

锂离子电池新型正极材料 LiFePO_4 的研究评述

张海朗

(江南大学化工学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 对近几年有关 LiFePO_4 作为锂离子电池新型正极材料的研究进行了系统分析。比较了不同的合成方法及掺杂对材料性能的影响, 对 LiFePO_4 性能提出了进一步改进的措施; 认为掺杂一种或多种高价金属元素是很有前途的方法。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4 ; 评述; 改进

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)09-0018-03

Review on study on LiFePO_4 as novel cathode material for Li-ion battery

ZHANG Hai-lang

(School of Chemical and Materials Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The research on LiFePO_4 as a novel cathode material for Li-ion battery in recent years are reviewed and systemically analyzed. Influences of different synthesizing methods and doping on properties of LiFePO_4 are compared, and suggestions are given on measures to improve the properties of LiFePO_4 . Specially, doping one or more metal elements with high valence would be considered to be a promising method.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; LiFePO_4 ; review; improvement

锂离子电池在现代社会的应用越来越广泛, 目前主要应用于手机和笔记本电脑, 并在努力将其应用到电动车领域。锂离子电池的性能和价格主要由其正极材料决定, 目前使用的正极材料主要有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等, 但 LiCoO_2 的价格较高, 有一定的毒性, 并且 Co 资源有限; LiNiO_2 不易制备; LiMn_2O_4 存在容量容易衰减的缺点。随着锂离子电池用量的迅猛增加和电动汽车对大容量锂离子电池的需求, 迫切需要发展具有高安全性、高能量密度、高功率、长循环、高环保及价廉的锂离子电池, 为此需要开发出环境友好、原料资源丰富、性能优异的锂离子电池正极材料。

1997年, 美国的 Padhi 等^[1]发现 LiFePO_4 不但能够可逆地嵌入/脱出 Li^+ , 还具有原料丰富、价廉、环境友好、低吸潮湿性等优点, 被认为是新一代锂离子电池正极材料。为此, 国际上有不少科学家对其进行研究, 取得了不少进展, 但仍未商业化。笔者将对近几年有关 LiFePO_4 的研究予以综述与分析。

1 LiFePO_4 的结构及性能特点

LiFePO_4 具有橄榄石结构, Li^+ 在其中能可逆地

进行嵌入/脱嵌, 对应于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的互相转换, 具有 3.5 V 电势(对 Li^+/Li), 且有较长的电压平台。由于 P—O 共价键强度非常大, 所以 PO_4^{3-} 具有很高的稳定性, 如抗高温和抗过充-放电。 LiFePO_4 的理论比容量是 170 mAh/g。 LiFePO_4 尽管有上述诸多优点, 但也存在以下 2 个缺点: ①电子电导很小, 不利于可逆反应, 特别是高倍率放电的进行; ② Li^+ 在其中的扩散慢。另外, 合成理想的 LiFePO_4 也不容易, 因为在合成时要防止 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 。所以, 近年来国际上主要围绕上述问题进行研究。

2 合成方法和改进措施

从目前的研究成果来看, 改进 LiFePO_4 性能的主要途径有: ①通过合适的合成方法来得到颗粒细小的材料, 使其电子电导得以提高, 从而改善其电化学性能, 特别是高倍率放电性能; ②在合成或制作电极时加入适量导电材料(主要是碳); ③掺杂金属元素可以大幅度提高其电子电导。

与合成其他固体晶体材料一样, 可以使用高温固态法合成 LiFePO_4 。首次发现 LiFePO_4 可以作为锂离子电池正极材料的 Padhi 等^[1]就是用高温固态法

收稿日期: 2005-04-25; 修回日期: 2005-07-18

作者简介: 张海朗(1964-), 男, 出站博士后, 副教授, 研究方向为电化学、溶液化学、电池材料及电动汽车用蓄电池, 0510-5872533, zh18868@vip.163.com, zh18868@hotmail.com。

合成 LiFePO_4 的:经研磨的原料先在 350°C 左右下加热,再经研磨后在惰性气体中在 800°C 下加热 24 h,所合成的 LiFePO_4 比容量为 110 mAh/g。

2001年,日本的 Yamada 等^[2]选择适当的温度 ($500^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$)及均匀的前体合成了 LiFePO_4 ,可以在室温下几乎完全利用其理论容量(170 mAh/g)。Franger 等^[3]用高温固态法在 550°C 下合成了 LiFePO_4 ,并同时采用了 2 种非固态法,发现固态法不如另外 2 种方法。北京科技大学的仇卫华等^[4]也利用高温固态法在 600°C 下合成了 LiFePO_4 。Okada 等^[5]用高温固态法在 800°C 以上长时间加热合成了 LiFePO_4 ,比容量高达 160 mAh/g。Takahashi^[6]发现在相对较低的温度(675°C)下用固态法合成的 LiFePO_4 比更高温合成的产品性能好,这是因为前者反应体系中具有相对较小的颗粒和粗糙的表面。

Yang 等^[7]用固态法在 700°C 以上合成了 LiFePO_4 ,在室温、电流密度为 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 下的比容量为 136 mAh/g;当温度升高到 60°C 或电流密度降低到 $0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,比容量可达到理论放电容量。中国科学院物理研究所的 Wang 等^[8]最近用固态法在 600°C 下合成了 LiFePO_4 ,在电流密度为 $30\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,经过 60 次循环后,比容量从初始的 149 mAh/g 下降到 117 mAh/g。

固态法虽然是较成熟的方法,但存在不少缺陷,特别是对于合成 LiFePO_4 存在的缺点更多:当用高温固态法制备橄榄石化合物时,需要多次重复煅烧和研磨来改善最终产品的均匀度。这些重复的热处理会产生较大的颗粒,不利于得到性能优良的 LiFePO_4 材料,能源和时间消耗都较大,而且要用去大量惰性气体和还原气体(H_2),大规模生产操作也很不便。从商业化角度考虑也需要寻找能替代高温固态法的合成方法。

近几年已经出现了一些改进的合成方法。2002年,意大利的 Prosini 等^[9]用水溶液法合成了 LiFePO_4 纳米晶体,加热温度为 550°C ,时间仅 1 h。其初始放电容量在 $C/10$ 时高达 170 mAh/g。每循环 1 次,放电容量降低 0.25%。所得的 LiFePO_4 电化学性能得到提高,主要原因是用溶液法合成的颗粒较小。Franger^[3,10]对各种合成方法的改进进行了探讨,分别采用水热法、机械化学活化法和水溶液共沉淀法 3 种方法合成了 LiFePO_4 ,同时也采用了高温固态法。经对以上几种方法进行比较,认为水热法和机械化学活化法较好。Higuchi^[11]用微波法合成了

LiFePO_4 ,具有良好的电化学性能,该方法的优点是反应容易进行,且反应速度快。Konstantinov 等^[12]首次用溶液喷雾技术制作了含碳 LiFePO_4 电极,初始放电容量为 140 mAh/g,高于传统固态法的初始放电容量(125 mAh/g)。日本的 Tajimi^[13]用水热法制备了很好晶型的 LiFePO_4 ,通过在初始反应溶液中加入聚乙二醇(PEG),得到了粒径分布为 $0.5 \sim 1.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒。在电流密度为 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,由其作为正极材料的电池初始放电容量为 143 mAh/g,大于没有加入 PEG 的样品的初始放电容量,这可能与颗粒大小及结晶程度有关。

Myung^[14]在 2004 年初公布了一种新的合成 LiFePO_4 的方法,即乳液干燥合成法。此方法在复合碳方面尤显优越性。Kwon 等^[15]采用一种新的溶胶-凝胶法成功合成了小晶粒 LiFePO_4 。Kwon^[15]采用机械合金法(MA)及灼烧法合成了纯橄榄石 LiFePO_4 和 LiFePO_4/C 复合材料,并与用传统固态法合成的复合材料的粉末性质及电化学性质进行了比较。用 MA 法在较低温度(600°C)下合成的 LiFePO_4 在 $C/20$ 下最大放电容量为 135 mAh/g,而相应合成的 LiFePO_4/C 复合材料在同样放电条件下的放电容量高达 156 mAh/g,为理论容量的 92%。Arnold^[16]采用低成本水溶液沉淀法合成了 LiFePO_4 ,所得的产品在容量、循环性和放电速率等方面的电化学性能均很好。

LiFePO_4 的电子电导很低,不利于高倍率充放电,改进的主要办法是复合碳或其他导电材料。Franger^[10]发现通过合成 LiFePO_4 时在表面沉积碳或制作电极时加入碳,可以明显改善其电化学性能,加入的碳以 5% (质量分数,下同)为好。Konstantinov 等^[12]首次用溶液喷雾技术制作了含碳 LiFePO_4 电极,碳是在合成时用蔗糖作前驱体加入的,加入的碳量为 15% ~ 20%,初始放电容量为 140 mAh/g,其电子电导提高了 4 个数量级。但仅有 Yang^[7]的研究认为加入碳不但没明显改善其电化学性能,反而不利于提高体积能量密度。

Zane^[17]研究了加入碳量分别为 10%、15% 和 20% 等时的情况,发现加入的碳越多越好,并发现碳和 LiFePO_4 的接触强弱很重要。Myung^[14]用乳液干燥法成功合成了 LiFePO_4/C 复合材料。在 25°C 和 50°C 时没有明显的放电容量损失,即使在 $C/11$ 下仍有 90 mAh/g 的放电容量。通过上述方法合成的复合材料不但能使 C 和 LiFePO_4 充分、均匀地接触,还可以隔离 LiFePO_4 ,使 LiFePO_4 颗粒不容易聚积,这

些对材料的电化学性能都有利。Kwon^[15]用机械合金法合成的 LiFePO₄/C 复合材料也具有很好的电化学性能。Delacourt^[18]也得出类似结论。

近期的研究发现,对 LiFePO₄ 进行掺杂可以显著改善其电化学性能。仇卫华等^[4]研究发现,在 LiFePO₄ 中掺杂 Mn 可以改善其电化学性能。Wang 等^[19]用溶液喷雾技术研究了掺杂 Mg 对 LiFePO₄ 性能的影响,结果表明,其电子电导提高了 4 个数量级。

3 有关用 LiFePO₄ 作为正极材料组装电池的性能研究

Appetecchi 等^[20]用 LiFePO₄ 作正极材料组装了全固态聚合物电解质锂电池,其具有良好的比容量、充-放电效率及循环性能,在 90℃ 以上仍有 100 mAh/g 的容量;400 次循环内的充-放电效率为 100%。加拿大的 Zaghib^[21]用商品 LiFePO₄ 作正极材料,天然石墨作负极,聚环氧乙烷(PEO)基聚合物为电解质,所组装的电池具有 160 mAh/g 的初始容量及很好的高放电倍率性能,经 180 次循环后容量损失仅为 13%,因此,他们认为 LiFePO₄ 是适于混合电动车电池的。意大利的 D'epifanio^[22]用掺 1% Ag 的 LiFePO₄ 作正极组装了聚合物锂电池,该电池具有很好的电化学性能。

4 结语与展望

从近年的有关研究来看,通过改进合成方法可以改进 LiFePO₄ 的性能;从商业化角度也应该寻找合适的合成方法,所以关于这方面的研究较多。在所用的合成方法中,尤以水溶液共沉淀法和机械合金法为好。在合成或制作电极时混入适量碳也可以改善 LiFePO₄ 的电化学性能,但要注意选择合适的量。掺杂适量的某些金属元素可以明显提高 LiFePO₄ 的性能,目前这方面的研究还很少,建议以后多进行这方面的研究工作,不但要考察掺杂一种元素,也要考察掺杂多种元素。总之, LiFePO₄ 是很有前途的具有诸多优点的新一代锂离子和锂电池正极材料,特别在用于大容量的电动车电池及全固态电池方面更具优越性。

(上接第 17 页)

- [25] 韩世同,刁海玲,史瑞雪,等.[J].化学物理学报,2003,16(5):339-349.
- [26] 杨介,薛向欣,赵娜,等.[J].材料与冶金学报,2003,2(1):16-20.
- [27] Shiraiishi Y, Hirai T, Komasa I. [J]. Journal of Chemical Engineering

参考文献

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(3): A224-A229.
- [3] Franger S, Cras F L, Bourbon C, et al. [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 252-257.
- [4] 仇卫华,赵海雷.[J].电池,2003,33(3):134-135.
- [5] Okada S, Sawa S, Egashira M, et al. [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 430-432.
- [6] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 508-511.
- [7] Yang S F, Song Y N, Ngala K, et al. [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 239-246.
- [8] Wang D Y, Wu X D, Wang Z X, et al. [J]. J Power Sources, 2005, 140(1): 125-128.
- [9] Prosin P P, Carewska M, Scaccia S, et al. [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(7): A886-A890.
- [10] Franger S, Cras F L, Bourbon C, et al. [J]. Electrochem Solid-State Letters, 2002, 5(10): A231-A233.
- [11] Higuchi M, Katayama K, Azuma Y, et al. [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 258-261.
- [12] Konstantinov K, Bewlay S, Wang G X, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2-3): 419-424.
- [13] Tajimi S, Ikeda Y, Uematsu K, et al. [J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): 287-290.
- [14] Myung S-T, Komaba S, Hirosaki N, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(24): 4213-4222.
- [15] Kwon S J, Kim C W, Jeong W T, et al. [J]. J Power Sources, 2004, 137(1): 93-99.
- [16] Arnold G, Garche J, Hemmer R, et al. [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 247-251.
- [17] Zane D, Carewska M, Scaccia S, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(25): 4259-4271.
- [18] Delacourt C, Wurm C, Reale P, et al. [J]. Solid State Ionics, 2004, 173(1-4): 113-118.
- [19] Wang G X, Bewlay S L, Konstantinov K, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2-3): 441-445.
- [20] Appetecchi G B, Hassoun J, Scrosati B, et al. [J]. J Power Sources, 2003, 124(1): 246-253.
- [21] Zaghib K, Striabel K, Guerfi A, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2-3): 262-269.
- [22] D'epifanio A, Serraino Flory F, Licocchia S, et al. [J]. J Applied Electrochemistry, 2004, 34(4): 403-408. ■
- [23] Shiraiishi Y, Hirai T, Komasa I, et al. [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2002, 35(5): 489-492.
- [24] Shiraiishi Y, Taki Y, Hirai T, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(12): 3310-3318.
- [25] Canela M C, Alberici R M, Sofia R C R, et al. [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(16): 2788-2792. ■