

复合物 $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$ 的结构与性能研究

刘善科¹, 董全峰^{1,2}, 郑明森¹, 金明钢², 詹亚丁^{1,2}, 林祖赓^{1,2}, 孙世刚¹

(1. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系;

2. 厦门大学宝龙电池研究所, 厦门 361005)

摘要 采用固相法合成了纯的 LiFePO_4 , 并通过两种不同的方法合成了不同 CaB_6 含量的复合物 $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$. 对这些产物进行了粒度、形貌、电导率、振实密度、X射线衍射和充放电性能的研究. 实验结果表明, CaB_6 的掺入虽然没有明显地提高产物的比容量, 但却显著地增加了产物的振实密度和电导率. 第二种方法合成的产物性能更好, 其电导率提高了 5 个数量级, 振实密度提高了 65%.

关键词 复合物 $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$; 电导率; 振实密度; 晶胞参数; 比容量

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)02-0302-04

自锂离子二次电池的商品化以来, LiCoO_2 一直是正极材料的主流产品. 但因钴有毒且价格昂贵而需要一种代替它的材料. 1997年, Padhi等^[1]首次报道了具有橄榄石结构的磷酸盐化合物 LiFePO_4 , 因其具有价格低廉、环境友好和循环性能优良等优点而受到广泛关注. 但 LiFePO_4 的电导率^[2]和振实密度都低^[3], 这两个缺点导致 LiFePO_4 难以应用到实际的电池体系中. 此后, Chung等^[4]合成了掺杂 Mg, Nb和 Ti等过渡金属原子的 LiFePO_4 , 其电导率提高了 8 个数量级, 但受到 Herle^[5]和 Ravet^[6]等的质疑, 而且这种掺杂材料并未改善电池的输出性能. 除了掺杂外, 通过添加导电剂以及改善合成工艺, 合成的产物在低倍率下放电可以接近理论容量值^[7-13]. 在 LiFePO_4 中一般是加碳作为导电剂, 但碳的加入进一步降低了 LiFePO_4 的振实密度^[3].

除了以 C, Cu和 Ag等作为导电剂外, 其它形式的导电剂尚未见报道. 研究发现, CaB_6 的化学性质比较稳定, 电导率较高, 且易于规模化生产, 掺入到 LiFePO_4 后很可能会提高产物的电导率和振实密度. 本文采用固相法合成了复合物 $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$, 并对其性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 材料合成

将 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{LDH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按等摩尔计量比混合并球磨 24 h后, 在 Ar气保护下于 650 °C 煅烧, 合成了纯的 LiFePO_4 (用 P表示). 用两种不同方法合成复合物 $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$:

(1) 在合成 LiFePO_4 的过程中分别把含量为 1%, 3%和 5% (相对于最终产物的质量分数)的 CaB_6 加入到前驱体中, 得到的产物用 C1, C3和 C5表示; (2) 将上述的 CaB_6 加入到纯的 LiFePO_4 中, 球磨 10 h后于 650 °C 煅烧 10 h, 得到的产物用 A1, A3和 A5表示.

1.2 电池组装

将合成的产物与导电剂、粘合剂按质量比 79:15:6混匀, 将所得混合物涂于铝箔集流体上作为研究电极, 锂片为对电极和参比电极, 隔膜为 Celgard 2400, 电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$, 在充满 Ar气的手套箱中装配 2025扣式电池.

1.3 结构表征与性能测试

采用多晶粉末 X射线衍射仪 (荷兰 Panalytical分析仪器公司)进行物相分析, 在 Cilas 1064激光粒

收稿日期: 2006-04-13.

基金项目: 国家“九七三”计划 (批准号: 2002CB211804)资助.

联系人简介: 董全峰 (1964年出生), 男, 博士, 教授, 主要从事电化学研究. E-mail: qfdong@xmu.edu.cn

度仪(法国 Cilas公司)上测试粒度,采用扫描电子显微镜观察合成材料的表面形貌.在新威电池测试系统(深圳嵩和实业有限公司)上进行充放电试验.振实密度由厦门宝龙工业有限公司提供的仪器按照国家振实密度的测量标准进行测试.

2 结果与讨论

2.1 产物的形貌及其粒度分析

由图 1可以看出,各种产物的形貌相差不大,均为无规则形状且表面光滑的晶体颗粒,并有部分烧结现象.结合表 1中测得的粒度分析结果可知,掺有 CaB_6 产物的粒径都比纯的 LiFePO_4 的粒径大.由第一种方法得到的产物颗粒较小,而由第二种方法得到的产物颗粒较大.原因可能是 LiFePO_4 与 CaB_6 混合后进行了二次煅烧,使产物的颗粒团聚得更大.

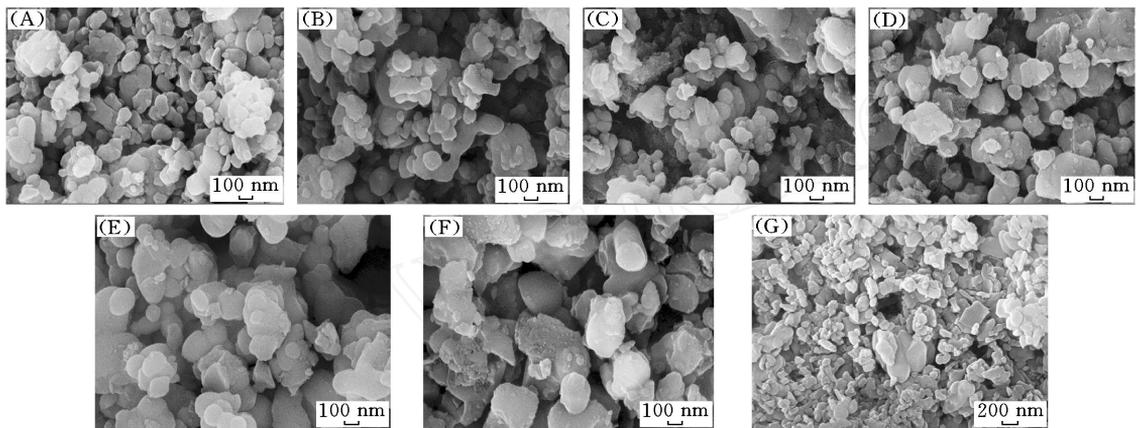


Fig 1 SEM images of samples C1(A), C3(B), C5(C), A1(D), A3(E), A5(F) and P(G)

Table 1 Unit cell parameters of the samples

Species	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm ³	Species	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm ³
Standard	1.03320	0.60100	0.46920	0.29135	C5	1.03403	0.60122	0.46931	0.29176
P	1.03203	0.60022	0.46921	0.29065	A1	1.03222	0.60041	0.46891	0.29061
C1	1.03293	0.60081	0.46921	0.29119	A3	1.03214	0.60032	0.46892	0.29055
C3	1.03352	0.60102	0.46922	0.29146	A5	1.03351	0.60122	0.46951	0.29174

2.2 XRD 表征及结构精修

由图 2可看出,纯的 LiFePO_4 没有杂质相,属于 $Pmm a$ 空间群,无论采用哪种合成方法,掺入质量分数为 1%的 CaB_6 的产物均没有杂质相.但是当 CaB_6 的含量逐渐增加时,两种合成方法得到的产物都出现了磷化铁的杂质峰,而且随着 CaB_6 含量的增加杂质也逐渐增多.由图 2可知, CaB_6 的加入并未改变 LiFePO_4 的晶型,所得产物的晶体结构均属于 $Pmm a$ 空间群,与 JCPDS标准衍射谱(PDF#81-1173)基本吻合.

对衍射数据进行结构精修,所得数据列于表 1.由表 1数据可知,计算得到的结果和由标准谱图得到的结果很接近.在图 2中并未发现 CaB_6 的衍射峰,也未出现其它含 Ca和 B的杂质峰,一方面可能是因为 CaB_6 的量很少,它的衍射峰被覆盖了;另一方面是因为煅烧过程中 CaB_6 有可能与 LiFePO_4 发生了部分键合,致使 CaB_6 的存在形态发生了变化,所以检测不到它的衍射峰.由表 1可以清楚地看到,当 CaB_6 质量分数为 1%和 3%时,用第二种方法制得产物的晶胞参数变化相对较小,特别是晶胞的体积和纯的 LiFePO_4 的体积很接近.

在第一种方法合成过程中,微量的 CaB_6 可能掺入到 LiFePO_4 晶格,导致 LiFePO_4 的晶胞膨胀,从

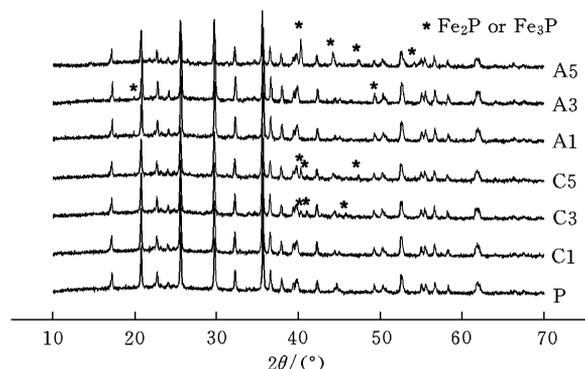


Fig 2 XRD patterns of different samples

而使 LiFePO_4 的晶胞参数变化较大; 而合成复合物 $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$ 是在 LiFePO_4 已制备好的前提下进行的, CaB_6 不可能嵌入到 LiFePO_4 的晶格中, 只能在煅烧的过程中同 CaB_6 发生部分键合, 所以对 LiFePO_4 的晶胞参数影响较小. 当 CaB_6 的质量分数为 5% 时, 两种方法制得的产物相对于纯的 LiFePO_4 , 其晶胞参数变化都比较大, 并且产物 A5 和 C5 的体积很接近. 从 A5 和 C5 的 X 射线衍射结果可看出, 它们都含有较多的杂质峰, 相对较多的杂质影响了 LiFePO_4 的晶胞参数.

2.3 电导率及振实密度的测量

产物电导率的测量在自行设计的电路中进行, 具体测试步骤参见文献 [14]. 由表 2 可知, 第一种方法所得复合物 $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$ 的电导率与纯 LiFePO_4 的电导率在同一个数量级上, 由第二种方法得到产物的电导率比纯 LiFePO_4 的提高 3~5 个数量级. 这是因为用第一种方法合成 LiFePO_4 晶粒生长时把 CaB_6 包覆在里面, 使其失去了导电剂作用. 而第二种方法是先合成 LiFePO_4 后, 再与 CaB_6 煅烧, 使 CaB_6 较均匀地分布在 LiFePO_4 颗粒之间, 起到了导电剂的作用, 从而使合成产物的电导率提高了 3~5 个数量级. 第二种方法所得产物的电导率随 CaB_6 含量的增加反而降低, 结合 XRD 图的分析结果可知, 随着 CaB_6 含量的增加, 杂质峰也增加, 因此有可能是 LiFePO_4 和 CaB_6 在煅烧过程发生了反应, 使起导电作用的 CaB_6 的量大大减少所致.

Table 2 The granularity, electric conductivity and tap density of the samples

Samples	Granularity			Electric conductivity / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Tap density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Increase in tap density (%)
	$D_{10} / \mu\text{m}$	$D_{50} / \mu\text{m}$	$D_{90} / \mu\text{m}$			
P	0.63	4.80	14.57	3.76×10^{-7}	0.60	0
C1	0.66	3.65	22.35	4.60×10^{-7}	0.73	21.67
C3	0.56	2.22	17.92	1.46×10^{-7}	0.76	26.67
C5	0.40	1.85	19.82	9.59×10^{-7}	0.74	23.33
A1	0.96	26.36	108.52	1.22×10^{-2}	0.89	48.33
A3	0.76	19.42	133.28	2.15×10^{-3}	0.99	65.00
A5	0.41	3.48	91.26	2.80×10^{-4}	0.84	40.00

从表 2 数据可见, 无论哪种合成方法, 产物的振实密度都有较大的提高, 其中 A3 提高了近 65%, 且第二种方法产物的振实密度大于第一种方法的. 等径圆球最紧密堆积的空间堆积系数最高为 74.05%, 如果颗粒状的 LiFePO_4 也按此方式堆积, 则其振实密度最高可达到 $2.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. 从产物的粒度分布图 (图 3, Q_3 为粒度分布累计值, q_3 为粒度分布柱状坐标) 可以看出, 产物 P 与 C1, C3 和 C5 的粒度分布范围大致相差不多, 但产物 C1, C3 和 C5 中大粒径 ($>10 \mu\text{m}$) 的颗粒所占百分比比较大, 而产物 P 的粒径大部分都集中在 $2 \mu\text{m}$ 左右. 由表 2 可知, 产物 C1, C3, C5 的 D_{50} 粒径值比 P 小, 因此产物 C1, C3 和 C5 中粒径小的颗粒可以更好地填充在大颗粒的间隙中. 从图 3 还可以发现, 产物 A1, A3 和 A5 的粒径分布范围较大, 其振实密度的提高一方面是由于产物中大粒径的颗粒所占体积分数较大引起的, 另一方面是由于小粒径的颗粒填充在大粒径的颗粒间隙所致. 对产物 A1, A3 和 A5, 其振实密度最多可提高 26% (相对于纯的 LiFePO_4). 因此 CaB_6 的掺入使产物颗粒粒度较大是提高振实密度

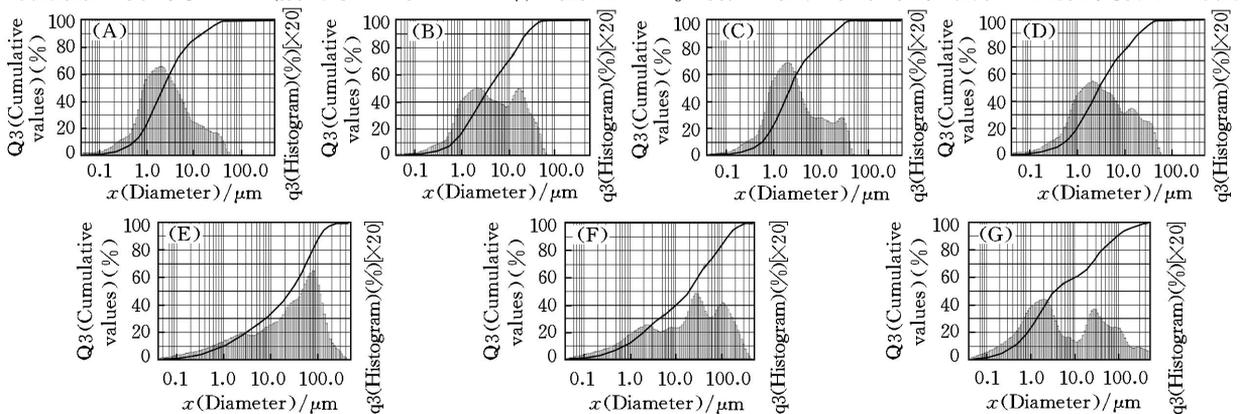


Fig 3 Particle sizes of different samples

P (A), C1 (B), C3 (C), C5 (D), A1 (E), A3 (F), A5 (G).

的一个重要因素.

2.4 充放电性能

从图 4 和图 5 的充放电曲线可见, 第一种方法合成的产物中, CaB_6 的加入并没有明显地改善 LiFePO_4 的充放电性能, 而第二种方法合成的产物除 A5 外却明显地改善了 LiFePO_4 的充放电性能; 虽然 A1 和 A3 的放电比容量与 P 的差不多, 但 A1 和 A3 比 P 有更低的欧姆降, 其充放电曲线更平坦, 这种现象在高倍率 (1C) 充放电时表现得更为明显. 虽然 A5 的电导率相对较高, 但 0.1C 下的充放电比容量却相对较小, 这是因为产物中结晶度较高的大量磷化铁杂质降低了其比容量.

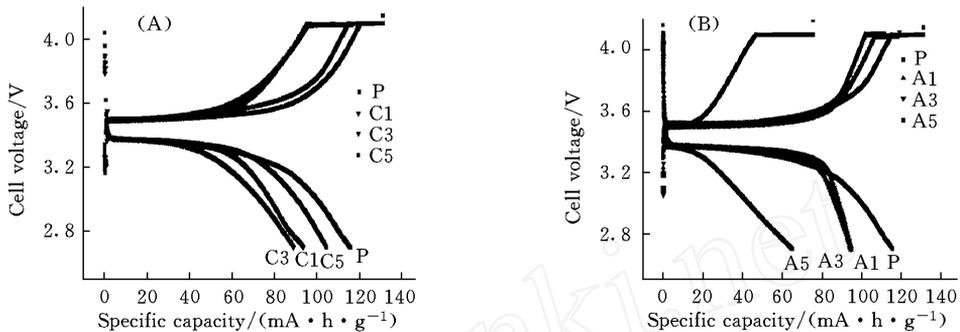


Fig 4 The charge/discharge profiles of the first cycle of samples P, C1, C3, C5(A) and P, A1, A3, A5(B) at 0.1C

由不同复合材料和纯 LiFePO_4 在 1C 倍率下的充放电曲线 (图 5) 可看出, 复合材料 A1 和 A3 的倍率输出性能更好, 从图 5 还可明显地看到, 纯 LiFePO_4 的放电性能比 A1 或 A3 的差. 与 0.1C 下放电倍率相比, A3 或 A1 的容量保持率均在 80% 以上. 考虑到 A1 和 A3 的粒径较大, 其粒度 (D_{50}) 是纯样品的 5~6 倍, 但是因为 A1 和 A3 的电导率比纯样品的提高了 4~5 个数量级, 因此 A1 和 A3 大的颗粒粒径所引起的不利因素被电导率的增大引起的有利因素部分或完全抵消. LiFePO_4 的充放电倍率差, 一方面是由于电导率低引起的, 另一方面是由于 Li^+ 的扩散速度较慢所致. 虽然小的颗粒粒径缩短了扩散通道, 提高倍率性能, 但前提是扩散系数相似. 如果扩散系数和扩散通道距离都不同, Li^+ 扩散的快慢则取决于影响较大的因素. 在 A1 和 A3 中, 因为 CaB_6 的掺入引起电导率的提高导致的充放电性能的优化以及对产物本身扩散系数的影响也不容忽视. 虽然没有实验数据证明 A1 和 A3 中 Li^+ 的扩散系数一定比其在 P 中的高, 但从不同倍率充放电结果来看, 特别是在 1C 倍率下, A1 和 A3 的极化更小, 表明存在这种可能性.

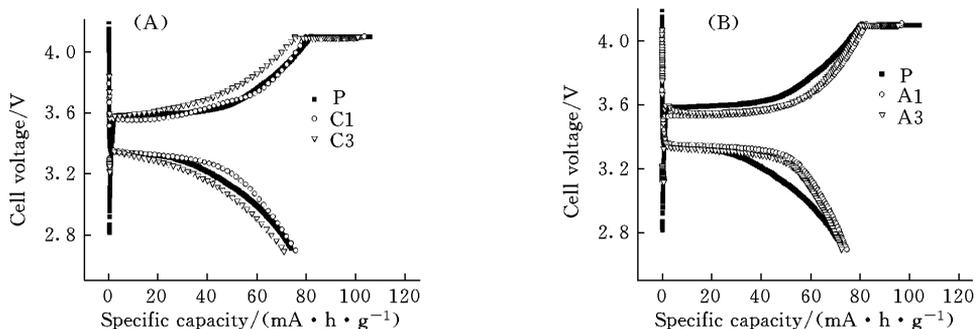


Fig 5 The charge/discharge profiles of the first cycle of samples P, C1, C3(A) and P, A1, A3(B) at 1C

相对于纯样品, A1 和 A3 好的倍率性能是由于综合了产物的粒度、电导率以及 Li^+ 的扩散快慢等各种因素所致. 如果考虑到电池在实际应用过程中的电压要求, 以 3.1 V 为截止电压, 则 A1 和 A3 的比容量比纯 LiFePO_4 的高. 综合比较产物各方面的性能, 以 A3 为最佳.

3 结 论

首次以 CaB_6 为添加剂合成了 $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$ 复合物, 不同 CaB_6 含量的复合物 $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$ 较

大地提高了产物的振实密度,其中以 A3的最高,比纯的 LiFePO_4 提高了近 65%;第二种方法合成产物的振实密度比第一种方法的更大,比纯的 LiFePO_4 的电导率提高了 3~5 个数量级,其中以 A1的最高,达到 10^{-2} S/cm . 由 XRD图可知,随 CaB_6 含量的增加,杂质峰也增多,而且用两种不同方法合成的产物都对 LiFePO_4 的晶胞参数产生了影响. 由产物 SEM图和粒度测试结果可知,第二种方法合成的产物粒径更大. $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$ 复合物比纯 LiFePO_4 有更小的极化和更好的放电电位平台,尽管 CaB_6 的掺入并没有明显地提高产物的比容量,但却显著地改善了 LiFePO_4 的综合电化学性能. 由于 CaB_6 性能稳定,价格低廉,易于规模化生产,且环境友好,有利于复合材料 $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$ 的产业化.

参 考 文 献

- [1] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. J. *Electrochem. Soc. [J]*, 1997, **144**(4): 1188—1194
- [2] Tarascon J. M., Armand M. *Nature [J]*, 2001, **414**: 359—367
- [3] Chen Z. H., Dahn J. R. J. *Electrochem. Soc. [J]*, 2002, **149**(9): A1184—A1189
- [4] Chung S. Y., Bbking J. T., Chiang Y. M. *Nature Mater [J]*, 2002, **1**: 123—128
- [5] Subramanya Herle P., Ellis B., Coombs N., *et al.* *Nature Mater [J]*, 2004, **3**: 147—152
- [6] Ravet N., Abouirane A., Armand M. *Nature Mater [J]*, 2003, **2**: 702
- [7] Bewlay S. L., Konstantinov K., Wang G. X., *et al.* *Materials Letters [J]*, 2004, **58**: 1788—1791
- [8] Prosin P. P., Zane D., Pasquali M. *Electrochimica Acta [J]*, 2001, **46**(23): 3517—3523
- [9] Huang H., Yin S. C., Nazar L. F. *Electrochem. Solid State Lett [J]*, 2001, **4**: A170—A172
- [10] Croce F., Epifanio A. D., Hassoun J., *et al.* *Solid State Lett [J]*, 2002, **5**: A47—A50
- [11] Franger S., Cras F. L., Bourbon C., *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters [J]*, 2002, **5**(10): A231—A233
- [12] LU Jun-Biao(卢俊彪), TANG Zi-Long(唐子龙), LE Bin(乐斌), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J]*, 2005, **26**(11): 2093—2096
- [13] TANG Zhi-Yuan(唐致远), RUAN Yan-Li(阮艳莉), SONG Quan-Sheng(宋全生), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J]*, 2005, **26**(10): 1905—1908
- [14] HUANG Xue-Jie(黄学杰). *Chinese Battery Industry(电池工业) [J]*, 2004, **9**(4): 176—180

Structure and Performance of $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$ Composites

LU Shan-Ke¹, DONG Quan-Feng^{1,2*}, ZHENG Ming-Shen¹, JIN Ming-Gang²,
ZHAN Ya-Ding^{1,2}, LIN Zu-Geng^{1,2}, SUN Shi-Gang¹

(1. *State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, College of Chemistry and Chemical Engineering,*

2. PowerLong Battery Institute, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract In order to improve the electric conductivity and tap density of lithium ion phosphate, CaB_6 was used as a new additive for the first time. LiFePO_4 was synthesized by solid state reaction and $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$ composite with different contents of CaB_6 was prepared by two different methods. The samples were characterized by granularity, morphology, electric conductivity, tap density, X-ray diffraction and charge-discharge performance. The results show that although the specific capacity of these materials doped with CaB_6 was not improved significantly, the tap density and electronic conductivity of these composites increased. The samples synthesized by the second method exhibit much better performance, and the electronic conductivity of the materials is enhanced by five orders of magnitude and the tap density by 65%.

Keywords $\text{LiFePO}_4/\text{CaB}_6$ composite; Electronic conductivity; Tap density; Unit cell parameter; Specific capacity

(Ed : S, D)