

文章编号:1673-9981(2007)04-0256-04

磷酸铁锂的结构及其改性研究进展*

赖桂棠¹, 李大光¹, 李 军^{1,2}, 黄慧民¹, 夏信德²

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510090;

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:介绍了磷酸铁锂的结构和电化学性能,重点阐述了具有橄榄石结构的磷酸铁锂正极材料改性的研究进展.

关键词:磷酸铁锂; 改性; 正极材料

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

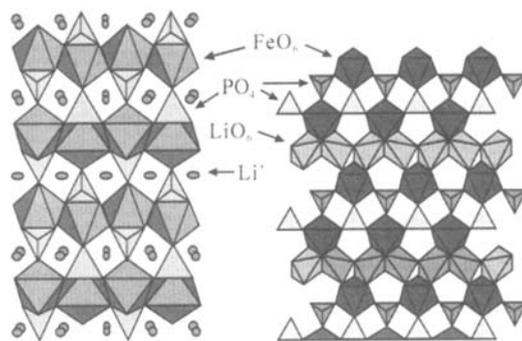
锂离子电池具有电压高、无记忆效应、能量密度高及循环性能良好等特点,在便携式电器上得到了广泛的应用.正极材料的性能决定了锂离子电池的性能.目前,锂离子电池正极材料主要有钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂,由于钴有毒且钴资源有限、镍酸锂制备困难、锰酸锂的循环性能和高温性能差^[1],因此,这些锂离子电池正极材料无法满足锂离子电池向比容量高、寿命长、成本低和环境兼容方面发展的要求.1997年 Goodenough 课题组^[2]报道了具有橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO₄)能够可逆地嵌脱锂,且具有比容量高、循环性能好及电化学性能稳定、价格低廉等特点,是新一代绿色正极材料.但纯相 LiFePO₄ 的导电率、振实密度和离子扩散速率较低,限制了其应用.为此,人们对 LiFePO₄ 进行了改性研究.本文介绍了 LiFePO₄ 的结构、性能及其改性的研究进展.

1 磷酸铁锂的结构和性能

1.1 磷酸铁锂的结构

具有橄榄石结构的 LiFePO₄ 为稍微扭曲的六方密堆积晶体,其空间群为 Pmnb 型^[2-3],其晶型结构如图 1 所示. LiFePO₄ 晶体是由 LiO₆ 八面体和

FeO₆ 八面体构成的, PO₄ 四面体包含在此空间结构中. 在 ab 平面上, LiO₆ 八面体、FeO₆ 八面体和 PO₄ 四面体交替排列,形成层状脚手架结构. 在 LiO₆ 八面体中, Li 原子占据八面体的中心位置,在 b 方向上,通过共用边上的两个氧原子相连成链状结构. 在 bc 平面上, Fe 原子占据 FeO₆ 八面体的中心位置,在 c 方向上,通过共用顶点上的一个氧原子相连形成锯齿状结构. P 原子占据 PO₄ 四面体的中心位置,与相邻的一个 FeO₆ 八面体共用棱边上的两个氧原子,同时又与相邻的两个 LiO₆ 八面体共用棱边



(a)空间结构

(b)ab平面结构

图1 磷酸铁锂的空间结构图

Fig. 1 The lattice structure of LiFePO₄

收稿日期:2007-06-12

* 基金项目:广东省自然科学基金团队项目(04205301);广东省重大工业攻关项目(2004A10701005)

作者简介:赖桂棠(1982-),男,广东兴宁人,硕士研究生.

上的氧原子.每个 FeO_6 八面体与相邻的两个 LiO_6 八面体共用棱边上的氧原子.

1.2 磷酸铁锂的电化学性能

LiFePO_4 的理论比容量为 $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,其理论密度为 3.6 g/cm^3 , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 相对金属锂的电压为 3.4 V ,具有非常平稳的充放电平台^[4].在 LiFePO_4 结构中,P 原子占据 PO_4 四面体的 4c 位,Li 原子和 Fe 原子分别占据 LiO_6 八面体和 FeO_6 八面体的 4a 和 4c 位,Li 原子在 4a 位形成共棱的连续的且平行于 c 轴的直链,使得 Li 原子具有二维可移动性,能够在充放电过程中嵌入和脱出,但位于 LiO_6 八面体和 FeO_6 八面体之间的 PO_4 四面体限制了 LiFePO_4 的体积变化,影响 Li 原子在充放电过程中的嵌入和脱出,使 LiFePO_4 的离子扩散速率较低,为 $10^{-14} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[6].在 LiFePO_4 结构中没有连续的 FeO_6 共棱八面体网络,不能够形成电子导体,电子的传导只能通过 Fe-O-Fe 进行,使 LiFePO_4 的电子导电率较低,为 10^{-9} S/cm ^[6].在 LiFePO_4 结构中 P 原子通过 P-O 强共价键构成 PO_4 四面体,O 原子很难从其结构中脱出,使 LiFePO_4 具有很高的稳定性和安全性^[7],在常压下即使加热到 200°C ,材料也是稳定的^[8].

2 磷酸铁锂性能的改进

LiFePO_4 具有价格低廉、安全无毒、比容量高、循环性能好等优点,但由于其结构的限制而存在离子扩散速率低、电子导电率低、振实密度低等缺点^[9].针对 LiFePO_4 的这些缺点,人们对 LiFePO_4 正极材料进行了改性研究.

2.1 表面包覆改性

在材料表面包覆导电材料,以改善材料的导电性能.通过表面包覆改性不仅提高了材料粒子间的电子导电率,减少电池的极化,而且还为 LiFePO_4 正极材料提供了电子隧道,补偿 Li^+ 在嵌脱过程中的电荷平衡^[10].常用的包覆材料有碳和金属粉末.

2.1.1 表面包覆碳

由于碳具有良好的导电性及价格廉价,因此,目前有很多学者采用表面包覆碳的方法对 LiFePO_4 正极材料进行改性研究.N. Ravet 等人^[8]对 LiFePO_4 进行改性研究发现,采用固相法以蔗糖为含碳有机化合物合成的 LiFePO_4/C 复合材料具有

较好的电化学性能,其比容量达到 $150 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$.H. Hang 等人^[11]以醋酸锂、醋酸亚铁和磷酸二氢铵为原料,与碳凝胶混合制得 LiFePO_4/C 复合材料,在 0.5 C 放电倍率下首次放电比容量为 $153 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$.虽然对 LiFePO_4 进行碳包覆能够提高其导电性能,但却降低了材料的振实密度,导致材料的体积比容量下降,因而该法在实际应用中受到一定的限制.

2.1.2 表面包覆金属粉末

金属粉末的导电性较好,在 LiFePO_4 材料表面包覆金属粒子可提高材料的导电性,减小颗粒之间的阻抗,从而提高材料的比容量.K. S. Park 等人^[12]以 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, H_3PO_4 和 LiOH 为原料,采用共沉淀法合成出 LiFePO_4 ,然后将产物加入到 AgNO_3 溶液中,用抗坏血酸还原 Ag,在 N_2 保护下 500°C 保温 30min,可得到 $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}$ 复合材料.结果表明, $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}$ 复合材料的导电性能有较大的提高,在 0.2 C 放电倍率下首次放电比容量为 $139 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$.F. Croce 等人^[13]以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_3PO_4 和 LiOH 为原料,添加质量分数 1% 的 Cu 或 Ag,采用溶胶-凝胶法合成出 LiFePO_4 正极材料,其在 0.2 C 放电倍率下首次放电比容量为 $140 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,比没有包覆金属粉末的提高了 $25 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$.A. Eftekhari^[14]利用电化学沉积法将 Au 和 LiFePO_4 同时沉积在基质上,从而得到 $\text{LiFePO}_4/\text{Au}$ 复合材料.测试结果表明,在 80°C 下比容量接近其理论比容量;在循环 1000 次之后,其比容量仅损失 10%.金属粉末的包覆不但能提高材料的导电率,而且对材料的振实密度几乎没有影响,但该法成本较高.

2.2 掺杂改性

通过表面包覆碳或金属粉末来制备 LiFePO_4 复合材料,只能改善 LiFePO_4 活性颗粒间的导电性,并不能够改善 LiFePO_4 颗粒内部的导电性.研究表明,表面包覆导电材料的 LiFePO_4 ,只有当 LiFePO_4 颗粒小于 200 nm 时,其才具有较好的大电流放电性能和高容量的充放电性能.因此,为了改善 LiFePO_4 颗粒内部的导电性和提高锂离子的扩散速率,人们对其进行了掺杂改性研究.

卢俊彪等人^[15]以 Fe_2O_3 , Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,在 673 K 下采用固相法预合成 LiFePO_4 ,然后加入 MgC_2O_4 进行球磨,再用 PVA(聚乙烯醇)进行碳包覆,最后在 N_2 保护下高温焙烧,得到掺杂

Mg 的 $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})\text{PO}_4$ 结果表明,在 0.5 C 放电倍率下 $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})\text{PO}_4$ 的比容量高于 $120 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 循环 100 次后其比容量没有明显的衰减. 通过在 LiFePO_4 中掺杂 Mg, 可形成 Li^+ 空位, 造成结构缺陷, 从而提高 Li^+ 在 LiFePO_4 中的迁移速率, 同时也改善了材料的导电性能. Sun Yuheng 等人^[16] 以 LiOH , FeC_2O_4 , TiO_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为原料, 用固相法合成出非化学计量掺杂钛的磷酸铁锂 $\text{Li}_{0.95}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{PO}_4$, 在 0.1 C 充放电倍率下, 其比容量为 $150 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 比没有掺杂的 LiFePO_4 的比容量高和循环性能好. 这是由于钛的掺杂增大了材料中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 共存态的浓度, 提高了材料的电子导电率. 虽然体相掺杂高价金属元素能够提高材料的导电性能, 但是也必须考虑掺杂改性对材料的比容量、充放电电压平台和安全性能等的影响.

2.3 合成工艺的改进

合成 LiFePO_4 一般是采用高温固相法, 但用该法不能得到晶型规整的粉体材料, 为了进一步改善 LiFePO_4 的实用性能, 人们对其合成工艺进行了研究. 研究发现, LiFePO_4 粒子半径对电极比容量有较大的影响. LiFePO_4 粒子半径越大, Li^+ 的固相扩散路程就越长, 其脱出和嵌入就越困难, LiFePO_4 的容量就越难充分发挥出来. 所以, 通过减小 LiFePO_4 颗粒的粒径可改善 LiFePO_4 正极材料的电化学性能. Prosinì 等人^[17] 以 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, H_2O_2 为氧化剂, 用共沉淀法先合成出 FePO_4 , 再用 LiI 还原剂进行还原, 经 550°C 高温处理后得到球形纳米 LiFePO_4 . 在放电电流密度 17 mA/g 的条件下, 其比容量为 $155 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$.

由于 LiFePO_4 的理论密度为 3.6 g/cm^3 , 振实密度为 $1.0 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$, 远低于钴酸锂(理论密度 5.1 g/cm^3), 因此磷酸铁锂电池的体积比容量很低. 为了使 LiFePO_4 能够实用化, 需提高其振实密度. 通过对镍氢电池正极材料的研究发现, 通过控制粉体材料的形貌可控制其振实密度^[18]. 卢俊彪等人^[19] 对 LiFePO_4 进行了研究, 结果表明, 经球化工艺处理的 LiFePO_4 的振实密度比没有球化的提高了 30%; 在充放电电流密度 85 mA/cm^2 的条件下, 经球化处理的 LiFePO_4 经过 80 次循环后, 其比容量基本上没有衰减, 而没经球化的其比容量则衰减了 25.6%. 由于 LiFePO_4 本身结构的制约, 在提高 LiFePO_4 振实密度的同时, 也必须控制 LiFePO_4 的

粒子半径, 以保证 Li^+ 的扩散速率.

此外, 提高 LiFePO_4 电池的使用温度, 有利于 LiFePO_4 比容量的发挥. 因为温度提高, Li^+ 在 LiFePO_4 中的扩散速率也提高, 解决了传统锂离子电池高温循环性能较差的缺陷. M. Takahashi^[20] 研究发现, 在 20°C 时 LiFePO_4 电池的比容量为 $114 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 在 60°C 时, 比容量达到 $133 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. 这是由于在 60°C 时 Li^+ 在 LiFePO_4 体相中的扩散速率比 20°C 时大, 有更多的 Li^+ 能够脱出并参与电池反应, 从而提高了材料的比容量.

3 结 语

LiFePO_4 正极材料具有循环性能好、比容量高、安全性能好及原料来源广、价格低廉等特点, 是新一代锂离子电池的首选正极材料. 由于自身结构的限制, 其电子导电率和离子扩散速率较低, 因此, 通过改性及改变合成工艺来提高其容量、循环性能及振实密度, 使磷酸铁锂电池达到实用化的水平. 经过改性的 LiFePO_4 的比容量较高、循环性能较好, 其必将代替已经商业化的钴酸锂, 成为新一代的锂离子电池的正极材料.

参考文献:

- [1] 王双才, 李元坤, 刘述平. 锂离子电池正极材料研究动态 [J]. 中国锰业, 2004, 22(3): 31-34.
- [2] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODE-NOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochemical Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [3] 唐致远, 焦延峰. 磷酸铁锂锂离子电池正极材料的研究 [J]. 化工中间体, 2005, 12: 14-18.
- [4] YANG S F, SONG Y N, NGALA K, et al. Performance of LiFePO_4 as lithium battery cathode and comparison with manganese and vanadium oxides [J]. Power Sources, 2003, 119: 239-246.
- [5] PROSINI P P, LISI M, ZANE D, et al. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 45-51.
- [6] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG M Y. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. Nature Mater, 2002, 1(2): 123-128.
- [7] ANDERSSON A S, THOMAS J O, KALSK B, et al. Thermal stability of LiFePO_4 -based cathodes [J]. Elec-

- trochem Solid-state Lett, 2000, 3(2): 66-68.
- [8] RAVET N, CHOUINARD Y, MAGNAN J F, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. Power Sources, 2001, 97-98: 503-507.
- [9] 吕正中, 周震涛. 磷酸铁锂锂离子电池正极材料[J]. 化学通报, 2004, 67: 1-6.
- [10] CUSHING B L, GOODENOUGH J B. Influence of carbon coating on the performance of a $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode [J]. Solid State Sci, 2002, 4(11-12): 1487-1493.
- [11] HUANG H, YIN S C, NAZAR L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates [J]. Electrochemical and Solid-state letters, 2001, 10(4): A170-A172.
- [12] PARK K S, SON J T, CHUNG H T, et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. Solid State Communications, 2004, 129: 311-314.
- [13] CROCE F, EPIFANIO A D, HASSOUM J, et al. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode [J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2002, 5(3): A47-A50.
- [14] EFTEKHARI A. Electrochemical deposition and modification of LiFePO_4 for the preparation of cathode with enhanced battery performance [J]. Electrochem Soc, 2004, 151(11): A1816-A1819.
- [15] 卢俊彪, 唐子龙, 张中太, 等. 镁离子掺杂对 LiFePO_4/C 材料电池性能的影响 [J]. 物理化学学报, 2005, 21: 319-323.
- [16] SUN Yuheng, LIU Dongqiang, YU Ji, et al. Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped nonstoichiometric LiFePO_4 for lithium-ion battery application [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(9): 1711-1714.
- [17] PROSINI P P, CAREWSKA M, SCACCIA S. Long-term cyclability of nanostructural LiFePO_4 [J]. Electrochemical Acta, 2003, 48: 4205-4211.
- [18] 吴江, 宋志方, 罗新文, 等. MH-Ni 电池正极材料球形氢氧化镍的研究 [J]. 江西化工, 2005(3): 75-78.
- [19] 卢俊彪, 唐子龙, 乐斌, 等. 锂离子正极材料 LiFePO_4 的结构与电化学性能的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(11): 2093-2096.
- [20] TAKAHASHI M, TOBISHIMA A, TAKEI K, et al. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. Solid State Ionic, 2002, 148(3-4): 283-289.

Structure of lithium iron phosphate and research progress in the modification

LAI Gui-tang¹, LI Da-guang¹, LI Jun¹, HUANG Hui-min¹, XIA Xin-de²

(1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China; 2. Post Doctor Work Station, Great Power Battery Co. Ltd., Guangzhou 511483, China)

Abstract: The structure, electrochemical properties of the lithium iron phosphate is reviewed. The research progress of preparation, modification in LiFePO_4 is briefly described.

Key words: LiFePO_4 ; modification; cathode material