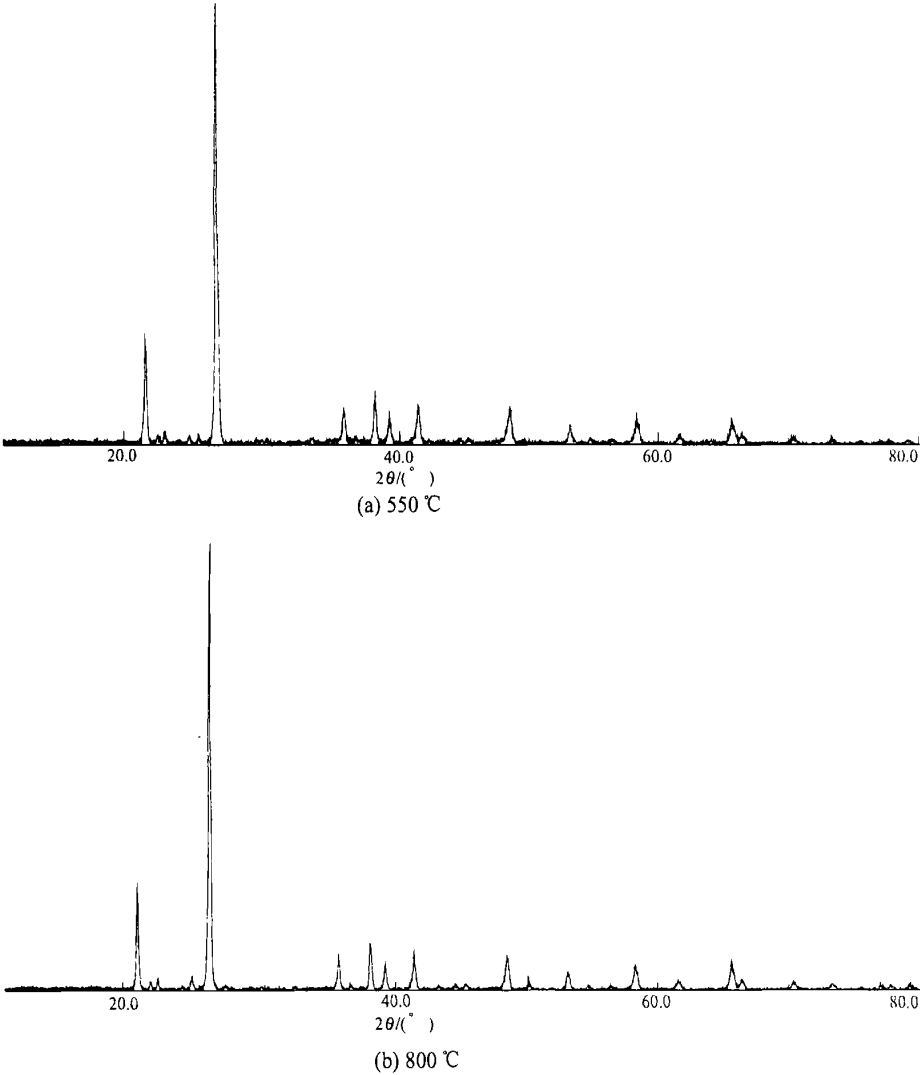


图 2 不同煅烧温度下 FePO_4 的 X-射线衍射图

动研钵中加入粘结剂研磨. 其后, 混合料经辊压、冲片、安装电池, 以及测试, 条件都与正常程序相同. 经过研磨, 由于活性材料颗粒粒径减小, 并且与导电剂碳黑颗粒充分接触, 均匀混合. 因此, 在电池中活性材料的利用率大大提高. 在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 放电比容量从未球磨的 $10.01 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 升高到 $92.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. 而如果电流密度降至 $0.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 放电比容量可以达到 $132.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Prosini 在文 [4] 中, 用共沉淀法合成 $\text{FePO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 得到 400 和 650 下的脱水产物. 其中, 400 时仍为无定形 FePO_4 , 放电比容量达 $108.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 650 时成为晶态 FePO_4 , 放电比容量大大下降. 从本研究的结果来看, 经高温 (550 和 800) 处理后, FePO_4 放电比容量很低, 而且形成结晶状态. 这与 Prosini 的结果相符. 但只要经过适当研磨, 即可得到较高的比容量. 这表明晶态 FePO_4 也可以通过简单的制备方法, 获得高比容量的正极活性材料.

3 结束语

FePO_4 由于原料来源广, 成本低, 又有较高的理论比容量和适宜的电压, 是很有希望的锂电池正极材料. 由铁粉与 H_3PO_4 或 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在水相中反应后, 经高温煅烧合成结晶状 FePO_4 . 这是一种方法简单、成本低廉的生产方法. 它经过控制适宜的烧成温度, 特别是采用适当的研磨方法产生小粒径颗粒, 并与导电剂良好混合, 就可以获得高比容量. 本研究在 $0.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 可得到 $132.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量.

参 考 文 献

- 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: 1 188~1 190
- 2 Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148: 224~225
- 3 Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. Characterization of the cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. J. Power Sources, 2001, (97-98): 508~511
- 4 Prosini P P, Lisi M, Scaccia S, et al. Synthesis and characterization of amorphous hydrated FePO_4 and its electrode performance in lithium batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149: 297~300

Perparation of Ferri Phosphate and Its Application to Lithium Battery

Chen Yike^① Shigeto Okada^④ Jun-ichi Yamaki^④

(^① College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou;

^④ Inst. of Advanced Material Study, Kyushu Univ., Kasuga, 815-8580, Japan)

Abstract Ferri phasphate was prepared by adopting different methods; and its charging-discharging specific capacity in lithium storage battery was determined; and the effect of different calcining heat on its performance was studied. By the method of mechanical grinding, a ferri phosphate sample of high specific capacity was obtained. The first discharging specific capacity of $132.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ was attained along with a current density of $0.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Crystal ferri phosphaste may have the charging-discharging capacity approaching that of amorphous ferri phosphate, as proved by the experiment. This method provides an cathode active material of cheap in price of raw material and simple in preparation and high in charging-discharging capacity. Its application to lithium battery can be aspired.

Keywords lithium battery, cathode material, ferri phosphate