

# LiFePO<sub>4</sub> 的电化学性能和锂离子扩散研究

王连亮<sup>1,2</sup>, 张 琨<sup>1,2</sup>, 张丽娟<sup>1,2</sup>, 孙志中<sup>1,2</sup>, 马培华<sup>1</sup> 邓小川<sup>1</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**采用溶胶凝胶法制得了锂离子电池正极材料 LiFePO<sub>4</sub>/C。样品在 0.5 C (1 C=150 mA/g) 放电倍率下, 40 次充放电循环后的容量为 153.3 mAh·g<sup>-1</sup>。对样品的元素含量进行了精确分析, 结果与理论值接近。基于阻抗的两种理论模型, 计算了锂离子扩散系数, 样品 1 和样品 2 的锂离子扩散系数分别为  $1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  和  $3.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

**关键词:** LiFePO<sub>4</sub>; 元素含量分析; 锂离子扩散

中图分类号: O646 TM911

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)01-0052-06

由于充放电循环性能优异、容量衰减小、原材料低廉、使用安全及对环境友好等诸多优点, LiFePO<sub>4</sub> 被认为是最具潜力的锂离子电池正极备选材料之一<sup>[1-3]</sup>。但 LiFePO<sub>4</sub> 的电化学性能受到电子导电率和离子扩散的速率的限制。目前主要有两种方法改善其电化学性能, 一种方法是颗粒表面碳包覆和离子掺杂; 另一种是优化实验方法。本文用溶胶凝胶法合成了 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料, 基于电化学阻抗谱的两种理论模型, 计算了电池充放电状态时的锂离子扩散系数, 对制得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品的 Li, Fe<sup>2+</sup>, P, C 进行了元素含量精确分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

柠檬酸铁 (分析纯); 柠檬酸 (分析纯); 磷酸二氢铵 (化学纯); 氢氧化锂 (分析纯); 冰乙酸 (分析纯); 邻菲罗林 (分析纯); 偏钒酸铵 (分析纯); 钼酸铵 (分析纯)。

### 1.2 前驱体的制备

按 LiFePO<sub>4</sub> 化学计量比分别称量柠檬酸铁、磷酸二氢铵和氢氧化锂, 分别溶解。以柠檬酸为碳源。首先将磷酸二氢铵溶液与氢氧化锂溶液混合, 混合后生成白色絮状固溶物; 然后把柠檬酸加入到柠檬酸铁溶液中, 搅拌, 加入少量冰乙酸; 最后把所有溶液完全混合, 80 °C 水浴除水至生成凝胶, 80 °C 真空干燥得前驱体。

### 1.3 LiFePO<sub>4</sub> 的制备

将制得的前驱体转入高纯 Ar 气氛管式炉中, 700 °C 分别灼烧 15 h 制得样品 1。调节柠檬酸的用量, 相同条件下制得样品 2。

### 1.4 LiFePO<sub>4</sub>/C 主成分的元素分析

称取一定质量的 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品, 用浓盐酸溶解。用 4 号砂芯漏斗抽滤, 干燥恒重计算碳的质量分数, 保留滤液进行元素分析。用邻菲罗林分光光度法测铁的含量; 磷钒钼黄分光光度法测磷的含量; 火焰原子吸收法测锂的含量。

收稿日期: 2008-07-04 修回日期: 2008-10-30

作者简介: 王连亮 (1980-), 男, 博士生, 研究方向为锂离子电池正极材料。E-mail: wmls@163.com

## 1.5 电池的制备

将制得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  为活性材料, 乙炔黑为导电剂, 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 为粘结剂, 三者按 85:8:7 的质量分数比混合均匀, 涂在集流器上, 70 °C 真空干燥 8 h。隔膜为  $\text{celgard}400$  聚丙烯多空膜, 电解液为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}(1:1)$ , 在氩气手套箱内组装电池。

## 1.6 材料分析测试和表征

用 7230 型分光光度计测铁和磷的含量; 用 GBC 公司 932 Plus 型原子吸收光谱仪测锂的含量; 用美国 TA 公司 SDTQ600 热重分析仪对前驱体进行热重分析, 分析条件是高纯  $\text{Ar}$  升温速率是  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度范围是 20 ~ 1 000 °C; 用 MASTERSIZER 2000 激光粒度仪进行粒度分析, 以水做分散剂; 用 PANalytical 公司 X Pert PRO 型自动 X 射线衍射仪对合成材料的物相进行分析,  $\text{Cu}$  靶 ( $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 0.1456 \text{ nm}$ ), 所用电压为 20 kV, 电流为 40 mA; 在 PC 机上用 MDI Jade5.0 处理 X 射线衍射数据; 采用 JSM-5610 LV 型低真空电子扫描电子显微镜观察前驱体和产物形貌; 用 LAND (蓝电, 武汉金诺电子有限公司) 电池测试系统进行充放电性能测试, 电压测试范围为 2.7 ~ 4.2 V; 在德国 Thales 电化学工作站进行电化学交流阻抗测试, 频率测试范围为 10 mHz ~ 100 kHz; 扰动振幅为 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热重分析

从图 1 可以看出, 前驱体在 253.41 °C 时失重最快, 这主要是由于柠檬酸的及柠檬酸根的分解。温度高于 500 °C 时, 反应趋于稳定。在温度高于 700 °C 时, 不断有失重峰出现, 这可能是因为热重分析过程中, 碳热还原反应开始进行, 不断有还原碳和少量其他物质 (碳热还原产物等) 被气流带出。

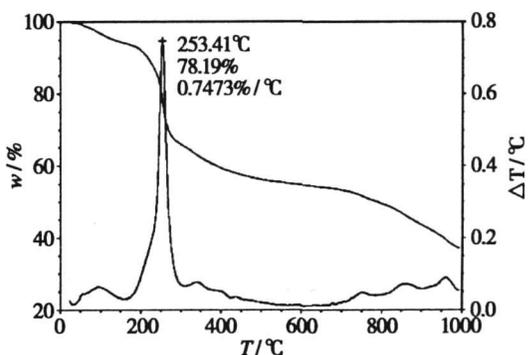


图 1 前驱体的热重和差热分析

Fig 1 TG-DTA curves of precursor Phase to  $\text{LiFePO}_4$

### 2.2 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 主元素含量分析

表 1 是制得样品的元素含量分析结果。从中可以看出, 主元素的含量与理论含量基本相等, 这说明产物单一, 不存在大量杂相元素。

表 1 样品的元素含量分析

Table 1 The content analysis of the main elements

	C/%	Li/%	P/%	$\text{Fe}^{2+}$ /%	nLi: nFe(II) : nP
样品 1	13.60	4.72	18.78	33.82	1.13:1:1
样品 2	11.43	4.58	19.16	34.78	1.07:1:1
理论含量		4.40	19.63	35.40	1:1:1

### 2.3 XRD 分析

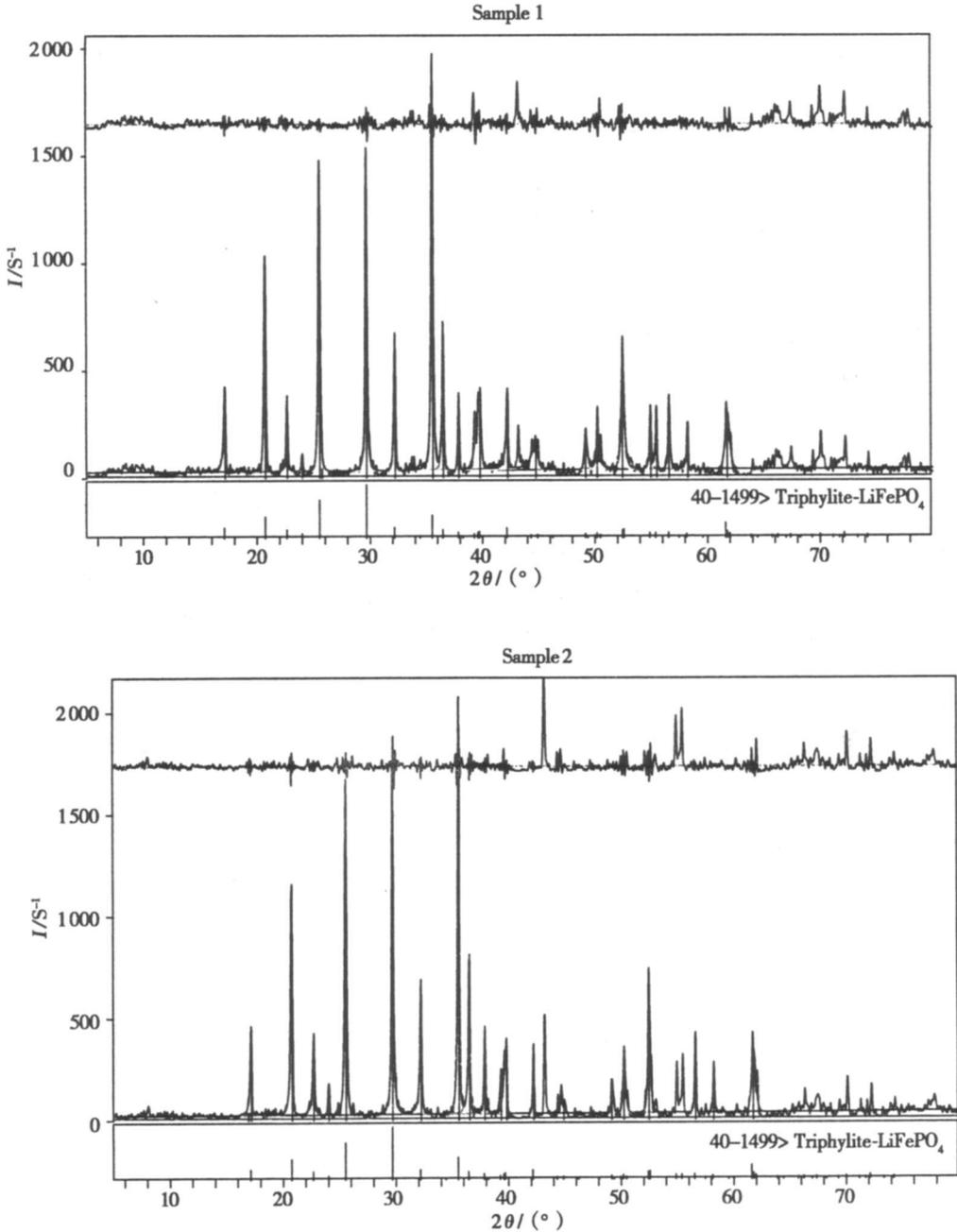
图 2 为制得样品的 XRD 图谱拟合 (经 MDI Jade5.0 处理)。可以看出, 制得的样品与标准

谱图基本吻合。晶胞精修的分析结果 (表 2) 表明, 晶胞参数偏小, 结构紧凑。平均晶粒尺寸小于  $1 \mu\text{m}$ 。

表 2 经 MDI Jade5.0 图谱拟合的分析结果

Table 2 The analytical results of XRD patterns from MDI Jade 5.0

	a/ nm	b/ nm	c/ nm	V( 10 <sup>-3</sup> /nm <sup>3</sup> )	晶粒尺寸 X/ nm
样品 1	0.600819	1.031961	0.469174	290.9	128.5
样品 2	0.601313	1.033318	0.469276	291.58	183.6
标准	0.6019	1.0347	0.4704	292.96	

图 2 LFePO<sub>4</sub>样品的 XRD图谱拟合Fig 2 XRD patterns refinement for LFePO<sub>4</sub> samples

### 2.4 SEM表征

图 3 为制得的样品的 SEM 图, 可以看出, 颗粒较小且均匀, 但团聚现象严重。为此, 我们进行了粒度分析。粒度分析报告表明, 团聚后

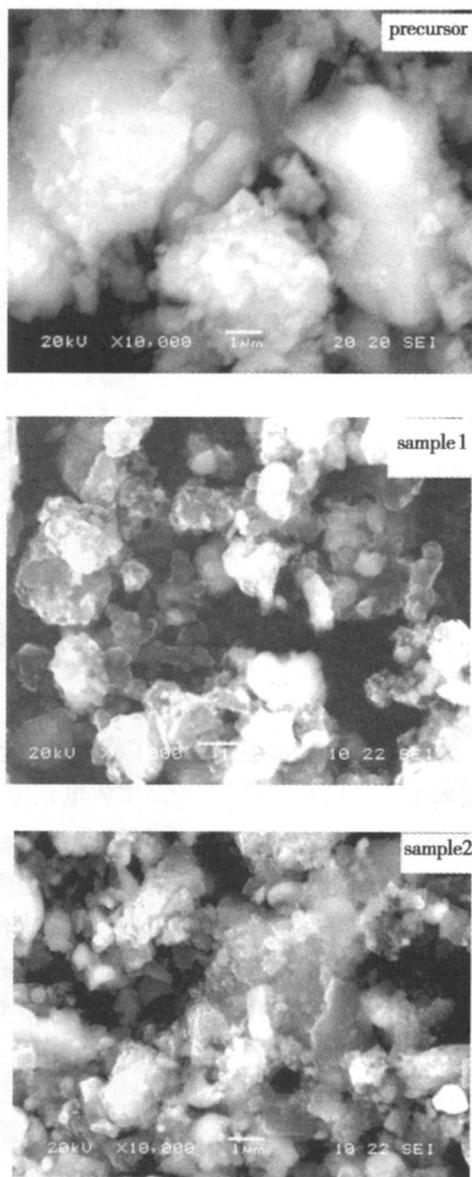


图 3 前驱体及制得的样品的 SEM 图  
Fig 3 SEM images of the precursor and samples

的平均粒径分别为  $5.855 \mu\text{m}$  和  $6.085 \mu\text{m}$ 。团聚现象使产物粒径增大, 锂离子的扩散路径增长。因为锂离子的扩散能力与颗粒粒径的平方成反比, 与锂离子扩散系数成正比 ( $D/t$ )<sup>[7]</sup>, 所以团聚现象降低了锂离子的扩散能力。

### 2.5 EIS分析

交流阻抗谱在锂离子电池正极材料的研究中有着越来越广泛的应用, 电极系统几乎所有参数及组成的变化都将在电化学阻抗谱图中有所反映, 如电极系统 (电解液) 的存放时间<sup>[8]</sup>, 不同的导电剂, 材料制备过程的合成参数等。交流阻抗法可以对电子电导与离子电导分别进行研究<sup>[9]</sup>, 特别是研究电极系统的工作机理。 $\text{LiFePO}_4$  作为最具潜力的锂离子电池正极材料, 其合成条件、锂离子扩散、电导、电化学机理均可以通过电化学阻抗谱进行定性和定量分析。 $\text{Li}^+$  在锂离子电池正极嵌锂过程分为以下几个步骤: 1)  $\text{Li}^+$  从电解液内部向电极表面迁移; 2) 在表面膜中的迁移; 3) 在表面膜与活性

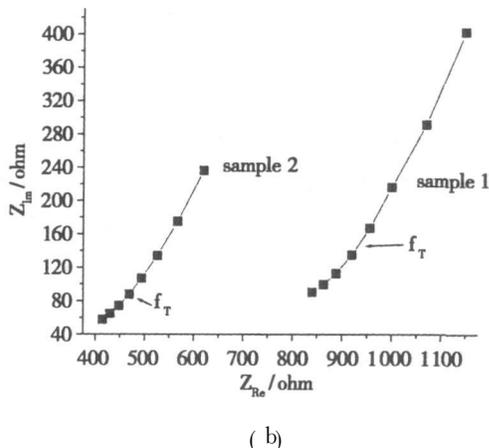
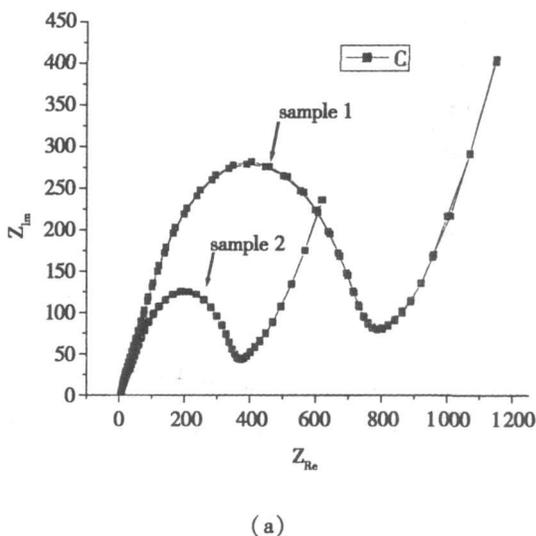


图 4 样品的交流阻抗图谱

Fig 4 Impedence spectra of samples after 3 cycles

物质界面处电荷转移; 4)  $Li^+$  由固体电极表面向内部扩散。图 4 是制得样品的交流阻抗图谱。阻抗谱与实轴的交点表示离子在电解液中的阻抗和电子在电极材料的阻抗, 高频区的半圆表示异相电荷转移阻抗和膜阻抗, 低频区的直线表示离子在电极材料扩散的 Warburg 阻抗<sup>[10]</sup>。本文基于阻抗谱的两种理论模型, 计算了  $Li_{1-x}FePO_4$  ( $x=0.6$ ) 的锂离子扩散系数。

基于 Goodenough 等建议的理论模型<sup>[11-12]</sup>, 我们由以下公式计算锂离子扩散系数:  $D = \frac{\pi f^2}{1.94} r^2$  意味着半无限扩散到有限扩散的过渡, 是样品的平均粒径。由上式计算得:  $D_1 = 6.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}$ ;  $D_2 = 8.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}$

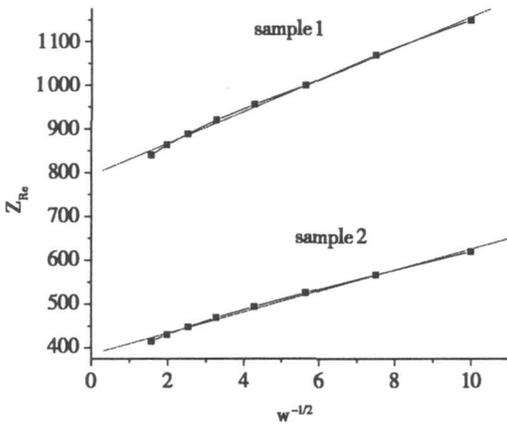


图 5 低频区,  $Z_{re}$  与  $\omega^{-1/2}$  的线性拟合

Figure 5 Linear fit of the relation of  $Z_{re}$  and  $\omega^{-1/2}$  at low frequency

锂离子扩散系数可由以下公式计算<sup>[13]</sup>:

$$D = \frac{RT}{2A n F^2 C \sigma^2}$$

$R$  是气体常数,  $T$  是绝对温度,  $A$  是电极表面积,  $n$  是每摩尔物质参与电极反应的转移电子数,  $C$  是电极中的锂的浓度,  $\sigma$  是 Warburg 系数, 与  $Z_{re}$  有如下关系:  $Z_{re} = R_s + R_t + \sigma \omega^{-1/2}$ 。由线性拟合得  $Z_{re1} = 794.17098 + 36.27397 \omega^{-1/2}$ ,  $Z_{re2} = 385.81585 + 24.00288 \omega^{-1/2}$ 。计算得  $D_{L1} = 1.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{s}$ ;  $D_{L2} = 3.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{s}$  可以看出, 两个模型的结果基本一致。

### 2.6 循环容量分析

150 mA/g 时的循环性能。样品的容量循环性能优异, 在前 40 次充放电循环过程中, 容量随循环的进行逐渐增大。样品 1 的初始循环比容量为  $131.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 45 次循环后比容量为  $151.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 样品 2 的初始循环容量为  $130.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 40 次循环后的比容量为  $153.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

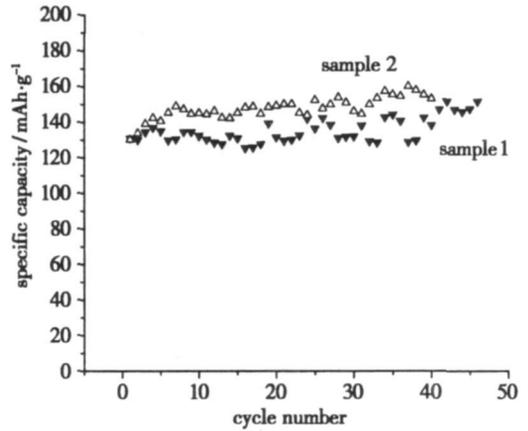


图 6 样品的循环性能

Figure 6 Cycle Performance of the samples

## 3 结 论

本文采用溶胶凝胶法制得了锂离子电池正极材料  $LiFePO_4/C$  样品在 0.5 C 放电倍率下, 40 次充放电循环后的容量为  $153.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对样品的元素含量进行了精确分析, 产物组成单一。基于阻抗的两种理论模型, 本文计算了锂离子扩散系数, 前者结果约为  $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 后者结果约为  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 两种模型的计算结果接近。

### 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]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] Kim J K, Cheema I V G, Choi J W, et al. Effect of mechanical activation process parameters on the properties of  $LiFePO_4$  [J]. Journal of Power Sources, 2007, 166(1): 211-218.
- [3] Dominko T, Bele M, Gaberscek M, et al. Porous Olivine Composites synthesized by sol-gel technique [J]. Journal of Power Sources, 2006, 153(2): 274-280.

图 6 为充放电倍率在 0.5 C (1 C =

- [ 4 ] Prošinić P P, Lisi M, Zane D et al. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in  $\text{LiFePO}_4$  [ J ]. *Solid State Ionics* 2002, 148(1—2): 45—51
- [ 5 ] Poullin L, Baudrin F, Morcrette M et al. Development of potentiometric ion sensors based on insertion materials as sensitive element [ J ]. *Solid State Ionics* 2003, 159(1—2): 149—158
- [ 6 ] Aubach D, Markovskiy B, Salitra G et al. Review on electrode/electrolyte solution interactions related to cathode materials for Li-ion batteries [ J ]. *Journal of Power Sources* 2007, 165(2): 491—499
- [ 7 ] Ma J, Wang C, Wroblewski S. Kinetic characteristics of mixed conductive electrodes for lithium ion batteries [ J ]. *Journal of Power Sources* 2007, 164(2): 849—856
- [ 8 ] Choi JW, Cheruvu G, Kim Y H et al. Poly(ethylene oxide)-based polymer electrolyte incorporating room-temperature ionic liquid for lithium batteries [ J ]. *Solid State Ionics* 2007, 178(19—20): 1235—1241
- [ 9 ] Molenda J, Ojczyk W, Maizec J. Electrical conductivity and reaction with lithium of  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  olivine-type cathode materials [ J ]. *Journal of Power Sources* 2007, 174(2): 689—694
- [ 10 ] Bard A J, Faulkner R. 电化学方法: 原理和方法 [ M ]. 邵元华, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [ 11 ] Myung S T, Komaba S, Hirokai N et al. Emulsion drying synthesis of olivine  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material [ J ]. *Electrochimica Acta* 2004, 49(24): 4213—4222
- [ 12 ] Thomas M G S R, Bruce P G, Goodenough J B. Lithium mobility in the layered oxide  $\text{Li}_{1-x}\text{CO}_2$  [ J ]. *Solid State Ionics* 1985, 17(1): 13—19
- [ 13 ] Liu H, Li C, Zhang H P, et al. Kinetic study on  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposites synthesized by solid state technique [ J ]. *Journal of Power Sources* 2006, 159(1): 717—720

## Study on Electrochemical Properties and Li Ion Diffusion of $\text{LiFePO}_4$

WANG Lian-liang<sup>2</sup>, ZHANG Kun<sup>2</sup>, ZHANG Lijuan<sup>2</sup>, SUN Zhi-zhong<sup>2</sup>,  
MA Pei-Hua<sup>1</sup>, DENG Xiaochuan<sup>1</sup>

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China  
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** The powders of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  as cathode material of lithium ion battery were prepared by Sol-Gel method. The specific capacity was  $153.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  after 40 cycles at  $0.5 \text{ C}$  and discharging voltage platform was about  $3.4 \text{ V}$ . The contents of the main elements were measured precisely, its result was consistent with theory. Based on two different models, we calculated the Li ion diffusion coefficient of two samples and the results were  $1.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $3.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ .

**Key words**  $\text{LiFePO}_4$ ; The content analysis of Li,  $\text{Fe}^{2+}$ , P and C; Li ion diffusion