

# 结晶态 $\text{FePO}_4$ 在锂电池中的应用

陈 亦 可

( 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021 )

**摘要** 在不同的温度、物质的量比和煅烧时间等条件下, 分别制备  $\text{FePO}_4$  正极材料, 并进行 X 射线衍射 (XRD) 测试、准开路电压 (QOCV) 和恒流充放电 (CCV) 等电化学测试. 经湿法研磨后, 结晶态  $\text{FePO}_4$  的充放电容量有很大提高, 有良好循环特性, 表明结晶态  $\text{FePO}_4$  可以通过控制颗粒特性提高比容量, 可成为低成本环保型锂电池正极材料.

**关键词** 锂电池,  $\text{FePO}_4$ , 正极材料, 湿法研磨

**中图分类号** TM 911; TM 214

**文献标识码** A

近年来, 有不少对  $\text{FePO}_4$  作为锂电池正极材料的研究<sup>[1-7]</sup>. Prosini 等<sup>[1]</sup>通过共沉淀法, 得到无定形  $\text{FePO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , 在  $\text{C}/10$  的电流密度下, 其放电比容量达  $108 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而晶态产物的放电比容量极小. Hong 等<sup>[2]</sup>研究了无定形  $\text{FePO}_4$  的合成条件, 测定不同温度与不同电流密度下的充放电比容量, 在  $17 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度时, 其比容量可以达到  $75 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . Croce 等<sup>[6]</sup>通过湿化学法, 制得  $\alpha$  石英晶型 (即六方晶型) 的  $\text{FePO}_4$ , 并加入  $\text{RuO}_2$  使颗粒间形成导电网络, 在  $\text{C}/3$  电流密度下可达到  $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量. 为了解结晶态  $\text{FePO}_4$  的充放电性能, 我们进行了以下试验.

## 1 实验

### 1.1 $\text{FePO}_4$ 材料及电池制备

(1) 将物质的量比  $n(\text{Fe}) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 : 1$  混合, 以超声波搅拌至无气泡产生. 在  $95^\circ\text{C}$  下烘干, 并用不同温度在马弗炉中煅烧 24 h. 同时, 还进行  $n(\text{Fe}) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 : 1.05$  和  $1 : 0.9$  及不同煅烧时间 (12 h 和 24 h) 的试验. (2) 将煅烧产物分两部分. 一部分直接进行各种测定, 另一部分先在行星研磨机中湿磨后, 再进行各种测定. 湿磨时, 加入导电剂 AB (Acetylene Black, 乙炔碳黑) 和丙酮, 即  $m(\text{FePO}_4) : m(\text{丙酮}) : m(\text{AB}) = 1 : 1 : 1$ . (3) 正极片制备. 按  $m(\text{FePO}_4) : m(\text{AB}) : m(\text{PTFE}) = 70 : 25 : 5$  的比例在电动研钵中混合均匀 3 种物质, 取出后辊压成片, 用冲孔器冲出直径 10 mm, 厚度 0.3 mm 左右的圆片作扣式电池正极. (4) 电池装配. 装配工作在充入纯氩气的手套箱中进行. 其中, 前面所述圆片为正极, 上下以网状集流体焊接于外壳内侧; 以直径 10 mm 金属锂箔为负极; 电池隔膜为聚丙烯多孔隔离膜 (Celguard); 电解质为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{LiPF}_6$  溶液; 溶剂为  $V(\text{碳酸乙酯}) : V(\text{碳酸二甲酯}) = 1 : 1$  的混合液. 所用电池为 CR2032 型, 外壳为不锈钢.

### 1.2 测定方法

(1) XRD 测定. 采用 X 射线衍射仪 (Rigaku RINT2100 HLR/PC), 所用条件为射线源  $\text{CuK}\alpha$ , 管电压 50 kV, 管电流 300 mA, 扫描速度  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围  $10 \sim 80^\circ$ . (2) 粒度测定. 采用 Winner 2000 激光粒度测试仪, 对湿法研磨前后样品进行粒度测定. (3) 电化学测定. 恒流充放电测试的最高充电电压为 4.5 V, 最低放电电压为 2.0 V (部分样品最低放电电压为 2.5 V); 准开路电压测试的电流密度为  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 放电最低电压为 2.8 V, 充电最高电压为 4.8 V.

收稿日期 2005-12-27

作者简介 陈亦可 (1959), 男, 研究员, 主要从事粉体材料与锂电池材料的研究. E-mail: ykchen@hqu.edu.cn

基金项目 国务院侨务办公室基金资助项目 (04QZR02)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2 结果与讨论

2.1 FePO<sub>4</sub> 的 XRD 测定分析

不同温度下煅烧所得 FePO<sub>4</sub> 的 X 射线衍射图, 如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 在空气中煅烧 24 h 的情况下, 温度 400 °C 时所得产物没有出现特征峰, 表明产物为无定形物; 温度(°C) 分别为 500, 600 和 700 所得到的 FePO<sub>4</sub>, 都具有基本相同的结构, 都是六方晶型的 FePO<sub>4</sub>.

2.2 电化学测试分析

将各煅烧温度下的产物制成电池, 进行室温下的电化学测试. 图 2(a) 为未经湿法研磨直接制成电极的样品 25 °C 下的恒流充放电曲线. 由于 FePO<sub>4</sub> 的导电性很低, 颗粒内部的充放电能力难以得到发挥. 未经湿法研磨直接制成电池的样品充放电比容量都很小, 2.5 V 以上放电比容量都小于 10 mAh · g<sup>-1</sup>, 且随着电流密度上升, 产物的充放电比容量显著减小. 这样小的比容量基本上没有实际意义. 经过与导电剂乙炔碳黑在丙酮中湿磨的 FePO<sub>4</sub> 的比容量有相当大的提高. 图 2(b) 为研磨后样品的第 1~3 次恒流充放电曲线图. 图 3 为同一样品在 2.8~4.5 V 之间的准开路电压曲线. 该样品的头 23 个循环的充放电比容量和充放电效率(E), 如图 4 所示.

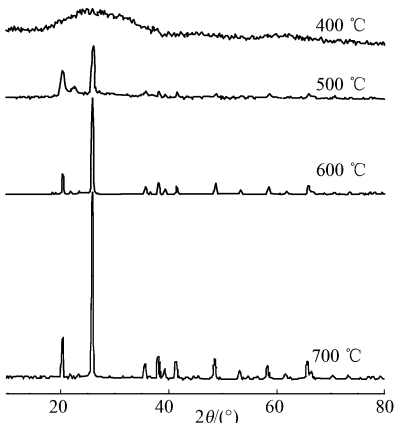


图 1 不同煅烧温度下的产物 XRD 图

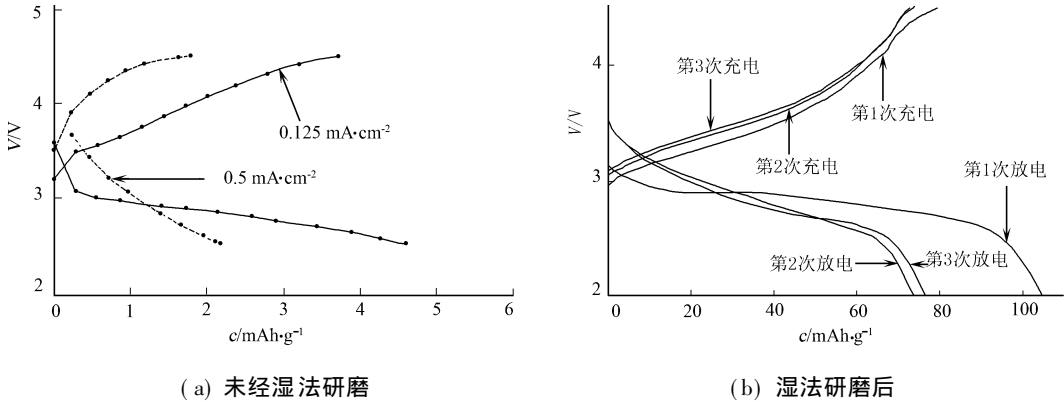


图 2 FePO<sub>4</sub> 的充放电曲线

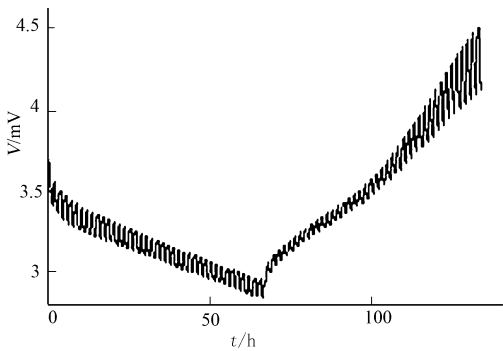


图 3 FePO<sub>4</sub> 准开路电压曲线图

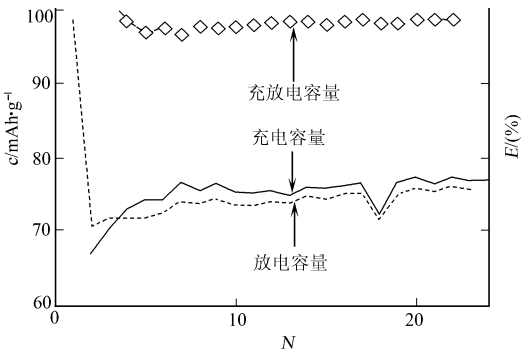


图 4 FePO<sub>4</sub> 的充放电循环性能

2.3 湿法研磨样品的粒度测试和 XRD 测试分析

XRD 测定结果显示, 研磨(研磨 15 h)后的六方晶型 FePO<sub>4</sub> 特征峰依然存在, 但特征峰峰高下降, 峰形变宽, 如图 5 所示. 研磨后低矮杂峰的存在, 表明有部分研磨产物成为极细颗粒或无定形物. 但大部分研磨产物的晶型并未发生改变, 粒度有明显减小, 这与激光粒度仪的粒度测试结果相符. 即当研磨时间(h) 分别为 0, 4, 8, 12 和 24 时, 小于 1 μm 的颗粒, 其质量分数(%) 分别为 6, 27, 38, 48 和 48. 我们制备的结晶态 FePO<sub>4</sub> 经湿法研磨后, 比容量提高了. 在 0.5 mA · cm<sup>-2</sup> 电流密度下, 首次放电比容量可达到 105 mAh · g<sup>-1</sup>, 第 2 次之后的可逆充放电比容量约 76 mAh · g<sup>-1</sup> (0.5 mA · cm<sup>-2</sup>, 2.0~4.5 V, 25 °C). 湿法研磨之所以能提高 FePO<sub>4</sub> 正极材料的比容量, 主要有以下 3 个原因. (1) 湿法研磨造成 Fe-

磨后 粒度减小, 使其比表面积大大增加, 颗粒中心部分与表面的距离减小. 这就使电子电导率和  $\text{Li}^+$  离子扩散速率不变的情况下, 电极可以提供更大的电流. (2) 在湿磨中,  $\text{FePO}_4$  与导电碳黑的混合与接触效果比干磨条件下得到了改善. (3) 原有颗粒表面可能具有玻璃态物质, 活性差; 研磨产生的大量新表面具有较高活性.

### 3 结束语

对结晶态  $\text{FePO}_4$  进行了不同条件下的合成试验与 XRD 测试, 并制成扣式锂电池, 测试了恒流充放电容量、准开路电压和充放电循环性能. 研究了研磨对  $\text{FePO}_4$  粒度, 结晶状态和电化学性能的影响, 可以得出以下 3 个结论. (1) 在  $400 \sim 700^\circ\text{C}$  下煅烧 24 h, 温度为  $400^\circ\text{C}$  时, 产物为无定形  $\text{FePO}_4$ ; 而在  $500^\circ\text{C}$  以上煅烧时, 产物为六方晶型  $\text{FePO}_4$ ; 温度为  $500^\circ\text{C}$  时晶粒较小, 且仍有无定形物存在;  $600^\circ\text{C}$  以上煅烧时, 产物完全成为六方晶型  $\text{FePO}_4$ . (2)  $500^\circ\text{C}$  以上温度煅烧所得六方晶型  $\text{FePO}_4$  直接用于制备锂电池正极材料时, 充放电比容量很小. 经与导电碳黑共同进行湿法研磨, 使颗粒平均粒径下降, 可以显著提高比容量. 并且它在 23 次循环中未见比容量下降, 充放电效率基本上都在 98% 以上. (3) 由于机械研磨难以得到粒径分布狭窄的亚微米颗粒, 要制备更高比容量的  $\text{FePO}_4$ , 应在颗粒特性方面采用更有效的方法进行控制.

日本九州大学山木准一教授和冈田重人教授对本文进行指导, 华侨大学材料科学与工程学院赵煌、李崎、全宇麟、姜奇伟及日本九州大学 Shen Yongshi 对本文的实验提供支持, 特此致谢.

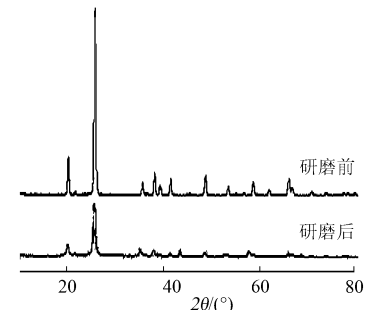


图 5 研磨前后  $\text{FePO}_4$  的 XRD 图

### 参 考 文 献

- 1 Prosini P P, Lisi M, Scaccia S, et al. Synthesis and characterization of amorphous hydrated  $\text{FePO}_4$  and its electrode performance in lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149 (3): 297~ 301
- 2 Hong Y S, Ryu K S, Park Y J, et al. Amorphous  $\text{FePO}_4$  as 3 V cathode material for lithium secondary batteries[J]. J Mater Chem, 2002, 12( 6): 1 870~ 1 874
- 3 Masquelier C, Reale P, Wurm C, et al. Hydrated iron phosphates  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  as 3 V positive electrodes in rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149( 8): 1 037~ 1 044
- 4 Song Y N, Zavalij P Y, Suzuki M, et al. New iron(III) phosphate phases: Crystal structure and electrochemical and magnetic properties[J]. Inorg Chem, 2002, 41( 22): 5 778~ 5 786
- 5 Scaccia S, Carewska M, Wisniewski P, et al. Morphological investigation of sub micron  $\text{FePO}_4$  and  $\text{LiFePO}_4$  particles for rechargeable lithium batteries[J]. Mater Res Bull, 2003, 38( 7): 1 155~ 1 163
- 6 Croce F, D'Epifanio A, Reale P, et al. Ruthenium oxide added quartz iron phosphate as a new intercalation electrode in rechargeable lithium cells[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150( 5): 576~ 581
- 7 陈亦可, 冈田重人, 山木准一.  $\text{FePO}_4$  的制备及其在锂电池中的应用[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2002, 23( 4): 407~ 501

## A Study on the Application of a Cathode Material $\text{FePO}_4$ in Lithium Batteries

Chen Yike

( College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

**Abstract** The crystalline  $\text{FePO}_4$  samples as cathode materials were prepared under different conditions with X-ray diffraction (XRD), quasi open circuit voltage (QOCV) and constant current voltammogram (CCV) detects. The charge discharge capacity of  $\text{FePO}_4$  is greatly increased with good cycling performance after wet milling of  $\text{FePO}_4$  with carbon in acetone. This shows the possibility of increasing its capacity by controlling the particle properties of  $\text{FePO}_4$ , which make it to be a low cost and environment benign cathode material for rechargeable lithium batteries.

**Keywords**  $\text{FePO}_4$ , cathode material, lithium battery, wet milling