

文章编号:1673-9981(2012)02-0087-05

锂离子二次电池正极材料LiFePO₄的研究现状与进展*

黄文浩^{1,2},唐仁衡¹,王英¹,肖方明¹,李伟¹

1.广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)稀有金属研究所,广东 广州 510650;

2.华南理工大学材料科学与工程学院,广东 广州 510641

摘要:介绍了锂离子二次电池正极材料LiFePO₄的晶体结构和充放电过程,阐述了LiFePO₄的合成方法,同时对材料碳包覆及金属离子掺杂改性的研究情况进行了综述。

关键词:磷酸铁锂;合成方法;碳包覆;金属离子掺杂

中图分类号:TM912.9

文献标识码:A

随着经济高速发展,人们对能源的需求越来越高,锂离子二次电池凭借其电压高、能量密度大、循环寿命长、大电流放电性能好以及无污染等优势,在移动电话、笔记本电脑、照相机、动力汽车等行业中得到广泛地应用^[1]。目前,锂离子二次电池常用的正极材料有LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄和LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂(镍钴锰酸锂三元材料)等,但这些材料都存在一些缺点,尚不能完全满足锂离子电池对正极材料的要求。近年来,具有橄榄石型结构的LiFePO₄材料被广泛地关注。该材料具有理论容量高、循环性能优良、热稳定性好及原料价廉等特点,但该材料存在电子电导率低及锂离子在其中扩散

系数小等问题,制约了其发展。针对这些问题,人们从LiFePO₄材料的制备工艺、改性研究等方面做了大量的工作,本文主要阐述LiFePO₄的制备工艺及改性方法。

1 磷酸铁锂的结构及充放电过程^[2]

LiFePO₄为橄榄石型结构,属于正交晶系(图1)。氧原子以近似六方紧密堆积方式排列,磷原子占据PO₄四面体的4c位,铁原子和锂原子分别占据八面体的4c和4a位。一个FeO₆八面体分别与两个LiO₆八面体和一个PO₄四面体共边,且每个PO₄

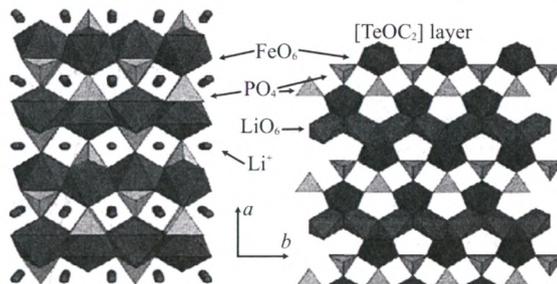


图1 LiFePO₄晶体结构

Fig.1 The crystal structure of LiFePO₄.

收稿日期:2012-03-20

*基金项目:珠海市产学研合作专项资金(2011A050101003)

作者简介:黄文浩(1987-),男,广东中山人,硕士研究生。

四面体还与两个 LiO_6 八面体共边。 LiO_6 八面体沿 b 轴方向相互共边,形成链状,使 b 方向存在 Li^+ 迁移的通道。 LiFePO_4 的充放电过程实际是 FePO_4 和 LiFePO_4 的两相界面反应过程,充电时 Li^+ 从 FeO_6 八面体层间迁移到负极,使 LiFePO_4 形成 FePO_4 ,放电过程反之。在 Li^+ 嵌入和脱嵌过程中,由于 LiFePO_4 和 FePO_4 的晶体结构相似,材料晶体的结构变化很小,因而 LiFePO_4 具有优异的循环性能。

2 磷酸铁锂的合成方法

目前制备 LiFePO_4 的方法有很多,以高温固相法为主,另外还包括溶胶凝胶法、微波合成法及共沉淀法等。

2.1 高温固相法

高温固相法是将原料按化学计量比例混合,在惰性气氛中高温下煅烧的合成方法。虽然该方法工艺简单,但是颗粒的大小及形貌不易控制。为避免高温下长时间煅烧,造成材料颗粒长大,提出了分段煅烧工艺,即经一次低温较长时间煅烧,研磨后进行二次较高温短时间煅烧,这样不但可以降低能耗,而且能较好地控制 LiFePO_4 颗粒粒径的大小。黄峰等人^[9]通过先在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧,然后在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 12 h 的方法,获得了性能较好的 LiFePO_4 材料,该材料 0.1 C 首次放电比容量为 $51.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,经 30 次循环后,容量的保持率为 93% 。

强化球磨混合过程、改善球磨条件,可以使原材料得到充分混合,缩短颗粒之间扩散的路程,从而降低煅烧温度和时间。谢辉等人^[4]采用高速球磨法先得到前驱体,然后在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧合成 LiFePO_4 ,其 0.1 C 首次放电比容量为 $128.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。朱令之等人^[5]用去离子水研磨搅拌来代替球磨,制得了颗粒分布均匀的 LiFePO_4 材料,该材料 0.1 C 首次放电比容量为 $139.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,但在高倍率循环下放电性能稍差。

为了提高 LiFePO_4 大倍率放电性能,细化颗粒尺寸很有必要。高飞等人^[6]采用喷雾干燥法制得前驱物,然后在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧合成纳米 LiFePO_4 ,其 10 C 放电比容量达 $130\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,经 50 次循环后,容量保持率为 92.4% 。此外,刘恒等人^[7]在热处理过程中加入柠檬酸,柠檬酸受热膨胀后抑制 LiFePO_4 颗粒长大,从而得到颗粒细微、均匀的 LiFePO_4 材料,该

材料首次放电比容量超过 $160\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,循环 50 次后容量仅衰减 5.5% 。

2.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是在液相下将原料均匀混合,形成稳定的溶胶体系,经干燥、烧结后得到 LiFePO_4 。该方法可制得颗粒较细、分布均匀的 LiFePO_4 材料,但该方法成本较高,不适合工业化。尹雄鸽等人^[8]以柠檬酸为络合剂和碳源,通过溶胶凝胶法,制备得到颗粒较小、分布均匀的 LiFePO_4/C 材料,该材料 0.1 C 首次放电比容量为 $127.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,经 20 次循环后容量仅衰减 0.035% 。惠乐等人^[9]在制备前驱体过程中,以盐酸作为添加剂,这有利于 LiFePO_4 样品的颗粒尺寸减小和容量的提高,其 0.1 C 放电比容量达 $140\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

2.3 微波合成法及水热法

微波合成法是利用交变电磁频率变化,造成材料内部分子运动和相互摩擦,从而产生热量的方法。此方法设备简单,易于控制,加热时间短。王小建等人^[10]用微波炉合成了掺碳的 LiFePO_4 ,为防止材料被氧化,在其表面覆盖石墨粉,得到的 LiFePO_4 样品具有良好的电性能和循环性能。经加热 9 min 处理的 LiFePO_4 样品的晶粒较小,初始放电比容量达到 $148\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,循环 24 周后,容量保持率在 98% 以上。

水热法是指在密封的压力容器中,以水或醇作为溶剂,在高温、高压条件下进行反应的方法。该方法操作简单,样品颗粒细小均匀,但设备价格高,只适合实验室研究。彭行圆等人^[11]采用水热法,制备出颗粒规则、粒径细小的 LiFePO_4 ,包覆 3% 的碳后,其 0.2 C 放电比容量达到 $142\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,循环 50 次后容量仅衰减 0.7% 。

3 改性研究

针对 LiFePO_4 材料存在电子电导率低、锂离子扩散速度慢的缺点,采用改性的方法来提高材料的电性能,特别是大电流放电性能。目前,采取的措施主要有包覆改性及掺杂金属离子改性等。

3.1 包覆改性

包覆改性是在 LiFePO_4 表面包覆导电性优良的材料,以提高颗粒之间的电子传导能力。包覆方式

主要包括金属基包覆和碳包覆两种方式。

3.1.1 金属基包覆

金属基包覆常用的材料主要有导电性能好的铜和银。张亚利等人^[12]将制备的LiFePO₄分散于CuSO₄溶液中,采用非电解沉积法还原金属Cu,得到LiFePO₄/Cu复合材料。该材料保持了LiFePO₄原有的橄榄石型晶体结构,在0.5 C和1.0 C倍率下的首次放电比容量分别为118 mA·h/g和113 mA·h/g,远高于纯相LiFePO₄的首次放电比容量。卢俊彪等人^[13]利用AgNO₃在高温下分解的特性,对LiFePO₄进行包覆,得到颗粒细小均匀的LiFePO₄/Ag复合材料,该材料具有良好的电化学性能及循环稳定性。

3.1.2 碳包覆

碳包覆就是在LiFePO₄表面包覆碳,从而形成LiFePO₄/C复合材料,该方法不仅可提高LiFePO₄/C复合材料的电子电导率,而且能抑制LiFePO₄晶粒长大,但会使材料的振实密度降低。目前,人们对LiFePO₄材料进行碳包覆改性研究得较多。孙学磊等人^[14]分别以乙炔黑和蔗糖为碳源,所制得的LiFePO₄/C样品均为纯相,但用蔗糖制备的LiFePO₄/C颗粒更加细小,电化学性能更好。含碳9.3%的样品,在1 C倍率下放电,其比容量为116 mA·h/g,且循环性能较好。刘会平等人^[15]用葡萄糖制备LiFePO₄/C复合材料,发现葡萄糖的加入能有效地抑制LiFePO₄/C颗粒长大,其充放电性能及循环性能得到显著改善。含碳量为10%的LiFePO₄/C样品,1 C首次放电比容量达到130.6 mA·h/g,经30次循环后其容量仅衰减了7.6%。谢辉等人^[16]用环氧树脂进行包覆,获得单一橄榄石型结构的LiFePO₄/C复合材料,且样品的粒径分布均匀,表现出良好的电化学性能,以1.0 C和2.0 C倍率放电,其首次放电比容量分别为131.4 mA·h/g和122.1 mA·h/g。

3.2 掺杂金属改性

掺杂改性是指将金属阳离子引入到LiFePO₄的晶格内部,以取代其中的某些元素。这样不仅可以提高晶格的无序化程度,使结构稳定,而且能够造成缺陷,提高电子的导电性,从而达到改善其电性能的目的。通常掺杂金属改性包括锂位掺杂和铁位掺杂等。

3.2.1 锂位掺杂

锂位掺杂的元素有Mg, Al, Ti和Zr等。谢辉等

人^[17]分别以Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O及Cr(NO₃)₃·9H₂O作为掺杂剂,制得Li_{1-x}M_xFePO₄(M=Mg²⁺, Al³⁺和Cr³⁺)复合材料,所得Li_{0.98}Al_{0.02}FePO₄的电化学性能佳,0.1 C首次放电比容量为150.3 mA·h/g,充放电效率达99.2%。白咏梅等人^[18]用Y₂O₃掺杂,制得Li_{1-x}Y_xFePO₄/C(x=0, 0.01, 0.02和0.03),结果表明:当x=0.02时,样品的粒径分布均匀,电化学性能好,0.1 C首次放电比容量为142.10 mA·h/g。HU等人^[19]掺入Ti⁴⁺,合成出Li_{1-x}Ti_xFePO₄/C材料,所得样品的晶体结构没有发生任何改变,而电化学性能有所改善。其中Li_{0.98}Ti_{0.01}FePO₄/C样品,0.3 C初始容量达到146.7 mA·h/g。宋士涛等人^[20]以V₂O₅作为掺杂剂,合成的Li_{1-x}V_xFePO₄/C材料保持了橄榄石型晶体结构,其容量和循环性能优良。Li_{0.98}V_{0.02}FePO₄/C材料,0.1 C首次放电容量达到160.9 mA·h/g,经30次循环后容量仍保持97.4%。阮艳莉等人^[21]合成了掺Zr⁴⁺的LiFePO₄正极材料,发现掺入少量的Zr⁴⁺有利于降低阻抗,使得材料表现出较好的倍率放电性能。Li_{0.99}Zr_{0.01}FePO₄材料,0.1 C首次放电比容量达135.6 mA·h/g,经循环30次后,容量衰减仅3.8%。

3.2.2 铁位掺杂

常见的铁位掺杂元素有Nb, Cu, Ti及Mg等。唐红等人^[22]制备了掺Nb⁵⁺的LiFe_{0.97}Nb_{0.03}PO₄/C材料。结果表明:高价金属离子的掺入,会改善材料的大电流放电性能。其中LiFe_{0.97}Nb_{0.03}PO₄/C材料,在10 C大倍率下放电,其比容量达到95 mA·h/g。陶兴华等人^[23]对掺杂不同金属离子(Ti⁴⁺, V³⁺和Nb⁵⁺)的LiFePO₄材料进行了研究,发现掺入Nb⁵⁺时,材料表现出较好的倍率放电性能。其中LiNb_{0.05}Fe_{0.95}PO₄/C材料以1 C放电,经60次循环后放电比容量仍保持在117 mA·h/g。郑明森等人^[24]通过掺杂少量的Cu²⁺,使LiFePO₄材料晶胞体积变小,材料的大倍率放电性能显著提高。LiCu_{0.02}Fe_{0.98}PO₄在1 C倍率下,放电比容量达到130 mA·h/g以上。张宝等人^[25]以镁作为掺杂元素,获得LiFe_{0.95}Mg_{0.05}PO₄材料,其首次放电容量为125.6 mA·h/g,但其循环性能还有待提高。

3.2.3 P和O位的掺杂

还有人LiFePO₄的P和O位的掺杂进行了研究。许明玉等人^[26]采用钒离子掺杂磷位,合成了LiFeV_{1-x}P_xO₄复合材料,发现钒离子的引入并没有改变LiFePO₄的结构,LiFeV_{1-x}P_xO₄材料的0.1 C放电比容量达到156 mA·h/g,与纯LiFePO₄相比有明显地

提高. 周鑫等人^[27]用氟离子掺杂氧位, 合成出 $\text{LiFePO}_4\text{F}_x/\text{C}$ 材料 ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$ 和 0.04), 其倍率放电性能显著地提高. 在 3C 倍率下, $\text{LiFePO}_4\text{F}_{0.02}/\text{C}$ 的放电比容量可以达到 $122\text{ mA}\cdot\text{h/g}$.

4 结 语

目前, 国内改善和提高 LiFePO_4 材料性能的研究主要集中在制备工艺, 以及碳包覆、金属离子掺杂改性等方面. 为了满足新能源汽车电源系统用锂离子动力电池大电流放电性能的要求, 以及风能、太阳能等可再生能源用锂离子储能电池低温放电性能及高倍率放电性能的要求, 正极材料 LiFePO_4 的工艺技术仍需要进一步改进. 如纳米化合成、形貌控制技术, 掺杂改性、表面包覆等工艺的深入研究是非常必要的.

参考文献:

- [1] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 939-954.
- [2] 吴锋, 高学平, 杨汉西, 等. 绿色二次电池及其新体系研究进展[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 273.
- [3] 黄峰, 刘芸, 魏猛, 等. LiFePO_4 高温固相合成工艺优化研究[J]. 武汉科技大学学报, 2009, 32(4): 369-372.
- [4] 谢辉, 周震涛. LiFePO_4 的制备、结构与电性能研究[J]. 电化学, 2006, 12(4): 378-380.
- [5] 朱令之, 韩恩山, 曹吉林, 等. LiFePO_4/C 正极材料改进固相法优化合成[J]. 电源技术, 2011, 35(4): 378-381.
- [6] 高飞, 唐致远, 薛建军. 喷雾干燥-高温固相法制备纳米 LiFePO_4 与 LiFePO_4/C 材料及性能研究[J]. 无机化学学报, 2007, 23(9): 1603-1607.
- [7] 刘恒, 孙红刚, 周大利, 等. 改进的固相法制备磷酸铁锂电池材料[J]. 四川大学学报, 2004, 36(4): 74-77.
- [8] 尹雄鸽, 黄可龙, 刘素琴, 等. 溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 复合材料及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1748-1752.
- [9] 惠乐, 唐子龙, 罗绍华, 等. 前驱体酸碱添加剂对溶胶凝胶法制备 LiFePO_4 的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 121-123.
- [10] 王小建, 任俊霞, 李宇展, 等. 微波法制备掺碳 LiFePO_4 正极材料[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 249-252.
- [11] 彭行圆, 魏涛, 张五星, 等. 水热法合成 LiFePO_4 的掺碳改性研究[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 66-69.
- [12] 张亚利, 高立军. $\text{LiFePO}_4/\text{Cu}$ 复合正极材料的制备及电化学性能[J]. 有色金属, 2008(3): 48-50.
- [13] 卢俊彪, 乐斌, 唐子龙, 等. 银包覆对 LiFePO_4 结构与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(1): 673-676.
- [14] 孙学磊, 载永年, 姚耀春, 等. 不同碳源制备 LiFePO_4/C 复合正极材料[J]. 电源技术, 2010, 34(7): 641-643.
- [15] 刘会平, 王志兴, 李新海, 等. 用碳热还原法制备 LiFePO_4/C 复合正极材料[J]. 功能材料, 2008, 39(8): 1302-1305.
- [16] 谢辉, 周震涛. 高温固相还原法合成 LiFePO_4/C 正极材料及其电化学性能[J]. 无机材料学报, 2007, 22(4): 631-636.
- [17] 谢辉. 掺杂金属离子对磷酸铁锂结构及性能的影响[J]. 华南师范大学学报, 2009(A01): 13-14.
- [18] 白咏梅, 韩绍昌, 刘芳凌, 等. 正极材料 $\text{Li}_x\text{Y}_y\text{FePO}_4/\text{C}$ 的制备及性能[J]. 电池, 2009, 39(2): 65-67.
- [19] HU G R, GAO X G, PENG Z D, et al. Influence of Ti^{4+} doping on electrochemical properties of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(2): 296-300.
- [20] 宋士涛, 吴素霞, 王东军, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 的制备及电化学性能[J]. 河北科技师范学院学报, 2009, 23(2): 27-33.
- [21] 阮艳莉, 唐致远. Zr^{4+} 离子掺杂对 LiFePO_4 结构及电化学性能的影响[J]. 电化学, 2006, 12(3): 315-318.
- [22] 唐红, 郭孝东, 刘恒, 等. 掺 Nb^{5+} 对 LiFePO_4 高倍率性能的影响[J]. 电源技术, 2011, 35(3): 267-270.
- [23] 陶兴华, 唐致远. 金属离子掺杂对 LiFePO_4 结构和性能的影响[J]. 电源技术, 2010, 34(11): 1124-1126.
- [24] 郑明森, 刘善科, 孙世刚, 等. Cu^{2+} 掺杂 LiFePO_4 的制备及其电化学性能[J]. 电化学, 2008, 14(1): 1-5.
- [25] 张宝, 李新海, 罗文斌, 等. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 锂离子电池正极材料的电化学性能[J]. 中南大学学报, 2006, 37(6): 1094-1097.
- [26] 许明玉, 张俊喜, 程亚平, 等. 磷酸铁锂不同位钒掺杂的改性研究[J]. 功能材料信息, 2009(Z1): 18-19.
- [27] 周鑫, 赵新兵, 余红明, 等. F 掺杂 LiFePO_4/C 的固相合成及电化学性能[J]. 无机材料学报, 2008, 23(3): 587-591.

(下转第 145 页)

剂用量的质量分数分别为14%, 6%, 5%的条件下, 可获得品位57%铁精矿和品位20%的锡精粉。该方法为云锡多金属尾矿的再利用提供了新的途径。

参考文献:

[1] 孙燕, 刘和峰, 刘建明, 等. 有色金属尾矿的问题及处理现状[J]. 金属矿山, 2009, 44(5): 6-10.

[2] 叶国华, 童雄, 路璐. 从锡尾矿中回收有价金属的进展及相关建议[J]. 金属矿山, 2010, 39(6): 9-13.

[3] 周永诚, 童雄. 云锡脉锡型尾矿预先抛尾—焙烧回收锡、铁研究[J]. 矿山机械, 2011(3): 87-91.

[4] 王振文, 干成彦, 卢惠民. 含锡铁精矿还原焙烧脱锡试验研究[J]. 矿冶, 2005, 14(2): 63-66.

The utilization of new technology about recovery tin and iron from tailings of Yunnan Tin Corporation

ZHANG Jun

Guangzhou Guoxing Exploration Technology Consulting Co., Ltd. Guangzhou 510000, China

Abstract: Due to disseminated complex characteristics of the iron and tin in the tailings of the Yunnan Tin Corporation, the experiments about recovering iron and tin using the chloridizing-reducing calcination of tailings were carried out and the optimum conditions were determined. The results show that a grade of 57% iron ore concentrate and a grade of 20% the tin powder were obtained when the reducing agent, chlorinating agent, the amount of catalyst mass fraction were 14%, 6%, 5% respectively under the calcination temperature at 1200 °C and the roasting time for 60 min.

Key words: tin tailings of Yunnan Tin Corporation; volatilizing roast; chloridizing-reducing calcination

上接第90页

Research progress of cathode material LiFePO_4 for Li-ion secondary battery

HUANG Wenhao^{1,2}, TANG Renheng¹, WANG Ying¹, XIAO Fangming¹, LI Wei¹

1. *Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China*; 2. *School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*

Abstract: The crystal structure and charge-discharge process of cathode material LiFePO_4 for Li-ion secondary battery were reviewed, and the preparation methods for LiFePO_4 were described, as well as the research progress of carbon coating and mental-ion doping modification were summarized in this paper.

Key words: LiFePO_4 ; preparation methods; carbon coating; mental-ion doping