

摘 要

自上世纪九十年代以来,锂离子电池得到了飞速发展。由于其高工作电压,高容量,高比能量和良好的循环性能,应用领域越来越广泛。随着能源危机的出现,锂离子动力电池也成为具有竞争力和发展前景的一类动力源。在整个锂离子电池体系中,正极材料的性能至关重要,价廉高能的新型锂离子电池正极材料的开发应用是锂离子电池发展的重要任务。而目前研究最多的几种正极材料, LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等均存在着不同的缺点而难以满足动力电池的需要。

1997年,报道了一种新型的橄榄石型结构的材料 LiFePO_4 用于锂离子电池正极材料。它具有较高的理论容量,良好的循环性能,丰富的原料来源,低廉的成本,良好的安全性能以及对环境友好等特性。然而, LiFePO_4 的缺点是具有低的电子电导率和低的锂离子迁移速度,严重影响了该种材料的放电倍率特性,限制了它在锂离子动力电池中的应用进程。

本论文以制备高性能的 LiFePO_4 为目标,通过不同的合成方法,对合成条件进行优化,利用掺杂和碳包覆的方法制备了不同的改性 LiFePO_4 材料,性能得到大幅度提高,并利用各种电化学测试手段,结合 TG-DTA、XRD、SEM、TEM、FTIR、Raman 等分析技术,对材料的性能以及反应机理进行了研究。

一、通过固相合成法制备 LiFePO_4 并且对材料进行混和或包覆碳、掺杂、混和碳-掺杂共用的方法进行改性。对 34 种(其中 20 多种未见用于掺杂报导)元素进行了掺杂研究;通过将混合碳和掺杂结合的方法,发现了掺杂 Ti、Al、Pr、Zn、Sn 和 Ni 可以很大程度提高电极材料的电化学性能,并且首次将双元素掺杂与混合碳结合起来对电极材料进行改性研究。

(1) 以草酸亚铁、氢氧化锂、磷酸二氢铵为主要原料,乙炔黑为碳源,依据 TGA-DTA 的结果,经过两步热处理,最终制备出一系列混和碳的 LiFePO_4 材料并研究其性能。通过 XRD 分析得出,烧结温度在 650°C 以上都可以得到纯晶相的橄榄石型的 LiFePO_4 ,属于 pmnb 空间群;碳的质量百分比为 5%、锂量按照分子式当量计量、在 750°C 下制备的产物具有最好的电化学性能,在 2.0-4.5V 区间以 0.1C 充放电,首次放电容量可以达到 131mAh/g 的容量,循环 35 周后仍保持首次容量的 98.8%,性能优于同条件下制备的纯 LiFePO_4 的性能。因此选取 750°C 为最佳的烧结温度。

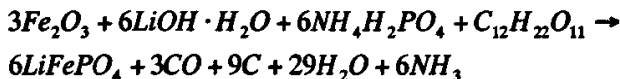
(2) 原材料中碳的加入形式对材料的性能也有很大影响。分别以柠檬酸、聚乙烯醇、蔗糖为碳源制备出了覆碳的 LiFePO_4 。TEM 电镜观察到所得的颗粒表面包裹了一层均匀的碳膜,根据 Raman 光谱,计算 I_G/I_D 比值,以确定碳的石墨化程度。测试发现,有机物为碳源制备的覆碳材料的电化学性能好于乙炔黑为碳

源的混和碳材料。尤其以蔗糖为碳源时最佳,在 2.0-4.5V 区间以 0.1C 充放电,复合材料得到的容量为 148mAh/g,在以 0.5C 充放电时,首圈容量为 125mAh/g,循环 75 周后,容量增至 130 mAh/g,说明了覆碳材料良好的性能。

(3) 选用了二十多种元素为掺杂物,制备了掺杂的 $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ (M 为掺杂元素),通过交流阻抗对掺杂 LiFePO_4 的电导率进行了测定,发现掺杂材料的电导率较纯粹的 LiFePO_4 的电导率提高了 1-2 个数量级,但是大部分材料的电化学性能却没有得到显著改善。因此,进一步结合了混和碳和掺杂两种方法,以乙炔黑为碳源,又加入掺杂物制备出了三十四种混和碳-掺杂改性的 LiFePO_4 ,材料的晶胞大小均有不同程度的变化。结果表明,5%的碳混和-掺杂的样品(如 Ti、Al、Sn、Zn、Pr 等)放电容量和循环性能较单纯混和碳材料或单纯掺杂的材料有很大程度的提高。其中, $\text{C-Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ 具有最好的电化学性能,在 0.2C 下,首次放电容量达 154.5mAh/g,循环 120 周以后,容量维持初始容量的 92%;在 0.5C 下,首次放电容量达 140mAh/g,循环 80 周后,还有 122mAh/g;在 1.0C 下,首次放电容量达到 130mAh/g。通过 SEM 发现碳的存在可以使材料颗粒大小均匀化,其粒径约为 100-200nm。用循环伏安法测得锂离子在 $\text{C-Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ 中的表观扩散系数约为 $2.34 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$,与交流阻抗法测得的结果 ($3.47 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$) 相接近。高于 C-LiFePO_4 ($3.66 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$),并远高于纯 LiFePO_4 的 $1.8 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ 。交流阻抗结果显示, $\text{C-Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ 材料在充电过程中,电荷传递电阻逐渐减小,而在放电过程中逐渐增大。此外,以柠檬酸为碳源制备了覆碳的 $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ 材料,并研究了不同 Ti 掺杂量与材料电化学性能的影响。充放电测试结果发现:在小电流放电时候,掺杂量少的材料电化学性能较好,而当放电电流增大时候,材料的放电性能随着掺杂量的增加而增强。

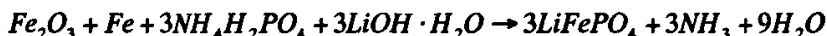
二、使用廉价的三价铁 Fe_2O_3 替代二价铁,分别以蔗糖和还原铁粉为还原剂,结合 TGA-DTA 分析结果,通过热还原反应制备了 LiFePO_4/C 复合材料。

(1) 以 Fe_2O_3 为铁源,蔗糖为还原剂,按照下述反应式合成了 LiFePO_4/C 复合材料:



研究了烧结温度对材料性能的影响。发现 700°C 下制备材料晶形完整,具有最好的电化学性能,以 0.1C 充放电首次放电容量为 144.5mAh/g,循环 190 周后,容量为 149.2mAh/g; 0.2C 下,首次放电容量为 135mAh/g,循环 248 周后达到 141.3mAh/g。

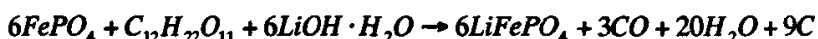
(2) 首次以 Fe_2O_3 为铁源,还原铁粉为还原剂,蔗糖为碳源,按下列反应合成了 LiFePO_4/C 复合材料:



按照上述反应 700°C 下制备的复合材料在 0.1C、0.2C 倍率下首次放电容量分别为：138.3mAh/g、129.5mAh/g。0.1C 下循环至 201 周时，放电容量仍然维持在 142.2mAh/g；0.2C 下循环至 170 周时，放电容量仍然为 126.2mAh/g，是初始放电容量的 97.5%，表现出了优良的循环稳定性。

三、使用 FePO_4 为铁源，分别以蔗糖和还原铁粉为还原剂，结合 TGA-DTA 分析结果，通过热还原反应制备了 LiFePO_4/C 复合材料。

(1) 以 FePO_4 为铁源，蔗糖为还原剂，按下式合成了 LiFePO_4/C 复合材料：



按照上述反应 700°C 下制备的复合材料在 0.1C、0.2C 倍率下首次放电容量分别为：142.1mAh/g、137.1mAh/g。在 0.1C 倍率下循环至 200 周时，放电容量仍然维持在 141.2mAh/g；在 0.2C 下循环至 200 周时，放电容量为 129.8mAh/g，是初始放电容量的 94.7%。

(2) 以 FePO_4 为铁源，还原铁粉为还原剂，蔗糖为碳源，按下式合成了 LiFePO_4/C 复合材料：



根据上述反应在 700°C 下烧结的覆碳材料同样具有良好的电化学性能，在 0.2C 下充放电，首次放电容量为 152.3mAh/g，循环 196 周后，仍然维持在 151.5mAh/g；1.0C 下，首次放电容量为 134.3mAh/g，循环 40 周后，仍然维持初始容量的 92.3%。用循环伏安法和交流阻抗法计算得到的锂离子在该 LiFePO_4/C 复合材料中的表观扩散系数分别为： $1.17 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 和 $9.63 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ 。交流阻抗^[2]结果显示 LiFePO_4/C 复合材料在充电过程中，电荷传递电阻减小，而在放电过程中逐渐增大。

论文充分证实了利用三价铁来制备性能优良的 LiFePO_4/C 复合材料的可行性，利用这热还原法制备材料的成本更低，更符合工业化生产的需求。

四、首次提出在以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、蔗糖为原材料，用沉淀法制备 LiFePO_4/C 复合材料过程中加入络合剂，以改进制备材料的电化学性能的方法。结果表明，当络合剂浓度与金属离子浓度比低于 2.5 时，能得到沉淀。在使用沉淀法制备材料的过程中，络合剂的加入，可以使金属离子缓慢释放并且均匀沉淀下来。所得到的复合材料结构形貌均匀，电化学性能比不加入络合剂制备的材料有显著提高。 750°C 制备的复合材料具有最好的电化学性能。0.2C 下首次放电容量为 134.9mAh/g，循环 180 周以后，容量增至 136.2mAh/g。充分显示出了很好的循环性能。

五、首次探索了以草酸、柠檬酸+草酸为络合剂，用溶胶凝胶法制备

LiFePO₄/C 复合材料。当络合剂草酸与金属离子浓度比为 3.5, pH 值为 4.0 左右时, 可得到溶胶, 加热后得到干凝胶, 由此通过热处理制得的 LiFePO₄/C 复合材料具有最大放电容量为 123mAh/g, 循环 30 周时放电容量为 121.6mAh/g。其性能有待进一步的改进。

关键词: 锂离子电池; 橄榄石型 LiFePO₄; 乙炔黑; 碳; Ti-掺杂; 固相合成法; 热还原法; 沉淀法; 溶胶凝胶法

Abstract

With high voltage, high capacity, high energy and good cycle performance, lithium ion batteries developed rapidly since 1990s. And high power lithium ion battery becomes a new kind of power source with the emergency of energy crisis. Cathode material is very important part of the whole battery, and the research of new cathode material with high electrochemical performance and low cost is necessary. LiCoO_2 , LiNiO_2 and LiMn_2O_4 are studied widely by now, but they all can not fit for requirement of high power lithium ion batteries.

In 1997 a new cathode material LiFePO_4 with olivine structure was reported. It has high theoretical capacity, good cycle performance, low cost, safety and low harm. But its shortcomings are low electronic conductivity and low ion diffusion kinetics, which restrict LiFePO_4 commercialized.

In this thesis, several synthesis methods were used to prepare LiFePO_4 . Carbon mixing, carbon coating and doping with different elements were used to improve its electrochemical properties and advanced results were obtained. XRD, SEM, TEM, FTIR, Raman, CV and EIS were used to study properties of products and reaction mechanism.

(1) Carbon mixed, carbon coated, doped, and carbon mixed-doped LiFePO_4 were prepared by solid state reaction. In this part, more than 20 kinds of unreported dopants were used to prepare doped LiFePO_4 ; combining carbon mixing or carbon coating with doping method to improve electrochemical properties of LiFePO_4 , and bi-element doping and carbon mixing was firstly used to study for improving electrochemical behavior of LiFePO_4 . The results showed the materials doped with Ti-, Al-, Pr-, Zn-, Sn- and Ni- exhibited good electrochemical characteristic.

(a) Iron oxalate, lithium hydroxide and ammonium dihydrogen phosphate and acetylene black were used as main raw materials for preparing LiFePO_4 mixed with carbon. Carbon mixed LiFePO_4 was obtained by two-step heat treating. By XRD analysis, pure phase LiFePO_4 could be synthesized when calcined temperature above 650°C . Product synthesized at 750°C showed the best electrochemical performance. It could deliver 131mAh/g initial discharge capacity at 0.1C rate, and discharge capacity remained 98.8% of initial capacity after 35 cycles.

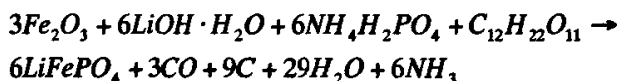
(b) Carbon coated LiFePO_4 was prepared using citric acid, PVA, and sucrose as carbon source respectively. In TEM images, a layer carbon film with 3-4nm thickness surrounding material particles could be observed. From Raman spectra, the ratio of

I_D/I_G was calculated to estimate the degree of graphitic carbon. Carbon coated materials showed better properties than that of carbon mixed materials by charge discharge results. Among these carbon sources, sucrose was the best one. The LiFePO_4/C composite prepared with sucrose presented the discharge capacity of 148mAh/g at discharge rate of 0.1C. Its initial discharge capacity was 125mAh/g at discharge rate of 0.5C, and it could reach 130mAh/g at the 75th cycle.

(c) More than 25 kinds of dopants were used to synthesize $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$. The conductivities of these materials were measured by AC impedance method. It was found that their conductivities were higher than that of pure LiFePO_4 , but most of them had bad electrochemical performance. To improve the electrochemical properties of samples, doping method was combined with carbon mixing. Cathode materials prepared by this method showed higher discharge capacity and longer cycle life compared with carbon mixed materials or doped materials. Good results could be got when Ti, Al, Sn, Pr, Zn were used as dopants. Among them, $\text{C-Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ exhibited the best electrochemical behavior. Its initial discharge capacity was 154.5mAh/g at discharge rate of 0.2C. When discharged at the rate of 0.5C, its initial discharge capacity was 140mAh/g and after 80 cycles its discharge capacity remained 122mAh/g. Even discharged at the rate of 1.0C, its initial discharge capacity could keep as 130mAh/g. The apparent lithium ion diffusion coefficient in $\text{C-Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ was calculated by CV experimental. It was $2.34 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, which is higher than that of C-LiFePO_4 ($3.66 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$). The apparent lithium ion diffusion coefficient calculated from AC impedance results for $\text{C-Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ was $3.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, which was corresponded well with that obtained from CV results. Moreover, citric acid was used to substitute acetylene black as carbon source for preparing carbon coated $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$, $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ and $\text{Li}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{FePO}_4$ materials. From charge/discharge results, the conclusion could be drawn as follows: low dopant content material showed better electrochemical performance at low discharge rate, and high dopant content material showed better electrochemical performance at high discharge rate.

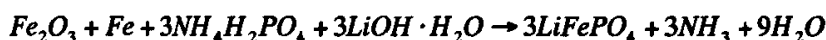
(2) Using very cheap raw material Fe_2O_3 as iron source to synthesize LiFePO_4/C composites by thermal reduction method.

(a) Using sucrose as reduction agent, according to following supposed reaction to prepare LiFePO_4/C composite:



By studying the influence of calcined temperature, it was found that the material synthesized at 700°C showed the best electrochemical properties. Its initial discharge capacity was 144.5mAh/g and after 190 cycles the discharge capacity reached 149.2mAh/g at the rate of 0.1C. At the rate of 0.2C, its initial discharge capacity was 135mAh/g and the discharge capacity reached 141.3mAh/g at the 248th cycle.

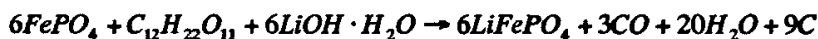
(b) In first time using Fe_2O_3 and Fe powder to prepare LiFePO_4/C composite according to following supposed reaction:



The sample prepared at 700°C showed good electrochemical behavior. Its initial discharge capacities were 138.3mAh/g and 129.5mAh/g for charge/discharge at 0.1C and 0.2C respectively. The discharge capacity was 142.2mAh/g at the 201st cycle for 0.1C and 126.2mAh/g at the 170th cycle for 0.2C discharge rate.

(3) Using very cheap raw material FePO_4 as iron source to synthesize LiFePO_4/C composites.

(a) According to following supposed reaction, sucrose was used as reduction agent:



The LiFePO_4/C composite was synthesized at 700°C. When charged and discharged at 0.1C, and 0.2C, its initial discharge capacities were 142.1mAh/g and 137.1mAh/g respectively. The discharge capacity was 141.2mAh/g at the 200th cycle at 0.1C. It remained 94.7% of its initial discharge capacity at the 200th cycle for 0.2C discharge rate.

(d) According to following suggested reaction, Fe powder was used as reduction agent:



The LiFePO_4/C composite was synthesized at 700°C. At the rate of 0.2C, the first cycle discharge capacity was 152.3mAh/g and the discharge capacity kept 151.5mAh/g at the 196th cycle. At the rate of 1.0C, the first cycle discharge capacity was 134.3mAh/g and the discharge capacity remained 92.3% of its initial capacity after 40 cycles. The apparent diffusion coefficient of lithium ion in LiFePO_4/C was $1.17 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ from CV results and was $9.63 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ from AC impedance results.

LiFePO₄/C composites were synthesized successfully by thermal reduction method using Fe₂O₃ and FePO₄ as raw materials, which reduced the cost and was more suitable for the requirement of industrialization.

(4) It is the first time that complex agent was introduced to precipitation method to prepare LiFePO₄/C composites. In this method Fe(NO₃)₃·9H₂O, LiOH·H₂O, NH₄H₂PO₄ and sucrose were used as raw materials, citric acid was used as complex agent. The results showed that when the ratio between complex agent and metal ions was less than 2.5, precipitation could be obtained. The complex agent could decrease the precipitation rate of metal ions and relieve unevenness of each composition. The electrochemical properties of products prepared with complex agent were better than that of those without complex agent. Composite prepared at 750°C exhibited the best performance. When charged and discharged at 0.2C, its initial discharge capacities were 134.9mAh/g and the discharge capacity was 136.2mAh/g at the 180th cycle.

(5) Based on the complex property and reduction property, oxalic acid was firstly used as complex agent to prepare LiFePO₄/C by sol-gel method. Discharge capacity of LiFePO₄/C composite prepared with oxalic acid under the ratio between complex agent and metal ions being 3.5 and pH being 4.0 could reach 123mAh/g and its discharge capacity was 121.6mAh/g at the 30th cycle. But this initial research study need go further to improve the electrochemical behavior of LiFePO₄/C composites.

Keywords: Lithium ion battery; Olivine LiFePO₄; Carbon; Acetylene black; Ti-doped; Solid-state reaction; Thermal reduction method; Co-precipitation method; Sol-gel method

第一章 前言

第一节 引言

锂离子电池是继铅酸、镍镉、镍氢之后发展起来的新型的可充电电池,按照电解质种类可以将它分为液态锂离子电池、凝胶聚合物锂离子电池和全固态锂离子电池,主要包括正极、负极、电解液、隔膜和外壳等几个部分。与其他类型的二次电池相比,锂离子电池具有高电压、高能量密度(既包括体积能量密度又包括质量比能量)、低的自放电率、宽的使用温度范围、长的循环寿命、环保、无记忆效应以及可以大电流充放电等优点^[1-2]。自 1991 年,锂离子电池被 Sony 公司首先推向市场以来,已经广泛的应用于手机、数码产品、笔记本电脑以及便携式设备中,锂离子电池适应现代科技对电池小型高能化的要求,是目前发展最快的新型电池技术之一。

由于人们对环境的关注以及对能源危机现象的思考,开发高性能、低成本的动力型二次电池成为现阶段研究的一个热点和难点。由于锂离子电池相对于其他二次电池具有许多优点,因此动力型锂离子电池的研究开发成为一项重要的科研任务。锂离子电池性能的改善,很大程度上决定于电极材料性能的改善,目前研究最为广泛的正极材料有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 以及 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 等,负极材料主要有碳类、氧化物、合金类等材料,但是这些材料依然存在着很多不足之处,还难以达到动力型锂离子电池的要求。因此,寻找新型高能电极材料是研究工作的重中之重,尤其是新型的正极材料。

第二节 锂离子电池的发展史^[3-5]

在 20 世纪 60、70 年代发生的石油危机迫使人们寻找新的替代能源。金属锂是所有已发现的元素中最轻的金属(原子量为 6.94,密度为 0.534g/cm^3),并且氧化还原电位最低(-3.045V),质量比能量最大(电化学当量为 0.26g/Ah)。因此,上世纪 70 年代开始商品化的锂电池成为替代能源之一,这种电池负极使用金属锂,正极主要有 MnO_2 、 SOCl_2 、 SO_2 、 $(\text{CF}_x)_n$ ($x < 1$) 等。因为其特有的优点,很快就广泛应用于军事和民用,并且部分的替代了传统的电池。

随之,由于金属锂负极高的能量密度,吸引着人们开始了二次锂电池的研究,但是金属锂负极由于循环过程中锂枝晶的生成,可能刺穿隔膜,引起正负极的短路,另外,二次锂电池在充电过程中沉积在负极表面的高纯锂异常活泼,能够与有机电解液以及其它无机物质快速的发生不可逆的反应,形成了钝化膜;有些沉积的锂粉末与锂基底脱落,失去放电能力,造成了容量下降,循环性能差、充电时间长、使用寿命短以及安全性能差的缺点^[1],从而限制了二次锂电池的商品化

发展。从热力学的角度讲, 锂二次电池体系是不稳定的。

为了克服金属锂负极的缺点, 一些储锂材料被用来作为负极, 主要的有锂-碳和锂-铝合金。锂铝合金负极根据充放电条件可以循环 1000 次以上, 但是放电深度 (DOD) 只能达到一次锂电池的 1-10%^[6]。使用合金电极的一个主要问题是材料体积在充放电过程中变化很大, 从而引起机械应力和破裂。

1980 年, 随着“摇椅式电池”概念和氧化钴锂作为锂充电电池的正极材料的提出, 揭开了锂离子电池的雏形。1985 年发现碳材料可以作为锂充电电池的负极材料。1986 年实现了锂充电电池 Li/MoS_2 商品化, 但是却没有能够解决电池的安全性问题。1987 年, 日本 Sony 公司选用嵌锂焦炭 Li_xC_6 取代锂金属负极, 得到了结构如下的电池:



该电池体系成功之处在于选择了价格便宜的碳作为负极材料。直接由锂与碳发生化学反应制备锂碳合金是可行的, 但是不能够大量的生产。

1990 年, Sony 公司采用纯碳 (焦炭) 取代锂碳合金为负极材料, 含锂的化合物 (LiCoO_2) 为正极材料, 并将该体系的锂充电电池推向了商品化, 命名为“锂离子电池”。该电池体系初期放电电压为 4.1V, 终止放电电压为 2.75V, AA 型电池质量比能量可以达到 80Wh/Kg, 体积能量密度可以达到 190Wh/L, 是 Ni/Cd 二次电池的 2-3 倍, 循环寿命 1200 次 (DOD100%), 并且可以 1 小时快速充电, 自放电率 12%/月。同年, Moli 和 Sony 两大电池公司推出以碳为负极的锂离子电池。1991 年, 日本索尼能源技术公司与电池部联合开发了一种以聚糖醇热解碳 (PFA) 为负极的锂离子电池。

1993 年, 美国 Bellcore (贝尔电讯公司) 首先报道了采用 PVdF 工艺制造成聚合物锂离子电池 (PLIB)。国内生产聚合物锂离子电池的厂家也在上世纪 90 年代相继问世。1995 年, Sony 公司试制的大型锂离子电池 (100Ah) 经 Nissan 公司试用于电动汽车上。1998 年, 法国萨福特公司也宣布电动车用锂离子电池 (50Ah) 已达到中试生产阶段。随着新型电极材料的相继开发, 锂离子电池得到了空前的发展, 并且有着广阔的市场前景和发展前途。

第三节 锂离子电池的基本原理

锂离子电池充放电过程与其它传统的二次电池 (铅酸、镍镉、镍氢等) 充放电过程有所不同, 锂离子电池在充放电的过程中, 随着电子的转移, 伴随着锂离子的嵌入脱出 (见图 1)。因此, 锂离子电池体系中的正负极材料均使用可供锂离子自由脱嵌的具有层状结构或者隧道结构的活性材料。在电池的充放电过程中发生的是锂在电极材料中的嵌入和脱出, 即锂离子电池中发生的电极反应是电化学嵌入反应, 它是指客体物质离子 (原子、分子或者离子) 嵌入主体晶格中, 生

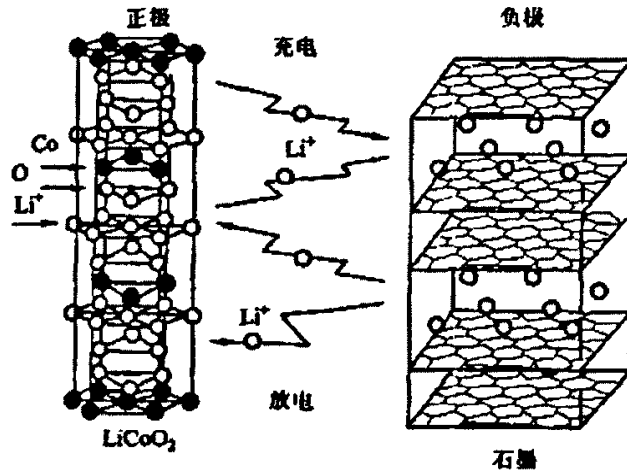
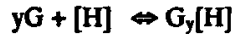


图 1 锂离子电池的工作原理图（左）和示意图（右）

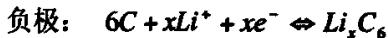
Fig. 1 Schematic illustration of working mechanism of Li-ion batteries

成非化学计量化合物而主体晶格基本未发生变化的化学过程^[7]，反应可表示为：



其中 $G_y[H]$ 为嵌入化合物，是一类非计量化合物；G 代表客体粒子，称为嵌质；H 代表主体粒子，成为嵌基；y 成为嵌入浓度， $0 \leq y \leq Y_{\max}$ 。在嵌入反应发生时，电极/电解液界面上发生的不是电子的传递，而是离子的迁移，并且离子在反应过程中会嵌入电极内部使电极的组成和性质逐渐改变。嵌入反应的热力学和动力学性质都不能通过简单的一般的电化学反应方法来处理。

锂离子电池充放电过程中发生的电极反应，以 LiNiO_2 为正极材料，石墨为负极材料为例，分别如下：



其中， $0 \leq x \leq 1$ ，右向反应为充电反应， Li^+ 从正极材料中脱出，经过电解液嵌入负极材料中；左向反应为放电反应， Li^+ 从负极材料中脱出，经过电解液嵌入正极材料中。整个反应是锂离子在正负极之间迁移，而没有金属锂的生成，这是与传统的锂电池不同的。之所以称之为锂离子电池，是因为正极材料使用了特殊的离子键化合物（ LiCoO_2 、 LiNiO_2 等），而在负极中锂以 LiC_6 形式存在。从而避免了锂枝晶的生成，大大提高了电池的安全性能和循环寿命。

第四节 锂离子电池的正负极材料以及电解质

锂离子电池的主要构成材料包括正负极材料、电解质、隔膜等，正负极活性材料以及电解质的性能决定着锂离子电池性能的好坏，这些材料应该满足一定的

条件, 才能满足锂离子电池发展的需要。

4.1 正极材料

嵌锂化合物的正极材料是锂离子电池中锂离子的提供者, 是锂离子电池的重要组成部分, 在锂离子电池中占有较大比例, 其性能将很大程度影响电池的性能, 并且其成本也直接决定电池的成本高低。理想的正极材料应具有以下性能^[8]:

1. 材料中含有一个容易发生氧化还原反应的离子, 例如过渡金属;
2. 材料与锂发生可逆的反应, 意味着嵌入反应发生时, 材料的结构不随锂离子的嵌入而变化;
3. 材料与锂反应的自由能高, (a) 可以得到高容量, 每个过渡金属离子至少对应一个锂离子的反应, (b) 高的电压, 由于受电解液稳定性的局限, 电池输出最好在 4V 左右, (c) 高能量;
4. 锂离子在材料中能够快速的嵌入和迁移, 这样才可以获得高的比功率;
5. 材料具有高的电子电导率, (a) 这样可以使电子在电化学反应过程中易于转移, (b) 可以使电极活性物质与电解液之间形成多个反应接触中心, 而不是在电极活性物质、电解液与导电剂 (如碳黑) 之间的三重接触中心, (c) 能够减少非电极活性成分的导电剂的用量;
6. 材料稳定, 在过充或者过放电时候不会改变结构构型;
7. 材料制备成本低, 并且对环境友好。

目前正极材料一般选取过渡金属的氧化物, 一方面过渡金属存在着混合价态, 有比较理想的电子导电性, 另一方面过渡金属不宜发生歧化反应。常见的有层状的 LiMO_2 和尖晶石结构的 LiM_2O_4 化合物 (M: Co、Ni、Mn、等过渡金属离子)。

4.1.1 LiCoO_2

1980 年, Goodenough 等^[9]首次提出将 LiCoO_2 用作锂离子电池的正极材料。1990 年, Sony 公司采用 LiCoO_2 作为正极材料推出的首个锂离子电池以来, 使它成为现阶段商品化锂离子电池中应用最成功、最广泛的正极材料。其在可逆性、放电容量、充放电效率和电压稳定性方面是比较好的。

二维层状结构的 LiCoO_2 具有与 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 相同的晶体结构, 属六方晶系, 具有 $R3m$ 空间群, 氧原子采用立方密堆积序列, 钴和锂分别占据立方密堆积中的八面体 (3a) 和 (3b) 位置^[10]。锂离子在 CoO_2 层间进行二维运动, 锂离子电导率高, 扩散系数可达 $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ ^[11], 理论容量为 274mAh/g , 而实际比容量为 140mAh/g 左右, 这是由于材料中锂含量过低会引起结构的不稳定。

LiCoO_2 由于钴的价格昂贵, 钴的资源有限, 并且实际容量只有理论容量的 50% 左右, 降低了钴的利用率, 增加了成本。层状 LiCoO_2 一般采用高温固相反

应制备, 该方法工艺简单、容易操作、适宜于工业化生产, 但是也存在着以下缺点: 反应物难以混合均匀, 需要较高的反应温度和较长的反应时间, 能耗大; 产物颗粒较大而粒径范围宽, 形貌不规则, 均匀性差, 并且难以控制, 导致电化学性能重现性差。为了克服固相反应的缺点, 溶胶-凝胶法^[12-13]、水热法^[14]、共沉淀^[15]、模板法^[16]等方法被用来制备 LiCoO_2 , 这些方法的优点是可使 Li^+ 和 Co^{2+} 离子间充分接触, 基本达到原子水平的混合, 容易控制产物的粒径和组成。但是这类制备方法工序比较繁琐, 工艺流程复杂, 成本高, 不适用于工业化生产。

此外, 人们还采用了其它改性的办法来提高 LiCoO_2 的电化学性能, 采用 Ni 、 Mg ^[17]、 Al ^[17-18]、 Ti ^[19]、 Fe ^[20] 等元素对 Co 进行掺杂取代, 以稳定层状结构, 提高电化学性能并且降低成本。此外, 在 LiCoO_2 表面包覆磷酸盐^[21]、 Al_2O_3 ^[22]、 MgO 、 TiO_2 、 SiO_2 ^[23]、 ZrO_2 ^[24] 等物质, 改善电极材料与电解液间的相互作用, 减缓钴的溶解, 以改善材料的电化学性能。

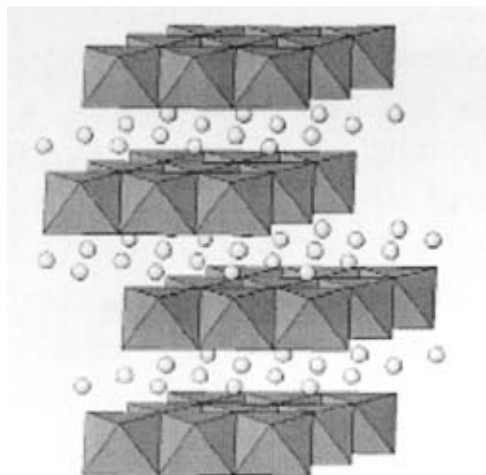


图2 LiCoO_2 的晶体结构图 (锂离子被 CoO_6 八面体隔开)

Fig. 2 The crystal structure of LiCoO_2 (lithium ions are isolated by CoO_6 octahedra)

总的来说, LiCoO_2 作为锂离子电池材料具有以下特点^[1]: 平坦的放电曲线; 首圈充放电效率较高; 高温下材料稳定; 高成本; 钴资源匮乏等。

4.1.2 LiNiO_2

由于镍与钴的性质相似, 因此, 人们开发了锂镍氧化物正极材料。 LiNiO_2 与 LiCoO_2 同属于层状结构, 理论容量为 275mAh/g , 实际容量可以达到 $200\text{--}220\text{mAh/g}$ 。与 LiCoO_2 相比, 其特点为^[1]: 放电曲线稍微倾斜, 并且工作电压低于 LiCoO_2 ; 首圈充放电效率低于 LiCoO_2 ; 放电容量高于 LiCoO_2 ; 高温下不稳定, 对锂离子电池存在着安全隐患; 循环性能差; 成本低。目前, 纯相的 LiNiO_2 还不能用作锂离子电池的正极材料^[8], 首先, 因为仍然不确定是否有化学计量的

LiNiO_2 存在, 很多报道声称材料里有多余的镍存在, 组成为 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, 锂层中存在镍, 将 NiO_2 层连接一起, 减小了锂离子的扩散系数和电极的功率。另外, 低锂含量的(即充电态)材料不稳定, 四价镍氧化性强, 容易与有机电解液发生反应而使整个电池不够安全。

LiNiO_2 的合成条件苛刻, 合成过程中由于高温下锂盐的挥发损耗、二价镍难以完全氧化为三价镍以及 LiNiO_2 本身高温下容易发生相变和分解, 使得产物偏离化学计量比。例如^[10], 在空气中超过 720°C 时, LiNiO_2 就开始从六方相 ($R\bar{3}m$ 空间群) 向立方相 ($Fm\bar{3}m$ 空间群) 转变。因此, 在制备过程中应尽量降低反应温度, 采用氧气氛, 增加锂的用量, 另外, 还需要对反应前驱体进行充分混合, 尽量使各种反应原材料均匀分散, 以便降低合成过程中反应时间和温度。

由于 LiNiO_2 的内在结构, 严重影响着该材料的电化学性能, 通过掺杂可以提高其比容量、改善循环性能和稳定性。在众多的掺杂化合物中, 以 Co 掺杂的 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 表现出了良好的性能^[25-26], 该种材料具备了锂钴氧系材料和锂镍氧系材料的优点: 制备条件温和、成本较低、电化学性能优良。 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 可逆容量可以达到 180mAh/g , 远远高于 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 。A. Rougier^[8, 27]等研究了 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的结构以及物理性质, 他们发现, 随着钴含量的增加, 结构有序性越强, 当 x 从 0 增大到 0.4 时候, $c/3a$ 的比值从 1.643 增加到 1.652, 并且当 $x \geq 0.3$ 时, 锂位没有镍离子存在。在 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 体系中, Co 抑制了 Ni 向 Li 位的迁移。此外, 研究者研究了其它金属元素掺杂 (Ga、Al、Ti、Mg、Zn 等) 对 LiNiO_2 , 或者 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的影响^[28-31]。Park 等^[32]研究了 S 掺杂的 LiNiO_2 , 发现了 S 掺杂不但可以稳定材料的结构, 而且还可以提高材料的电化学性能。

4.1.3 LiMn_2O_4

具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 属于立方面心结构体系^[33], 一个晶胞中含有 56 个原子: 8 个锂原子, 16 个锰原子, 32 个氧原子。相对于氧原子来说, 锂原子占据四面体间隙, 锰原子占据八面体间隙 (如图 3), 它具有三维隧道结构, 比层间化合物的二维通道更利于锂离子的嵌入与脱出。 LiMn_2O_4 的理论容量为 148mAh/g , 实际容量只能达到 120mAh/g 左右。与 LiCoO_2 和 LiNiO_2 相比^[1], LiMn_2O_4 具有平坦的放电曲线, 低的首圈充放电效率, 低的放电容量, 好的热稳定性, 差的循环性能, 低成本, 丰富的原料, 较高的工作电压。

尖晶石型 LiMn_2O_4 具有安全性好、易合成的优点, 是目前研究较多的锂离子电池正极材料之一, 但是材料存在着 John-Teller 效应, 在充放电过程中结构发生变化, 造成容量的衰减, 尤其是在较高温环境下使用, 容量衰减更加突出。为了改善 LiMn_2O_4 的电化学性能, 研究者采用了多种方法和措施^[10, 33]。在采用高温固相合成法的基础上, 人们又研究开发了固相配位反应法、控制结晶法、溶胶凝

胶法、共沉淀法、Pechini 方法等,通过优化反应条件,使得 LiMn_2O_4 的电化学性能有了一定程度的改善,但是还不能从根本上解决容量衰减的问题。另外,有很多研究者通过掺杂的方法来改善材料的电化学性能^[34-36],大量的元素已经被尝试,虽然有些元素可以有效改善材料的循环性能,但一般会引起初始容量的损失,也影响了电池的使用率。还有人研究了使用 F 掺杂来改善材料的初始容量^[37]。表面包覆的方法是改善 LiMn_2O_4 材料性能的又一个途径,如包覆 SnO_x ^[38]、 ZrO_2 ^[39]、 TiO_2 ^[40]、 SiO_2 ^[41]以及其它结构比较复杂材料^[42]等,通过包覆,可以减小材料的比表面积,抑制电解液与电极材料之间反应的发生,进而抑制材料中锰在电解液中的溶解,增强了电极材料充放电的稳定性,并改善了材料的安全性,是一种有效的改性方法。

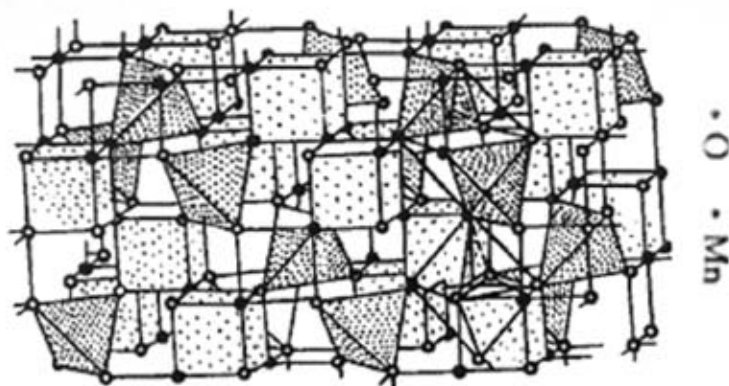


图 3 尖晶石结构示意图

Fig. 3 The crystal structure of spinel LiMn_2O_4

4.1.4 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$

最近以来,对三元组分的 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 复合正极材料的研究越来越多。 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 的结构类似 LiCoO_2 为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,属于 $R3m$ 空间群^[8]。Yoshio^[43]假定了向 $\text{LiMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 中加入 Co 能够稳定二维的层状结构,他们发现随着钴的引入,锂层的过渡金属含量在 $\text{LiMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 材料中将大大降低,并且材料的放电容量可以超过 150mAh/g 。作为 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 系列中特殊的材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 也受到了人们的重视和研究,在 1000°C 制备的这种材料,以 0.17mA/cm^2 在 $2.5\text{-}4.2\text{V}$ 之间充放电,也可以得到高于 150mAh/g 的容量,如果充电电压达到 5.0V ,则可以得到高于 220mAh/g 的放电容量,但是容量衰减将变得十分明显。通过对 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 结构的研究可以发现,恒定 Mn 的含量,晶胞参数中的 a 值与 c 值将随着 Ni 含量的增加和 Co 含量的减小而变大;对于 $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ 型材料, a 值与 c 值将随着 Co 含量的增加而线性减小;如果固定 Ni 的含量,则 a 值与 Mn 的含量成正比而与 Co 的含量成反比。通过对不同金

属离子含量制备材料的 $c/3a$ 比值的研究, 得出只要有 Co 存在于材料的晶格中, 就能够体现出层状结构的性质。

$\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 类型材料是一种极具发展前景的材料, 与 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 相比, 具有成本低, 循环性能好, 热稳定性好, 结构比较稳定等优点, 可以弥补 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 的不足, 并且比 LiCoO_2 价格低廉。 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 中, Ni 主要以二价形态存在, Co 是三价, Mn 则是四价, 电化学活性成分主要是 Ni, 在充电后期, Co 才开始参加电化学反应, 而 Mn 一直是非活性的, 但至少 Mn 的存在降低了材料的成本。 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 将成为替代 LiCoO_2 很有潜力的正极材料^[44]。

4.1.5 导电高聚物正极材料

除了金属氧化物可以作为锂离子电池正极材料之外, 导电聚合物也可以作为锂离子电池的正极材料。目前研究的聚合物正极材料有: 聚乙炔、聚苯、聚吡咯、聚噻吩等, 它们通过阴离子的掺杂、脱掺杂实现电化学过程的, 但是这些材料的容量密度低, 又需要大量的电解液, 难以得到高能量密度^[10]。

活性聚硫化合物是另一类聚合物正极材料, 是上世纪九十年代后期才发展起来的新型储能材料, 包括了有机硫化物及其聚合物, 主要用于以锂为负极的锂电池中。这类材料分子结构中含有双硫键 (-S-S-), 基于可逆的电解聚-电聚合过程 ($2\text{S}^- \rightarrow \text{S-S} + 2\text{e}^-$) 而发生能量交换, 理论能量密度高达 $1500\text{--}3500\text{Wh/Kg}$, 实际能量密度可以达到 830Wh/Kg , 这类材料的优点是可以按照预定的方式控制其有机基团和分子结构以及通过共聚、共混来改变其物理、化学和电化学性能。有机硫聚合物因其具有能量密度高, 比容量大, 反应可逆性好等优点, 将成为正极材料研究的热点^[45]。

4.2 负极材料

锂离子电池不同于二次锂电池之处在于锂离子电池使用了嵌锂化合物代替了金属锂作为电池的负极。这类材料应该具备^[46]: 低的电化当量; 锂离子的嵌入反应中自由能变化小; 锂离子在负极的材料中有高的扩散速率; 嵌入反应高度可逆; 良好的导电率; 热力学上稳定同时不与电解质发生反应; 资源丰富; 价格低廉; 无毒环境友好。目前锂离子电池负极材料主要有以下几类: 碳素材料类、金属氧化物材料、合金材料等系列。

4.2.1 碳素材料

碳素材料是最早用来取代金属锂作为锂离子电池负极材料的, 种类繁多, 结晶形式有金刚石、石墨以及足球烯等。按照锂离子在碳素材料的嵌入反应特性, 可以将其分为三类: 石墨、焦炭 (易石墨化碳, 或软碳) 和难石墨化碳 (硬碳)。其嵌锂能力根据材料的结构不同而不同, Sony 公司最早生产的锂离子电池采用

的是一种硬碳做负极，三洋公司则使用了天然石墨，而松下公司采用了石墨化的沥青碳微球 (MCMB) [47]。这些材料组成和结构的差异跟它们的种类、热处理温度和制备方法有关，从而可以影响到它们的电化学性能。

4.2.1.1 石墨

石墨是最早用于锂离子电池的碳负极材料，可以分为天然石墨和人造石墨，有着层状结构，碳原子以六角形排列并向二维方向延伸，层间距为 0.335nm [48]。石墨类碳材料的插锂特性：电位低且平坦 ($0-0.2\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$)，可以为锂离子电池提供高的工作电压；插锂容量高，锂在碳材料中形成化合物的理论表达式为 LiC_6 ，其理论容量达 372mAh/g ，实际容量可以达到 330mAh/g 以上；与有机电解液相容能力差，易发生溶剂共插入现象，从而降低了电化学性能 [49]。针对石墨电极存在的缺点，可以通过对石墨进行改性处理、选取匹配的电解液或者向电解液中加入添加剂等方法改善其性能。

4.2.1.2 焦炭类材料

焦炭类材料是经过液相碳化形成的一类碳素材料，根据原材料的不同可以分为沥青焦、石油焦等。其本质上可以被视为具有不发达石墨结构的碳，碳层大致呈平行排列， d_{002} 大约为 $0.334-0.335\text{nm}$ ，但网面小，积层不规整，属乱层构造，材料内部有三种不同的组织结构：无定形结构、乱层石墨结构和有序石墨结构。无定形结构的插锂量高，石墨化的只能按照 LiC_6 结构式发生电化学反应，而乱层石墨结构几乎没有电化学性能 [44, 47]。制备焦炭的热处理温度低、成本低、可以与 PC 电解液相容，锂离子扩散速度快，适合快速充放电 [50]，但其没有明显的插锂平台，容量较低，仍旧需要进一步改进。

中间相碳微球 (MCMB) 是焦油沥青在 $400-500^\circ\text{C}$ 加热熔融状态时沉淀出的微球，再经过高于 700°C 处理后得到的具有球形外观，高度有序的层面堆积结构的材料。在 700°C 以下热解碳化处理时，锂的插入量可以达到 600mAh/g 以上，但是不可逆容量高。随处理温度的升高，石墨化程度的增大，不可逆容量降低，处理温度为 2800°C 以上，可逆容量达到 300mAh/g 左右，不可逆容量小于 10% [10]。也有人通过化学方法对 MCMB 处理，使沿着 c 轴方向的碳层膨胀，以达到提高锂插入量的目的，在 0.2mA/cm^2 和 0.8mA/cm^2 的电流密度下分别可以获得 310mAh/g 和 260mAh/g 的容量 [51]。总之，MCMB 的循环性能优良，但是比容量偏低，并且价格较贵。

4.2.1.3 硬碳

将具有特殊结构的交联树脂在 1000°C 左右热解就可以得到硬碳 [52]。这类碳在 2500°C 以上的高温也难以石墨化，是高分子聚合物的热解碳，具有较高的可逆比容量 ($500-700\text{mAh/g}$)，不可逆容量也较高，并且充放电电压滞后大，脱锂

电位大约 1V, 插锂电位 0V, 电位滞后 1V 左右^[46, 53]。有人认为^[54], 硬碳的结构与石墨层状结构有很大不同, 硬碳主要由单层碳原子无序的彼此紧密连接而构成, 锂离子可以插入到这些由单层碳原子层结合在一起的结构中去。锂离子在石墨材料中只能插入碳原子层与层之间, 而硬碳材料的结构是单原子层的无序结构, 单原子层两边都可以吸附锂离子, 从而使得硬碳材料的插锂量几乎是石墨材料的两倍, 锂碳化学计量比为 1: 3, 组成为 Li_2C_6 ^[55]。如何在获得高插锂量的同时, 降低材料的首次不可逆容量, 达到使用的要求, 是硬碳材料面临的一个难题。

4.2.1.4 其他碳材料

纳米材料是当今材料科学研究的前沿课题, 碳纳米管成为了锂离子电池负极材料研究的新领域。通过在碳材料中形成纳米级空穴和通道来提高锂在该种材料中的插入/脱插容量, 可以获得的容量远远高于 LiC_6 的理论容量 (372mAh/g)^[55]。但是碳纳米管作为锂离子电池负极材料的首次充放电效率低, 电压滞后, 并且成本较高, 因此很难将纯的碳纳米管应用于商品化的锂离子电池负极材料中, 以其特有的微观结构和储锂性能, 它仍具有极大的研究意义。

在低于 1000°C 以下热解高聚物、有机物等可以制备得到含有氢的碳, 这类碳具有高达 600-900mAh/g 的可逆容量^[46]。有人认为, 含氢碳中锂的最大插入量是与材料中氢的含量成比例的^[56]。但是这类碳材料存在着电压滞后和循环性能差的缺点。

4.2.2 金属氧化物负极材料

自从 1997 年, 非晶态氧化亚锡 (SnO) 首次被报道可以作为锂离子电池负极材料^[57], 因为该种材料比碳负极材料有着更高的质量和体积能量密度, 引起了人们的锡基材料 (以 SnO 和 SnO_2 为主) 的研究兴趣。通过研究其反应机理, 发现了锂与锡基氧化物的反应不是锂的插入反应, 实际是锂与锡的合金化和去合金化过程^[58], 4.4 个锂与 1 个锡形成 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 合金, 理论容量可以达到 900mAh/g。Sn 在形成 Li-Sn 合金时候, 发生巨大的体积变化 (大于 300%), 很容易导致电池内部结构的损坏和循环性能的减弱, 在充放电过程中, 锡颗粒的团聚会使容量变小, 并且充电生成的 Li_2O 是非活性成分, 造成了较大的不可逆容量。Han^[59] 合成了微米级中空的 SnO_2 球, 以 100mA/g 的电流密度在 0.04-0.8V 之间充放电能够得到高于 500mAh/g 的容量, 并且循环 40 周, 容量保持率为 82.5%。Kim^[60] 通过对 SnO_2 的研究发现, 当材料的颗粒控制在 3nm 时候, 以 300mA/g 的电流密度在 0-1.2V 之间充放电, 能够得到 740mAh/g 的容量, 并且循环 60 周容量几乎没有衰减。这些成果为克服该类材料的缺点提供了新的方法和思路。

随着人们对金属氧化物研究的展开, 发现了许多金属氧化物对锂均可以发生良好可逆性的插脱锂反应, 但是充电电位较高, 插锂量不是很大。这类材料主要

有 WO_2 、 MoO_2 、 V_2O_5 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 等^[46]。而其他的 3d 族的金属氧化物如 TiO_2 （金红石型）、 Cu_2O 、 MO （ $\text{M}=\text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu ……）等，由于其结构无法提供锂离子自由脱插的通道，并且无法与锂形成合金，故长期以来被认为不适合作为可充锂电池的负极材料。直到 Poizot^[61]发现了这些氧化物与锂是具有电化学活性的，插锂后生成的 Li_2O 也同样具有电化学活性，能够可逆地与锂反应，并且多次循环后仍可以保持很高的容量，从此提出了一种新的材料体系^[62]。

4.2.3 合金材料

锂能够与许多金属（ Mg 、 Ca 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Pt 、 Ag 、 Au 、 Zn 、 Cd 、 Hg 等）室温下形成金属间化合物^[63]，由于锂合金的形成反应通常都是可逆的，因此，在理论上，可以将与锂能够形成合金的金属元素都可以作为锂电池负极材料。但是在形成合金过程中，体积变化大，材料的机械稳定性在锂反复插入脱插过程中逐渐降低，从而粉化失效，造成循环性能差。如果以金属间化合物或复合物取代纯的金属，可以显著改善锂合金负极的循环性能，在一定的电极电位下，即一定的充放电状态下，金属间化合物或复合物中的一种或多种组分能够可逆储锂，也就是能够膨胀/收缩，而其他组分相对活性较差，缓冲反应体积的变化，从而维持材料结构的稳定性。目前研究主要集中在 Sn 基、 Si 基、 Sb 基、 Al 基合金材料上^[64]。

4.2.4 磷化物和氮化物

最近采用过渡金属氮化物和磷化物作为锂离子电池的负极材料的研究引起了人们的研究兴趣。由于具有较低的金属氧化态和较强的金属-非金属共价键，导致了高度固定的金属-阴离子键和高度的电子云定位，因为这种材料具有比相应氧化物更低的锂插入电位。对这些材料的研究说明了阴离子在电化学过程中作用的重要性，并且证实了作为电极材料时，过渡金属化合物的氧化还原的活性中心可能不总是阳离子^[62]。

4.3 电解质

电解质在锂离子电池的正、负极之间起着输送锂离子的作用，电解质与电极的相容性直接影响电池的性能，实用的电解质必须满足一些特殊的性能要求：较高的导电性；有机溶剂的分解电压要高；具有宽的稳定的温度范围；与电极上活性物质不发生化学反应；使用安全无污染等。锂离子电池电解质主要包括液态有机电解液、全固态聚合物电解质、凝胶态聚合物电解质^[65]。

4.3.1 液态有机电解液

锂离子电池有机电解液主要由三个部分组成：电解质锂盐、有机溶剂和添加剂。此外，还含有一些杂质如水、氟化氢、金属离子等^[66]。

锂离子电池电解质锂盐按照阴离子种类可以分为无机阴离子锂盐 (LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 和 LiPF_6 等) 和有机阴离子锂盐 (LiCF_3SO_3 等)。阴离子的结构是影响锂盐性能的重要因素, 具有较小的晶格能是锂盐在有机溶剂中获得一定溶解度的首要条件, 因此, 锂盐阴离子必须具有较大的离子半径, 其次是易于与锂离子解离, 以提高电解液的电导率。此外, 阴离子还必须具有良好的电化学稳定性、热稳定性以及分解产物可以在负极表面形成稳定的 SEI 膜等。 LiClO_4 是研究最久的锂盐, 有适当的电导率、热稳定性和耐氧化稳定性, 但因其本身是一种强氧化剂而不能用于实际电池体系中。 LiBF_4 热稳定性差, 易于水解且电导率较低。 LiAsF_6 具有好的循环效率, 较好的热稳定性和高的电导率, 但因为 As 的存在而限制了它的应用。有机阴离子锂盐存在着腐蚀正极集流体等问题。 LiPF_6 具有突出的氧化稳定性, 高的电导率, 已经在实际电解液体系中得到广泛的应用, 但是它存在着热稳定性差, 易于水解等问题^[67]。近年来, 一种新型的无氟锂盐双草酸硼酸锂 (LiBOB) 被认为是替代 LiPF_6 的最佳锂盐受到了人们的关注^[68]。

电解液中的有机溶剂一般使用有机混和溶剂。它至少由一种挥发性小、介电常数高的有机溶剂 (如碳酸乙烯酯 EC、碳酸丙烯酯 PC) 与一种低黏度、易挥发的有机溶剂 (如碳酸二甲酯 DMC、二甲氧基乙烷 DME、四氢呋喃 THF) 组成。得到的电解质溶液有较低的黏度、较高的介电常数、较低的挥发性。

4.3.2 聚合物电解质

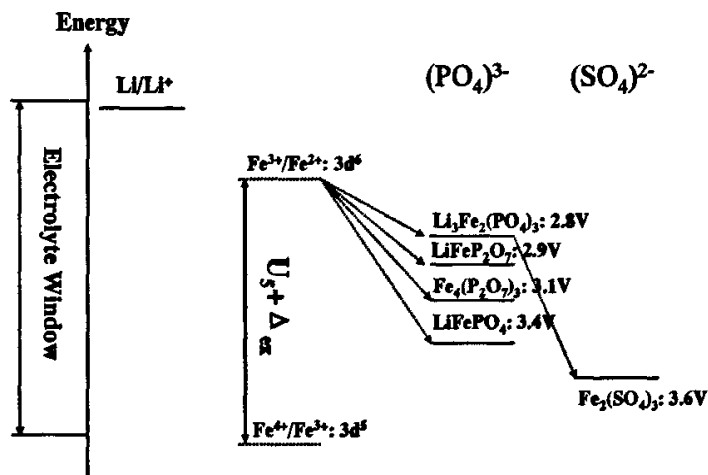
聚合物电解质必须满足化学与电化学稳定性好, 室温电导率高, 高温稳定性好, 不易燃烧, 价格合理等特点。固态聚合物是将电解质盐溶解在聚合物中, 导电机制是首先锂离子与极性基团 (氧、氮等原子) 配位, 在电场作用下, 随着聚合物高弹区分子链段的运动, 锂离子与极性基团不断发生配位与解配位, 从而实现离子的迁移^[69]。缺点是室温电导率低, 人们通过加入纳米氧化物颗粒来进行改性, Xiong^[70]的工作对克服全固态电解质低电导的缺点提出了新的思路。凝胶态电解质是高分子网络中分布有电解质液, 兼有全固态电解质和液体电解质的特点, 已经得到商品化应用。

第五节 橄榄石型正极材料的研究进展

5.1 介绍

由上一节对正极材料的介绍可以得知, 目前广泛研究和应用的金属氧化物材料 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等都各自存在着一些缺点, 难以满足锂离子动力电池正极材料的需要。因此, 开发新型高能廉价的正极材料对发展动力型锂离子电池是至关重要的。铁基化合物价格低廉, 储量丰富, 无毒。从前的研究集中在与 LiCoO_2 同属于层状结构的 LiFeO_2 ^[71] 上, 但是由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的 Fermi 能级与 Li^+/Li 相隔太近, 而 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 又相隔太远^[72], 同时, LiFeO_2 的充电产物 Li_xFeO_2

不稳定, Fe^{3+} 离子半径与 Li^{+} 离子半径之比为 0.88, 大于 0.86, 不满足层状结构的半径准则^[73]。为了解决这些问题, Goodenough 小组研究了一系列具有较大阴离子 $(\text{XO}_4)^{y-}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}, y = 2 \text{ 或者 } 3$) 的化合物, 其中 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 能够稳定结构, 并且可以把 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的氧化还原能级降低到可用的级别。具有强 X-O 共价键的大阴离子通过 Fe-O-X 诱导效应, 稳定了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的反键态, 从而产生适宜的高电压。图四给出了几种铁基磷酸盐和硫酸盐的能级示意图^[74-75]。



图四 几种铁基磷酸盐和硫酸盐的能级示意图

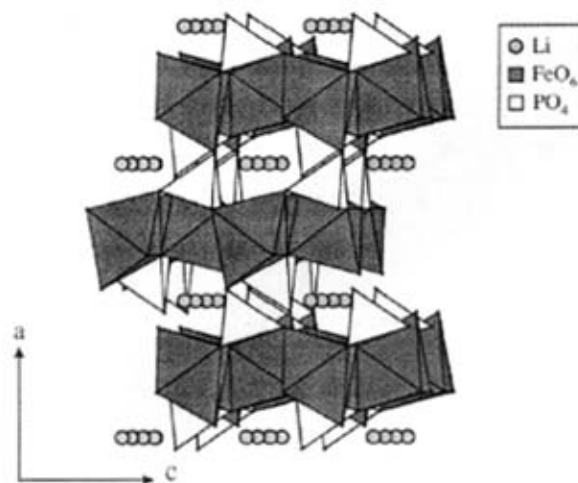
Fig. 4 Schematic energy diagram for some phosphates and sulfides.

其中的具有橄榄石结构的 LiFePO_4 ^[72] 具有 170mAh/g 的理论容量, 3.4V vs. Li/Li^+ 的放电电压, 良好的循环性能和热稳定性, 丰富的原材料来源, 无毒等优点, 将成为理想的锂离子电池正极材料, 尤其适用于动力型电池中。基于材料的容量、平均电压以及振实密度等数据, LiFePO_4 的体积能量密度高于商品化的 LiMn_2O_4 , 质量比能量高于商品化的 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 ^[74]。因此, LiFePO_4 得到了研究者的广泛关注。此外, 同属于橄榄石结构的 LiMnPO_4 ^[72, 76]、 LiNiPO_4 ^[77]、 LiCoPO_4 ^[77-78] 以及具有 Nasicon 结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[79] 等材料得到研究, 但是由于各自存在的缺点而进展缓慢。

5.2 LiFePO₄ 的结构以及充放电机理

LiFePO_4 在自然界是以磷铁锂矿形式存在的, 具有有序的橄榄石型结构, 属于正交晶系, 空间群为 $Pmn2_1$, 是一种稍微扭曲的六方最密堆积结构。晶体由 FeO_6 八面体和 PO_4 四面体构成空间骨架, P 占据四面体位置, 而 Fe 和 Li 则填充在八面体的空隙中, 其中 Fe 占据共角的八面体位置, Li 则占据共边的八面体位置。晶格中 FeO_6 通过 bc 面的公共角连接起来, LiO_6 则形成沿 b 轴方向的共边长链。一个 FeO_6 八面体与两个 LiO_6 八面体和一个 PO_4 四面体共边, 而 PO_4 四面体则与

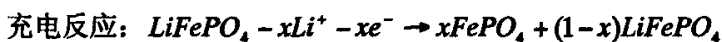
一个 FeO_6 八面体和两个 LiO_6 八面体共边。晶胞参数为 $a=6.008\text{\AA}$, $b=10.334\text{\AA}$, $c=4.693\text{\AA}$, $V=291.392\text{\AA}^3$ [71-72]。 Li^+ 具有一维可移动性, 充放电过程中可以可逆的脱出和嵌入。材料中由于 PO_4 基团对整个框架的稳定作用, 使得 LiFePO_4 具有良好的热稳定性和循环性能。



图五 LiFePO_4 的结构示意图^[80]

Fig. 5 The structure of LiFePO_4 viewed along the b axis^[80].

Goodenough 等人提出的 LiFePO_4 的充放电反应如下^[72]:



反应是在 LiFePO_4 和 FePO_4 两相之间进行, 材料的充放电电压平台展示出了明显的两相反应特征。 FePO_4 的晶胞参数为: $a=5.792\text{\AA}$, $b=9.821\text{\AA}$, $c=4.788\text{\AA}$, $V=272.357\text{\AA}^3$, LiFePO_4 与 FePO_4 具有相同的空间群。在充电过程中, 晶胞中参数 a 和参数 b 变小, 而参数 c 有很小的增大, 体积减小了 6.81%, 而密度增加了 2.59%。充放电过程中体积的变化可以弥补负极的膨胀, 有利于提高锂离子电池的体积利用效率^[73]。

5.3 LiFePO_4 存在的主要问题以及目前改性方法

在 LiFePO_4 的结构中, 由于没有连续的 FeO_6 共边八面体网络, 因此不能形成电子导电; 同时, 由于八面体之间的 PO_4 四面体限制了晶格体积的变化, 从而使得 Li^+ 的嵌入脱出受到了很大的影响, 造成了 LiFePO_4 材料极低的电子导电率和离子扩散速率^[71]。由于材料的这些缺点, 使得材料的倍率特性差, 在大电流充放电时候容量衰减大, 严重的制约了 LiFePO_4 的应用以及发展。因此, 改善电子导电率以及离子扩散速度成为研究 LiFePO_4 的主要方面, 目前, 主要的改善措施有: 通过添加导电剂(碳、金属粉末等)以及掺杂来改善材料的电子导电性; 通

过提高电极工作环境的温度提高离子扩散速度；通过控制制备材料的粒径，缩短离子迁移路径，以减小离子扩散时间。

5.3.1 提高电子导电率

5.3.1.1 添加导电性材料

通过在 LiFePO_4 的合成过程中，加入导电性材料，可以增大颗粒之间的导电性，减小电池极化，从而提高材料的利用率，得到较高的放电容量。通常添加的导电性材料有碳和金属粉末。

加入碳来提高材料的电子导电率的方法是应用最多最有效的一种方法。Prosini^[81]等通过球磨的方法，将高比表面积的导电炭黑添加到 300°C 分解后的混合材料中，再经过球磨混合均匀后，经过 800°C 高温处理 16 小时，制备得到的混和碳 LiFePO_4 电化学性能大大提高，含碳质量百分比为 10% 的 LiFePO_4 在 1.0C 下材料利用率可以达到 50%；在 C/10 下，利用率达到 73%，约为 125mAh/g，而纯粹的 LiFePO_4 在 2.0mA/g 的电流密度下只有 120mAh/g 的容量^[72]。Huang^[82]等将碳凝胶与其他原材料（乙酸锂、乙酸亚铁、磷酸二氢铵）共混，经过分子水平的均匀混合后，经过两步热处理，最终得到 LiFePO_4/C 复合材料，该材料具有良好的电化学性能：在 C/10 倍率下可以得到 163mAh/g 的容量，在 C/5、C/2、5C 的倍率下，分别可以得到理论容量的 93%、90%、70%，尤其在 5C 的高倍率下，容量达到了 120mAh/g，并且循环 800 次以后，容量衰减只有 8% 左右，显示出了极好的性能。

Ravet^[83]对比了不同有机物为碳源制备的覆碳材料的电化学性能，得出了聚芳环化合物具有最好效果的结论。Chen^[84]使用了三种方式加入碳：第一种是将合成的 LiFePO_4 加入糖水中，再经过热处理得到覆碳的材料；第二种是将蔗糖加入到反应原材料中混合均匀，再经过热处理得到覆碳的材料；第三种是先按照第二种方法合成出材料，在按照第一种方法覆碳。制备得到的三种材料中碳的质量百分比含量分别为 2.7%、3.5% 和 6.2%。三种方法制备的材料在 2C 倍率下放电容量超过 120mAh/g，第三种方法制备的材料在 5C 倍率下放电容量可以达到 125mAh/g。此外，Belharouak^[85]等通过气相沉积法包覆碳材料，但该方法对设备要求较高。由此可以看出，采用有机物热解制备的覆碳材料比直接添加炭黑制备的混和碳材料具有更高的放电容量和更好的倍率特性。因此，使用有机物作为碳源的方法得到了越来越广泛的应用。

但是，由于碳的存在形态多样，并且在正极材料中是非活性的，因此，碳的量以及生成碳的形态对覆碳材料的性能影响很大。Zaghib^[86]等人研究了碳含量从 0-12% 的 LiFePO_4 在不同倍率下放电性能，发现 LiFePO_4 的放电容量随着碳含量的增加而增大，碳的存在增加了活性材料的利用率，提高了电极的导电率，但是

却降低了材料的体积能量密度。然而, Dominko^[87]等使用溶胶凝胶法制备了不同碳含量的覆碳的 LiFePO_4 , 并研究了碳层厚度对电化学性能的影响, 他们发现碳层厚度可以通过添加的碳量来控制。通过对碳层厚度为 1-2nm、2-3nm、5-10nm 的覆碳材料倍率性能的研究, 结果显示在中等倍率下, 材料的放电容量受碳层厚度影响较大, 并且碳层越厚, 容量越小。作者认为是由于在中等倍率下, 厚的碳层阻碍了离子的传输, 另外, 碳过多会导致非活性的成分 Fe_3P 生成, 并且降低了材料的密度。Yang^[88]等通过研究碳含量与材料振实密度以及材料的能量密度的关系, 得出了碳含量为 4.55 wt.% 为最佳的结论。Hu^[89, 90]等的研究则指出不同的碳源经过热解可以得到不同形态的碳, 而只有当 D/G (无定形态/石墨化形态) 比值低, sp^2 杂化态的碳含量较多, 材料的导电性才可以增强。这些研究结构表明, 我们在制备覆碳电极材料过程中, 一定要选取合适的碳源种类以及用量。

采用金属为导电剂来提高 LiFePO_4 的电导率的方法也被一些研究者采用。Croce^[91]等采用溶胶凝胶法, 以氢氧化锂、硝酸铁、磷酸溶液为主要原材料, 加入抗坏血酸为还原剂, 添加 1% 质量百分比的金属粉末 (Cu、Ag), 合成的 LiFePO_4 较纯 LiFePO_4 的性能有较大提高, 并且金属粉末的加入没有影响到材料的结构, 却提高了材料的电化学性能。Park^[92]等使用共沉淀的方法, 以 LiOH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 H_3PO_4 作为原材料, AgNO_3 为银源, 经过对沉淀热处理制备得到银分散均匀的 LiFePO_4 , 在 0.2C 倍率下, 首次放电容量可以达到 139mAh/g, 大大高于不含银的材料容量: 121mAh/g。

5.3.1.2 金属离子的掺杂

利用碳和金属等导电材料分散或者包覆的方法, 主要是提高了粒子之间的电导率, 而对于材料本体的导电性基本没有影响。因此, 提高颗粒内部导电性, 亦即提高材料的本体电导率仍是关键的问题。Chung^[93]等通过掺杂少量高价金属离子 (Nb^{5+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 W^{6+} 、 Zr^{4+}), 把 LiFePO_4 的电导率提高了 8 个数量级, 超过了传统的 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 的电导率。作者报道了未掺杂 LiFePO_4 的活化能接近 500meV, 而掺杂后的活化能只有 60-80meV。 LiFePO_4 是一种半导体, 导带与价带之间的能级宽度约为 0.3eV, 作者认为, 在材料的充放电过程中, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比例会发生变化, 从而使得 LiFePO_4 晶体在 P 型和 N 型之间发生变化, 单独的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 导电性都比较差, 但是掺杂后形成 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 混合价态, 有效地增加了 LiFePO_4 的导电性。Shi^[94]等通过第一性原理计算掺杂 Cr^{3+} 离子的也可以降低 LiFePO_4 的活化能, 提高材料的电导率。Herle^[95]等认为掺杂材料的导电性增加是由于原材料中残留的碳以及制备过程中生成的磷化物杂质造成的。尽管目前对掺杂方法提高 LiFePO_4 导电性的原理还没有准确的、被广泛接受的解释, 但是很多研究者依然使用掺杂的方法制备了改性的 LiFePO_4 ^[96-101], 并且制备的材料

具有良好的电化学性能。

5.3.2 改善离子扩散速度

当 LiFePO_4 在充放电过程中发生体积的变化, 而晶格中八面体之间的 PO_4 四面体变化受到限制, 导致了 Li^+ 低的扩散速度。材料颗粒的大小对材料的利用率有很大的影响, 粒径过大, 离子迁移的路程过长, 则容量大小就受到限制。因此, 有效控制 LiFePO_4 的粒子大小是改善离子扩散速度的关键。Yamada^[74]通过控制烧结温度, 制备得到粒径低于 $30\mu\text{m}$ 的 LiFePO_4 , 在 $0.12\text{mA}/\text{cm}^2$ 的低电流密度下放电的初始容量可以达到 165mAh/g 。而 Huang^[82]制备的性能优良的材料粒径小于 200nm 。很多研究者认为, 在制备混和碳、覆碳材料过程中, 碳的加入既提高了材料中颗粒间的导电性, 又限制了晶粒的生长, 达到控制粒径的目的。

温度对材料中离子扩散速度也存在着很大的影响。Takahashi^[102]等研究了工作环境的温度对 LiFePO_4 性能的影响, 他们发现材料中电子的传递和离子的扩散速度随着温度的增加而增大, 测得了材料中离子扩散的表现活化能是电荷传递的表现活化能的两倍, 材料在 20°C 下放电容量为 114mAh/g , 而在 60°C 下放电容量可以达到 133mAh/g , 提高了 16.7% , 作者认为, 在较高温度下材料表现出较大的放电容量主要是由于离子在颗粒中较高的扩散速度引起的。

5.4 LiFePO_4 的制备方法

自从 1997 年, Goodenough 利用固相合成的方法制备 LiFePO_4 以来, 研究者们又使用了其他方法来制备 LiFePO_4 , 如水热法、溶胶凝胶法、共沉淀法、热还原法、乳液干燥法、模板法、脉冲激光沉积法等等。

5.4.1 固相合成法

在制备 LiFePO_4 的研究中, 固相合成法是应用最普遍的一个方法。该方法使用的铁源一般为草酸亚铁或者醋酸亚铁, 锂盐一般为碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂, 磷酸盐通常使用磷酸二氢铵或者磷酸氢二铵。将原材料按化学计量比混合均匀后, 在惰性气氛 (N_2 、 Ar 、 $\text{Ar}+\text{H}_2$ 等) 下, 首先在较低温度下 (300°C 左右) 处理 5-10 小时, 使原材料充分分解, 然后再在高温下 ($550-750^\circ\text{C}$) 处理 10-20 小时^[72, 74-75, 80-81, 84-85, 90, 93, 95-96, 102]。由于反应原材料种类较多 (至少三种), 因此, 该反应方法的关键是原材料混合必须均匀。

Herstedt^[103] 等使用 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 Li_3PO_4 为原材料, 与聚丙烯彻底混合后, 制备出了覆碳的 LiFePO_4 , 其中碳含量为 $0.56\text{wt}\%$, 材料的电导率为 $2 \times 10^{-3}\text{S cm}^{-1}$ 。该合成路线中主要的反应原材料只有两种, 使得更容易混合均匀, 并且烧结过程中避免了 NH_3 等物质的生成。但是纯净的 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 制备比较困难。

固相合成法设备和工艺简单, 制备条件容易控制, 适合于工业化生产, 但是也存在着缺点: 物相不均匀, 产物颗粒较大, 粒度分布范围宽等。

5.4.2 水热法

水热法是指在高温高压下,在水或者蒸汽等流体中进行的有关化学反应的总称^[73]。Yang^[104]等使用 FeSO_4 、 H_3PO_4 以及 LiOH 为主要原材料,以 1.0: 1.0: 3.0 的摩尔比混合,在高压反应釜中 120°C 处理 5 小时以上,然后将浅绿色的沉淀过滤,空气中 40°C 下干燥两个小时即可得到 LiFePO_4 。这个合成路线在制备产物的过程中,可能造成 2/3 的锂浪费。Franger^[105]等则使用 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 Li_3PO_4 为主要原材料,在充满氮气压力为 24 巴的反应釜中, 220°C 下 1 小时,沉淀干燥后即可得到 LiFePO_4 。经过进一步的覆碳处理,材料以 C/20 倍率放电容量可达到 160mAh/g 。Shiraishi^[106]等对水热法制备的 LiFePO_4 进行后续热处理,并研究了热处理前后材料的电化学性能,他们发现经过后续热处理,材料的放电容量从处理前的 65mAh/g 增加到 150mAh/g ,但是颗粒表面生成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 杂质。

水热法制备的材料物相均一,粉体粒径较小,过程简单,但是仅适用于少量材料的制备,难以扩大化生产,对反应设备的要求高,造价大。

5.4.3 溶胶凝胶法

Croce^[91]等首先将 LiOH 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入抗坏血酸溶液中,然后将混合溶液加入到 H_3PO_4 溶液中,通过氨水调节 pH 值,并加入 1% 的铜粉或银粉,作为导电剂,溶液在 60°C 下加热得到凝胶。凝胶在氮气下,分别经过 350°C 下 12 小时和 800°C 下 24 小时热处理,最终得到产物。加入铜粉的材料在 C/5 倍率下可以得到 140mAh/g 的放电容量。Hsu^[107]等以柠檬酸为络合剂,首先将计量比的草酸亚铁和硝酸锂溶解在 1M 的硝酸溶液中,然后加入相应质量的磷酸二氢铵饱和溶液,混合溶液经过缓慢蒸发溶剂得到凝胶,干燥的凝胶在高纯氮气下 $400\text{-}950^\circ\text{C}$ 煅烧得到覆碳的 LiFePO_4 ,复合材料的导电率达到 $2.46 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。Yang^[108]等将乙酸锂、乙酸亚铁和磷酸按照摩尔比 1: 1: 1 比例溶于乙二醇中得到凝胶,直接在氮气下 700°C 对凝胶处理 12 小时,得到覆碳的 LiFePO_4 。得到的复合材料在 2C 倍率下首次放电容量达 150mAh/g ,并且循环 300 周后,容量仍然保持在 125mAh/g 以上。

溶胶凝胶法的前驱体溶液可以达到分子级别的混合,凝胶热处理温度低,制备得到的材料粒径小且均匀,反应容易控制,设备简单,但是合成周期长,较难工业化生产。

5.4.4 共沉淀法

使用共沉淀法合成材料时,通常将沉淀剂加入到混合液中,使沉淀离子的浓度积超过沉淀的平衡浓度积,各组分溶质尽量按比例同时沉淀出来^[109]。Arnold^[110]等将含有化学计量的磷酸亚铁和磷酸锂溶液,通过控制 pH 值,共沉淀出来,沉淀在氮气保护下经过过滤,洗涤,干燥后,在氮气下 $650\text{-}800^\circ\text{C}$ 下处理

12 小时。制备得到的材料在 C/20 倍率下放电容量为 160mAh/g, 在 C/2 倍率下放电容量为 145mAh/g。Park^[111]等将 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 H_3PO_4 溶液加入到 LiOH 溶液中, 得到绿色沉淀, 在氮气下, 沉淀经过洗涤, 干燥, 与高比表面积的炭黑混合均匀后, 在 $\text{N}_2+1\%\text{H}_2$ 气氛下 550-800°C 下处理。制备得到的复合材料粒径为 380nm 左右, 具有好的倍率特性, 当放电倍率从 C/10 增大到 1C 时, 放电容量只减少 13%。Yang^[112]等首先将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 LiNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液混合, 加入抗坏血酸还原三价铁, 再加入 20 wt. % 蔗糖, 经过离心得到沉淀, 然后将沉淀在氮气气氛下经过 350°C 煅烧 10 小时和 600°C 处理 10 小时后, 得到覆碳的 LiFePO_4 。样品在低倍率下 (C/10-C/3) 放电容量是理论容量的 85%, 即为 143.6mAh/g。

共沉淀法具有混合均匀、合成温度低、过程简单、易于大规模生产等优点, 但是由于各组分的沉淀速度存在差异, 可能会导致组成的偏离和均匀性的丧失。

5.4.5 热还原法

在固相合成法中, 使用的铁源主要是二价的草酸亚铁或者醋酸亚铁, 价格较为昂贵, 因此, 研究者使用廉价的三价铁作为铁源, 通过高温还原的方法成功制备了覆碳的 LiFePO_4 复合材料。Barker^[113]等以 Fe_2O_3 、 LiH_2PO_4 为主要原材料, 碳为还原剂和碳源, 使用碳热还原法在高于 650°C 的温度下成功合成了纯相的 LiFePO_4 和掺镁的 LiFePO_4 , 放电容量可以达到 156mAh/g。Mi^[114]等以 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为铁源, 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合均匀后, 加入一定量的聚丙烯。在氮气气氛下 500-800°C 处理 10 小时, 得到覆碳材料。作者认为, 在热处理过程中, 聚丙烯热解生成的活性氢充当了还原剂的作用。得到的材料在 0.1C 倍率下放电容量达 164mAh/g, 0.5C 倍率下达 150mAh/g。Liao^[44, 115-116]等以磷酸铁为铁源, 铁粉为还原剂, 磷酸锂为锂源, 蔗糖为碳源, 高能球磨 24 小时后, 混合材料 600°C 下处理 30 分钟。得到的复合材料在 1C 倍率下放电容量达 138mAh/g, 5C 倍率下放电容量达 109mAh/g。热还原法制备性能优良的 LiFePO_4/C 复合材料的成功, 为 LiFePO_4 工业化生产提供了新的、廉价的方法。

5.4.6 乳液干燥法

Myung^[117]等将按照 1: 1: 1 比例混合的 LiNO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的混合溶液与一油相液形成 W/O 型乳液, 干燥后的前驱体在无空气箱中 300°C 或者 400°C 燃烧一定时间, 得到的粉末然后在 Ar 气氛下, 管式炉中继续热处理。制备的复合材料具有 10^{-4}S cm^{-1} 的导电率, 在 11C 倍率下放电容量超过 90mAh/g。该方法利于优化产物的颗粒大小, 能够形成性能良好的导电碳层。

5.4.7 模板法

模板法是溶胶凝胶法的进一步发展, 可以通过模板得到不同形貌的材料。

Sides^[118]等按照 Croce^[91]等使用的溶胶凝胶的方法,制备了前驱体溶液,以聚碳酸酯膜为模板,经过多次浸渍后,将浸有前驱体的模板在 Ar+5%H₂ 气氛下 250-650°C 处理 12 小时以上,得到纳米纤维状覆碳的 LiFePO₄,在 3C 倍率下放电容量可以达到 165mAh/g,在 65C 下放电容量为理论容量的 36%。Lu^[119]等首先将草酸亚铁、磷酸二氢铵和碳酸锂溶解在硝酸溶液中,调至 LiFePO₄ 浓度为 0.5mol/L,以聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯 (P (St-MMA-AA)) 作为模板,搅拌下将混合溶液滴加入模板中,超声分散,70°C 下干燥,后将粉末在氮气下经过 400°C 下 8 小时和 600-800°C 下 16 小时处理即可。制备得到的材料具有反蛋白石结构,在 6C 倍率下放电容量超过 100mAh/g。该方法难以实用于工业化生产。

5.4.8 脉冲激光沉积法

Iriyama^[120]等首先使用固相合成方法制备出 LiFePO₄,然后将材料压片后在 Ar 中 800°C 煅烧 24 小时,使用常规的脉冲激光沉积系统得到薄层的 LiFePO₄,具有良好的循环性能,循环 100 周后容量保持初始容量的 90%。Sauvage^[121]等通过研究不同厚度 LiFePO₄ 薄膜的电化学性能,他们发现离子电导率是限制薄膜电极的主要因素。该方法是一种制备薄膜电极的方法,但是需要特殊的设备。

此外,微波合成法^[122]、机械合金法^[123]和 FePO₄ 锂化法^[124] 也被研究者用来制备并研究 LiFePO₄ 的电化学性能。

第六节 本论文的工作及其意义

结合第五节对 LiFePO₄ 的概述,以制备具有优良电化学性能的 LiFePO₄ 正极材料为目标,本文开展了以下几个方面的工作:

一、通过固相合成法制备 LiFePO₄ 并且对材料进行混和碳、覆碳、掺杂、混和碳掺杂共用的方法进行改性。首先研究了温度对材料性能的影响。通过 XRD 分析得出,烧结温度在 650°C 以上都可以得到纯晶相的橄榄石型的 LiFePO₄,对比了不同温度制备材料的电化学性能选取 750°C 为最佳的烧结温度。另外,实验结果表明,碳的质量百分比为 5%以及锂按照分子式当量计量制备的材料具有最佳的电化学性能。

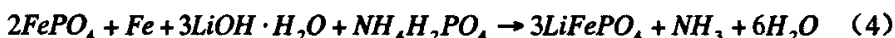
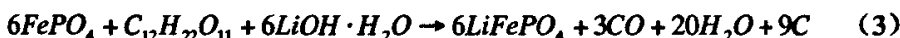
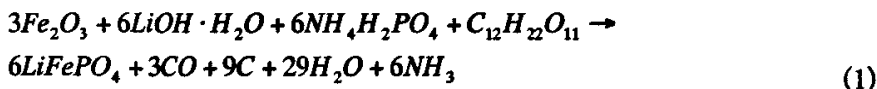
分别以柠檬酸、聚乙烯醇、蔗糖为碳源制备出了覆碳的 LiFePO₄。通过循环伏安、充放电测试发现,有机物为碳源制备的覆碳材料的电化学性能好于乙炔黑为碳源的混和碳材料,尤其以蔗糖为最佳。

掺杂是对 LiFePO₄ 改性的另一种方法。选用了二十多种元素为掺杂物,制备了掺杂的 Li_{0.99}M_{0.01}FePO₄ (M 为掺杂元素),通过研究发现掺杂材料的电化学性能没有得到改善。因此,结合了混和碳和掺杂两种改性的方法,在材料制备过程中既加入乙炔黑为碳源,又加入掺杂物制备出了三十多种混和碳掺杂改性的 LiFePO₄,根据充放电结果,发现混和碳-掺杂改性方法制备的改性材料,放电容

量较单纯混和碳材料更大,循环性能比单纯掺杂材料也有很大程度的提高。其中,掺 Ti 元素的材料电化学性能最好。此外,将混和碳与双掺杂方法共用制备的电极材料也表现出了良好的电化学性能。

以混和碳-掺 Ti 为例,进行了进一步的研究。通过循环伏安的测试,可以计算锂离子的表现扩散系数,得到锂离子在混和碳材料中的表现扩散系数约为 $3.66 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$,在混和碳-掺 Ti 的材料中的值约为 $2.34 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$,远远高于纯 LiFePO_4 的 $1.8 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ 。混和碳与掺杂联用的方法,既可以减小碳的用量,又可以制备电化学性能优良的 LiFePO_4 ,该方法对制备高比能量的 LiFePO_4 改性材料提供了一种新的思路。

二、针对二价铁盐比较昂贵的特点,使用相对廉价的三价铁 (Fe_2O_3 、 FePO_4) 替代二价铁盐,分别以蔗糖和还原铁粉为还原剂,通过热还原反应制备了 LiFePO_4/C 复合材料。主要反应分别为:



研究了反应 (1) 中烧结温度对材料性能的影响。发现 700°C 下制备材料具有最好的电化学性能。根据反应 (4),在 700°C 下烧结的覆碳材料同样具有良好的电化学性能。方法 (2) 和 (3) 制备的复合材料的电化学性能差于方法 (4) 和 (1) 制备材料的性能。利用热还原法成功制备出 LiFePO_4/C 复合材料,充分证实了利用三价铁来制备性能优良的 LiFePO_4/C 复合材料的可行性,利用热还原法制备材料的成本更低,操作更方便,更符合工业化生产的需求。

三、以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原材料,柠檬酸为络合剂,蔗糖为辅助原料,研究了采用水溶液法制备 LiFePO_4/C 复合材料的性能。研究发现,当络合剂浓度与金属离子浓度比超过 2.5 时,通过调节 pH 值,可以得到溶胶凝胶。而当比值低于 2.5 时,只能得到沉淀。由于络合剂的引入,可以使金属离子缓慢释放并且均匀沉淀下来,一定程度上避免了组成的偏离和均匀性的丧失。通过结构、形貌及电化学性能的比较,研究了不同烧结温度的影响,结果表明 750°C 制备的产物具有最好的电化学性能。该方案的提出,对沉淀法制备材料过程中可能出现的各金属离子沉淀不均衡等缺点提供了解决思路。

四、分别使用柠檬酸、柠檬酸+草酸、草酸为络合剂,应用溶胶凝胶法,在 750°C 下制备了电极材料,并研究了其电化学性能。通过 XRD 研究发现,制备的材料中含有较多的杂质。得出结论,溶胶凝胶法较难以应用于 LiFePO_4 的制备。

参考文献

- [1] Yoshio Nishi. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future [J]. *J. Power Sources*, 2001, 100: 101-106
- [2] Martin Winter, Ralph J. Brodd. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104: 4245-4269
- [3] 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗等. 锂离子电池-应用与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 3-5.
- [4] 万传云. 尖晶石 LiMn_2O_4 制备方法及其电化学性质研究[D]. 上海: 复旦大学, 2001
- [5] 郭炳坤, 徐徽, 王先友等. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 1-4.
- [6] Dietmar Rahmer, Stefan Machill, Heike Schlörb, Kerstin Siury, Matthias Kloss, and Waldfried Plieth. Intercalation materials for lithium rechargeable batteries [J]. *J. Solid State Electrochem.*, 1998, 2: 78-84
- [7] 吴浩青, 李永舫. 电化学动力学[M]. 北京: 高等教育出版社-施普林格出版社, 1998: 195-196.
- [8] M. Stanley Whittingham. Lithium Batteries and Cathode Materials [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104: 4271-4301
- [9] K. Mizushima, P. C. Jones and P. J. Wiseman, et al.. $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0 \leq x \leq 1)$: A new cathode material for batteries of high energy density [J]. *Mat. Res. Bull.*, 1980, 15 (6): 783-789
- [10] 张世超. 锂离子电池关键材料的现状与发展[J]. *新材料产业*, 2004, 2: 32-40
- [11] C. Y. Yao, T. H. Kao and C. H. Cheng, et al.. Studies of electrochemical properties of lithium cobalt oxide [J]. *J. Power Sources*, 1995, 54: 491-493
- [12] E. D. Jeong, M. S. Won and Y. B. Shim. Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using LiCoO_2 prepared by a complex formation reaction [J]. *J. Power Sources*, 2003, 119-121: 70-77
- [13] S. G. Kang, S. Y. Kang and K. S. Ryu, et al.. Electrochemical and structural properties of HT- LiCoO_2 and LT- LiCoO_2 prepared by the citrate sol-gel method [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 120: 155-161
- [14] A. Burukhin, O. Brylev and P. Hany. Hydrothermal synthesis of LiCoO_2 for lithium rechargeable batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 151 (1-4): 259-263

- [15] S. M. Lala, L. A. Montoro and J. M. Rosolen. LiCoO_2 sub-microns particles obtained from micro-precipitation in molten stearic acid [J]. J. Power Sources, 2003, 124 (1): 118-123
- [16] Qiang Wu, Wenrong Li and Yan Cheng, et al.. Homogenous LiCoO_2 nanoparticles prepared using surfactant P123 as template and its application to manufacturing ultra-thin-film electrode [J]. Mater. Chem. Phys., 2005, 91: 463-467
- [17] S. Castro-Garcia, MA Senaris-Rodriguez and A. Castro-couceiro. Influence of the synthesis and doping on the morphologic, structural and electrochemical properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Ni, Al, Mg) oxides [J]. Boletin De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Cidrio, 2004, 43 (4): 780-786
- [18] H. Huang, G. V. S. Rao and B. V. R. Chowdari. $\text{LiAl}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ as 4V cathodes for lithium ion batteries [J]. J. Power Sources, 1999, 81-82: 690-695
- [19] X. Yang, J. F. Ni and Y. Y. Huang. Effect of Ti-doping on different morphologic LiCoO_2 [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22 (2): 183-188
- [20] V. L. McLaren, A. R. West and M. Tabuchi. Study of the capacity fading mechanism for Fe-substituted LiCoO_2 positive electrode [J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151 (5): A672-A681
- [21] J. Kim, M. Noh, and J. Cho. Controlled nanoparticle metal phosphates (metal= Al, Fe, Ce and Sr) coatings on LiCoO_2 cathode materials [J]. J. Electrochem. Soc., 2005, 152 (6): A1142-A1148
- [22] J. Cho, T. G. Kim and C. Kim. Comparison of Al_2O_3 and AlPO_4 coated LiCoO_2 cathode materials for a Li-ion cell [J]. J. Power Sources, 2005, 146(1-2): 58-64
- [23] W. Hong, M. C. Chen. Modification of LiCoO_2 by surface coating with $\text{MgO/TiO}_2/\text{SiO}_2$ for high-performance lithium-ion battery [J]. Electrochem. Solid-State Lett., 2006, 9 (2): A82-A85
- [24] H. Miyashiro, A. Yamanaka and M. Tabuchi. Improvement of degradation at elevated temperature and at high state-of-charge storage by ZrO_2 coating on LiCoO_2 [J]. J. Electrochem. Soc., 2006, 153 (2): A348-A353
- [25] Y. Q. Huang, W. Y. Guo and D. C. Li. Synthesis and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21 (5): 736-740
- [26] S. H. Oh, W. T. Jeong and W. I. Cho. Electrochemical characterization of high-performance $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for rechargeable lithium

- batteries [J]. *J. Power Sources*, 2005, 140 (1): 145-150
- [27] A. Rougier, I. Saadoune and P. Gravereau, et al.. Effect of cobalt substitution on cationic distribution in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode materials [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 90: 83-90
- [28] C. J. Han, W. S. Eom and S. M. Lee. Study of the electrochemical properties of Ga-doping $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ synthesized by a sol-gel method [J]. *J. Power Sources*, 2005, 144 (1): 214-219
- [29] W. J. Jiang, L. Qi and K. Ke. Preparation and electrochemical properties studies of Al-doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19 (12): 1280-1284
- [30] B. V. R. Chowdary, G. V. S. Rao and S. Y. Chow. Cathodic behavior of (Co, Ti, Mg)-doped LiNiO_2 [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 140 (1-2): 55-62
- [31] G. T. K. Fey, J. G. Chen and V. Subramanian. Preparation and electrochemical properties of Zn-doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 112 (2): 384-394
- [32] S. H. Park, K. S. Park and M. H. Cho. The effects of oxygen flow rate and anion doping on the performance of the LiNiO_2 electrode for lithium secondary batteries [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2002, 19 (5): 791-796
- [33] 赵铭姝, 张国范, 翟玉春等. 锂离子蓄电池正极材料尖晶石型锰酸锂的制备[J]. *电源技术*, 2001, 25 (3): 246-250
- [34] 万传云, 努丽燕娜, 江志裕. 掺稀土的 $\text{LiM}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 锂离子电池正极材料[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23: 126-128
- [35] J. H. Lee, J. K. Hong and D. H. Jang, et al.. Degradation mechanisms in doped spinels of $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ (M=Li, B, Al, Co, and Ni) for Li secondary batteries [J]. *J. Power Sources*, 2000, 89: 7-14
- [36] D. Zhang, B. N. Popov and R. E. White. Electrochemical investigation of $\text{CrO}_{2.65}$ doped LiMn_2O_4 as a cathode material for lithium-ion batteries [J]. *J. Power Sources*, 1998, 76: 81-90
- [37] M. R. Palacin, G. G. Amatucci and M. Anne, et al.. Electrochemical and structural study of the 3.3V reduction step in defective $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{LiMn}_2\text{O}_{(4-y)}\text{F}_y$ compounds [J]. *J. Power Sources*, 1999, 81-82: 627-631
- [38] J. H. Lee, Y. J. Kim and H. S. Moon, et al.. Characteristics of SnO_x -coated lithium manganese oxide thin film for MEME power system [J]. *Eco-materials Processing & Design Vi Materials Science Forum*, 2005, 486-487: 562-565

- [39] Y. M. Lin, H.C. Wu, Y. C. Yen, et al.. Enhanced high-rate cycling stability of LiMn_2O_4 cathode by ZrO_2 coating for Li-ion battery [J]. J. Electrochem. Soc.. 2005, 152 (8): A1526-A1532
- [40] Z. R. Zhang, Z. L. Gong and Y. Yang. Electrochemical performance and surface properties of bare and TiO_2 -coated cathode materials in lithium-ion batteries [J]. J. Phy. Chem. B, 2004, 108 (45): 17546-17552
- [41] J. S. Kim, C. S. Johnson and J. T. Vaughey, et al.. The electrochemical stability of spinel electrodes coated with ZrO_2 , Al_2O_3 , and SiO_2 from colloidal suspensions [J]. J. Electrochem. Soc.. 2004, 151 (10): A1755-A1761
- [42] H. W. Chan, J. G. Duh and S. R. Sheen, et al.. New surface modified material for LiMn_2O_4 cathode material in Li-ion battery [J]. Surface & Coating Technology. 2005, 200 (5-6): 1330-1334
- [43] M. Yoshio, H. Noguchi, and J. I. Itoh, et al.. Preparation and properties of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode for lithium ion batteries [J]. J. Power Sources. 2000, 90: 176-181
- [44] 廖小珍. 锂离子电池 LiFePO_4/C 复合正极材料制备及其电化学性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2005
- [45] 倪喜芬, 王建营, 孙家跃等. 锂电池正极材料最新研究概况[J]. 化学世界, 2004, 4: 209-211
- [46] 周恒辉, 慈云祥, 刘昌炎. 锂离子电池电极材料研究进展[J]. 化学进展, 1998, 10 (1): 85-94
- [47] 殷雪峰, 刘贵昌. 锂离子电池炭负极材料研究现状与发展[J]. 炭素技术, 2004, 23 (3): 37-41
- [48] 王凤飞, 王新庆, 杨冰等. 锂离子电池负极材料的研究进展[J]. 纳米技术与精密工程, 2004, 2 (3): 192-195
- [49] Y. Kida, K. Yannagida and A. Funahashi, et al.. Electrochemical characteristics of graphite, coke and graphite/coke hybrid carbon as negative electrode materials for lithium secondary batteries [J]. J. Power Sources, 2001, 94: 74-77
- [50] 吴强. 新型锂离子电池正极材料的制备及性能研究[D]. 上海: 复旦大学, 2004
- [51] S. Yang, H. Song and X. Chen. Electrochemical performance of expanded mesocarbon microbeads as anode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochem. Commun., 2006, 8: 137-142
- [52] Y. Liu, J. S. Xue and T. Zheng, et al.. Mechanism of lithium insertion in hard

- carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins [J]. Carbon, 1996, 34 (2): 193-200
- [53] 徐艳辉. 二次锂电池负极材料电化学[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33 (1): 1-4
- [54] T. Zheng, Q. Zhong and J. R. Dahn. High-capacity carbons prepared from phenolic resin for anodes of lithium ion batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142 (11): L211-L214
- [55] 高宏权, 王洪强, 李庆余等. 锂离子电池超高容量负极材料的研究进展[J]. 矿冶工程, 2005, 25 (5): 57-61
- [56] J. R. Dahn, T. Zheng and Y. Liu, et al.. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials [J]. Science, 1995, 270: 590-593
- [57] Y. Idota, T. Kubota and A. Matsufuji, et al.. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material [J]. Science, 1997, 276: 1395-1397
- [58] N. Li, C. R. Martin and B. Scrosati. Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes [J]. J. Power Sources, 2001, 97-98: 240-243
- [59] S. Han, B. Jang and T. Kim, et al.. Simple synthesis of hollow tin dioxide microspheres and their application to lithium-ion battery anodes [J]. Adv. Funct. Mater., 2005, 15 (11): 1845-1850
- [60] C. Kim, M. Noh and M. Choi, et al.. Critical size of a nano SnO₂ electrode for Li-secondary battery [J]. Chem. Mater., 2005, 17: 3297-3301
- [61] P. Poizot, S. Laruelle and S. Grugeon, et al.. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. Nature, 2000, 407: 496-499
- [62] 闫俊美, 杨勇. 非碳类新型锂离子需电池负极材料研究进展[J]. 电源技术, 2004, 28 (7): 435-439
- [63] M. Winter, J. O. Besenhard. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites [J]. Electrochim. Acta, 1999, 45: 31-50
- [64] 任建国, 王科, 何向明等. 锂离子电池合金负极材料的研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17 (4): 597-603
- [65] 禹筱元, 刘业翔, 胡国荣. 锂离子电池用有机电解液和聚合物电解质的研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17 (5): 58-61
- [66] 武山, 庄全超. 锂离子电池有机电解液材料研究进展[J]. 化学研究与应用, 2005, 17 (4): 433-438
- [67] 王成俊, 韩晓丽, 郭爱红等. 锂离子二次电池电解质的研究进展[J]. 天津

- 化工, 2004, 18 (2): 1-3
- [68] 余碧涛, 宁英坤, 李福等. LiBOB 电解液在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池中的电化性能[C]. 中国化学会电化学委员会. 第十三次全国电化学会议论文摘要(上集). 广州: 华南师范大学出版社, 2005: 544-545
- [69] 唐致远, 高飞, 薛建军等. 锂离子电池聚合物电解质的研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23 (12): 1308-1311
- [70] H. M. Xiong, Z. D. Wang and D. P. Liu, et al.. Bonding polymer onto ZnO nanoparticles: An effect method for preparing polymer nanocomposites with tunable luminescence and stable conductivity [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15: 1751-1756
- [71] 倪江锋, 苏光耀, 周恒辉等. 锂离子电池正极材料 LiMPO_4 的研究进展[J]. 化学进展, 2004, 16 (4): 554-560
- [72] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144 (4): 1188-1194
- [73] 张新龙, 胡国荣, 彭忠东等. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的研究进展[J]. 电池, 2003, 33 (4): 252-254
- [74] A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148 (3): A224-A229
- [75] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and C. Masquelier, et al.. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphate [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144 (5): 1609-1613
- [76] M. Yonemura, A. Yamada and Y. Takei, et al.. Comparative kinetic study of olivine Li_xMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151 (9): A1352-A1356
- [77] J. Wolfenstine and J. Allen. $\text{LiNiPO}_4\text{-LiCoPO}_4$ solid solutions as cathodes [J]. *J. Power Sources*, 2004, 136: 150-153
- [78] S. Okada, S. Sawa and M. Egashira, et al.. Cathode properties of phospho-olivine LiMPO_4 for lithium secondary batteries [J]. *J. Power Sources*, 2001, 97-98: 430-432
- [79] S. C. Yin, H. Grondey and P. Strobel, et al.. Charge ordering in lithium vanadium phosphates: Electrode materials for lithium ion batteries [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 326-327
- [80] A. S. Andersson, J. O. Thomas and B. Kalska, et al.. Thermal stability of

- LiFePO₄-based cathodes [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2000, 3 (2): 66-68
- [81] P. P. Prosini, D. Zane and M. Pasquali. Improved electrochemical performance of a LiFePO₄-based composite electrode [J]. *Electrochim. Acta.*, 2001, 46: 3517-3523
- [82] H. Huang, S. C. Yin and L. F. Nazar. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, 4 (10): A170-A172
- [83] N. Ravet, Y. Chouinard and J. F. Magnan, et al.. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. *J. Power Sources*, 2001, 97-98: 503-507
- [84] Z. Chen and J. R. Dahn. Reducing carbon in LiFePO₄/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149 (9): A1184-A1189
- [85] I. Belharouak, C. Johnson and K. Amine. Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated LiFePO₄ [J]. *Electrochem. Commun.*, 2005, 7: 983-988
- [86] K. Zaghib, J. Shim and A. Guerfi, et al.. Effect of carbon source as additive in LiFePO₄ as positive electrode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, 8 (4): A207-A210
- [87] R. Dominko, M. Gaberscek and M. Remskar, et al.. Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO₄/C composites [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152 (3): A607-A610
- [88] S. T. Yang, N. H. Zhao and H. Y. Dong, et al.. Synthesis and characterization of LiFePO₄ cathode material dispersed with nano-structured carbon [J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 51: 166-171
- [89] Y. Hu, M. M. Doeff and R. Kostecki, et al.. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO₄ in lithium batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151 (8): A1279-A1285
- [90] M. M. Doeff, Y. Hu and F. McLarnon, et al.. Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO₄ [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6 (10): A207-A209
- [91] F. Croce, A. D. Epifanio and J. Hassoun, et al.. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO₄ lithium battery cathode [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, 5 (3): A47-A50
- [92] K. S. Park, J. T. Son and H. T. Chung, et al.. Surface modification by silver

- coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. Solid State Commun., 2004, 129: 311-314
- [93] S. Y. Chung, J. Bloking and Y. M. Chiang. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. Nat. Mater., 2002, 1: 123-128
- [94] S. Shi, L. Liu and C. Ouyang, et al.. Enhancement of electronic conductivity of LiFePO_4 by Cr doping and its identification by first-principles calculations [J]. Phys. Rev. B, 2003, 68: 195108
- [95] P. S. Herle, B. Ellis and N. Coombs, et al.. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates [J]. Nat. Mater., 2004, 3: 147-152
- [96] S. Y. Chung and Y. M. Chiang. Microscale measurements of the electrical conductivity of doped LiFePO_4 [J]. Electrochem. Solid-State Lett., 2003, 6 (12): A278-A281
- [97] G. X. Wang, S. L. Bewlay and K. Konstantinov, et al.. Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes [J]. Electrochim. Acta, 2004, 50: 443-447
- [98] G. X. Wang, S. Bewlay and J. Yao, et al.. Characterization of $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (M=Mg, Zr, Ti) cathode materials prepared by the sol-gel method [J]. Electrochem. Solid-State Lett., 2004, 7 (12): A503-A506
- [99] M. Abbate, S. M. Lala and L. A. Montoro, et al.. Ti-, Al-, and Cu- doping induced gap states in LiFePO_4 [J]. Electrochem. Solid-State Lett., 2005, 8 (6): A288-A290
- [100] J. F. Ni, H. H. Zhou and J. T. Chen, et al.. LiFePO_4 doped with ions prepared by co-precipitation method [J]. Mater. Lett., 2005, 59: 2361-2365
- [101] G. X. Wang, S. Bewlay and S. A. Needham, et al.. Synthesis and characterization of LiFePO_4 and $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ cathode materials [J]. J. Electrochem. Soc., 2006, 153 (1): A25-A31
- [102] M. Takahashi, S. Tobishima and K. Takei, et al.. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 283-289
- [103] M. Herstedt, M. Sijerndahl and A. Nyten, et al.. Surface chemistry of carbon-treated LiFePO_4 particles for Li-ion battery cathode studies by PES [J]. Electrochem. Solid-State Lett., 2003, 6 (9): A202-A206
- [104] S. Yang, P. Y. Zavalij and M. S. Whittingham. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. Electrochem. Commun., 2001, 1: 505-508

- [105] S.Franger, F. L. Cras and C. Bourbon, et al.. LiFePO_4 synthesis routes for enhanced electrochemical performance [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, 5 (10): A231-A233
- [106] K. Shiraishi, K. Dokko and K. Kanamura. Formation of impurities on phospho-olivine LiFePO_4 during hydrothermal synthesis [J]. *J. Power Sources*, 2005, 146: 555-558
- [107] K. F. Hsu, S. Y. Tsay and B. J. Hwang. Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO_4 cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14: 2690-2695
- [108] J. Yang and J. J. Xu. Nonaqueous sol-gel synthesis of high-performance LiFePO_4 [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7 (12): A515-A518
- [109] 李节宾, 侯毓梯, 张赞峰等. 锂离子电池正极材料的发展研究[J]. *火工品*, 2003, 2: 47-49
- [110] G. Arnold, J. Garche and R. Hemmer, et al.. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique [J]. *J. Power Sources*, 2003, 119-121: 247-251
- [111] K. S. Park, K. T. Kang and S. B. Lee, et al.. Synthesis of LiFePO_4 with fine particle by co-precipitation method [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2004, 39: 1803-1810
- [112] M. R. Yang, W. H. Ke and S. H. Wu. Preparation of LiFePO_4 powders by co-precipitation [J]. *J. Power Sources*, 2005, 146: 539-543
- [113] J. Barker, M. Y. Saidi and J. L. Swoyer. Lithium iron(II) phosphor-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6 (3): A53-A55
- [114] C. H. Mi, X. B. Zhao and G. S. Cao, et al.. In situ synthesis and properties of carbon-coated LiFePO_4 as Li-ion battery cathodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152 (3): A483-A487
- [115] X. Z. Liao, Z. F. Ma and L. Wang, et al.. A novel synthesis route for LiFePO_4/C cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7 (12): A522-A525
- [116] X. Z. Liao, Z. F. Ma and Y. S. He, et al.. Electrochemical behavior of LiFePO_4/C cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152 (10): A1969-A1973
- [117] S. T. Myung, S. Komaba and N. Hirosaki, et al.. Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO_4/C composite and its electrochemical properties as lithium

- intercalation material [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 4213-4222
- [118] C. R. Sides, F. Croce and V. Y. Young, et al.. A high-rate, nanocomposite LiFePO_4 /carbon cathode [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, 8 (9): A484-A487
- [119] J. Lu, Z. Tang and Z. Zhang, et al.. Preparation of LiFePO_4 with inverse opal structure and its satisfactory electrochemical properties [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2005, 40: 2039-2046
- [120] Y. Iriyama, M. Yokoyama and C. Yada, et al.. Preparation of LiFePO_4 thin films by pulsed laser deposition and their electrochemical properties [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7 (10): A340-A342
- [121] F. Sauvage, E. Baudrin and L. Gengembre, et al.. Effect of texture on the electrochemical properties of LiFePO_4 thin films [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 1869-1876
- [122] M. Higuchi, K. Katayama and Y. Azuma, et al.. Synthesis of LiFePO_4 cathode material by microwave processing [J]. *J. Power Sources*, 2003, 119-121: 258-261
- [123] S. J. Kwon, C. W. Kim and W. T. Jeong, et al.. Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO_4 as a cathode material prepared by mechanical alloying [J]. *J. Power Sources*, 2004, 137: 93-99
- [124] P. P. Prosini, M. Carewska and S. Scaccia, et al.. A new synthetic route for preparing LiFePO_4 with enhanced electrochemical performance [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149 (7): A886-A890

第二章 实验技术及试剂

第一节 实验用到的试剂和仪器

1.1 实验药品

草酸亚铁:	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fluka, 纯度 $\geq 98.0\%$
氢氧化锂:	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 上海恒信化学试剂有限公司, A.R
磷酸二氢铵:	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 上海恒信化学试剂有限公司, A.R
三氧化二铁:	Fe_2O_3 , 国药集团上海化学试剂有限公司, A.R
还原铁粉:	Fe, 中国医药(集团)上海化学试剂公司, A.R
磷酸铁:	$\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 中国医药(集团)上海化学试剂公司, A.R
硝酸铁:	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 中国医药(集团)上海化学试剂公司, A.R
乙酸锂:	$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 上海恒信化学试剂有限公司, A.R
蔗糖:	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 上海试剂一厂, A.R
乙炔黑:	Timal 粒度 ≤ 15 微米
柠檬酸:	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 上海试剂一厂, A.R
聚乙烯醇:	PVA, M=1600, 上海三浦化工有限公司, C.P
草酸:	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 上海试剂四厂昆山分厂, A.R
丙酮:	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 上海试剂四厂昆山分厂, A.R
无水乙醇:	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 上海振兴化工一厂, A.R
高纯锂片:	Li, 北京有色金属研究院
电解液:	Ferro 1M LiPF_6 EC/DMC=1:1 (vol. %) 密度(20°C): 1.3004 g/ml HF, ppm: 10 电导率(25°C): 11.69 mS/cm 水, ppm: 5
60%的聚四氟乙烯乳液:	PTFE, 上海化工厂
氨水:	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 太仓市直塘化工厂, A.R
五氧化二磷:	P_2O_5 , 上海凌峰化学试剂有限公司, A.R
二氧化钛:	TiO_2 , 上海化学试剂站分装厂, C.P
二氧化锡:	SnO_2 , 中国医药(集团)上海化学试剂公司, A.R

乙酸银:	$CH_3COOAg \cdot H_2O$, 上海试剂一厂, C.P
乙酸钴:	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$, 上海试剂二厂, A.R
乙酸镍:	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 上海试剂总厂第二分厂, C.P
乙酸铅:	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 上海试剂二厂, C.P
三氧化二硼:	B_2O_3 , 云岭化工厂, C.P
氢氧化铝:	$Al(OH)_3$, 金山化工厂, A.R
碳酸钙:	$CaCO_3$, 上海试剂三厂, C.P
碳酸钡:	$BaCO_3$, 泗联化工厂, C.P
三氧化铬:	CrO_3 , 中普化工有限公司, A.R
乙酸镁:	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 中国医药(集团)上海化学试剂公司, A.R
乙酸锰:	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 中国医药(集团)上海化学试剂公司, A.R
氧化锆:	GeO_2 , 中国医药(集团)上海化学试剂公司, A.R
氧化钪:	Sc_2O_3 , Johnson Matthey Chemicals Limited Company, A.R
三氧化钼:	MoO_3 , 上海化学试剂站分装厂, A.R
氧化锌:	ZnO , 中国医药(集团)上海化学试剂公司, A.R
二氧化锆:	ZrO_2 , 上海试剂厂, C.P
氧化镨:	Pr_6O_{11} , 上海试剂厂, C.P
硝酸铈:	$Ce(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 北京新华化学试剂厂, C.P
氧化铜:	CuO , 西安化学试剂厂, A.R
氧化铟:	In_2O_3 , 上海试剂厂, A.R
硝酸镧:	$La(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, 公私合营华贸化工厂, C.P
五氧化二钒:	V_2O_5 , 北京化工厂, C.P
三氧化二铈:	Eu_2O_3 , 上海迈坤化工有限公司, C.P
二氧化硅:	SiO_2 , 上海试剂四厂, A.R
三氧化二钐:	Sm_2O_3 , 上海化学试剂站分装厂, A.R
三氧化二铈:	Y_2O_3 , 陕西开达化工有限公司, C.P
三氧化二钕:	Nd_2O_3 , 北京市海淀区新星试剂厂, A.R
五氧化二铌:	Nb_2O_5 , 株洲天龙金属材料有限公司, C.P
三氧化二锑:	Sb_2O_3 , 木利锑业有限公司, C.P

二氧化碲: TeO_2 , 亚光经贸有限公司, A.R
三氧化钨: WO_3 , 菱湖精细化工厂, A.R

1.2 实验仪器

真空干燥箱 上海实验仪器总厂, 使用温度: 室温-200°C, 真空度<0.1Pa
Sk-2-10 型管式电阻炉 额定功率 2KW, 额定温度 1000°C, 上海实验电炉厂
恒温磁力搅拌器 81-2 型, 上海思乐仪器厂
CHI660A 电化学工作站
力兴程序控制仪 型号: PCBT-138-32D-A, 武汉力兴(火炬)电源有限公司
蓝电充放电仪 型号: CT2001A
EG&G (EG&G5210) Potentiostat/Galvanostat Model 273A Applied Research
超声波清洗仪 型号: SCQ 250F, 上海轻超超声波仪器有限公司
点焊机 型号: DNJ-3, 上海申达焊接设备厂
台式压力机 型号: JB04-1, 浙江萧山金龟机械有限公司
油压千斤顶 型号: QYL12.5D, 上海中联千斤顶公司
XRD Bruker D8 Advanced Spectrometer
SEM Philips XL 30
TEM Japan JEOL JEM 2011
TGA-DTA Perkin Elmer DTA-7 & TGA-7
FTIR Nicolet 360 型
Raman Dilor, LabRam-1B 型拉曼光谱仪
手套箱 干燥空气, 湿度在 10ppm 以下

第二节 实验

2.1 橄榄石型正极材料 LiFePO_4 的制备

2.1.1 传统固相合成方法制备混和碳、覆碳、掺杂的 LiFePO_4

以草酸亚铁、磷酸二氢铵和氢氧化锂为主要原材料, 各种碳源和掺杂化合物以一定的比例直接加入到原材料中, 在丙酮相中球磨混合均匀后, 蒸发丙酮, 干燥的混合粉末依次在氩氢混合气中经过低温和高温两步热处理, 最终得到混和碳、覆碳、掺杂的磷酸铁锂。具体操作步骤详见第三章。

2.1.2 热还原法制备覆碳的 LiFePO_4

以两种三价铁 (Fe_2O_3 、 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 为铁源, 分别使用还原铁粉和蔗糖为还原剂, 根据相应的四个不同的化学反应方程式, 称取相应质量的其他反应必需的化合物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等), 在丙酮相中球磨混合均匀后, 蒸发丙酮,

干燥的混合粉末依次在氩氢混合气中经过低温和高温两步热处理,最终得到覆碳的磷酸铁锂。具体操作步骤详见第四章。

2.1.3 沉淀法制备覆碳的 LiFePO_4

以柠檬酸为络合剂,与金属离子以一定的比例称取适量的柠檬酸,溶入去离子水中,依次溶入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、蔗糖等,使用氨水调节 pH 值到恰好有沉淀出现,混合溶液在 $60\text{--}80^\circ\text{C}$ 下搅拌蒸发溶剂。溶剂蒸发完毕后,将干燥的沉淀在氩氢混合气中经过低温和高温两步热处理,最终得到覆碳的磷酸铁锂。具体操作步骤详见第五章。

2.1.4 溶胶-凝胶法制备覆碳的 LiFePO_4

使用柠檬酸、草酸以及两者混合物为络合剂,溶于去离子水中,然后按照金属离子与络合剂不同的比例,将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、蔗糖等溶解,用氨水调节 pH 到一定的值,混合溶液在 $60\text{--}80^\circ\text{C}$ 下搅拌蒸发溶剂,直至形成溶胶、凝胶。将干凝胶在氩氢混合气中经过低温和高温两步热处理,最终得到覆碳的磷酸铁锂。具体操作步骤详见第六章。

2.2 橄榄石型正极材料 LiFePO_4 的物理性质测定

2.2.1 热重分析 (TGA) 和差热分析 (DTA) [1]

热重分析是研究试样在恒温或者等速升温过程中,其质量随时间或者温度变化的关系。试样在受热过程中所发生的物理化学变化往往伴随着焓的变化,使样品与参照物之间形成一定的温度差,可以得到差热分析曲线,从而可以了解有关的热力学和热动力学方面的信息,以便研究产物的生成机理。

本文采用 Perkin Elmer DTA7 和 TGA7 对前驱体进行差热和热重分析测试。升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围是室温到 900°C ,实验中采用的气氛为氩氢混合气 ($\text{Ar}+5\%\text{H}_2$)。

2.2.2 X 射线粉末衍射 (XRD)

X 射线粉末衍射是确定物质结构的一种简单而有效的实验手段。当一定波长的 X 射线照射到晶体上,就会出现衍射现象,衍射峰的位置和衍射强度完全取决于该物质的内部结构特点,利用衍射数据可以对晶体的物相以及结构进行分析。得到诸如物相的定性分析、晶体参数、晶体粒度大小和晶格变化等信息。

本文采用 Bruker 公司的 D8 型高级 X 射线衍射仪来测定不同条件下制备的 LiFePO_4 的结构。具体实验条件是:使用 Cu 靶, $\lambda(\text{CuK}\alpha)=1.54060\text{ \AA}$,以 $4.5^\circ/\text{min}$ 的扫描速度在 $10^\circ\text{--}90^\circ$ 之间进行扫描。

2.2.3 扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM)

扫描电镜和透射电镜是观察试样颗粒形貌、大小方便而又直观的两种测量方法。通过这两种方法可以直接观察到不同条件下制备的 LiFePO_4 样品颗粒的大

小、均匀性等形貌特点。

本文中采用 Philips 公司的 XL 30 型扫描电镜和 Japan JEOL JEM 2011 型透射电镜对材料形貌进行测试。

2.2.4 傅立叶变化红外光谱 (FTIR) [1-2]

分子的振动能级发生跃迁总是伴随着转动能级的跃迁, 所得到的振动-转动光谱出现在红外波段, 因此分子的振动-转动光谱称为红外光谱。红外光谱是一种有效的检测物质分子结构以及成分等方面信息的方法。

本文中使用 Nicolet 360 型傅立叶变换红外光谱仪测定不同条件下制备的覆碳的 LiFePO_4 的结构。

2.2.5 拉曼光谱[3]

当光照射到物质上时会发生非弹性散射, 散射光中除有与激发光波长相同的弹性成分(瑞利散射)外, 还有比激发光波长长的和短的成分, 后一现象统称为拉曼效应, 这种非弹性散射称为拉曼散射, 一般把瑞利散射和拉曼散射合起来形成的光谱称为拉曼光谱。

本文使用法国 Dilor 公司的 LabRam-1B 型拉曼光谱仪测定不同条件下制备的 LiFePO_4 的结构以及碳的形态。激发波长为 632.8nm, 功率为 3mW。

2.3 橄榄石型正极材料 LiFePO_4 的电化学性能测定

2.3.1 实验电池的组装

本文采用 CR2016 型扣式电池测试所制备的混和碳、覆碳、掺杂的 LiFePO_4 材料的电化学性能。制备正极时, 将电极活性物质、导电剂(碳细)、粘结剂(PTFE)按照质量百分比为 80: 15: 5 的比例混合, 涂覆在焊有镍网的正极壳中, 室温下放置 5 个小时以上后, 压力机下压实。转入真空干燥箱中干燥, 同时也要将负极壳、隔膜等一同干燥。干燥温度为 90 度左右, 时间大于 8 个小时。

手套箱中组装扣式电池, 刮去表面氧化层的高纯锂片为负极。

2.3.2 三电极电解池的组装

三电极电解池的装置如图 1。

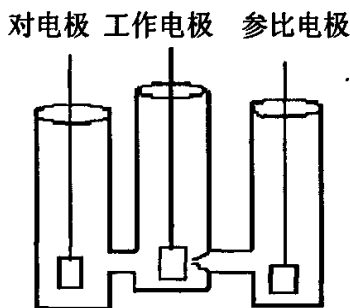


图 1 管式三电极电解池结构示意图

Fig. 1 Schematic overview of tri-electrode button cell.

将质量比为 80: 15: 5 的混合正极材料涂覆在连接有镍丝的镍网上, 室温下放置 5 个小时以上后, 压力机下压实, 真空干燥箱中干燥。对电极和参比电极均采用高纯锂片。手套箱中进行组装, 最后使用石蜡封口以进一步防止空气中水分对有机电解液的影响。

2.3.3 恒电流充放电测试

将封口后的扣式电池在型号为 PCBT-138-32D-A 的力兴程序控制仪和型号为 CT2001A 的蓝电充放电仪上进行恒流充放电测试。充放电电压区间为 2.0-4.5V, 充放电温度为 23°C 左右。

2.3.4 循环伏安 (CV) 的测试^[4]

循环伏安技术是一种实验设备简单、操作方便的研究电化学体系的试验技术。通过线形扫描, 从起始电位 f_1 以一定的扫速扫描到设定电位 f_2 后, 再以相同的扫速从 f_2 变到 f_1 , 或在两个电位之间多次往复循环扫描。可以在较短的时间内观测到较宽电势范围内电极过程的变化, 可以推得峰值电流 (I_p)、峰值电位 (f_p) 与扫描速度 (v)、反应粒子浓度 (c) 及动力学参数等一系列特征关系, 为电极过程的研究提供了丰富的电化学信息。

电极电势随时间呈对称三角波形的变化:

当 $0 < t \leq \lambda$, $f(t) = f_1 - vt$ (负方向扫描)

$t > \lambda$, $f(t) = f_1 - 2v\lambda + vt$

将组装好的三电极电解池作为研究体系, 进行不同扫速和不同扫描区间的循环伏安测试, 本文的循环伏安曲线在 CHI instrument 公司的 CHI 660 电化学工作站测试仪上进行的。

2.3.5 交流阻抗的测试^[4-8]

用小幅度正弦波交流电信号使电极极化同时测量其阻抗响应的方法称为交流阻抗法。用 ≤ 5 毫伏的小幅度正弦波交流信号作为激励信号时, 电极上出现的极化现象仅取决于体系的微分电性质, 并且长时间对电极进行极化, 不会导致极化现象的严重积累性发展, 测量结果的数学处理比较简单, 实验的重现性好。根据对响应信号的测量, 可以把实测的结果画成 Bode 图或者 Nyquist 图, 将参数元件组成的电路或分布参数电路的交流阻抗谱进行比较, 便可把系统的电化学过程用由各种元件 (电阻、电容、电感等) 串、并联组成电路来模拟, 从而确定电解池内被测体系中物质的浓度或者相关电化学性能。这一方法可以研究体系中电极反应的机理、电极过程动力学参数的信息、吸脱附等许多重要信息。

本论文的交流阻抗谱的测试是在 EG&G Model 5210 锁相放大器和 EG&G Model 273A 上联合完成。测试了正极材料在不同充放电深度下的交流阻抗谱图。

参考文献

- [1] 项一非, 李树家. 中级物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 1-5, 203.
- [2] 吴瑾光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 1.
- [3] 红外光谱与拉曼光谱, 可由此网站下载:
<http://www.emuch.net/bbs/attachment.php?aid=68482&checkid=07ada&download=1>
- [4] 周仲柏, 陈永言. 电极过程动力学基础教程[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1989: 252-310.
- [5] 藤岛昭, 相泽益男, 井上撤著, 姚建年译. 电化学测定方法[M]. 北京: 北京大学出版社, 1995: 147-170, 204-218.
- [6] 查全性. 电极过程动力学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 273-305.
- [7] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 27.
- [8] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 20-37.

第三章 固相合成法制备橄榄石型 LiFePO_4 及其改性研究

第一节 引言

橄榄石型的 LiFePO_4 自 1997 年被应用于锂离子电池正极材料以来^[1], 以其热稳定性好、循环性能优良、原材料丰富、价廉无污染等优点, 深受研究者的重视, 并试图将其作为动力型锂离子电池的正极材料, 开发性能优良的、成本低廉的新型锂离子动力电池。

然而, LiFePO_4 由于其结构的限制, 使其具有低的电子导电性和低的离子迁移速率, 严重制约了该种材料的倍率特性, 大大阻碍了 LiFePO_4 在实用电池体系的商业化应用。因此, 对 LiFePO_4 的改性研究是提高其电化学性能的主要研究方向, 也是一项重要的科研任务。目前的改性方法主要是通过添加导电物质和掺杂来提高材料的电子导电率; 通过控制制备条件, 以达到控制产物颗粒粒径大小的目的, 进而改善材料中离子扩散速率低的缺点。碳作为导电剂得到了最广泛的应用, 碳的加入形式主要是物理混合^[2]和有机物热解^[3]两种方式, 加入方式不同, 对材料的影响也不同, 后者具有更好的添加效果^[4]。掺杂^[5]是一种有效的提高材料本体电导率的改性方法。

LiFePO_4 的制备方法有很多种, 固相合成法是最早被使用, 也是最普遍应用的方法。该方法是将二价铁盐(草酸亚铁或者醋酸亚铁)、锂盐(氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂等)和磷酸的铵盐(磷酸二氢铵或磷酸氢二铵)按照当量比例混合均匀, 在惰性气氛下经过较低(300°C 左右)和较高($500\text{--}750^\circ\text{C}$)两个温度焙烧而成^[1-6]。较高的焙烧温度对材料的形貌、粒径、电化学性能等的影响较大, 因此, 选择适当的合成温度是必须的。

为了得到性能优良的正极材料, 我们从制备改性的 LiFePO_4 入手, 分别制备出了混和碳、掺杂的 LiFePO_4 。通过对它们的研究发现, 碳的加入可以有效改善材料的电子电导率和减少材料的粒径, 大大提高了材料的放电容量以及循环性能, 但是由于碳是非活性正极材料, 并且密度小于 LiFePO_4 , 从而减小了电极材料的振实密度, 最终导致材料的体积能量密度和质量比能量的减小。有研究表明, 当碳含量从 0 增加到 15 wt.% 时, 其体积能量密度和质量比能量将减小 22% 和 15%。而掺杂的方法却可以避免能量密度的损失, 但是单独掺杂的改性方法对提高材料电化学性能方面的效果不够显著。因此, 我们将两种改性方法结合起来, 通过混和碳提高材料颗粒之间的电导率, 掺杂提高材料本体电导率, 以期能够使用尽量少的碳, 得到良好的改性效果。并对碳含量, 掺杂量等进行进一步研究。

同时, 选用了三种有机物(柠檬酸、聚乙烯醇、蔗糖)作为碳源制备出覆碳的 LiFePO_4 , 并通过 FTIR 和 Raman 对其进行结构方面的研究, 以便能够找到具有较好改性效果的碳源。

第二节 固相合成法制备混和碳、覆碳、掺杂 LiFePO_4 的研究实验

2.1 纯粹、混和碳、覆碳、掺杂的 LiFePO_4 的制备

使用草酸亚铁 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、氢氧化锂 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 为主要原材料, 按照等摩尔比称取一定量的原材料, 在丙酮相中球磨 6 小时, 转速为 450 转/分。球磨结束后, 室温下蒸发丙酮, 然后将干燥的混合材料装入瓷舟中, 在 $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ 的混合气氛下 350°C 处理 5 小时。冷却至室温后, 将分解后的粉末压片, 然后在相同的气氛下在较高温度下 ($550-850^\circ\text{C}$) 处理 15h。即可得到纯的 LiFePO_4 。产物研磨后过 300 目筛子, 置于干燥器中保存待用。

混和碳(碳源为乙炔黑)、覆碳(碳源为柠檬酸、聚乙烯醇、蔗糖等)的 LiFePO_4 制备是按照一定的碳含量称取各种碳源, 直接加入到初始原材料中球磨, 然后经过相同的两步热处理(具体同上), 最终得到混和碳、覆碳的 LiFePO_4 。

掺杂的 LiFePO_4 是按照分子式 $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ (M 为掺杂元素) 称取相应比例的原材料, 经过球磨, 经过两步热处理(具体同上), 最终得到掺杂的产物。

2.2 制备产物的性能测试

采用 Perkin Elmer DTA7 和 Perkin Elmer TGA7 仪器对混合后的原材料进行热重和差热分析。使用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪对不同条件下制备的产物进行结构分析, 靶源为铜靶 ($\text{CuK}\alpha$)。制备得到的不同产物的形貌以及粒子大小使用 Philips XL30 型扫描电镜和 Japan JEOL JEM 2011 型透射电镜来检测。混和碳、覆碳的 LiFePO_4 的微观结构采用 Nicolet 360 型傅立叶变换红外光谱仪和法国 Dilor 的 LabRam-1B 型拉曼光谱仪进行测定。

制备的各类 LiFePO_4 的充放电性能是通过 CR2016 型扣式电池进行测试的, 正极材料组成为: 活性物质: 导电剂: 粘结剂的质量百分比为 80: 15: 5, 活性物质的质量为 20mg, 负极材料为锂片, 隔膜使用 Celgard 公司生产的 Celgard2300 聚丙烯膜, 电解液使用的是 Ferro 公司的含有 1M LiPF_6 体积比为 1: 1 的 EC (碳酸乙烯酯) 和 DMC (碳酸二甲酯) 混合有机电解液。实验电池是在手套箱中组装的, 扣式电池的封口是使用型号为 JB04-1 的台式压力机。充放电是在力兴和蓝电充放电仪上通过恒电流进行, 充放电区间为 2.0-4.5V, 测试温度为 23°C 左

右。材料的循环伏安特性和交流阻抗测试是采用管式三电极电解池体系，工作电极组成同扣式电池，活性物质为 4mg，对电极和参比电极均采用锂片。

第三节 混和碳的 LiFePO_4 的性能研究

3.1 添加碳的 LiFePO_4 与纯粹的 LiFePO_4 电化学性能

由于 LiFePO_4 材料非常低的导电率，加入碳可以提高其导电性能，从而提高了材料的电化学性能。我们首先在相同的条件下，采用固相合成的方法制备了纯粹的 LiFePO_4 以及添加有碳的 LiFePO_4 ，并通过充放电测试了这两种材料在 0.1C 下充放电的电化学性能。图 1 中给出了两种材料在第一周的充放电曲线以及循环性能。

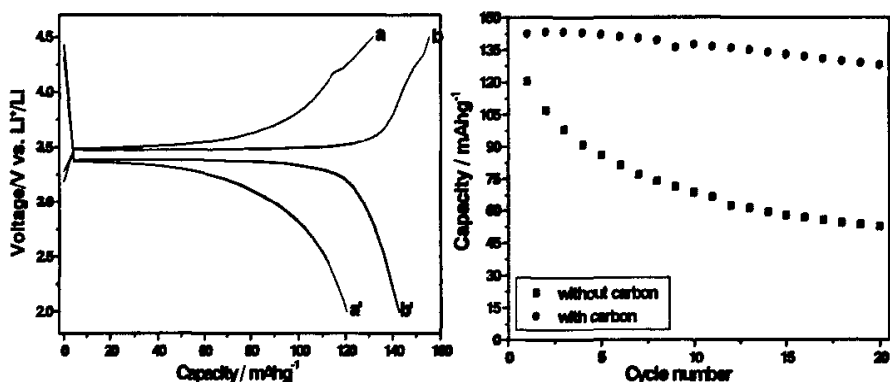


图 1 纯粹和添加碳 LiFePO_4 第一周充放电曲线（左图）以及两种材料放电的循环性能（右图）（a, a': 纯粹的 LiFePO_4 ; b, b': 添加碳的 LiFePO_4 ）

Fig. 1 The charge-discharge curves of pure LiFePO_4 and carbon added LiFePO_4 (left) and cycle performances (right). (a, a': pure LiFePO_4 ; b, b': carbon added LiFePO_4)

从图 1 可以清楚地看到，加入碳后制备的材料具有较高的放电容量，说明了碳的引入提高了材料的利用率。并且充电平台电压与放电平台电压的压差小于纯粹 LiFePO_4 的充电平台电压和放电平台电压的压差，说明了碳的加入提高了材料的导电性，降低了电极的极化。另外，从循环性能上也可以看出，碳的加入提高了材料的循环性能，降低了材料的放电容量衰减。

因此，以下实验讨论的对象均为加入乙炔黑以后制备得到的混和碳的 LiFePO_4 。

3.2 烧结温度对材料性能的影响

通过热处理的方法来制备材料时，反应温度的高低决定着产物的结构形成，因此反应温度对材料性能的影响至关重要，首先要对反应的温度进行优化选取。

3.2.1 热分析

TGA 和 DTA 是最常用到的热分析方法, 通过热分析可以了解原材料反应进行的机理, 从中得到制备材料所需要的温度以及各温度段所发生的主要反应等重要信息。图 2 是三种主要反应原材料 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 在 $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ 气氛下的热重分析曲线。可以看出, 草酸亚铁主要经历了失水 ($136\text{--}173^\circ\text{C}$)、分解 ($309\text{--}397^\circ\text{C}$) 以及分解产物 (氧化亚铁) 被还原 ($397\text{--}619^\circ\text{C}$) 三个失重阶段。氢氧化锂则主要经历了失水 ($60\text{--}100^\circ\text{C}$) 和分解 ($442\text{--}630^\circ\text{C}$) 两个阶段, 而磷酸二氢铵的热分解过程要复杂的多, 并且分解历经的温度范围也很宽 ($159\text{--}900^\circ\text{C}$)。

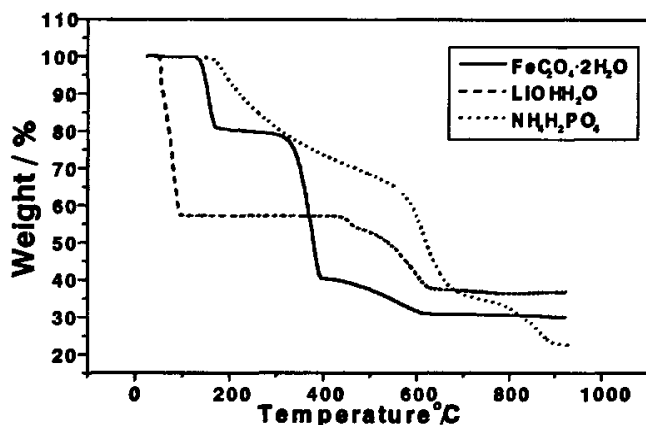


图 2 反应原材料的热重曲线 (TGA)

Fig. 2 TGA curves for the raw materials

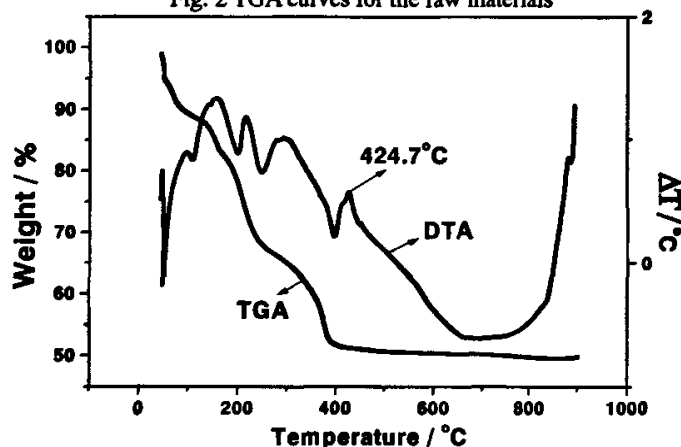


图 3 煅烧前驱体的 TGA-DTA 曲线

Fig. 3 TGA and DTA curves of mixed precursor

图 3 是混合均匀后的煅烧前驱体的热重和差热曲线图。在 TGA 曲线上可以看到五个明显的失重过程: 室温- 50°C 、 50°C - 100°C 、 134°C - 160°C 、 185°C - 257°C 和 260°C - 390°C 。通过分析图 2 中各种原材料的失重曲线, 可以得出室温- 50°C

之间的重量损失是由于失去混合原材料中残留的丙酮以及吸附的水分造成的, 50°C - 100°C 和 134°C - 160°C 两个区间的重量损失分别是由于氢氧化锂和草酸亚铁中结晶水的损失造成的, 在 185°C - 257°C 和 260°C - 390°C 两个主要的失重区间是由于 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 LiOH 和 FeC_2O_4 的分解造成的。相应的, 在 DTA 曲线上可以看到低于 410°C 以下有五个吸热峰出现。在 424.7°C 的位置可以看到一个放热峰, 对应着 LiFePO_4 的生成。因此, LiFePO_4 的合成温度必须高于 424.7°C 。

根据热重和差热的分析, 选取了 550°C 、 650°C 、 750°C 、 850°C 作为最终的烧结温度, 对不同温度下制备得到的材料的性能进行研究。

3.2.2 反应温度对 LiFePO_4 性能的影响

3.2.2.1 反应温度对 LiFePO_4 结构的影响

为了对烧结温度优化考察, 结合了 TGA-DTA 的结果, 选取了 550°C 、 650°C 、 750°C 、 850°C 作为最终的烧结温度制备出了混和碳的 LiFePO_4 , 反应时间为 15 小时。碳源采用乙炔黑, 质量百分比为 5%。

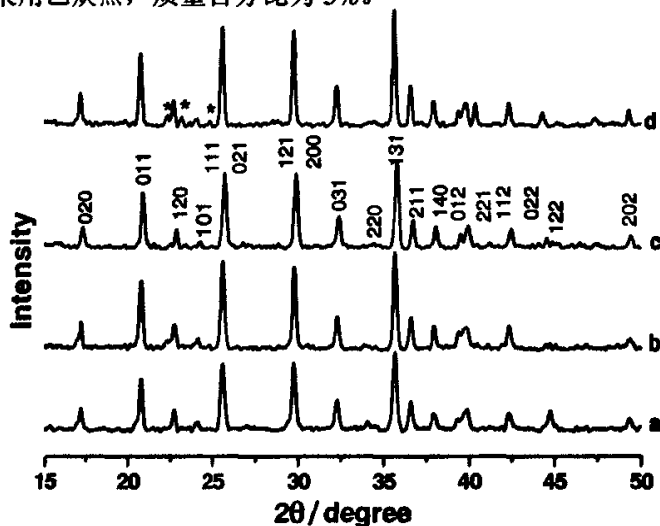


图4 不同温度下所制备得到的混和碳的 LiFePO_4 的XRD图谱

(a: 550°C ; b: 650°C ; c: 750°C ; d: 850°C)

Fig. 4 XRD patterns of C- LiFePO_4 prepared at different temperatures.

(a: 550°C ; b: 650°C ; c: 750°C ; d: 850°C)

图4为不同温度下制备得到的混和碳的 LiFePO_4 的XRD图谱。可以看出, 550°C 制备得到的样品的谱峰较宽, 不够尖锐, 并且在 $2\theta = 34^\circ$ 有 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 杂质峰出现, 这是由于反应原材料没有完全反应造成的。当反应烧结的温度超过 650°C 时候, 可以得到结晶完好的橄榄石型 LiFePO_4 。将b和c两个XRD与标号为JCPDS 40-1499的标准谱峰做对比, 可以发现衍射峰位置完全吻合, 可以将所得到的样品的结构归为 $pmnb$ 空间群。在 850°C 制备得到的样品的衍射图谱中, 可以观察到在 $2\theta =$

22.3°, 23.2° and 24.8° 位置(使用*号标出)有杂质峰出现,对应着杂质 Li_3PO_4 。另外,尽管加入了一定量的乙炔黑,但是XRD图上没有发现碳的衍射峰,说明了碳主要以无定形形态存在于样品中。

3.2.2.2 反应温度对混和碳的 LiFePO_4 电化学性能的影响

不同温度下制备的混和碳的 LiFePO_4 在0.1C下首次充放电曲线在图5左图给出。由于反应物在550°C下未能完全反应,因此,该温度下制备的材料具有较低的放电容量。随着制备材料温度的增加,放电容量也随之增加。650°C和750°C下制备材料的放电曲线上,在3.38V (vs. Li^+/Li)附近都有一个电压平台,并且后者温度下制备材料具有最大的放电容量,首圈放电容量达到132mAh/g。850°C制备的样品由于制备温度过高,产生了 Li_3PO_4 杂质,而使得放电容量最小。同时,还可以看到,不同温度下制备的材料的充电平台电压与放电平台电压的压差也是不相同的,以750°C制备的混和碳的 LiFePO_4 具有最小的电压差值,说明了使用该温度下烧结得到的材料制备的电极具有最小的极化,最大的导电性。烧结温度对材料循环性能的影响可以从图5右图中看出。材料的烧结温度对其循环性能也有很大的影响。在550°C、650°C和750°C温度下制备的混和碳材料均表现出良好的循环稳定性,并且放电容量随着温度的升高而增大。然而当烧结温度达到850°C时制备得到的混和碳材料的放电容量衰减十分严重,在前十周内容量衰减了52%。通过图5的充放电曲线以及循环性能曲线,可以得到750°C为最佳烧结温度,该温度下制备的混和碳材料在首圈放电容量达到132mAh/g,循环35周以后,容量还能够保持129.4mAh/g。因此,本章中以下制备的其他材料(覆碳、掺杂的 LiFePO_4)均选择在750°C的温度下烧结。

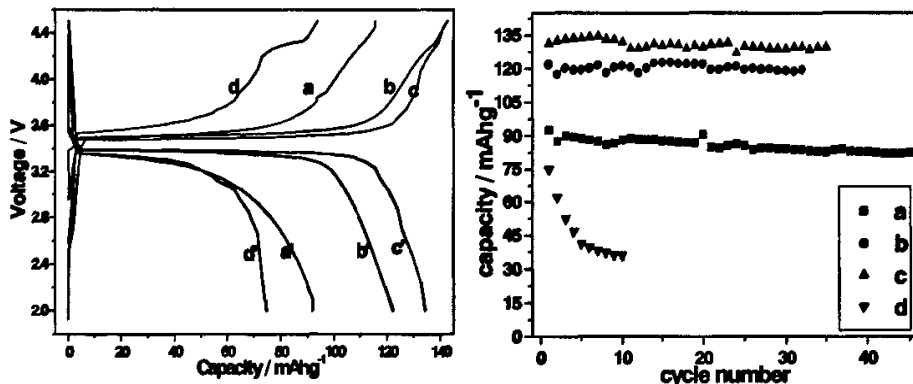


图5 不同温度下制备的混和碳 LiFePO_4 的首次充放电曲线(左)及循环性能图(右)

(a, a': 550°C; b, b': 650°C; c, c': 750°C; d, d': 850°C)

Fig. 5 Charge-discharge curves of C- LiFePO_4 prepared at different temperatures (left) and cycle performances (right). (a, a': 550°C; b, b': 650°C; c, c': 750°C; d, d': 850°C)

3.3 碳含量对混和碳的 LiFePO_4 电化学性能的影响

虽然碳的加入可以大大提高材料的电化学性能,增加了材料的利用率,但是碳不能用作锂离子电池正极的活性材料,并且还由于碳的引入而使得制备得到的材料的密度降低,进而降低了材料的体积能量密度。因此,以乙炔黑为碳源,采用固相合成法制备了碳质量百分比分别为0、5%、10%、15%的混和碳的 LiFePO_4 ,研究了碳含量对混和碳的 LiFePO_4 复合材料的电化学性能(0.1C下)的影响。

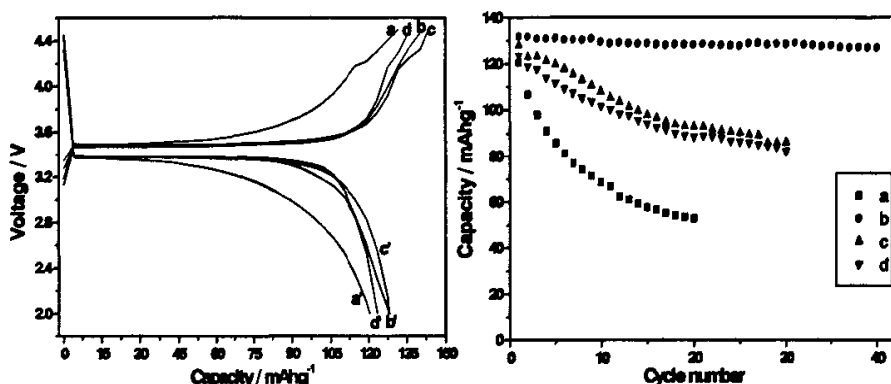


图6 不同碳含量的 LiFePO_4 的首圈充放电曲线(左)及循环性能图(右)

(a, a': 0%; b, b': 5%; c, c': 10%; d, d': 15%)

Fig. 6 Charge-discharge curves of C- LiFePO_4 with different carbon contents (left) and cycle performances (right). (a, a': 0%; b, b': 5%; c, c': 10%; d, d': 15%)

从四个不同样品的充放电性能(图6)可以看出,碳的存在提高了材料的放电容量。尽管有一定量的非正极活性成分的碳存在于材料中,但是电极材料的容量均高于纯粹的 LiFePO_4 的放电容量,并且碳的加入减小了材料的极化。碳含量为5%、10%、15%的三个样品的放电首圈容量分别为131.9mAh/g、128.1mAh/g、123.5mAh/g,如果计算为纯粹的 LiFePO_4 的容量,则分别大约为:138.8mAh/g、142.3mAh/g、145.4mAh/g,说明了随着碳含量的增加, LiFePO_4 的利用率也随着增高。但是从图6右图中可以看到,碳含量也影响着材料的循环性能。尽管从本章图1已经知道,碳的引入也可以提高材料的循环性能,但图6的结果说明了,只有将碳含量控制在一定的范围内,才既可以提高材料的放电容量和利用率,又可以提高材料的循环稳定性,因此,本论文选取5%为最佳碳含量。

3.4 锂含量对混和碳的 LiFePO_4 电化学性能的影响

原材料在经过高温处理的过程中,可能会造成锂的损失,降低了锂的含量,同时引起了杂质的生成,而过多的锂将会给产物带来含锂的杂质。因此,分别按照分子式中计量的锂量的95%、100%、105%、110%制备了掺有5wt. %乙炔黑的 LiFePO_4 ,并对其在0.1C下充放电的电化学性能进行了研究。

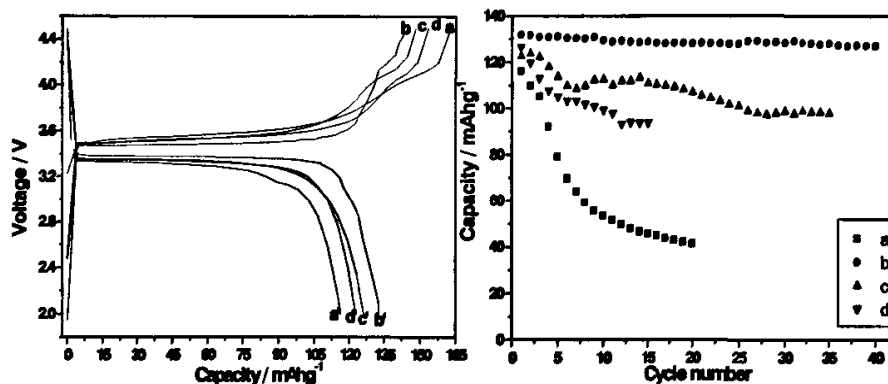


图7 不同锂含量的产物的首圈充放电曲线(左)及循环性能图(右)

(a, a': 95%; b, b': 100%; c, c': 105%; d, d': 110%)

Fig. 7 Charge-discharge curves of C-LiFePO₄ containing different lithium amounts (left) and cycle performances (right). (a, a': 95%; b, b': 100%; c, c': 105%; d, d': 110%)

图7左图给出了四个含锂量的样品的首次充放电曲线。可以明显的看出锂含量对材料放电容量的影响,当含量为95%时,材料具有最小的放电容量,最大的电极极化和最低的充放电效率,随着锂含量增加至100%,材料具有最大的放电容量,最小的极化以及最大的充放电效率。而当含量超过100%以后,材料的放电容量随着锂含量的增大而减小,充放电效率也随着材料中锂含量的增加而降低。不同锂含量的材料的循环性能在右图中显示,可以看到,在含量为95%下,材料具有最差的循环性能,且放电容量最低,当含量增加到100%时,放电容量达到最大值,并且循环性能最佳,而当含量大于100%时,随着锂含量的增加,放电容量降低并且循环性能变差。

根据图7中的结果,得出最佳锂含量为100%,同时说明了在材料烧结过程中,锂几乎没有损失,这可能是由于原材料中混有的乙炔黑在烧结过程中抑制了锂的损耗。

第四节 覆碳的LiFePO₄的性能研究

采用有机物取代乙炔黑作为碳源的前驱体,通过高温处理碳化,最后可以得到覆碳的LiFePO₄样品。样品中,碳可以均匀的包裹在LiFePO₄颗粒周围,这样可以使材料的导电性更强,利用率更高,进而使材料的电化学性能更佳。本文分别以柠檬酸、聚乙烯醇、蔗糖代替乙炔黑为碳源,以锂含量为计量比的100%,制备了覆碳的材料,并且与以乙炔黑做碳源制备的材料性能进行了对比。

4.1 覆碳材料中碳含量的测定以及TEM的研究

使用溶解称重的方法测定材料中碳的含量,首先准确称重一定重量的覆碳材料,使之溶解于盐酸溶液中,待溶解彻底之后,将不溶的碳过滤,并用去离子水

清洗干净，干燥后称重，即可得到碳的质量，进而计算得到碳的含量^[7]。

表1 不同碳源制备的 LiFePO_4 中碳的含量

Table 1 The carbon content in LiFePO_4/C composites

碳源	乙炔黑	柠檬酸	聚乙烯醇	蔗糖
碳含量 (%)	4.66	8.76	8.59	5.66

表1给出了材料中碳的质量百分含量的测试结果。

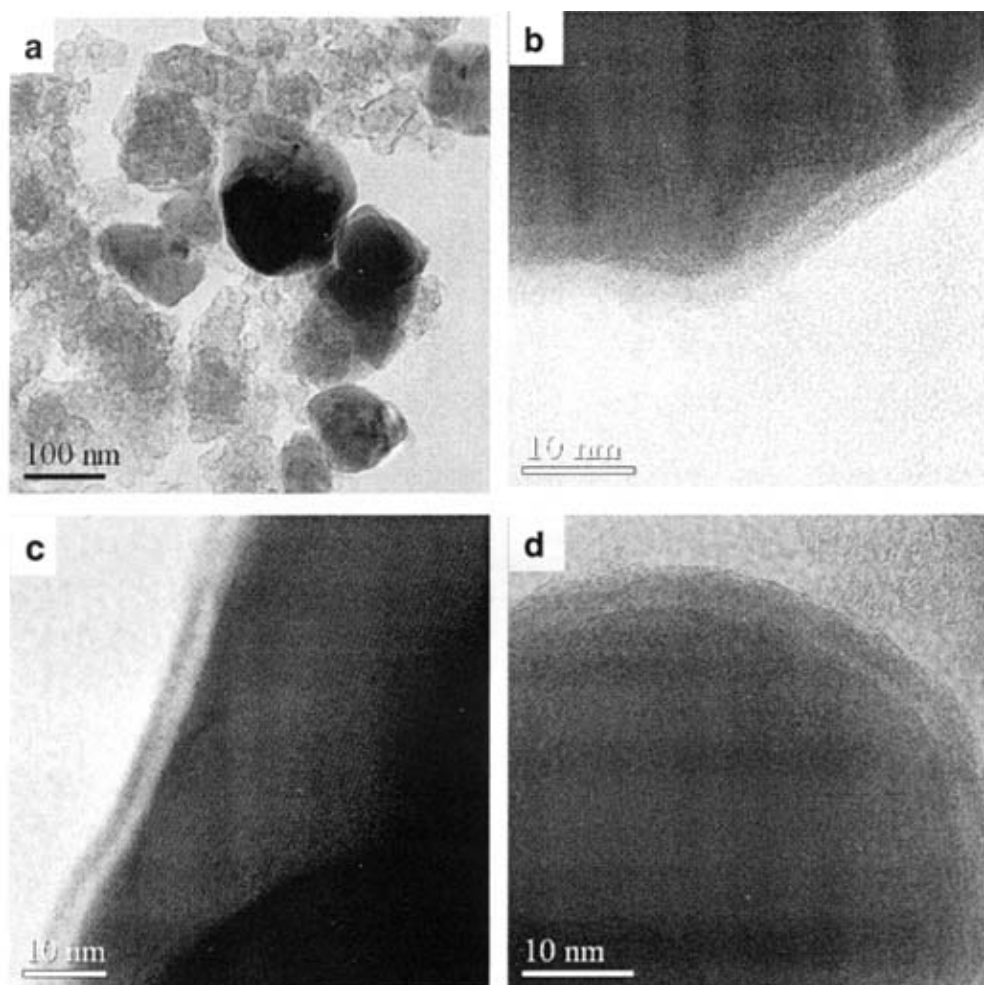


图8 四种碳源制备的 LiFePO_4 的TEM图片

(a: 乙炔黑; b: 柠檬酸; c: 聚乙烯醇; d: 蔗糖)

Fig. 8 TEM images of LiFePO_4/C composites.

(a: acetylene black; b: citric acid; c: PVA; d: sucrose)

图8是四种碳源改性的 LiFePO_4 的TEM照片。以有机物为碳源制备得到的材料周围有一层碳膜均匀的包覆在颗粒表面，柠檬酸、聚乙烯醇、蔗糖作为碳源制得的碳膜厚度大约为3-4nm，而乙炔黑作为碳源时，与 LiFePO_4 颗粒只是混和在一起，

不能均匀的分布在颗粒周围,进而只能有限的提高材料的导电性。

4.2 红外光谱研究^[8-9]

PO_4^{3-} 的红外吸收主要分布于两个区域, 1140cm^{-1} - 940cm^{-1} 区间的强吸收和 650cm^{-1} - 540cm^{-1} 间的中强吸收。纯粹的 LiFePO_4 的红外光谱也有类似情况, 如图9 (a) 所示, 1137cm^{-1} 处的峰应属于 PO_2 的伸缩振动模式。 1096cm^{-1} 和 1064cm^{-1} 两处峰均应该归属于 $\nu_3(\text{PO}_4)$, 即 PO 的反对称伸缩振动。 LiFePO_4 的 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 出现于 974cm^{-1} 、 649cm^{-1} 、 638cm^{-1} ; $\nu_4(\text{PO}_4)$ 出现于 580cm^{-1} ; $\nu_2(\text{PO}_4)$ 出现于 552cm^{-1} 和 471cm^{-1} 。另外, 501cm^{-1} 处还有表示 PO_2 摇摆振动的峰。

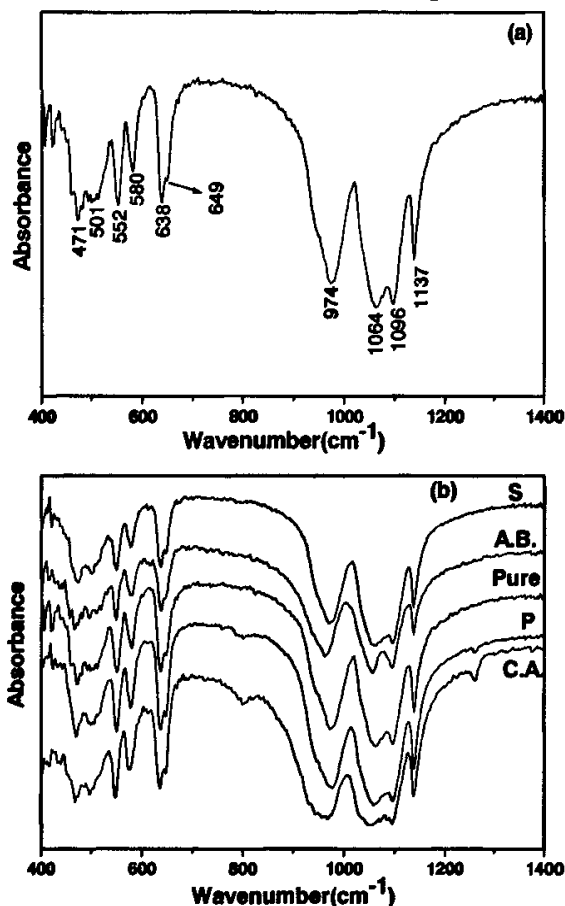


图9 纯 LiFePO_4 的红外吸收光谱 (a) 以及不同碳源的 LiFePO_4 的红外光谱 (b)
(b中: pure是纯 LiFePO_4 , S为蔗糖, A.B.是乙炔黑, P是聚乙烯醇, C.A.是柠檬酸)

Fig. 9 FTIR spectra of pure LiFePO_4 (a) and LiFePO_4/C composites (b)

(S: sucrose; A.B.: acetylene black; P: PVA; C.A.: citric acid)

在图9 (b) 中, 把添加有碳的 LiFePO_4 与纯的 LiFePO_4 的红外光谱进行了对照, 可以发现, 混和碳材料与纯的 LiFePO_4 具有相同的红外吸收光谱, 说明了乙炔黑的加入没有影响到 LiFePO_4 中 PO_4^{3-} 的各个振动能级。而以蔗糖为碳源的复合材料

的红外吸收光谱在 $1064\text{--}1096\text{cm}^{-1}$ 范围内出现了小的分裂峰, 500cm^{-1} 处的小峰消失 (对比纯 LiFePO_4 的光谱图); 以聚乙烯醇为碳源的复合材料的红外吸收光谱在 1261cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰; 以柠檬酸为碳源的复合材料的红外吸收光谱在 $900\text{--}1100\text{cm}^{-1}$ 范围内出现了许多小峰, 在 800cm^{-1} 和 1261cm^{-1} 处出现了两个新的吸收峰。说明了以有机物为碳源制备的 LiFePO_4/C 复合材料的红外光谱可能受到了包覆碳的影响, 结构发生了小的变化。

4.3 拉曼光谱研究^[8-9]

磷酸盐的光谱活性主要由 PO_4 基团引起。其基本的振动模式有 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 四种, 分别对应于 PO 对称伸缩振动、 PO_2 对称弯曲振动、 PO 反对称伸缩振动和 PO_2 反对称弯曲振动, 但是在 LiFePO_4 结构中, 由于局部点对称和铁-氧基团的影响, PO_4^{3-} 的振动会发生变化。

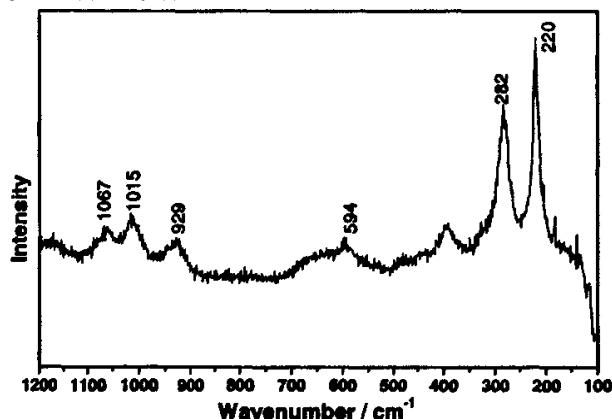


图10 纯 LiFePO_4 的拉曼光谱

Fig. 10 Raman spectra of pure LiFePO_4 .

图10中的Raman光谱谱峰可以做如下归属, 位于 1067cm^{-1} 为 PO 反对称伸缩振动; 929cm^{-1} 为 PO 对称伸缩振动; 594cm^{-1} 为 PO_2 反对称弯曲振动; 1015cm^{-1} 为 PO_2 伸缩振动。另外, 位于 $400\text{--}500\text{cm}^{-1}$ 之间的几个宽峰应归属为 PO_2 对称弯曲振动。而在 220cm^{-1} 和 282cm^{-1} 位置的两个尖锐的谱峰归属为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 杂质峰^[10]。

通过对四种添加碳的 LiFePO_4 的Raman光谱 (未给出) 研究, 可以发现在 $100\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ 区间内的Raman光谱与纯粹的 LiFePO_4 的光谱是一致的, 说明了碳的加入没有影响引起材料Raman光谱的变化。为了进一步研究不同碳源经过热解生成碳的差别, 不同含碳电极材料的Raman光谱 $1200\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ 区间内的谱图在图11给出。各谱线在 1320cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 附近各有一谱峰, 分别对应着无序形态的碳 (D) 和石墨化的碳 (G)。两谱峰的强度之比 I_D/I_G 代表着碳的无序化程度, 该比值越小, 碳的石墨化程度越高, 导电性越强。碳的石墨化程度与处理的温度有关, 温度越高, 石墨化程度就越高^[11]。可以计算得出, 分别以乙炔黑 (A.B.)、柠檬

酸(C.A.)、聚乙烯醇(P.)和蔗糖(S.)为碳源得到的碳的 I_D/I_G 分别是1.80、1.30、1.46、1.44, 说明了在750°C的热处理温度下, 由各碳源得到碳的石墨化程度从高到低依次为柠檬酸、蔗糖、聚乙烯醇和乙炔黑。

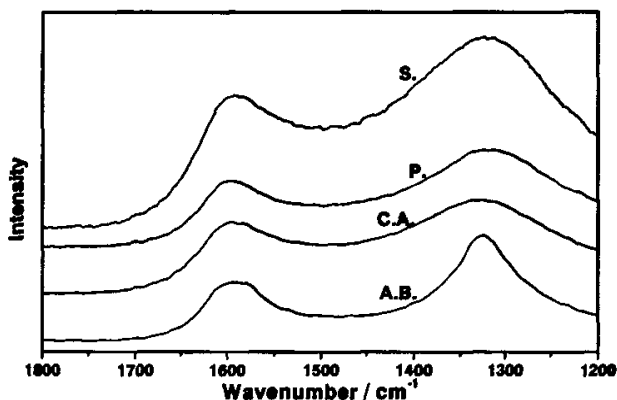


图11 不同碳源的LiFePO₄在1200-1800cm⁻¹区间的拉曼光谱图

Fig. 11 Raman spectra of LiFePO₄/C composites between 1200 and 1800cm⁻¹

4.4 电化学性能研究

4.4.1 循环伏安研究

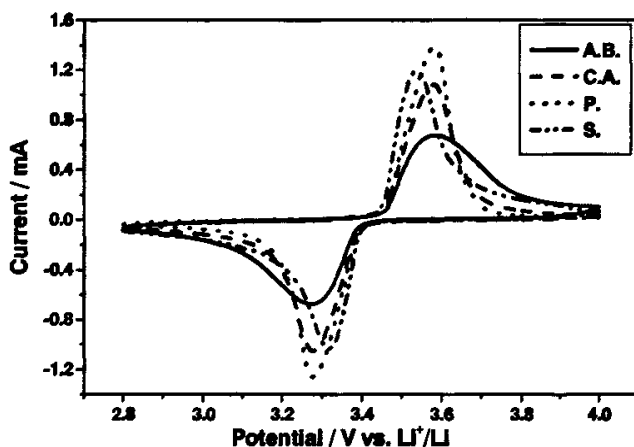


图12 四种含碳的LiFePO₄的循环伏安曲线 (扫速: 0.1mV/s)

Fig. 12 CV curves of LiFePO₄/C composites at the scan rate of 0.1mV/s.

从循环伏安图中可以看到, 在3.57V附近有一个氧化峰, 而在3.3V附近有一对应的还原峰, 这对氧化还原峰对应着材料中随锂脱出嵌入的Fe³⁺/Fe²⁺电对。使用的碳源不同, 峰值电流以及氧化还原峰对应的电位也有所不同, 从图中可以看出, 以聚乙烯醇为碳源的材料具有最高的峰值电流, 乙炔黑为碳源的材料峰值电流最小; 蔗糖为碳源的材料氧化峰电位与还原峰电位差值最小为0.22V, 显示出了最小的极化, 而乙炔黑为碳源的材料具有最大的电压差值为0.31V。

图13是四种添加碳的 LiFePO_4 复合材料在不同扫速下的循环伏安曲线。扫速从 0.1mV/s 增加到 1.0mV/s 。从图上可以看出,随着扫描速度的增大,氧化还原峰值电流也随之增大,并且氧化峰电位与还原峰电位之间的差值 ΔV 增大,也就是说,随着扫速的增大,材料的极化变大。这是由于锂离子在材料中的迁移速度比较小,嵌入-脱出的动力学常数也较小,当增加扫速时,电荷传递过程的极化使得氧化峰向高电位移动,而还原峰向低电位移动。同时还可以发现,不同扫速下的峰值电流与所对应的电位呈线性关系,说明了电极的电阻极化性质。以峰值电流(I_p)对扫速的二分之一次方($v^{1/2}$)作图,如图14,每种材料中的这两个参数均呈现出线性的关系,充分说明了材料中的电化学反应是受扩散控制的。

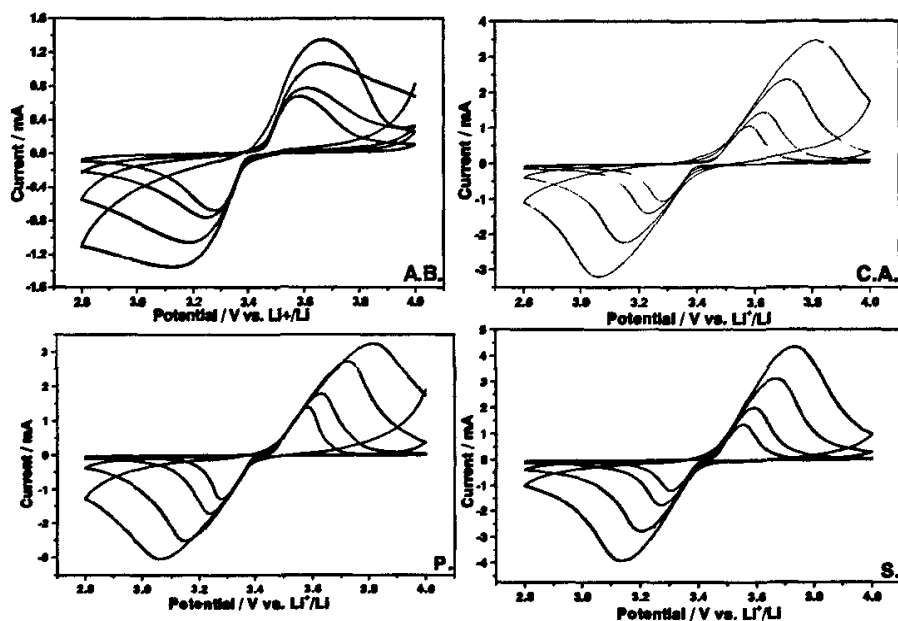


图13 四种 LiFePO_4/C 复合材料在不同扫速下的循环伏安图(由内到外扫速依次为: 0.1mV/s 、 0.2mV/s 、 0.5mV/s 、 1.0mV/s)

Fig. 13 VC curves of LiFePO_4/C composites at different scan rates (from inner to outer: 0.1mV/s 、 0.2mV/s 、 0.5mV/s 、 1.0mV/s).

有作者认为^[12],锂离子在 LiFePO_4 嵌入脱出的过程伴随着 LiFePO_4 与 FePO_4 的两相之间的变化,电化学方法测量的仅仅是两相界面的移动,其确切机制还不清楚,故而不能通过通常的研究电极的方法测定锂离子在 LiFePO_4 中的扩散系数。但是我们认为, LiFePO_4 与 FePO_4 界面变换的同时,伴随着锂离子在一维通道内的移动,并且 LiFePO_4 与 FePO_4 属于同一晶系,锂离子嵌入脱出过程中晶体结构没有发生变化,也就是说, LiFePO_4 与 FePO_4 的两相之间界面的相互变化,是由于锂离子的嵌入脱出引起的,因此,我们尝试采用通常的研究电极的方法对锂离子在 LiFePO_4 中的表观扩散系数做了近似的测定,以期能够对几种

LiFePO₄/C 复合材料做出相对的比较。

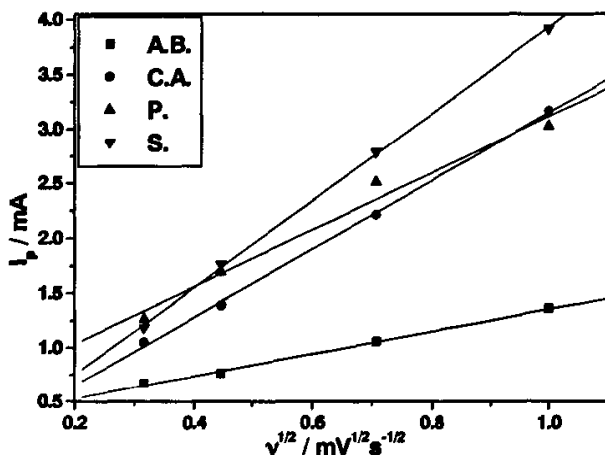


图14 LiFePO₄/C复合材料电极电位扫描 I_p - $v^{1/2}$ 关系图

Fig. 14 The relationship between the anodic peak current on voltammograms in Fig.13 and the square root of the scan rate, $v^{1/2}$ for the samples.

对于大多数嵌入反应体系而言, 嵌质在嵌基中的扩散速度往往是决定反应速度的关键。对于扩散控制的电极反应, 通过求解半无限扩散条件下的扩散方程, 有如下关系式成立^[13]:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (25^\circ\text{C})$$

式中 I_p 为电位扫描的还原峰的峰值电流, 取绝对值(A); A 为电极的表面积, 在计算过程中使用电极近似的表观面积(cm^2); n 为电化学反应过程中电子的转移数; C_0 为锂离子浓度(mol/cm^3); v 为电位扫描速度(V/s); D 为锂离子在电极材料中的表观扩散系数(cm^2/s)。

图14拟合过程中得出的四条直线的斜率分别为: A.B.: 1.03023; C.A.: 3.12521; P: 2.6025; S: 3097976, 单位是 $\text{mA}/(\text{mV}/\text{s})^{0.5}$ 。计算得到 Li^+ 在LiFePO₄中的表观扩散系数近似值分别为:

A.B.: $3.66 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$; C.A.: $3.37 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$; P: $2.14 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$; S: $5.01 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ 。可以看出, 碳的包覆更大程度的提高了电极材料中离子的表观扩散系数, 可能是由于有机物在热解形成碳包覆过程中影响了材料的微观结构(从图9中的红外光谱图可以看出), 更利于锂离子迁移。

Myung^[14]等测试了 Li^+ 在含碳的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ($x=0.1$) 中的扩散系数为 $2.9 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$, 与我们的结果是比较接近的, 都远高于Franger^[15]等使用交流阻抗测试的数值: 10^{-13} - $10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$; 也高于Prosini^[7]等应用恒电流间歇滴定技术和交流阻抗测试的结果: $1.8 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$, 主要原因是由于Myung与我们制备的LiFePO₄材料中都有导电的碳材料存在, 而Franger和Prosini测得数据是锂离子在纯粹的

LiFePO_4 中的扩散系数。同时,再次证明了碳的存在,不但提高了材料颗粒间的电子电导率,而且提高了锂离子在电极材料中的表观扩散系数,进而大大提高了材料的电化学性能,并且使用有机物包覆碳的 LiFePO_4 比乙炔黑直接加入制备的混和碳的 LiFePO_4 具有更高的锂离子表观扩散系数,使用蔗糖为碳源制备的包覆 LiFePO_4 最高,其次是柠檬酸,乙炔黑效果最差。从图8中的TEM照片中可以看出包覆材料的碳层厚度大概为3-4nm,并且十分均匀,锂离子表观扩散系数的测定结果说明了碳层厚度是适当的,没有阻碍锂离子在电极材料中的扩散。

通过与其他研究者测定结果的比较,尽管测试方法存在着较大差异,计算过程中也存在很大的误差,但我们认为,采用通常的研究电极的方法测定 LiFePO_4 中锂离子的表观扩散系数仍旧是具有一定的研究意义。

4.4.2 充放电性能的研究

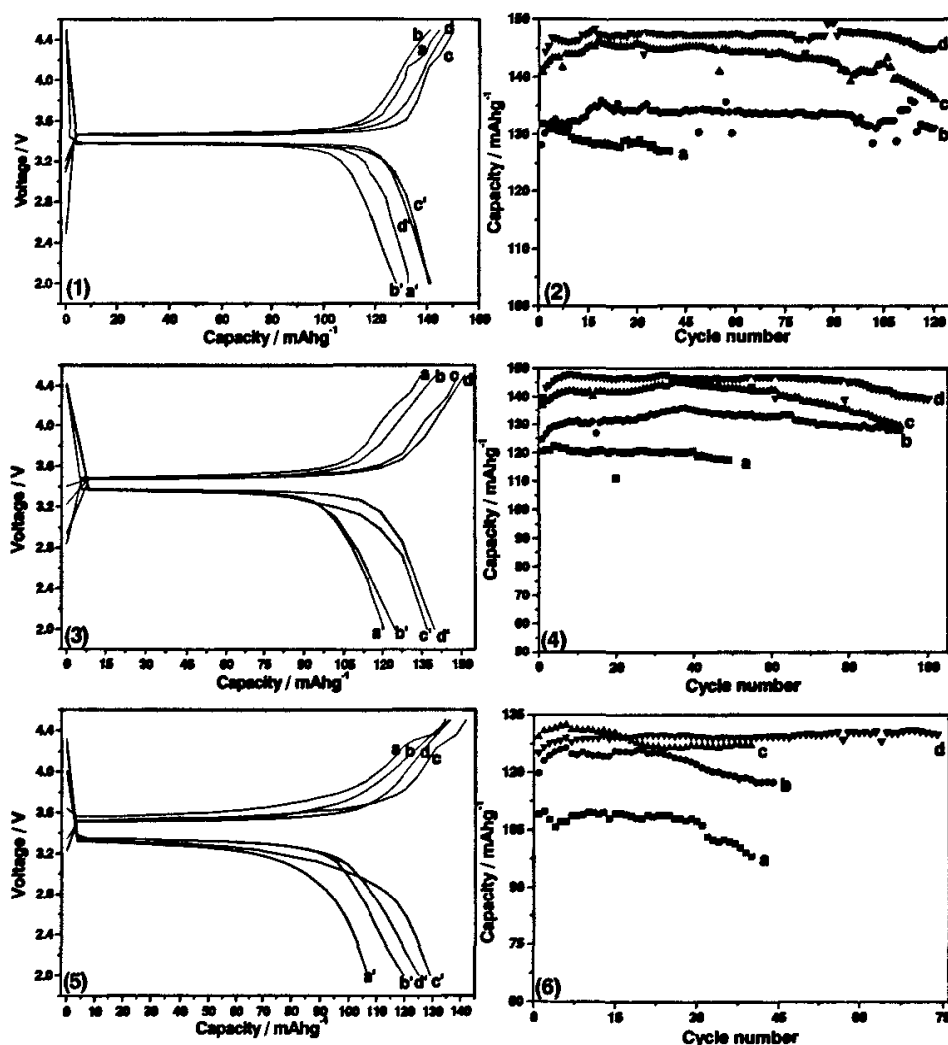


图15 四种 LiFePO_4/C 复合材料在不同倍率下的首次充放电曲线 (1: 0.1C; 3: 0.2C; 5: 0.5C)

以及相应倍率下的循环性能 (2: 0.1C; 4: 0.2C; 6: 0.5C) 其中: a, a': 乙炔黑; b, b': 柠檬酸; c, c': 聚乙烯醇; d, d': 蔗糖。

Fig. 15 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composites at different rates and the corresponding cycle performances. (1, 2: 0.1C; 3, 4: 0.2C; 5, 6: 0.5C and a, a': acetylene black; b, b': citric acid; c, c': PVA; d, d': sucrose)

图15给出了四种 LiFePO_4/C 复合材料的电化学性能对比图。当以0.1C倍率充电放电时, 以乙炔黑、柠檬酸、聚乙烯醇、蔗糖为碳源的首次放电容量分别为: 131.8mAh/g、128.2mAh/g、140.9mAh/g、141.4mAh/g, 循环120周的放电容量分别为: 127.1mAh/g (第40周)、131.1mAh/g、136.2mAh/g、145.1mAh/g; 以0.2C倍率充放电时, 四种复合材料的首次放电容量分别为: 120.5mAh/g、124.6mAh/g、136.9mAh/g、139.8mAh/g, 循环90周的放电容量分别为: 117.7mAh/g (第49周)、128.1mAh/g、130.9mAh/g、141.5mAh/g; 当充放电倍率增加到0.5C时, 首次放电容量分别为: 109.1mAh/g、119.8mAh/g、129.3mAh/g、125.2mAh/g, 循环40周后, 放电容量分别为: 98.1mAh/g、118.1mAh/g、127.0mAh/g、129.5mAh/g。充放电曲线可以看出, 随着充放电倍率的增大, 充电平台电压与放电平台电压的压差也随着增大, 说明了电极随着放电倍率增大极化增强。通过电化学性能的比较, 使用有机物热解制备的包覆碳的 LiFePO_4 电化学性能好于直接加入乙炔黑制备的混和碳的材料性能, 碳包覆的材料在循环初期, 随着循环次数的增加, 放电容量有一定程度的增加, 这是由于材料在循环过程中逐渐活化, 导致材料利用率有所提高的结果。然而, 不同的有机物, 其结果也是有差别的, 尽管在Raman分析中, 柠檬酸作为碳源得到的碳的石墨化程度最高, 但是就充放电结果而言, 蔗糖不论是在小倍率下放电, 还是在较高倍率下放电, 其容量都是最高的, 并且显示出了良好的循环性能。虽然不同的材料中碳的含量不同, 如果换算为纯粹 LiFePO_4 的放电容量的话, 聚乙烯醇的放电容量高于蔗糖, 但是本论文主要以 LiFePO_4/C 复合材料为研究对象, 通过对比复合材料的质量比容量来进行结果讨论。因此, 通过对四种碳源制备的改性材料的电化学性能的对比, 我们认为蔗糖效果最好, 其次是聚乙烯醇、柠檬酸, 最差的是乙炔黑。

第五节 掺杂以及混和碳掺杂共用制备的 LiFePO_4 的性能研究

5.1 掺杂材料的电导率测定以及电化学性能研究

由上节可知, 碳的引入大大提高了 LiFePO_4 的电化学性能, 但是通过覆碳的改性方法只能够增加材料颗粒间的电导率, 而没有改善材料本体的电导率。Chiang^[5]首先提出了掺杂的方法改善 LiFePO_4 的本体电导, 并且作者通过掺杂 Nb^{5+} 、 Zr^{4+} 等金属离子, 造成材料结构的缺陷, 形成 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电对, 将材料的电

导率提高了 10^8 次方的数量级，而没有改变材料的橄榄石结构。尽管后来有人对掺杂提高电导率的机理提出了不同的看法^[16]，但是掺杂作为一个改性方法已经被研究者广泛采用。

本论文尝试了 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ce^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 等超过二十五种金属离子对 LiFePO_4 进行掺杂，另外也使用了非金属如B(III)、Si(IV)对 LiFePO_4 进行掺杂，其中各种原材料是依照 $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ (M: 掺杂离子) 的结构式进行计量的。

5.1.1 掺杂的 LiFePO_4 的电导率测定

采用交流阻抗测量电导率，是将掺杂的材料压片后夹在两个惰性电极之间，外加一个交变的正弦电压，然后，在一系列频率下记录电流的振幅和相位移，由此可以计算出材料的电导率。测试装置如下：

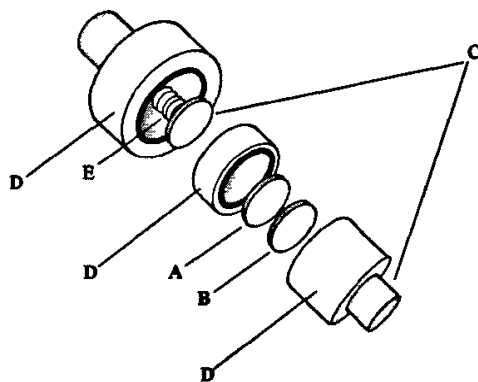


图 16 测试材料电导率的装置图

(其中：A、B：不锈钢片；C：不锈钢终端；D：PTFE壳体；E：弹簧)

Fig. 16 The electrochemical cell for the conductivity measurement of the powders. (A、B: polished stainless steel; C: steel terminal; D: cell body (PTFE); E: spring)

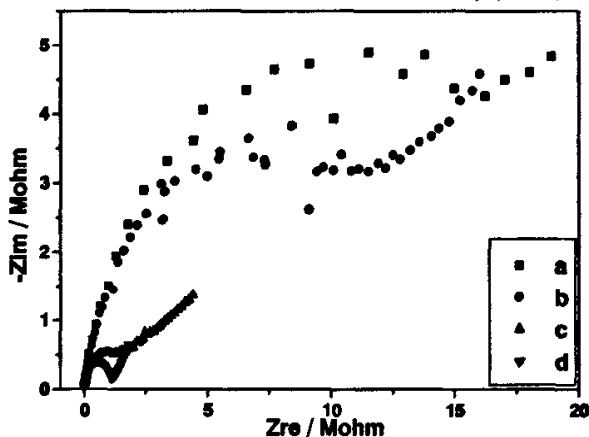


图 17 不同压力下材料的交流阻抗 Nyquist 图谱

(a: 1000 磅; b: 1500 磅; c: 1800 磅; d: 2000 磅)

Fig. 17 Nyquist plots of powder pellets treated at different pressure.

(a: 1000 pound; b: 1500 pound; c: 1800 pound; d: 2000 pound)

在使用油压机对材料压片处理时, 压片的压力对材料电导率的测定有着很大的影响。因此, 首先考察了不同压力下材料的电导测定。从图 17 可以看出, 随着压力的增大, 测试的样品的电阻减小, 这说明只有压力达到一定值时, 材料颗粒之间才可以接触良好。因此, 结合压力机可以承受的压力, 选取 2000 磅为最佳压力, 并在该压力下测试掺杂的 LiFePO_4 的电导率。

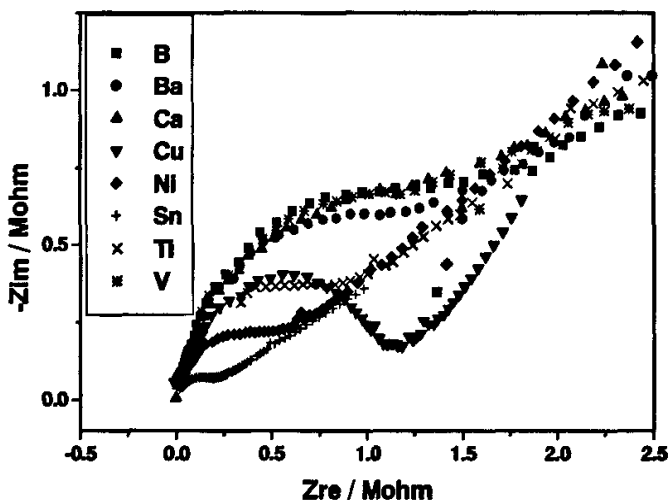


图 18 部分掺杂的 LiFePO_4 的 Nyquist 图谱

Fig. 18 The Nyquist plots of doped LiFePO_4 .

由图 18 可以看出, 对于压片后样品 (以下简称样片) 的交阻测定, 高频部分为压缩的半圆, 低频部分是一条斜线。根据文献报道^[17], 等效电路是解释交流阻抗谱图的有效手段。在通常的分析中, 样片的本体特性用本体电阻 R_b 以及几何电容 C_d 的并联电路表示, 电极/样片界面双层结构用 C_e 表示。由于阻塞电极 (此处的不锈钢片) 与样片界面的反应电阻很大, 界面可以等效看作仅存双电层电容 C_e 。理论上这种模型的低频直线应和实轴垂直, 高频部分为一理想半圆。如图 19^[18]所示。但是由于电极界面不够平整以及可能存在的副反应 (比如吸附氧等反应), 实际测试得到的交流阻抗图谱低频区直线与 x 轴并不完全垂直, 通过半圆的直径求得不同掺杂的 $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ 样片的电阻 R_b 。

掺杂的 LiFePO_4 的电导率根据求出的 R_b 数据按照下式计算得出:

$$\delta = d / R_b S$$

式中: δ 为电导率, R_b 为本体电阻, d 为样片的厚度, S 为不锈钢电极与样片接触的面积。

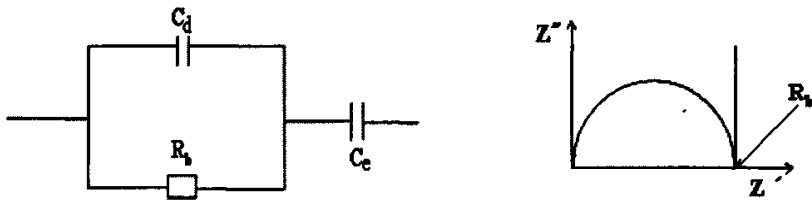


图19 理想体系的测试体系的模拟等效电路（左）和标准交阻的Nyquist图（右）

Fig. 19 The equivalent circuit (left) and the Nyquist plot (right) for the ideal system.

计算结果如表二：

表二 不同掺杂元素掺杂的 $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ 电导率的计算值

Table 2 Electronic conductivities of $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ samples.

dopant	Conductivity(SCm^{-1})	dopant	Conductivity(SCm^{-1})
Ag	9.88E-8	Mn	6.27E-8
Al	6.22E-8	Mo	1.88E-7
B	4.59E-8	Nd	6.82E-9
Be	6.16E-8	Ni	1.5E-7
Ca	5.27E-8	Pb	3.15E-8
Ce	1.72E-8	Pr	4.58E-7
Co	1.06E-7	Si	1.18E-7
Cr	9.2E-8	Sm	4.95E-8
Cu	5.47E-8	Sr	4.57E-7
Eu	1.01E-8	Ti	1.01E-7
In	6.52E-8	V	5.06E-8
Mg	2.74E-7	Y	4.86E-8

从表二中对掺杂的 LiFePO_4 电导率的计算值可以看出，不同的掺杂元素对 LiFePO_4 电导率的影响是不同的，但是除 Nd 外其它掺杂元素制备得到的 LiFePO_4 的电导率都在 10^{-7} - 10^{-8} 的数量级，而纯粹的 LiFePO_4 的电导率经过测定和计算是 $3.23 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ，通过对比发现，在本实验中通过掺杂改性的方法可以使 LiFePO_4 的电导率提高了 1-2 个数量级。

5.1.2 掺杂的 LiFePO_4 的电化学性能研究

将掺杂的 LiFePO_4 使用扣式电池进行充放电测试。分别测试了材料在 0.1C 倍率下和 0.2C 倍率下的充放电性能。表三中给出了不同掺杂的材料在不同倍率下第一周放电容量和第十周的放电容量。

表三 不同元素掺杂的 $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ 分别在 0.1C 和 0.2C 倍率下

第一周和第十周的放电容量数据

Table 3 Discharge capacities of doped $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ samples at rates of 0.1C and 0.2C

Dopant	0.1C		0.2C		Dopant	0.1C		0.2C	
	Capacity (mAh/g)		Capacity (mAh/g)			Capacity (mAh/g)		Capacity (mAh/g)	
	1st	10th	1st	10th		1 st	10th	1st	10th
Ag	41.9	22.4	29.8	18.3	Mo	76.1	53.9	59.3	33.3
Al	39.4	19.8	22.8	13.1	Nd	73	41.7	63	39.7
B	75.1	56.7	62.1	39.5	Ni	96.6	58.1	87	37.8
Ba	92.1	64.6	73.1	52.3	Pb	47.3	24.1	37.2	22.2
Ca	80.3	57.4	65.3	42.8	Pr	114.1	78.9	97.3	73
Ce	78.4	47.8	75.3	47.1	Sc	118.8	77	120.3	66.2
Co	46.9	35.7	43.4	28.7	Si	93.4	61.6	77.6	57.8
Cr	70.8	39.1	54.2	37.7	Sm	100.3	58.9	92	54.2
Cu	83.1	37.9	58.1	31.7	Sa	88.7	58	66.8	47.8
Eu	71.9	38.3	59.9	33.5	Ti	100.5	67.8	88.2	67.1
Ge	131.1	108.3	116.9	96.1	V	84.3	53.6	71.0	47.3
In	86.9	34.6	78.3	36.4	Y	76.4	38.0	50.4	28.3
Mg	61.9	58	27.9	17.5	Zn	110	59.3	94.6	48.8
Mn	32.3	34.8	18.3	11.8	Zr	100	54.9	91.4	37.3

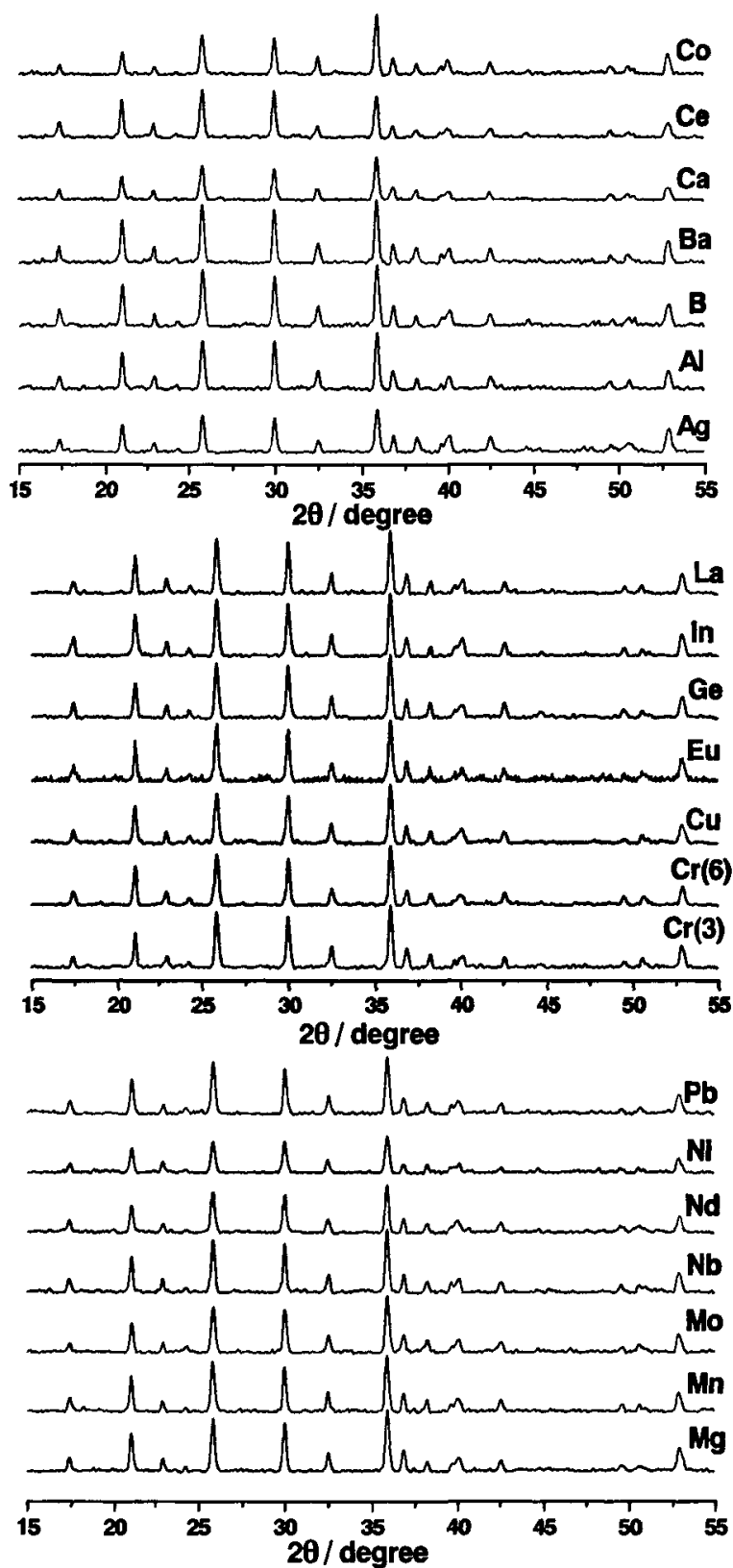
从表三中可以看出,大多数单纯掺杂的 LiFePO_4 的材料在低倍率下首次的放电容量较低,并且在循环的前十周容量的衰减十分严重。而纯粹的 LiFePO_4 在 0.1C 倍率下首次放电容量为 101.0mAh/g, 第十周的放电容量为 63.6mAh/g; 在 0.2C 倍率下首次放电容量为 87.8mAh/g, 第十周容量衰减至 49.6mAh/g。由此可以看出,尽管单纯掺杂的 LiFePO_4 的电导率较纯粹的 LiFePO_4 有少许的提高,但是仅仅掺杂的方法不能显著提高 LiFePO_4 的电化学性能。

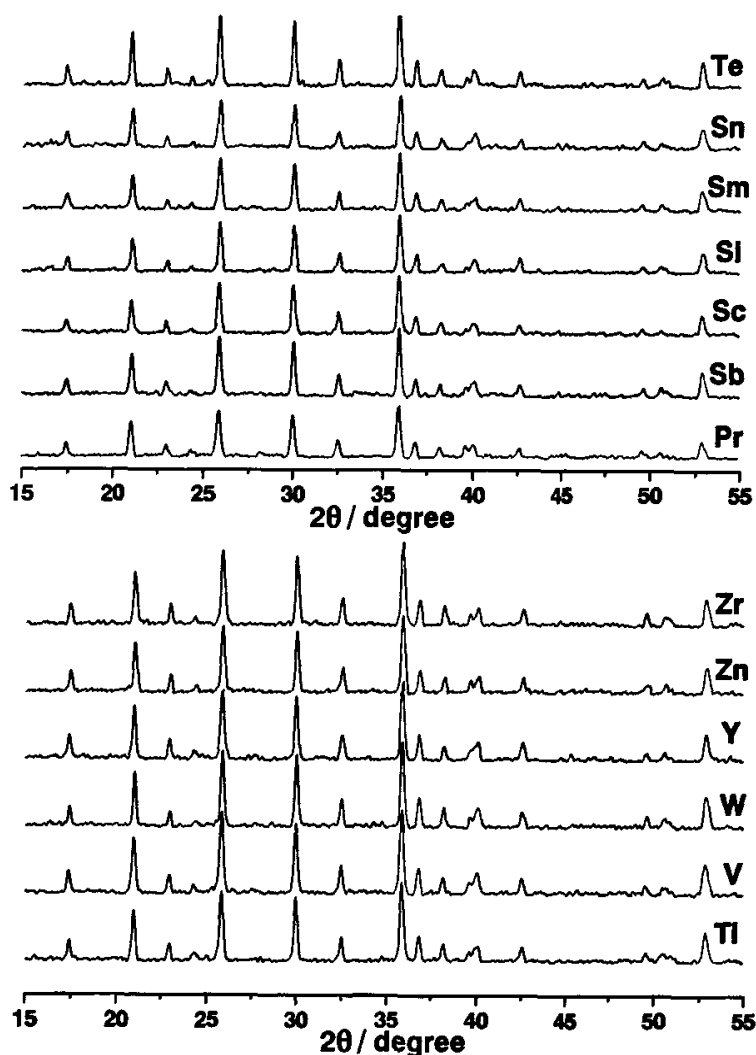
5.2 混和碳-掺杂共用制备的材料的研究

由上一部分的研究得知,单纯的掺杂不能改善 LiFePO_4 的电化学性能。通过以前的研究得知,碳的加入可以提高材料颗粒之间的电导率,并且提高了材料的放电容量和循环性能,因此为了得到具有优良性能的 LiFePO_4 材料,本部分联合了混和碳和掺杂共用的方法,研究了混和碳掺杂的 LiFePO_4 的电化学性能。碳源选取乙炔黑,质量百分比为 5%,在 750°C 下制备了三十多种混和碳-掺杂的 LiFePO_4 。

5.2.1 混和碳-掺杂材料的结构研究

图 20 中给出了三十四个混和碳-掺杂的 LiFePO_4 的 XRD 图谱。从图中可以看出,混和碳-掺杂的 LiFePO_4 具有纯的晶形,属于 $pmnb$ 空间群。尽管有掺杂元素的加入,XRD 图谱中并没有发现 Li_3PO_4 杂质峰存在,与文献^[5]中报道的不同。此外,XRD 中没有检测到关于碳的衍射峰,说明了碳主要以无定型状态存在于复合材料中。



图 20 不同混和碳-掺杂的 LiFePO_4 的 XRD 衍射图谱Fig. 20 XRD patterns of doped LiFePO_4/C composites.

XRD 图谱不仅可以对物质进行定性分析, 同时还可以测定晶胞参数、研究晶体结构等内容^[19]。不同晶系的晶面间距 d_{hkl} 、衍射指标 hkl 及晶格参数之间的关系有所不同。 LiFePO_4 属于正交晶系, 其关系式为:

$$1/(d_{hkl})^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad (1)$$

$$\text{又根据 Bragg 方程: } 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2)$$

将 (2) 式代入 (1) 中可以得出如下公式:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = (\lambda^2/4)(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2) \quad (3)$$

通过粉末衍射谱图选出 Bragg 角 θ_{hkl} , 分别求出 $\sin^2 \theta_{hkl}$ 值进行计算, 就可以得出所每条衍射线的衍射指标和所测物质的晶胞参数。

表四 不同混和碳-掺杂改性 $\text{C-Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ 样品的晶胞参数

 Table 4 The lattice parameters of $\text{C-Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ samples.

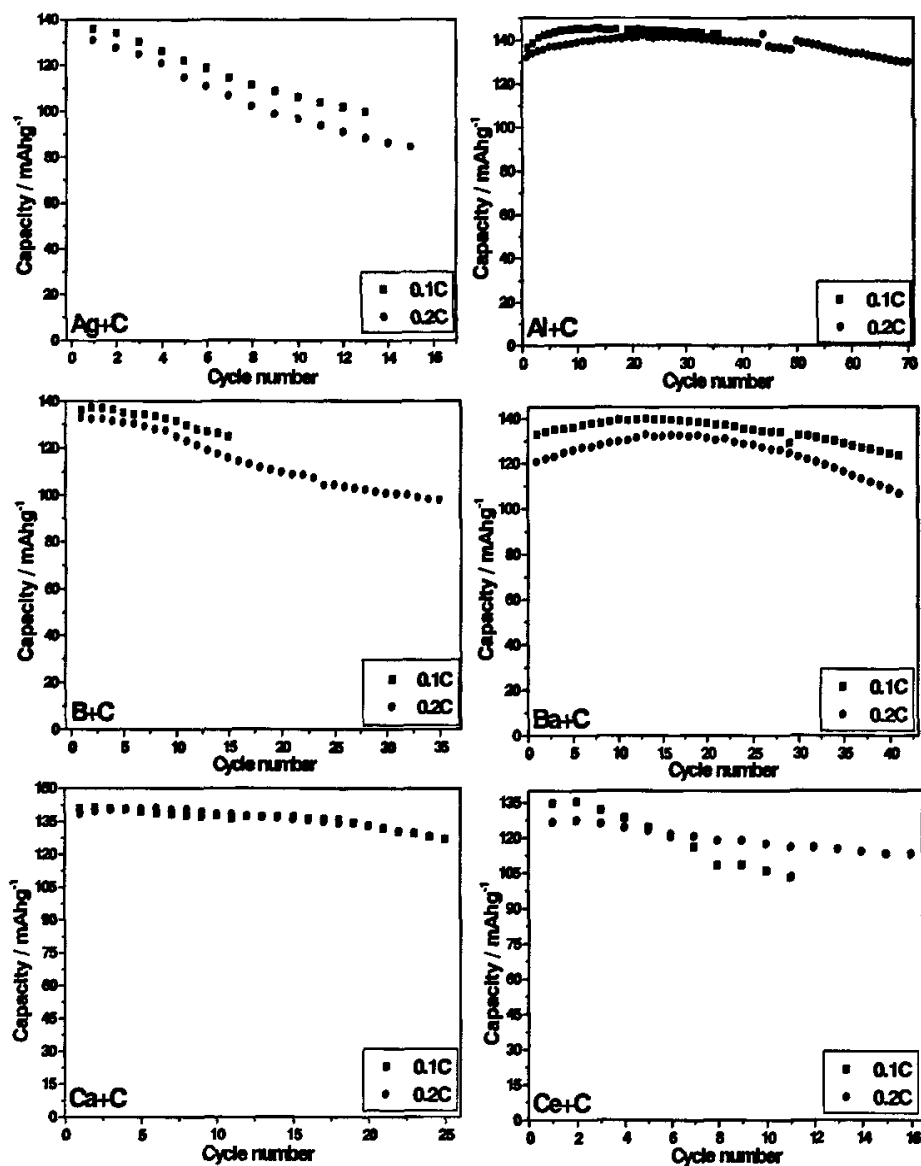
样品	晶 胞 参 数			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Ag	5.9634	10.2757	4.6452	284.6491
Al	5.9634	10.2825	4.6445	284.7945
B	5.9606	10.2825	4.6459	284.7466
Ba	5.9606	10.2821	4.6412	284.4475
Ca	5.9606	10.2825	4.6459	284.7466
Ce	5.9634	10.2825	4.6445	284.7945
Co	5.9606	10.2821	4.6412	284.4475
Cr(III)	5.9606	10.2753	4.6418	284.2961
Cr(VI)	5.9577	10.2816	4.6379	284.0931
Cu	5.9606	10.2821	4.6412	284.4475
Eu	5.9634	10.2884	4.6346	284.3505
Ge	5.9606	10.2821	4.6412	284.4475
In	5.9577	10.2816	4.6379	284.0931
La	5.9577	10.2816	4.6379	284.0931
Mg	5.9549	10.2711	4.6402	283.8103
Mn	5.9577	10.2821	4.6426	284.3948
Mo	5.9549	10.2775	4.6349	283.6628
Nb	5.9577	10.2816	4.6379	284.0931
Nd	5.9577	10.2753	4.6432	284.2435
Ni	5.9549	10.2625	4.641	283.6215
Pb	5.952	10.2775	4.6363	283.6103
Pr	5.9549	10.2775	4.6349	283.6628
Sb	5.952	10.2775	4.6363	283.6103
Sc	5.9549	10.2775	4.6349	283.6628
Si	5.9549	10.288	4.634	283.8974
Sm	5.9549	10.2775	4.6349	283.6628
Sn	5.9577	10.2775	4.6336	283.7165
Te	5.9663	10.2862	4.6476	285.2258
Ti	5.9606	10.2821	4.6412	284.4475
V	5.9634	10.2757	4.6452	284.6491
W	5.9606	10.2821	4.6412	284.4475
Y	5.9606	10.2821	4.6412	284.4475
Zn	5.9606	10.2821	4.6412	284.4475
Zr	5.9606	10.2821	4.6412	284.4475
纯 LiFePO_4	5.996	10.294	4.678	288.739
混碳 LiFePO_4	5.988	10.295	4.667	287.676
标准 LiFePO_4	6.0189	10.347	4.7039	292.95

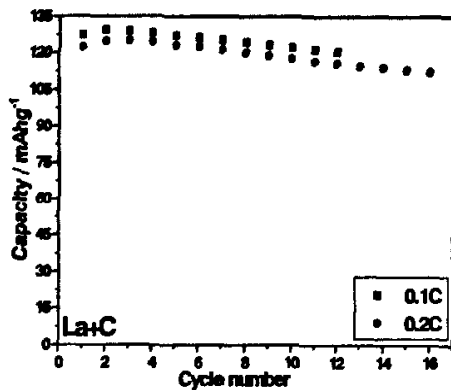
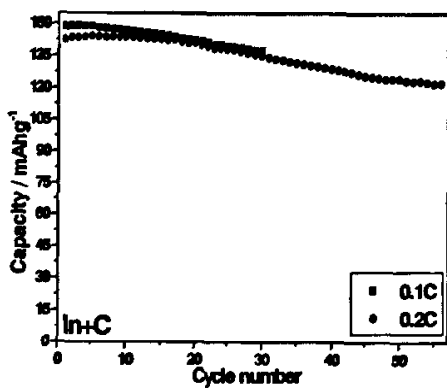
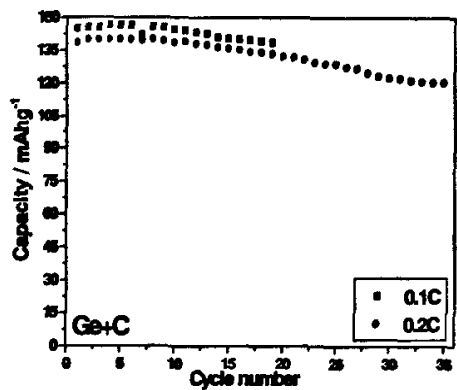
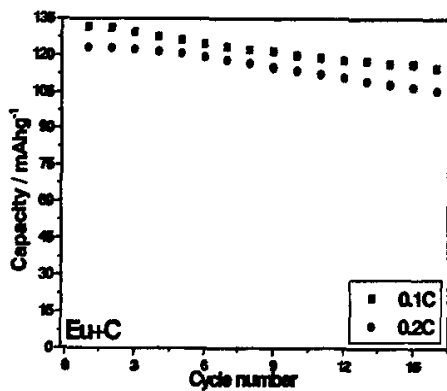
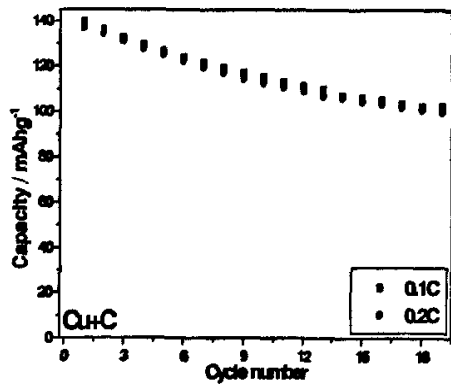
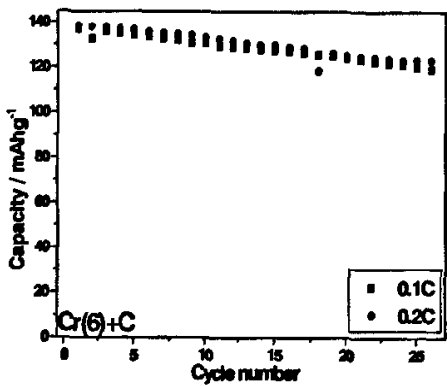
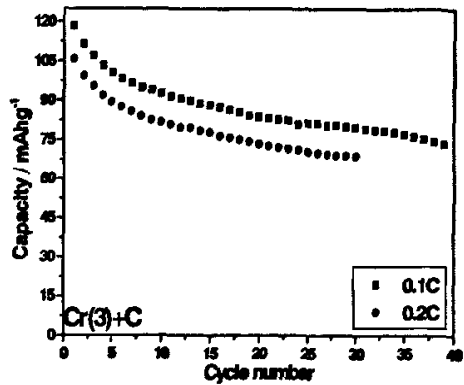
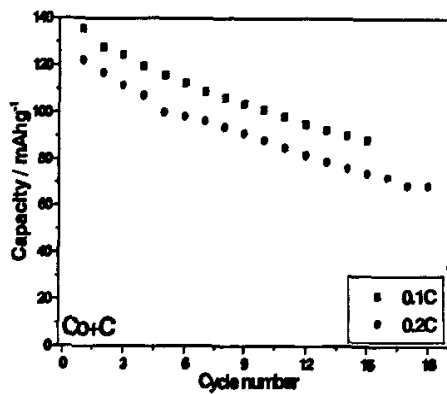
表四给出了不同混和碳-掺杂的 LiFePO_4 的晶格参数, 通过与同条件下制备的纯的 LiFePO_4 以及混和碳的 LiFePO_4 的晶格参数的比较, 碳的加入使参数 a 和 c 降低, 进而减小了晶胞的体积, 而掺杂离子的加入, 使得晶胞参数 a 、 b 和 c 同时减小, 晶胞体积随之减小更多。这是由于少量元素的掺杂强化了 LiFePO_4 中的 Li-O 键和 Fe-O 键 (即 M-O 键起到了支撑和强化作用, M : 掺杂元素), 有利于保持橄榄石型晶体结构在充放电循环过程中的稳定性^[20]。

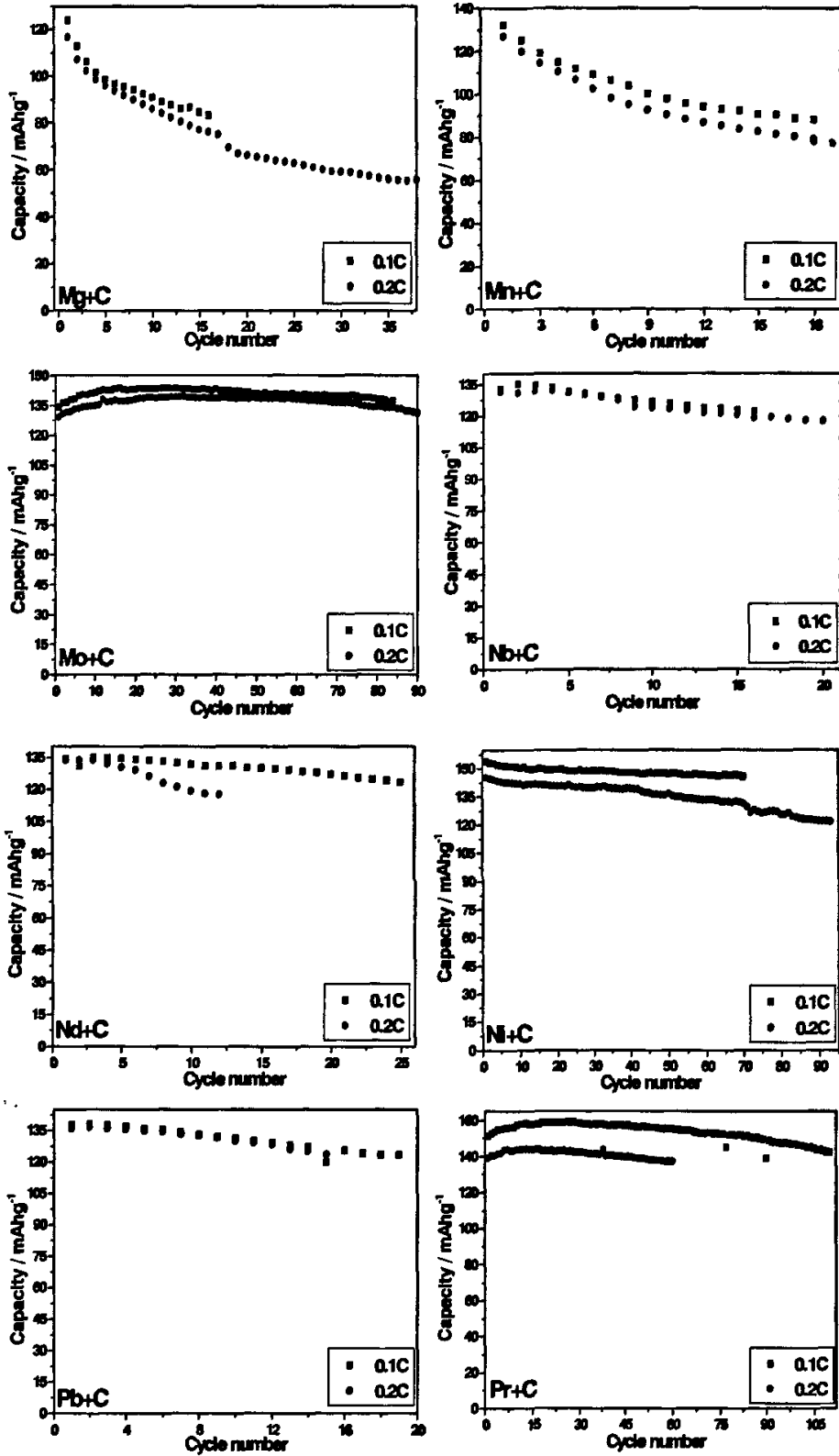
5.2.2 混和碳-掺杂的 LiFePO_4 的电化学性能研究

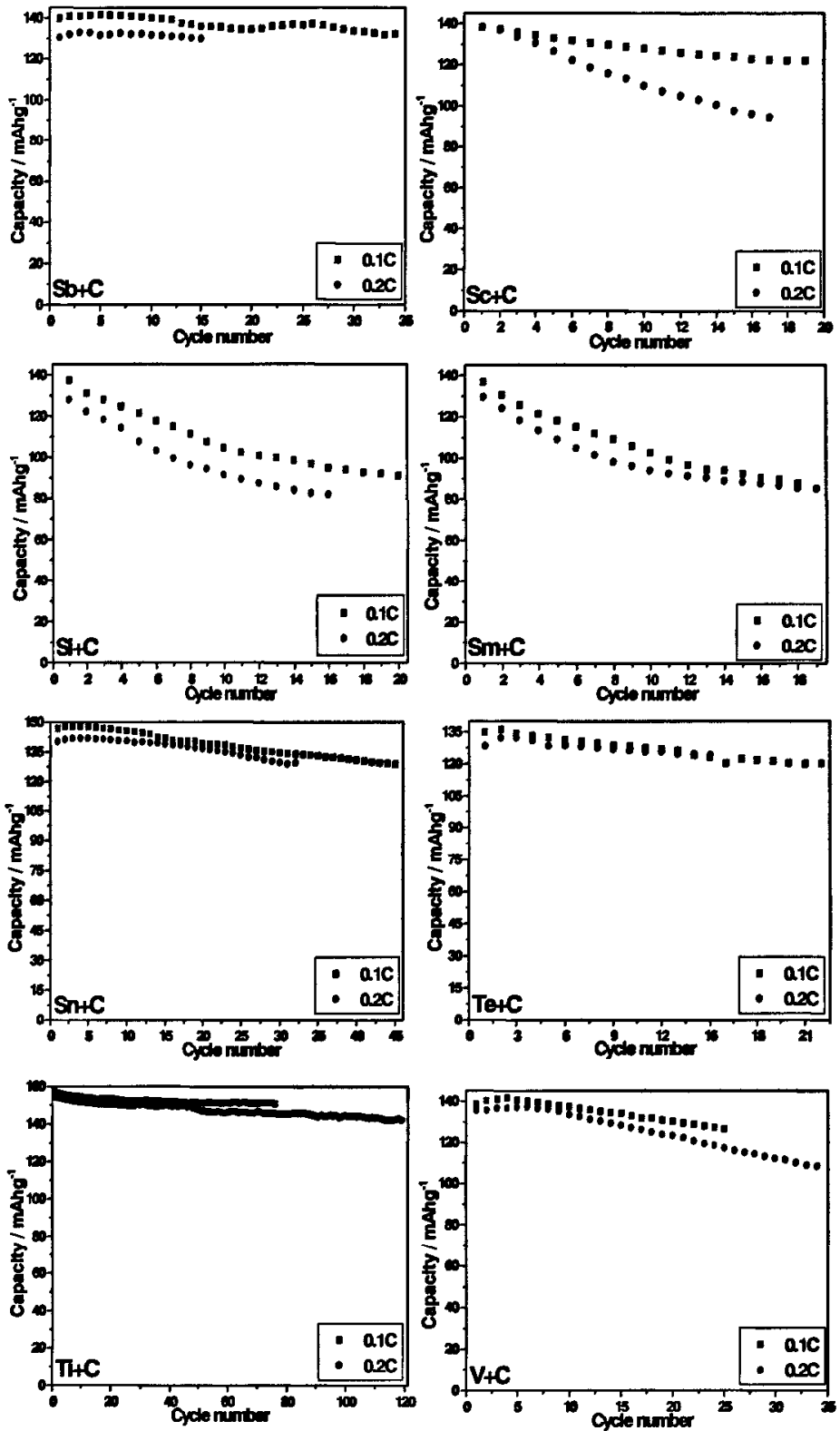
5.2.2.1 单组分掺杂与混和碳联用的改性研究

使用单一的掺杂物, 与 5 wt. % 的乙炔黑一起, 同时混入原材料中制备混和碳的 $\text{C-Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ (M 为掺杂元素) 材料, 循环性能如下图:









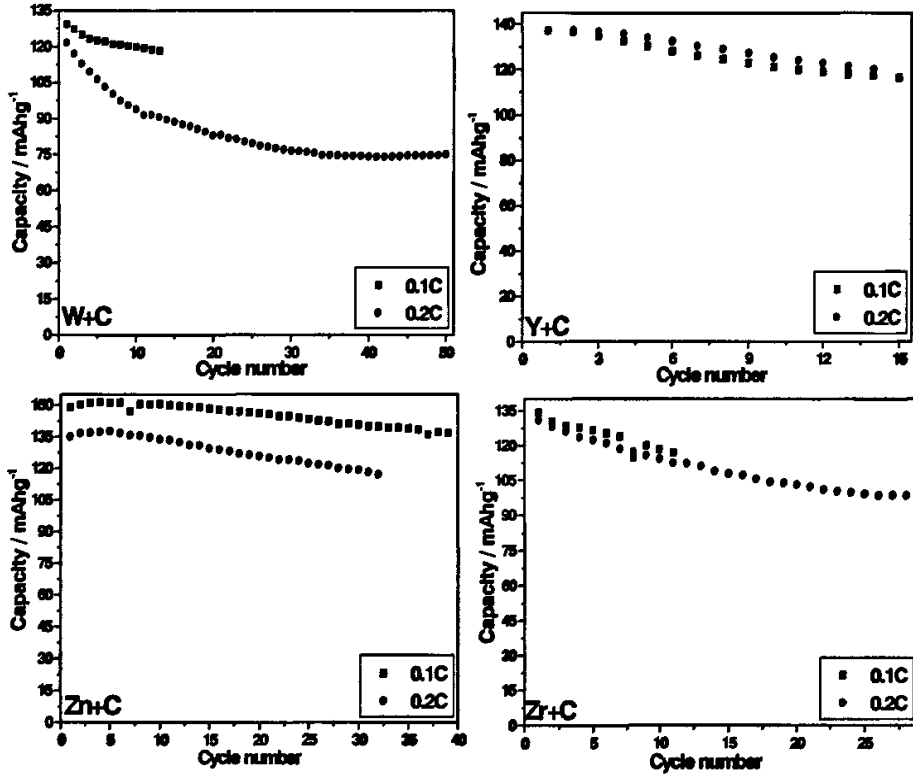

 图 21 不同单组分掺杂混和碳的 LiFePO_4 的循环性能

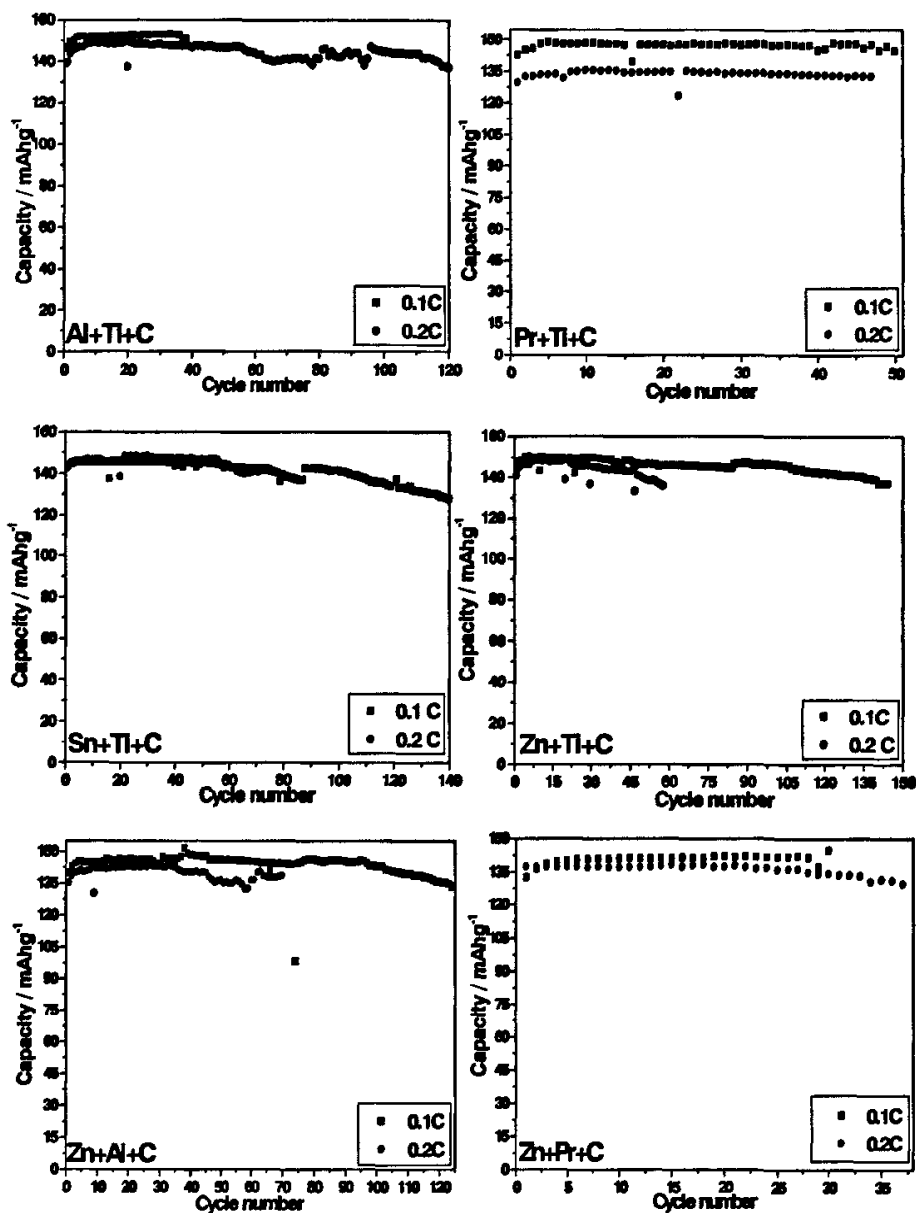
 Fig. 21 Cycle performances of doped C- LiFePO_4 composites.

图 21 给出了三十四种混和碳-掺杂的 LiFePO_4 的循环性能。与图 15 中（图（2）和图（4））单独混和碳的 LiFePO_4 的性能对比，可以发现，除了掺 Mg、W、Cr(III) 的复合材料在首次放电的容量低于单纯混和碳的材料（0.1C: 131.8mAh/g; 0.2C: 120.5mAh/g）外，其余三十一一种混和碳掺杂的 LiFePO_4 的首次放电容量均有所提高，不同的掺杂元素提高的幅度也不同，提高最多的是 C- $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ 材料：0.1C: 157.1mAh/g; 0.2C: 154.5mAh/g。然而，仅仅依靠首次放电的容量来评价材料的好坏是远远不够的，另外，循环性能是评价材料电化学性能的一个更重要的指标。通过图 21 各材料的循环性能与图 15 中单纯混和碳的 LiFePO_4 的循环性能相比较，尽管大多数材料由于掺杂元素的引入提高了首次放电容量，但是放电容量衰减的十分严重，只有掺 Al、Ni、Ti、Pr、Mo 等的少数几个改性材料的放电容量衰减不十分明显，而掺 Co 的材料循环性能最差，在 0.1C 倍率下，首次放电容量达 135.6mAh/g，在循环 15 周后容量衰减至 88.5mAh/g；在 0.2C 倍率下，首次放电容量为 122.3mAh/g，循环 18 周后衰减至 68.6mAh/g，这可能是由于 Co 在晶格中趋向于显示层状结构性质造成的^[21]。综合放电容量以及循环性能的实验结果，可以发现掺有 Ti、Ni、Al、Pr、Zn 和 Sn 等六种 C- $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$

的复合材料具有比单纯混和碳的 LiFePO_4 更好的电化学性能,充分说明了混和碳与掺杂可以联合使用对 LiFePO_4 进行改性。

5.2.2.2 双元素掺杂与混和碳的联合改性研究

由上一部分得出,掺 Ti、Al、Pr、Zn、Sn、Ni 六种元素与混和碳联合对 LiFePO_4 的改性研究效果最佳,本部分选取 Ti、Al、Pr、Zn、Sn 五种掺杂元素,任意两种结合,与乙炔黑一起加入原材料中制备混和碳的 $\text{C-Li}_{0.98}\text{M}_{0.01}\text{N}_{0.01}\text{FePO}_4$ (M、N 为两种不同的掺杂元素)材料。通过充放电测试研究其电化学性能,结果如下图:



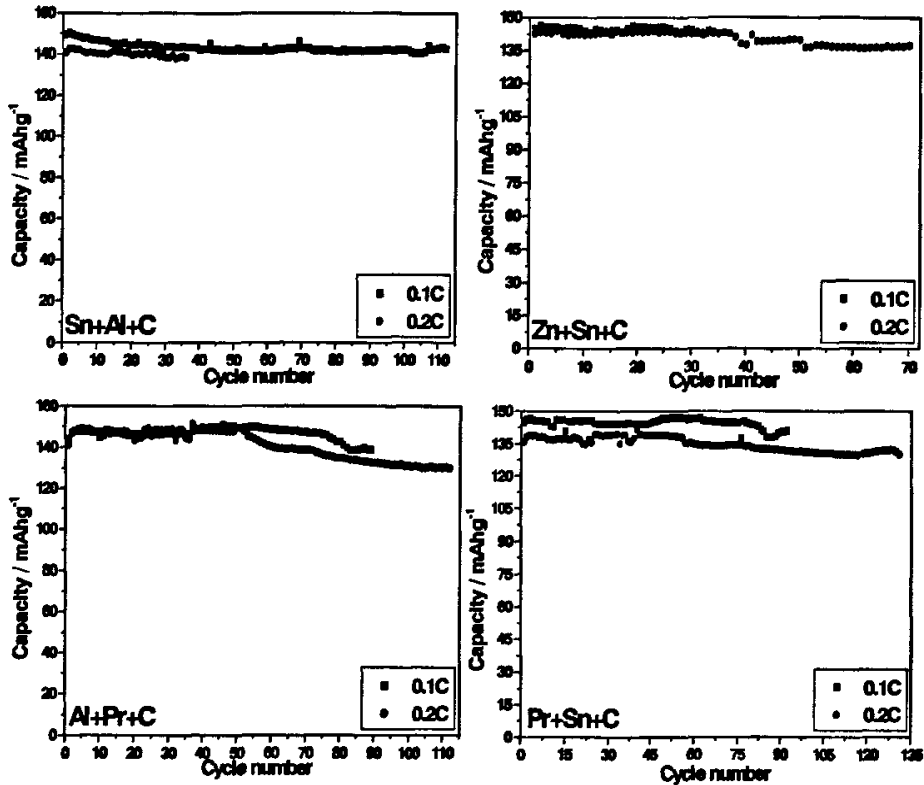


图 22 混和碳的 $\text{Li}_{0.98}\text{M}_{0.01}\text{N}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的循环性能图

Fig. 22 Cycle performances of $\text{C-Li}_{0.98}\text{M}_{0.01}\text{N}_{0.01}\text{FePO}_4$ composites.

图 22 是使用双元素掺杂-混和碳共用制备的改性材料的循环性能图。与单纯的混和碳的 LiFePO_4 的电化学性能相比较，以 Ti、Zn、Al、Pr、Sn 等五种元素的双元素掺杂也能够较大幅度的提高改性的复合材料放电容量，并且具有较好的循环稳定性。然而，对比双元素掺杂的材料性能和相应的单元素掺杂材料的性能，可以发现，通常情况下，双元素掺杂对材料循环稳定性的改善有一定的作用，即双元素掺杂的材料比相应单元素掺杂材料的放电容量的衰减速度有所减小，但是其放电容量却对不同的掺杂元素结果也是不同的，例如 Ti-Al 双掺杂的材料在 0.1C 倍率下首次放电容量为 146.4mAh/g，而循环 4 周以后，放电容量增加到 151.3mAh/g 并保持不变，与单独掺 Ti 的改性材料相比，首次放电容量减小了大约 10mAh/g；而单独 Al 掺杂的复合材料在 0.1C 倍率下首次放电容量为 136.5mAh/g，循环至第 6 周后增大至 143.5mAh/g 后基本保持不变，与 Ti 进行双掺杂后首次放电容量提高了大约 10mAh/g。因此，使用双掺杂元素的方法对 C-LiFePO_4 混和材料进行改性时，首先要根据实际情况选择合适的掺杂元素以及相搭配的掺杂元素，此外，总的掺杂量以及两种掺杂元素的用量比对改性结果也可能会造成一定的影响，关于双掺杂或者多掺杂与混和碳共用对 LiFePO_4 改性的

研究,还有待进一步的深入进行。

第六节 混和碳-掺钛的 LiFePO_4 的进一步研究

根据第五节的实验结果,得出联合掺 Ti 与混和碳对 LiFePO_4 进行改性的结果最好。因此,本节以掺 Ti 混和碳 (5 wt.%) 的 LiFePO_4 材料为例,进行深入研究。

6.1 与单纯混和碳和单纯掺钛的 LiFePO_4 的性能对比研究

6.1.1 结构以及形貌的对比研究

通过 XRD 图谱和 SEM 对三种材料的纯度、晶形结构、晶胞参数以及形貌等进行了比较。

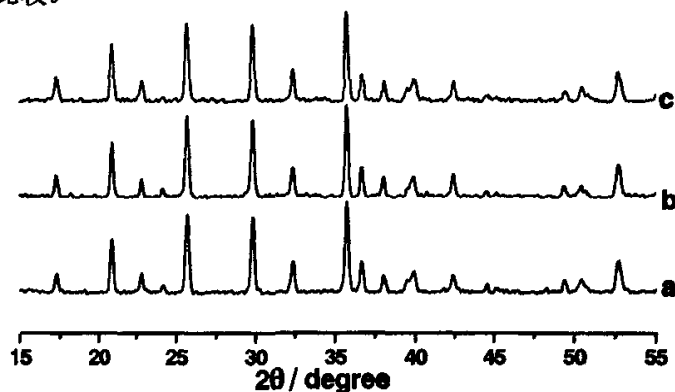


图 23 三种材料的 XRD 图谱

(a: 混和碳 LiFePO_4 ; b: $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$; c: 混和碳-掺 Ti 的材料)

Fig. 23 XRD patterns of three samples (a: C- LiFePO_4 ; b: Ti- doped LiFePO_4 ;

c: C- $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$)

图 23 中给出了三种改性的 LiFePO_4 的 XRD 图谱,三种材料均是在 750°C 下制备得到的,乙炔黑为碳源, TiO_2 为掺杂物。XRD 显示出了几种材料全部是有序的橄榄石型结构,属于 $pmnb$ 空间群。尽管有掺杂元素加入,但是产物中没有发现 Li_3PO_4 的杂质峰存在。表五给出了计算得到的三种材料的晶胞参数。

表五 不同样品的晶胞参数

Table 5 The lattice parameters of samples

samples	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å ³)
C- LiFePO_4	5.988	10.295	4.667	287.676
$\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$	5.988	10.269	4.676	287.531
C- $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$	5.961	10.282	4.641	284.452
LiFePO_4	5.996	10.294	4.678	288.739

表五中给出了混和碳、Ti-掺杂以及混和碳-掺 Ti 共用制备的 LiFePO_4 材料的

晶胞参数，为了相比较，自制的纯粹 LiFePO_4 的晶胞参数在此一并给出。从表中可以看到，混和碳和掺杂均减小 a 值和 c 值；混和碳可以使 b 值增大，而掺杂减小 b 值。因此，混和碳-掺杂制备的 LiFePO_4 晶胞收缩程度最大，具有最小的晶胞体积。

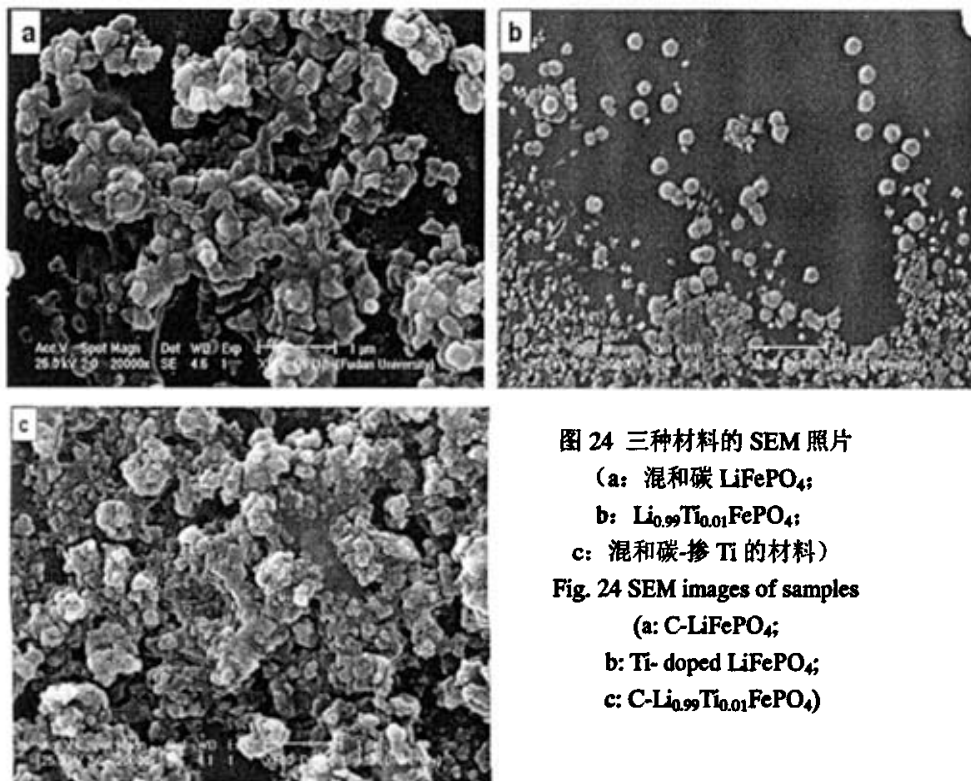


图 24 三种材料的 SEM 照片

(a: 混和碳 LiFePO_4 ;

b: $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$;

c: 混和碳-掺 Ti 的材料)

Fig. 24 SEM images of samples

(a: C- LiFePO_4 ;

b: Ti- doped LiFePO_4 ;

c: C- $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$)

图 24 中给出了三种改性的 LiFePO_4 材料的 SEM 图。从 a 和 c 中可以看出，存在有碳的材料颗粒均匀，粒径大约为 100nm，并且小颗粒之间通过碳聚合起来形成几个微米大小的聚集体，这样就使颗粒间的电导率增大，充放电过程中提高材料的利用率，进而改善材料的电化学性能，并且碳的存在抑制了材料颗粒的进一步长大，有助于制备颗粒均匀的材料，从而改善了材料中离子迁移速率慢的缺点^[3-4]。由于制备材料的原材料预先需要经过高速球磨混合均匀，从 SEM 图片可以发现，球磨不仅利于原材料的均匀混合，并且球磨对制备亚微米级别的电极材料起到了重要的作用。而从 b 图看出，没有碳存在的单独掺 Ti- 的材料颗粒十分不均匀，尽管粒径处于纳米级别，但是粒径分布范围较宽，从几十纳米到 200 纳米以上，从前面的充放电测试结果可以得知，电极材料颗粒的不均匀是影响其电化学性能的一个重要原因。

6.1.2 电化学性能的研究

6.1.2.1 循环伏安的对比研究

三种材料在 0.1mV/s 扫速下的循环伏安曲线在图 25 显示。从图中可以看出，有碳存在的两种材料（曲线 a 和曲线 c）都具有一对峰形良好的氧化还原峰，分别对应着 LiFePO_4 发生 Li^+ 嵌入脱出反应时 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原电对。含碳材料的峰值电流高出纯掺 Ti 的 LiFePO_4 的峰值电流一个数量级，说明了对材料改性过程中加入碳的必要性。混和碳-掺 Ti 的材料具有最高的峰值电流，并且该材料的氧化峰电位（ 3.53V ）与还原峰电位（ 3.32V ）之间的区间最窄，为 0.21V ，而纯混和碳的材料电压差值为 0.27V ，显示出比前者较大的极化。

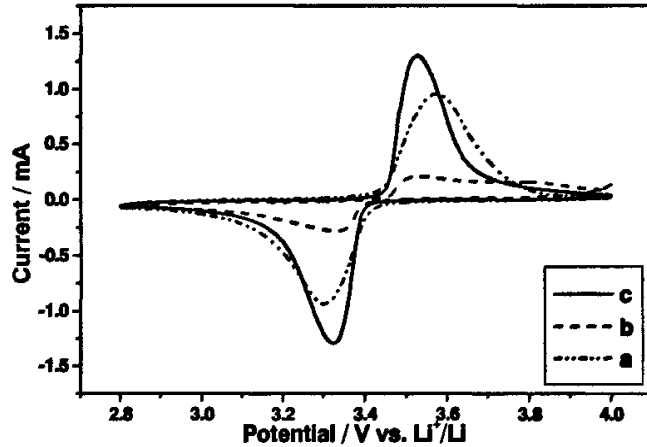


图 25 三种材料在 0.1mV/s 扫速下的循环伏安图

(a: 混和碳材料; b: 掺 Ti 材料; c: 混和碳-掺 Ti 材料)

Fig. 25 CV curves of samples: (a) C-LiFePO_4 , (b) $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$, and (c)

$\text{C-Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ composite. Scan rate 0.1mV/s .

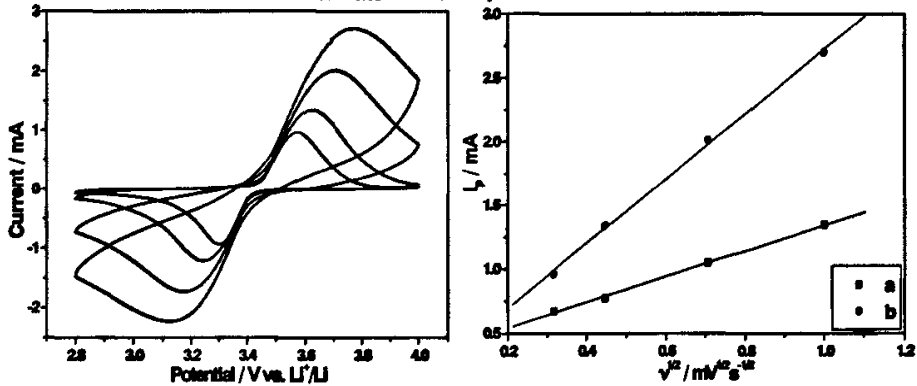


图 26 混和碳-掺 Ti 的 LiFePO_4 在不同扫速下的 CV 曲线(左图, 由内到外: 0.1mV/s 、 0.2mV/s 、 0.5mV/s 、 1.0mV/s) 以及该材料的 I_p - $v^{1/2}$ 关系图(右图 b 线)

Fig. 26 CV curves of $\text{C-Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ composite at different scan rate (left, from inner to outer: 0.1 , 0.2 , 0.5 and 1.0mV/s) and relation ship between I_p and $v^{1/2}$ of the sample (right, curve b)

图 26 中左图是混和碳-掺钛的 LiFePO_4 在不同扫速下的循环伏安图。氧化峰

与还原峰基本是对称的,说明了材料具有很好的可逆性,并且氧化还原峰电位差值随扫速的增大而增大。不同扫速下的峰值电流与相对的电位几乎呈线性的关系,意味着电位的移动是由于电极的电阻极化造成的。由左图得到的不同扫速下峰值电流与扫速二分之一一次方线性关系示于右图,线性关系说明了该种材料的电化学反应是受扩散控制的。为了方便比较,同时将单纯混和碳的材料 $I_p - v^{1/2}$ 线性关系一并给出(右图 a 线),从图上看,直线 b 具有更大的斜率,说明了混和碳掺杂材料比单纯混和碳材料高的表观离子扩散系数。经过近似计算,得出混和碳-掺 Ti 材料的表观离子扩散系数约为: $2.34 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 远大于单纯混和碳材料的 $3.66 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

6.1.2.2 充放电性能的对比研究

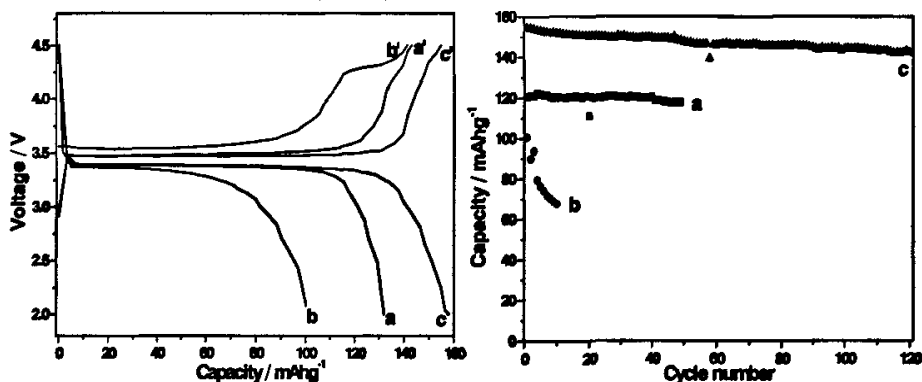


图 27 三种材料在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线图(左)和 0.2C 倍率下的循环性能图(右)。

(a, a': 混和碳材料; b, b': 掺 Ti 材料; c, c': 混和碳-掺 Ti 材料)

Fig. 27 Charge-discharge curves of samples (left) at the rate of 0.1C and cycle performances of samples at the rate of 0.2C (right). (a, a': C-LiFePO₄; b, b': Li_{0.99}Ti_{0.01}FePO₄, and c, c': C-Li_{0.99}Ti_{0.01}FePO₄ composite.)

图 27 中, 左图为三种材料在 0.1C 倍率下首次充放电的曲线图。可以看到, 每种材料的充电曲线上, 位于 3.5V 左右有一充电平台, 而在放电曲线上, 有一位于 3.4V 左右的放电平台, 对应着锂离子在 LiFePO₄/FePO₄ 两相中的移动特性。含碳材料(曲线 a, a', c, c')的放电平台电位较高, 而充电平台电位较低, 说明了含碳材料具有较小的极化, 单独 Ti 掺杂的材料(曲线 b, b')具有最高的充电电压和最低的放电电压, 显示了最大的极化。此外, 含碳材料的首次放电容量均大于单独 Ti-掺杂的 LiFePO₄, 尤其以混和碳-掺 Ti 共用的改性材料具有最大的首次放电容量 157.1mAh/g。通过计算首次放电容量与首次充电容量的比值, 可以得出材料的首次充放电效率, 混和碳-掺 Ti 共用的材料具有最高的首次充放电效率为 98.7%, 单独混和碳的材料为 89.9%, 而单独掺 Ti-的材料最低仅为 67%。右图是三种材料在 0.2C 倍率下充放电的循环性能图。可以看到, 含碳的材料(曲

线 a 和 c) 均具有良好的循环稳定性, 曲线 a 的首次放电容量为 120.5mAh/g 的容量, 循环 49 周, 放电容量为 117.7mAh/g , 维持率为 97.7%; c 中首次放电容量为 154.5mAh/g , 循环 120 周后, 放电容量为初始放电容量的 92.1%。而单独掺 Ti 的材料在循环前十周, 容量衰减了 32%。再次证明了混和碳-掺杂改性的效果。

6.2 混和碳-掺钛的 LiFePO_4 的电化学性能的研究

6.2.1 混和碳-掺钛的 LiFePO_4 倍率性能研究

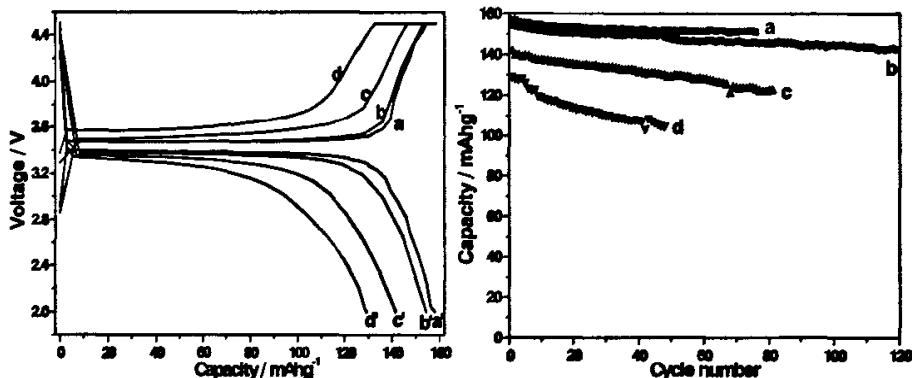


图 28 混和碳-掺钛的 LiFePO_4 在不同倍率下的首次充放电曲线 (左图) 以及相应倍率下的循环性能图 (右图) (其中: a, a': 0.1C; b, b': 0.2C; c, c': 0.5C; d, d': 1.0C)

Fig. 28 Charge-discharge curves of C- $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ composite at different rates (left) and the corresponding cycle performances (right). (a, a': 0.1C; b, b': 0.2C; c, c': 0.5C; d, d': 1.0C)

上图中, 左图为混和碳-掺钛的 LiFePO_4 在 0.1C、0.2C、0.5C 以及 1.0C 倍率下首次充放电的曲线图。可以看到, 每条曲线上都有一个电压平台, 充电曲线的电压平台位于 3.5-3.6V 左右, 放电曲线的电压平台在 3.3-3.4V 左右, 对应着不同倍率下锂离子在 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相中的移动。在低倍率下 (0.1C、0.2C) 的放电平台电位较高, 而充电平台电位较低, 说明了电极在低倍率下充放电具有较小的极化, 随着充放电倍率的增大, 充电平台电压与放电平台电压之间的电压差也随着增大, 说明了电极的极化随着充放电倍率增加而增大。此外, 材料的首次放电容量也随着放电倍率的增大而减小, 从 0.1C、0.2C、0.5C 到 1.0C 的首次放电容量分别为: 157.1mAh/g 、 154.5mAh/g 、 141.7mAh/g 、 129.4mAh/g 。计算比较不同倍率下首次充放电效率, 分别为: 98.7%、97.3%、90.9%、85.1%, 可见充放电效率也随着放电倍率的增大而减小。右图是材料在不同倍率下充放电的循环性能图。可以看到, 高倍率充放电的循环性能差于低倍率下的循环性能, 在 0.1C 倍率下, 循环 75 周后容量维持 96.5%, 在 0.2C 倍率下, 循环 47 周后容量维持 96.2%, 在 0.5C 倍率下, 循环 13 周容量维持 96.0%, 而在 1.0C 倍率下, 循环 5 周后容量维持 95.5%, 通过对比倍率对材料电化学性能的影响, 可见随着倍率的增大, 材料容量剧烈的衰减。因此, 改善 LiFePO_4 材料的倍率特性, 提高其在高

倍率下充放电的电化学性能是这类材料得以实际应用的关键所在, 尽管混和碳-掺钛的 LiFePO_4 低倍率下性能良好, 但是高倍率性能仍需要进一步提高。

6.2.2 交流阻抗的研究

当电极系统的电位或流经电极系统的电流变化时, 对应的流过电极系统的电流或电极系统的电位也相应地变化, 正如一个电路受到电压或电流扰动信号作用是有相应的电流或电压响应一样。当用一个角频率为 ω 的振幅足够小的正弦波电压信号对一个稳定的电极系统进行扰动时, 相应地电流就做出角频率为 ω 的正弦波响应^[22]。电流的幅值与电极电位之间的相位差反映了电极的交流阻抗。交流阻抗是一种研究稳态条件下的电化学界面和电极反应的重要手段。目前已经被广泛的应用在研究锂离子电池电极材料的嵌入脱出反应中, 通过测定不同嵌入深度的电极的交流阻抗谱, 可以深入了解嵌入反应的动力学参数以及电极本身随嵌入深度变化的阻抗特性。

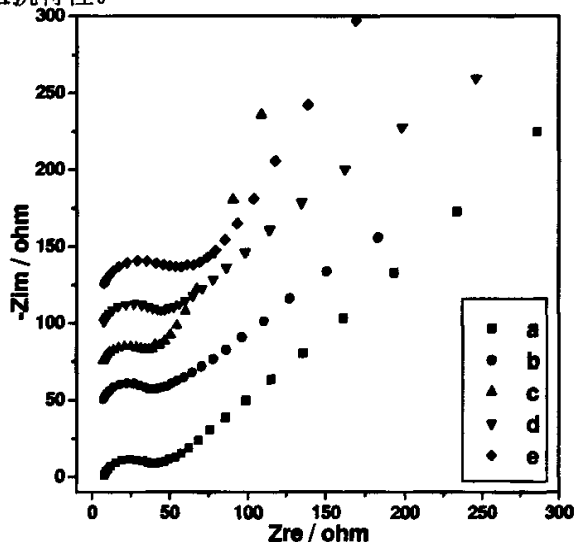


图 29 三电极体系中混和碳-掺钛的 LiFePO_4 电极在不同充放电态的交流阻抗谱图 (a: 充电前; b: 0.2C 倍率充电 2h 至 3.53V; c: 充电终态 4.4V; d: 0.2C 倍率放电 2h 至 3.29V; e: 放电终态 2.0V。为便于观看, 曲线 b-e 分别向上做了移动)

Fig. 29 Nyquist plots of C- $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4$ electrode at different charge or discharge states. (a: initial state; b: charged to 3.53V at 0.2C rate for 2h; c: full charge state 4.4V; d: discharged to 3.29V at 0.2C rate for 2h; e: discharged to 2.0V)

图 29 给出了混和碳-掺钛的 LiFePO_4 电极在第一次充放电过程中不同状态下的交流阻抗图谱。交流电幅度为 5mV, 测试频率范围是从 100KHz 到 10mHz。从图上看, 每条交流阻抗谱线都含有一个压缩的半圆和一条斜线, 高、中频区半圆对应着电极/电解液界面的特性, 低频区的斜线反映了 Li^+ 在电极活性材料中扩散特性^[7, 23], 阻抗谱图在实轴上的高频截距代表着整个测量体系的欧姆电阻,

取决于工作电极和电解液的电阻, 该值与充放电状态无关, 大约为 7.0Ω 左右。从图中还可以看出, 半圆中高频区的圆弧随着电极的充放电状态变化而变化, 在充电过程中, 圆弧跨度随着充电深度的增加变小, 而在放电过程中, 跨度随着放电深度的增加而变大。

等效电路图是深入理解交流阻抗谱的一个最有效的方法, 它是将电极系统的电过程用由各种元件串、并联组成的模拟电路。通过对交流阻抗谱的研究, 我们使用以下等效电路对交流阻抗谱进行拟合, 所得参数结果列于表六。

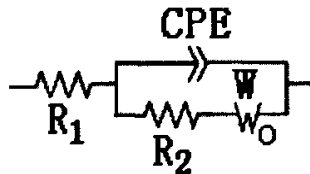


图 30 混和碳掺钛的 LiFePO_4 电极的等效电路图

Fig. 30 Equivalent circuit model used for fitting the impedance spectra.

图 30 中, R_1 为欧姆阻抗; R_2 为电荷传递电阻; W 为对应着 Li^+ 在电极材料中扩散过程的 Warburg 阻抗; CPE 是恒相元件, 常用来描述测试多孔电极时出现的压缩半圆的情况。 $Z_{CPE} = A(j\omega)^{-n}$, $n=1$ 时, 表现为电容性质; $n=0$ 时, 表现为电阻性质。

表六 电极材料充放电过程中交流阻抗的电化学参数(a、b、c、d、e 对应图 29 相应态)

Table 6 Impedance parameters of electrode materials at different states.

(a, b, c, d, e correspond to Fig. 29 respectively)

过程编号	R_1	R_2	CPE ($10^5 F$)	n
a	7.177	34.32	3.4829	0.76234
b	7.033	32.3	3.6451	0.76894
c	6.802	32.3	10.714	0.70337
d	7.126	38.87	5.1664	0.74217
e	7.15	52.78	6.7868	0.71281

从表中数据可知, 在充放电过程中 R_1 与充放电状态无关, 数值有很小的变化; 恒相元件 CPE 的参数 n 的数值受充放电状态影响不大, 数值总是在 0.70-0.77 之间, 说明了 CPE 反映了双电层电容可能由于表面粗糙, 造成了 n 小于 1.0; R_2 的数值与充放电态有明显的关系, 随着充电的进行, 其值逐渐减小, 而放电过程正好相反, 数值逐渐增大。说明了在充电时, 当电极材料中的 Li^+ 浓度降低时, 嵌入反应的电化学活性增大^[24]。

Myung^[25]使用交流阻抗谱得出的结果, 应用下面的式子近似计算了 Li^+ 在电极材料中的扩散系数:

$$D = \pi f_T r^2 / 1.94$$

式中 D 为锂离子的扩散系数 (cm^2/s), r 为材料颗粒的平均粒径 (cm); f_T 是交流阻抗谱中从半无限扩散行为向有限扩散行为转换发生时的频率值 (Hz)。根据 TEM 照片, 混和碳-掺钛的 LiFePO_4 的平均粒径选为 120nm , f_T 可从下图中求得, 图 31 是图 29 中 a 的放大图。根据相应的 Bode 图可以得出 f_T 大约为 1.487Hz 。

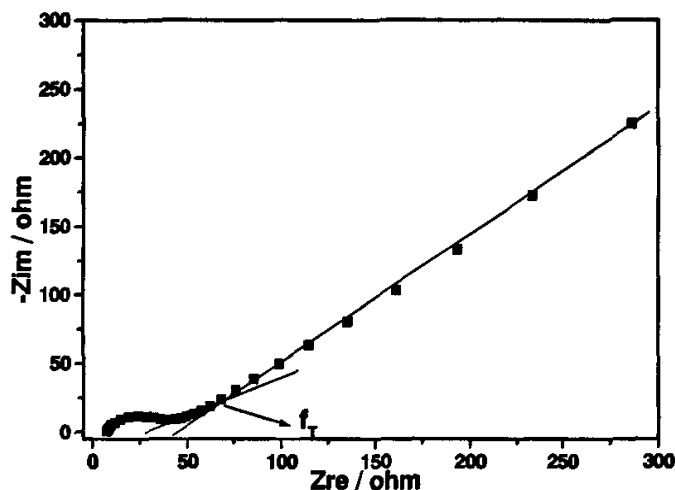


图 31 未充电前电极的交流阻抗图

Fig. 31 Nyquist plots of electrode before charged.

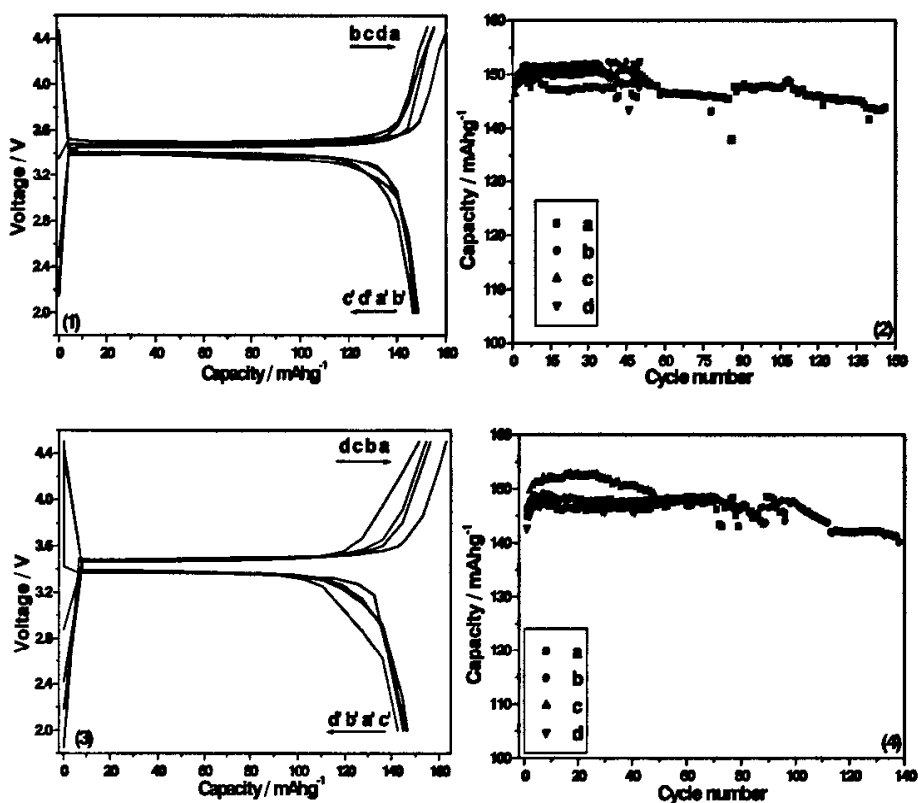
将 r 和 f_T 的值代入上述式子中, 可以求得的表现 D 值为 $3.47 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$, 与使用循环伏安计算得到的结果十分接近。

6.3 更换碳源对材料电化学性能的影响研究

通过以前的试验结果得知, 在制备 LiFePO_4 过程中, 加入乙炔黑或者有机物作为碳源, 均可以改善电极材料的电化学性能。此外, 将添加乙炔黑与掺杂联合使用, 只要选择合适的掺杂元素, 制备的混和碳-掺杂的 LiFePO_4 具有更好的电化学性能。本节使用柠檬酸作为碳源, 与掺 Ti 结合起来, 在 750°C 下处理, 制备了一系列覆碳-掺钛的 LiFePO_4 电极材料, 固定柠檬酸的加入量 (此次用量为第四节制备的材料用量的一半), 改变不同 Ti 的掺杂量, 并对其电化学性能进行了研究。

图 32 给出了四种改性的 LiFePO_4 分别在 0.1C 、 0.2C 、 0.5C 下充放电的首次充放电曲线和循环性能曲线, 四种材料具有不同的 Ti 掺杂量, 其结构式分别为: a: LiFePO_4/C ; b: $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$; c: $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4/\text{C}$; d: $\text{Li}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 。可以看出, 在低倍率下充放电 (0.1C) 下, 四种材料的首次放电容量没有很大的差距, 分别为: 148.3mAh/g 、 148.5mAh/g 、 146.5mAh/g 、 147.4mAh/g , 首次充放电效率分别为: 90.1% 、 95.2% 、 92.7% 、 93.2% , 循环 40 周后容量分别为:

147.5mAh/g、152.2mAh/g、149.6mAh/g、147.9mAh/g。当倍率增大到 0.2C 时，四种材料首次放电容量分别为：146.4mAh/g、145mAh/g、146.5mAh/g、142.8mAh/g，循环 40 周以后放电容量分别为：146.2mAh/g、147.7mAh/g、150.5mAh/g、145.9mAh/g。在 0.5C 倍率下，首次放电容量分别为：135mAh/g、136mAh/g、134.3mAh/g、140.6mAh/g，循环 40 周后，放电容量分别为：126.5mAh/g（图中未给出）、142mAh/g、142.1mAh/g、144.1mAh/g。从以上数据分析可以得出，覆碳-掺杂共用对 LiFePO_4 改性的结果远好于单纯掺杂的结果，与覆碳的 LiFePO_4 性能对比，在低倍率下 (0.1C)，掺杂量少的材料 (1%) 具有较好的电化学性能，随着倍率的增加，材料的电化学性能也随着掺杂量的增加而增高，从以上数据可以得出，在 0.2C 倍率下，2% 掺杂量的材料放电容量最高，而在 0.5C 下，3% 掺杂量的材料放电容量最高。因此，我们认为，覆碳-掺杂的方法有利于提高材料的倍率性能，掺杂元素种类和掺杂量是其中最重要的影响因素。利用这种改性的方法，有望制备具有高倍率性能的 LiFePO_4 正极材料。此外，通过对比图 15 与图 32 中以柠檬酸为碳源制备的覆碳材料的性能，发现原材料中碳的加入量对材料的性能有很大影响，并非碳的加入量越多得到的电极材料的电化学性能就越好。



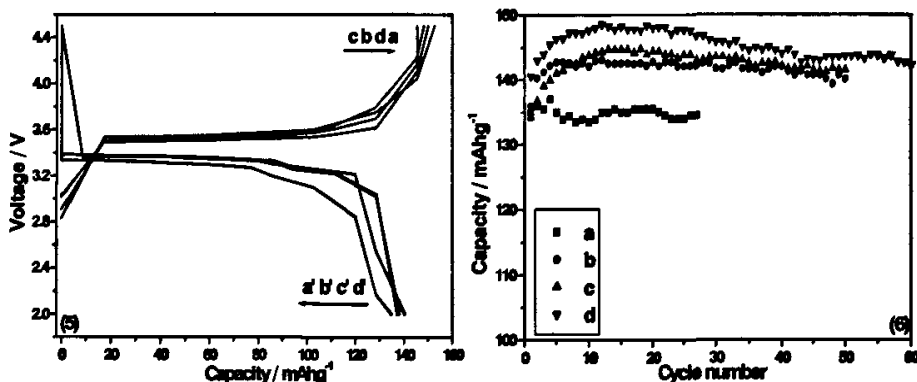


图 32 不同钛掺杂量的覆碳 LiFePO_4 在不同倍率下的充放电曲线图 (1: 0.1C; 3: 0.2C; 5: 0.5C) 以及相应倍率下的循环性能图 (2: 0.1C; 4: 0.2C; 6: 0.5C)。其中: a, a': 钛掺杂量为 0; b, b': 掺杂量为 1%; c, c': 掺杂量为 2%; d, d': 掺杂量为 3%。

Fig. 32 Charge-discharge curves of Ti-doped LiFePO_4/C composites with different Ti- contents at different rates (left) and the corresponding cycle performances (right).

第七节 小结

以草酸亚铁、氢氧化锂、磷酸二氢铵为主要原料, 通过固相合成法制备 LiFePO_4 并且对材料进行混和碳、掺杂、混和碳-掺杂共用的方法改性。混和碳的材料是以乙炔黑为碳源, 经过两步热处理, 最终制备得到, 并且研究其性能。首先研究了温度对材料性能的影响。通过 XRD 分析得出, 纯晶相的橄榄石型结构的 LiFePO_4 在 650°C 以上的烧结温度都可以得到, 属于 $pmnb$ 空间群; 在 750°C 下制备的产物具有最好的电化学性能, 因此选取 750°C 为最佳的烧结温度。另外, 实验结果表明, 碳的质量百分比为 5% 以及锂按照分子式当量计量制备的材料具有最佳的电化学性能。

原材料中碳的加入形式对材料的性能也有很大影响。分别以柠檬酸、聚乙烯醇、蔗糖为碳源制备出了 LiFePO_4 。TEM 电镜观察到颗粒表面包裹了一层均匀的碳膜。通过循环伏安、充放电测试发现, 有机物为碳源制备的 LiFePO_4/C 复合材料的电化学性能好于乙炔黑为碳源的混和碳材料, 尤其以蔗糖为最佳, 在 2.0-4.5V 区间以 0.1C 充放电, 复合材料最大可以得到 148mAh/g 的容量, 而 0.5C 充放电, 首圈容量为 125mAh/g, 循环 75 周后, 容量增至 130mAh/g, 充分说明了覆碳材料良好的电化学性能。

选用了二十多种元素为掺杂物, 使用掺杂的方法对 LiFePO_4 进行改性研究, 制备出分子式为 $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ (M 为掺杂元素) 的材料, 通过交流阻抗对掺杂 LiFePO_4 的电导率进行了测定, 发现掺杂材料的电导率较纯粹的 LiFePO_4 的电导率有 1-2 个数量级的提高, 电化学性能却没有得到显著改善。因此, 结合混和碳

和掺杂两种改性的方法,在材料制备过程中以乙炔黑为碳源,又加入掺杂物制备出了三十多种混和碳-掺杂改性的 LiFePO_4 。根据充放电结果,发现混和碳-掺杂改性方法制备的改性材料,放电容量较单纯混和碳材料更大,循环性能比单纯掺杂材料有很大程度的提高。并且材料的电化学性能与掺杂元素有关,其中,掺 Ti 元素的材料具有最好的电化学性能,在 0.1C 下,可以得到 157mAh/g 的容量,约为理论容量的 93.4%;在 0.2C 下,首次放电容量达 154.5mAh/g,循环 120 周以后,容量维持初始容量的 92%;在 0.5C 下,首次放电容量达 140mAh/g,循环 80 周后,放电容量仍然有 122mAh/g;在 1.0C 下,首次放电容量达到 130mAh/g。

以混和碳-掺 Ti 为例,进行了进一步的研究。对比单纯混和碳、单纯掺 Ti 以及混和碳掺 Ti 三种样品,通过 SEM 发现碳的存在可以使材料颗粒大小均匀,另外使用球磨为辅助手段,可以制备得到粒径为 100-200nm 的电极材料。通过循环伏安的测试,可以计算锂离子的表观扩散系数,得到锂离子在混和碳材料中的表观扩散系数约为 $3.66 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$,在混和碳-掺 Ti 的材料中的值约为 $2.34 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,远远高于纯 LiFePO_4 的 $1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。此外,以柠檬酸为碳源制备了覆碳的掺 Ti 材料,并研究了不同 Ti 掺杂量与材料电化学性能的影响。根据充放电结果得出如下结论:在小电流放电时候,掺杂量少的材料电化学性能较好,当放电电流增大时候,材料的电化学性能随着掺杂量的增加而增强。加入碳与掺杂联用的方法有望制备出具有高倍率充放电性能的 LiFePO_4 电极材料。

参考文献

- [1] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144 (4): 1188-1194
- [2] P. P. Prosini, D. Zane and M. Pasquali. Improved electrochemical performance of a LiFePO_4 -based composite electrode [J]. *Electrochim. Acta.*, 2001, 46: 3517-3523
- [3] N. Ravet, Y. Chouinard and J. F. Magnan, et al.. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. *J. Power Sources*, 2001, 97-98: 503-507
- [4] Z. Chen and J. R. Dahn. Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149 (9): A1184-A1189
- [5] S. Y. Chung, J. Bloking and Y. M. Chiang. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nat. Mater.*, 2002, 1: 123-128
- [6] P. S. Herle, B. Ellis and N. Coombs, et al.. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates [J]. *Nat. Mater.*, 2004, 3: 147-152
- [7] P. P. Prosini, M. Lisi and D. Zane, et al.. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 45-51
- [8] 白莹, 吴锋, 吴川. 新型锂离子电池正极材料 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) 的谱学和电化学研究[J]. *光散射学报*, 2004, 15 (4): 231-236
- [9] C. M. Burba and R. Frech. Raman and FTIR spectroscopic study of Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151 (7): A1032-A1038
- [10] K. Shiraishi, K. Dokko and K. Kanamura. Formation of impurities on phosphor-olivine LiFePO_4 during hydrothermal synthesis [J]. *J. Power Sources*, 2005, 146: 555-558
- [11] M. M. Doeff, Y. Hu and F. McLarnon, et al.. Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO_4 [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6 (10): A207-A209
- [12] M. S. Whittingham, Y. Song and S. Lutta, et al.. Some transition metal (oxy) phosphates and vanadium oxides for lithium batteries [J]. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15: 3362-3379
- [13] 吴强. 新型锂离子电池正极材料的制备及性能研究[D]. 上海: 复旦大学, 2004
- [14] S. T. Myung, S. Komaba and N. Hirosaki, et al.. Emulsion drying synthesis of

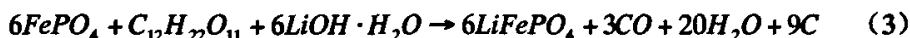
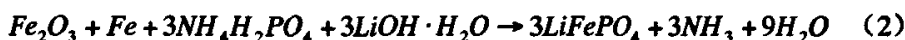
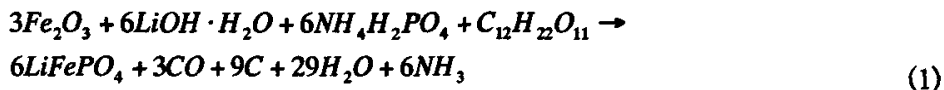
- olivine LiFePO_4/C composites and its electrochemical properties as lithium intercalation material [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 4213-4222
- [15] S. F. Franger, F. L. Cras and C. Bourbon, et al.. LiFePO_4 synthesis routes for enhanced electrochemical performance [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, 5 (10): A231-A233
- [16] P. S. Herle, B. Ellis and N. Coombs, et al.. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates [J]. *Nat. Mater.*, 2004, 3: 147-152
- [17] 古宁宇, 钱新明, 赵峰等. 复合聚合物电解质的导电行为及电导率的测定[J]. *分析化学*, 2002, 30: 1-5
- [18] 李雪莉. 聚合物电解质隔膜及锂负极研究[D]. 上海: 复旦大学, 2004
- [19] 项一非, 李树家. 中级物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 155-157
- [20] 卢星河, 唐致远, 张娜等. 掺杂元素 Co、Cr、La 对尖晶石型锰酸锂电化学性能的影响[J]. *河北建筑科技学院学报*, 22 (3): 4-7
- [21] M. Yoshio, H. Noguchi, and J. I. Itoh, et al.. Preparation and properties of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode for lithium ion batteries [J]. *J. Power Sources*. 2000, 90: 176-181
- [22] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 20-21.
- [23] D. Zane, M. Carewska and S. Scaccia, et al.. Factor affecting rate performance of undoped LiFePO_4 [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 4259-4271
- [24] 廖小珍. 锂离子电池 LiFePO_4/C 复合正极材料制备及其电化学性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2005
- [25] S. T. Myung, S. Komaba and N. Hirosaki, et al.. Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO_4/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 4213-4222

第四章 热还原法制备 LiFePO_4/C 复合材料的研究

第一节 引言

使用固相合成反应制备 LiFePO_4 ，铁源是二价铁（草酸亚铁或者醋酸亚铁）。但是由于二价铁比较昂贵，并且原材料在前期处理过程中要求比较苛刻，需要避免二价铁被氧化，这些给制备工艺带来了很大麻烦，又难以工业化大规模生产。研究者尝试使用廉价的、容易预处理的三价铁为原料，通过高温下还原的方法制备 LiFePO_4 ，并取得了成功。Barker^[1]等首先以 Fe_2O_3 、 LiH_2PO_4 为主要原材料，以碳为还原剂和碳源，使用碳热还原法在高于 650°C 的温度下成功合成了纯相的 LiFePO_4 和掺镁的 LiFePO_4 电极材料，并且掺镁的材料放电容量可以达到 156mAh/g 。Mi^[2]等以 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为铁源，与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合均匀后，加入一定量的聚丙烯。在氮气气氛下 $500\text{--}800^\circ\text{C}$ 处理 10 小时，得到覆碳材料。作者认为，在热处理过程中，聚丙烯热解生成的活性氢充当了还原剂的作用。得到的材料在 0.1C 倍率下放电容量达 164mAh/g ， 0.5C 倍率下达 150mAh/g 。Liao^[3-5]等以磷酸铁为铁源，铁粉为还原剂，磷酸锂为锂源，蔗糖为碳源，高能球磨 24 小时后，混合材料 600°C 下处理 30 分钟。得到的复合材料在 1.0C 倍率下放电容量达 138mAh/g ， 5.0C 倍率下放电容量达 109mAh/g 。Kim^[6]等人采用机械合金（MA）的合成方法，以乙炔黑还原 Fe_2O_3 ，制得的复合材料在 $\text{C}/20$ 倍率下能够达到高于 160mAh/g 的容量。徐峙晖^[7]等以 Fe_2O_3 为铁源，蔗糖做碳源，采用半固相反应制备出了覆碳的 LiFePO_4 ，在 15mA/g 的电流密度下首次放电容量达到 162mAh/g 。应用热还原法制备性能优良的 LiFePO_4/C 复合材料的成功，为 LiFePO_4 工业化生产提供了一个新的、廉价的方法。

我们尝试以 Fe_2O_3 、 FePO_4 两种三价铁为铁源，使用还原铁粉或者蔗糖为还原剂，通过热还原的方法，制备覆碳的 LiFePO_4 ，并通过 XRD、SEM、TEM、FTIR、Raman、CV 以及充放电等研究了这些材料的结构、电化学性能等。以下四个式子是本章使用热还原法制备覆碳材料的主要反应式。



第二节 热还原法制备 LiFePO_4/C 复合材料的研究实验

2.1 覆碳的 LiFePO_4 的热还原法制备

依照上节中给出的四个反应方程式，按照方程式中的计量比称取各组原材料。其中以蔗糖为还原剂的反应（1）和（3）中，蔗糖过量称取 30%，而使用还原铁粉为还原剂的反应（2）和（4）中，则按照 5% 的含碳量称取蔗糖作为碳源。首先将反应原材料在丙酮相中球磨，转速为 450rpm，球磨 6 小时。球磨结束后，室温下蒸发丙酮，然后将干燥的混合材料装入瓷舟中，在 $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ 的混合气氛下 400°C 处理 5 小时。冷却至室温后，将反应后的粉末压片，然后在相同的气氛下在较高温度下（ $650\text{--}850^\circ\text{C}$ ）处理 15h，即可得到 LiFePO_4/C 复合材料。产物研磨后过 300 目筛子，置于干燥器中保存待用。

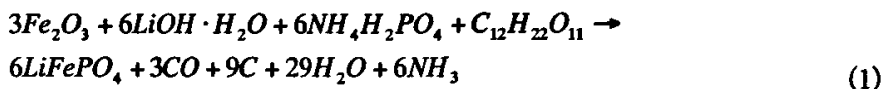
2.2 制备产物的性能测试

采用 Perkin Elmer DTA7 和 Perkin Elmer TGA7 仪器对混合后的原材料进行热重和差热分析。使用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪对不同条件下制备的产物进行结构分析，靶源为铜靶（ $\text{CuK}\alpha$ ）。制备得到的不同产物的形貌以及粒子大小使用 Philips XL30 型扫描电镜和 Japan JEOL JEM 2011 型透射电镜来检测。制备得到的 LiFePO_4/C 复合材料的微观结构采用 Nicolet 360 型傅立叶变换红外光谱仪和法国 Dilor 的 LabRam-1B 型拉曼光谱仪进行测定。

制备的 LiFePO_4/C 复合材料的充放电性能是通过 CR2016 型扣式电池进行测试的，正极材料组成为：活性物质：导电剂：粘结剂的质量百分比为 80：15：5，活性物质的质量为 20mg，负极材料为锂片，隔膜使用 Celgard 公司生产的 Celgard2300 聚丙烯膜，电解液使用的是 Ferro 公司的含有 1M LiPF_6 体积比为 1：1 的 EC 和 DMC 混合有机电解液。实验电池是在手套箱中组装的，扣式电池的封口是使用型号为 JB04-1 的台式压力机。充放电是在力兴和蓝电充放电仪上以恒电流方式进行，充放电区间为 2.0-4.5V，测试温度为 23°C 左右。材料的循环伏安特性和交流阻抗测试是采用管式三电极电解池体系，工作电极组成同扣式电池，活性物质为 4mg，对电极和参比电极均采用锂片。

第三节 以 Fe_2O_3 为铁源、蔗糖为还原剂制备复合材料的研究

Fe_2O_3 和蔗糖是两种廉价易得的原材料，按照反应方程式（1），本节比较详细研究了此反应的工艺参数以及制备产物的性能。



3.1 热分析

图 1 是反应原材料经过球磨混合均匀后的热分析图 (TGA-DTA)。从 TGA 曲线上可以看到两个明显的失重过程, 从室温到 155°C 的失重是原材料中残留的丙酮、吸附的水分以及 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的失去, 从 155 到 400°C 的失重对应着蔗糖、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 LiOH 的分解过程, 温度高于 400°C 以后重量基本不再发生变化。在 DTA 曲线上可以看到四个峰, 在 120°C 和 206°C 的两个吸热峰对应着上述的两个失重的吸热过程, 在 220°C 的放热峰对应了蔗糖分解生成的活性氢对 Fe_2O_3 的还原反应^[2], 而在 470°C 的放热峰对应着 LiFePO_4 的生成峰, 说明材料的制备必须在高于 470°C 温度下进行, 本文选择了在 650, 700, 750, 850°C 下制备材料, 并进行了研究。

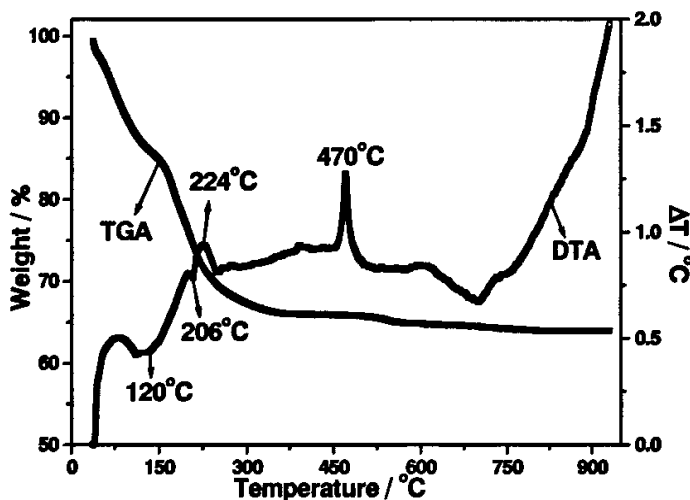


图 1 混合均匀的反应原材料的 TGA-DTA 图

Fig. 1 TGA-DTA curves of mixed raw materials.

3.2 反应温度对材料性能的影响

3.2.1 反应温度对晶体结构以及形貌的影响

图 2 列出了不同温度下制备的产物的 XRD 图。可以看出, 在四个温度下均可以得到晶型较好的橄榄石型材料, 没有明显的杂质峰出现, 充分证实了采用 Fe_2O_3 作为铁源, 蔗糖为还原剂制备 LiFePO_4/C 复合材料的可行性。由于碳在 710°C 以下基本没有还原性^[8], 从图上看, 在低于此温度下也制备出了 LiFePO_4 , 说明了反应式 (1) 起还原作用的不是热处理得到的碳, 而应该是蔗糖热解产生的活性氢。尽管复合材料都含有碳, 却没有对应的衍射峰出现, 说明碳在复合材料中主要以无定形态存在。复合材料的衍射峰宽以及衍射峰强度随温度没有十分明显的变化。另外, 从 XRD 图中计算得到的不同温度下制备材料的晶胞参数

在表 1 中给出。

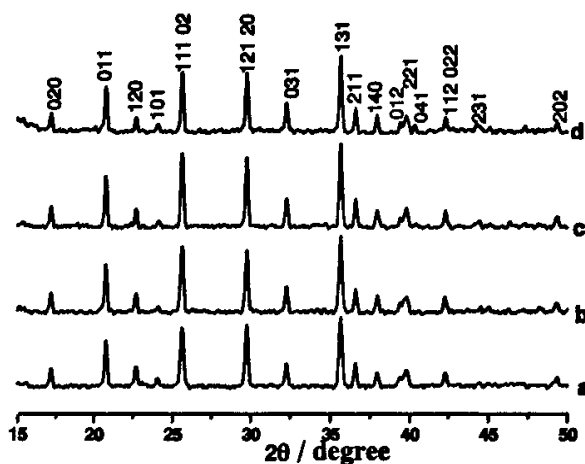


图 2 不同温度下制备的产物的 XRD 图谱 (a: 650; b: 700; c: 750; d: 850°C)

Fig. 2. XRD patterns of samples prepared at different temperatures

表 1 不同温度下制备材料的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of samples prepared at different temperatures.

制备温度 (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
650	6.002	10.285	4.720	291.368
700	6.002	10.302	4.709	291.170
750	6.002	10.302	4.709	291.170
850	5.999	10.243	4.716	289.788

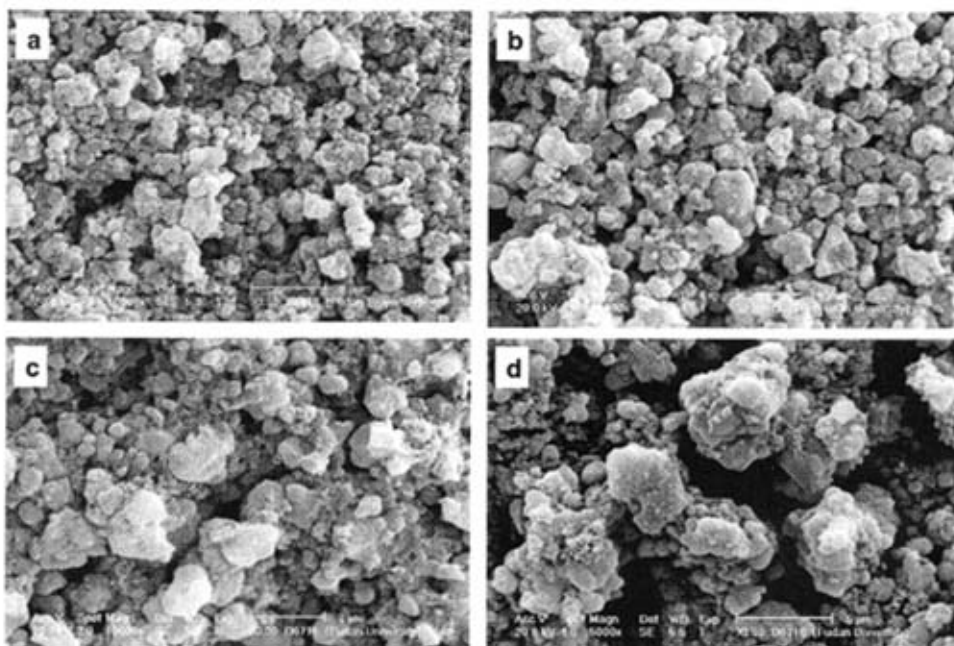


图 3 不同温度下制备的材料的 SEM 图片 (a: 650; b: 700; c: 750; d: 850°C)

 Fig. 3 SEM images of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures.

从表 1 中可以看出, 材料的制备温度对晶胞参数有一定的影响, a、b、c 的数值随温度变化呈现出不同的变化趋势。但是晶胞的体积随着温度的升高而缩小。

图 3 是四个温度下制备得到的复合材料的 SEM 图片, 随着温度的增高, 产物颗粒的粒径增大, 并且团聚现象也愈严重。在 650°C 下制备的复合材料颗粒较小, 有小部分较大颗粒生成。而在 700°C 下制备的复合材料颗粒相对比较均匀。复合材料中碳的存在也是有利于颗粒的均匀性的。而在 750°C 和 850°C 下制备的材料有粒径较大的颗粒生成, 均匀性变差。

3.2.2 反应温度对材料电化学性能的影响

3.2.2.1 循环伏安

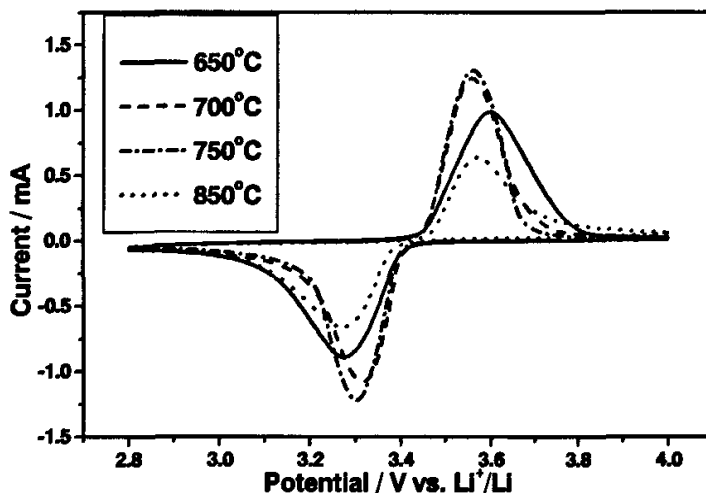

 图 4 不同温度制备的 LiFePO_4/C 复合材料的循环伏安图 (0.1mV/s)

 Fig. 4 CV curves of LiFePO_4/C composites prepared at different temperatures.

四个温度下制备的复合材料的循环伏安图在图 4 中给出。从图中可以看出, 每种材料都有一对氧化还原峰出现, 对应着 Li^+ 脱出嵌入时 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的一对氧化还原峰, 峰形对称, 且可逆性较好。不同温度下制备的材料的峰值电流是不同的, 750°C 下制备的复合材料具有最大的峰值电流, 其次是 700°C 制备的材料, 峰值电流最小的是 850°C 下制备的复合材料。并且氧化峰电位与还原峰电位有所不同, 两个电位之间的差值大小说明了电极的极化大小。可以发现, 700°C 下制备的复合材料具有最小的电位差, 表现出了最小的极化, 而 650°C 下制备的复合材料的氧化峰和还原峰电位差值最大, 具有最大的极化。

3.2.2.2 充放电性能

不同温度下制备的复合材料在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线在图 5 左图中给出。从每条充电曲线和放电曲线上都可以看到一个电压平台，对应了 Li^+ 在 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相中的嵌入和脱出。

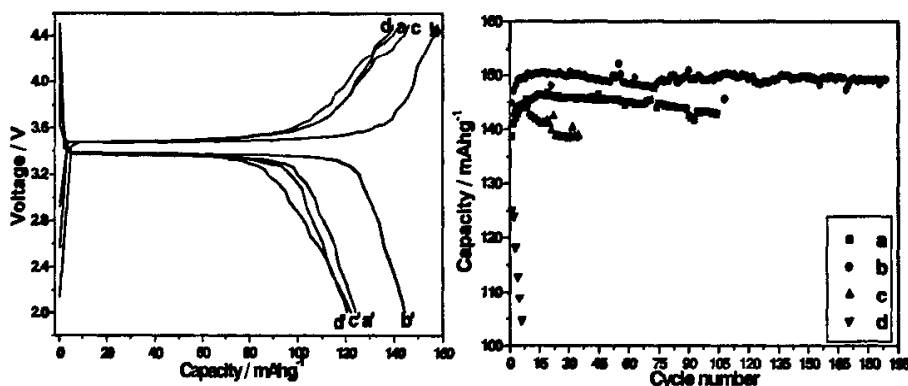


图 5 不同温度下制备的复合材料在 0.1C 倍率下首次充放电曲线(左)以及循环性能图(右)
(a, a': 650; b, b': 700; c, c': 750; d, d': 850°C)

Fig. 5 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures (left) and cycle performances (right). (a, a': 650; b, b': 700; c, c': 750; d, d': 850°C)

右图是四个温度下制备的复合材料在 0.1C 倍率下的循环性能曲线图。可以看出，在 650°C 和 700°C 下制备的复合材料都具有较好的循环性能，而 700°C 下制备的材料具有更高的容量，其首次放电容量达到 144.5mAh/g，在循环至第 4 周后，放电容量增大到 149mAh/g，循环至 190 周时，放电容量仍然为 149.2mAh/g，表现出良好的循环稳定性。850°C 下制备的复合材料首次放电容量为 125.1mAh/g，而在第六周放电容量跌至 104.8mAh/g，损失了将近 16.2%。因此，热还原法制备 LiFePO_4/C 复合材料的温度选择 700°C。

3.3 700°C 下制备的复合材料性能的进一步研究

3.3.1 锂含量对复合材料电化学性能的影响

由于锂在热处理过程中可能造成损失，因此，原材料中锂的用量对制备出的材料电化学性能有很大影响。本部分把反应式(1)中计量的锂量设定为100%，分别称取了95%、100%、105%、110%的锂量制备出一系列复合材料，并对这些材料的电化学性能进行了对比研究。

3.3.1.1 循环伏安

图7是制备的四种复合材料在0.1mV/s扫速下的循环伏安图。从图中可以看出，每条曲线上都有一对氧化还原峰出现，对应着 Li^+ 嵌入脱出时 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电对的氧化还原反应，峰形对称，且可逆性较好。峰值电流随着锂量的不同而有所不同，100%计量的锂量制备的复合材料具有最大的峰值电流，其次是95%计量制备的材料，峰值电流最小的是110%计量制备的复合材料。并且氧化峰电位与还原峰

电位有所不同，可以发现，100%计量制备的复合材料具有最小的电位差，表现出了最小的极化性，而105%计量制备的复合材料的电位差值最大，具有最大的极化。可以看出，在材料制备过程中，尽管使用了700°C的高温，但是可能由于碳的存在，抑制了锂的损失。

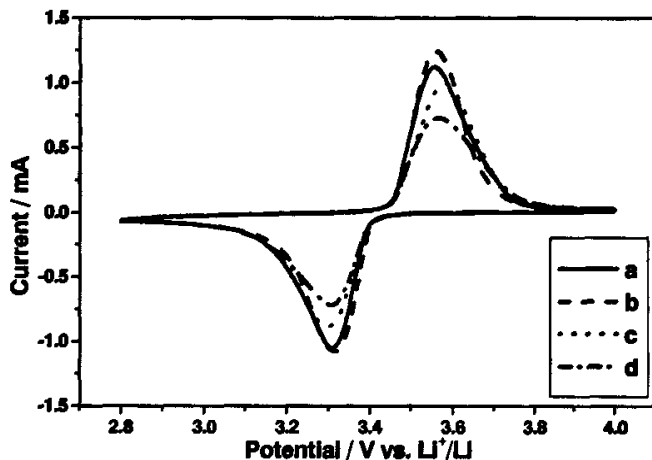


图6 不同锂用量的复合材料在0.1mV/s扫速下的循环伏安图

(a: 95%; b: 100%; c: 105%; d: 110%)

Fig. 6 CV curves of LiFePO_4/C composites with different initial lithium contents at the scan rate of 0.1mV/s (a: 95%; b: 100%; c: 105%; d: 110%).

3.3.1.2 充放电性能

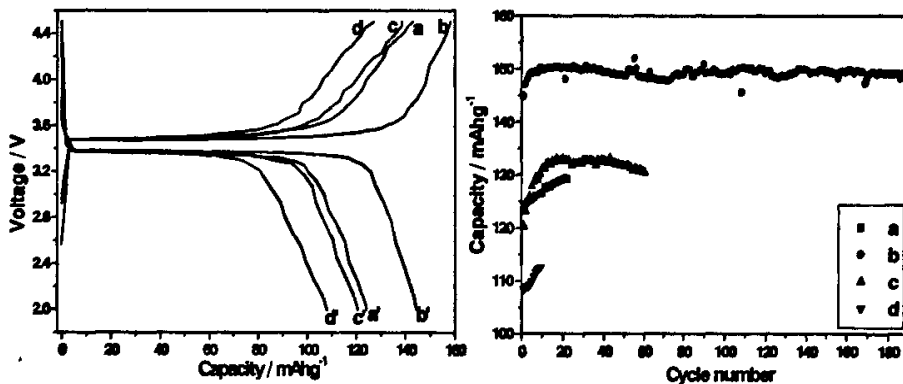


图7 不同锂用量的复合材料在0.1C下的首次充放电曲线（左）以及循环性能图（右）

(a, a': 95%; b, b': 100%; c, c': 105%; d, d': 110%)

Fig.7 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composites with different initial lithium contents (l) and corresponding cycle performances (r). (a, a': 95%; b, b': 100%; c, c': 105%; d, d': 110%)

从图7可以看出锂的用量对复合材料电化学性能的影响。按照计量比100%的锂用量具有最好的电化学性能，材料放电容量最高，循环性能最好，制备的电极具有最小的极化。因此，以下研究的 LiFePO_4/C 复合材料就是依照反应式（1）中

的计量，在 700°C 下制备的复合材料。

3.3.2 形貌以及结构的研究

3.3.2.1 TEM

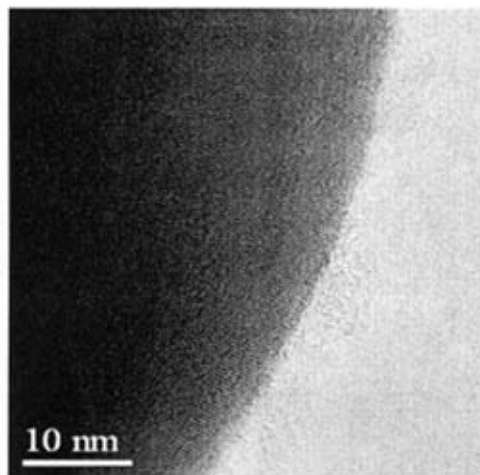


图 8 700°C 下制备的 LiFePO_4/C 复合材料的 TEM 图片

Fig. 8 TEM of LiFePO_4/C composite prepared at 700°C .

图 8 是复合材料的 TEM 图片，可以看到在 LiFePO_4 颗粒表面附着有石墨化的碳层，厚度不均匀，大约在 2-10nm。碳层厚度太大，可能会阻碍锂离子在电极材料中的迁移^[9]，影响电极材料的电化学性能。使用盐酸溶解的办法，测定了材料中碳的含量为 8.76 wt.%。

3.3.2.2 FTIR 和 Raman 对材料结构的研究

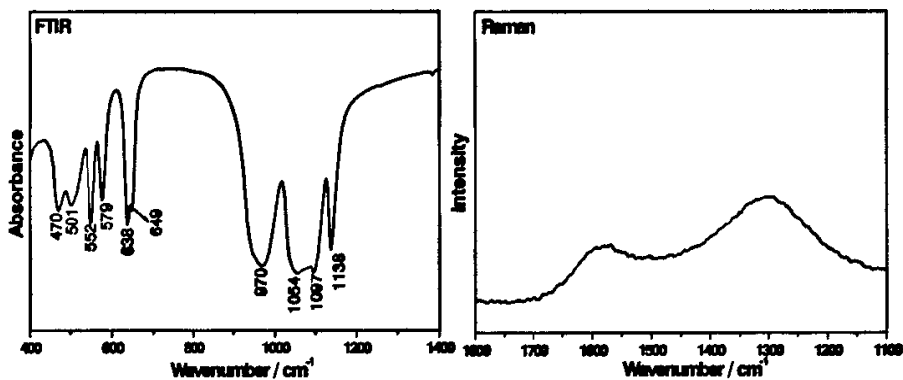


图 9 复合材料的 FTIR 谱图（左）以及在 $1100\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ 区间的拉曼光谱图（右）

Fig. 9 FTIR spectra of LiFePO_4/C composite (left) and Raman spectra between 1100 and 1800cm^{-1} (right)

如图 9 中左图所示，在 1140cm^{-1} - 940cm^{-1} 区间的强吸收和在 650cm^{-1} - 540cm^{-1} 间的中强吸收，对应着 PO_4^{3-} 的红外吸收主要分布的两个区域。具体为： 1138cm^{-1} 处的峰应属于 PO_2 的伸缩振动模式。 1097cm^{-1} 和 1054cm^{-1} 两处的吸收峰均应该

归属于 $\nu_3(\text{PO}_4)$, 即 PO 的反对称伸缩振动。 LiFePO_4 的 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 出现于 970cm^{-1} 、 649cm^{-1} 、 638cm^{-1} ; $\nu_4(\text{PO}_4)$ 出现于 579cm^{-1} ; $\nu_2(\text{PO}_4)$ 出现于 552cm^{-1} 和 470cm^{-1} 。另外, 501cm^{-1} 处还有表示 PO_2 摇摆振动的峰^[10]。复合材料在 $1100\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 光谱在图 9 中的右图给出。在 1300cm^{-1} 和 1592cm^{-1} 处各有一谱峰, 分别对应着无序形态的碳 (D) 和石墨化的碳 (G)。两谱峰的强度之比 I_D/I_G 代表着碳的无序化程度, 该比值越小, 碳的石墨化程度越高, 导电性越强。碳的石墨化程度与处理的温度有关, 温度越高, 石墨化程度就越高。通过计算得出该复合材料的 I_D/I_G 是 1.96, 高于第三章第四节中蔗糖的值 1.44, 说明了在 700°C 的热解温度下, 由蔗糖得到碳的石墨化程度低于 750°C 下得到碳的石墨化程度。

3.3.3 电化学性能的研究

3.3.3.1 循环伏安

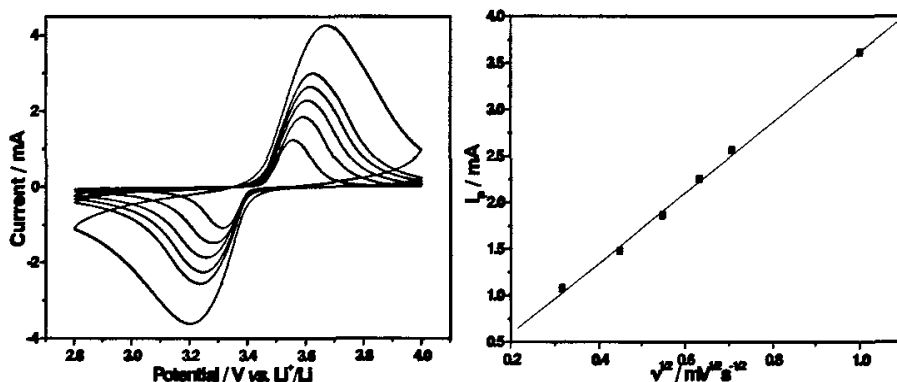


图10 复合材料不同扫速下的循环伏安图 (左) (由内向外: 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1.0mV/s) 和 $I_p - v^{1/2}$ 关系图 (右)

Fig. 10 CV curves of LiFePO_4/C composite at different scan rates (left) (from inner to outer: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0mV/s) and the relationship between $I_p - v^{1/2}$ (right).

图10左图是复合材料不同扫速下的循环伏安图。可以看出, 随着扫描速度的增大, 氧化还原峰值电流也随之增大, 并且氧化峰电位与还原峰电位之间的差值增大, 也就是说, 随着扫速的增大, 材料的极化变大。当增加扫速时, 电荷传递过程的极化使得氧化峰向高电位移动, 而还原峰向低电位移动。同时还可以发现, 不同扫速下的峰值电流与所对应的电位呈线性关系, 说明了电极的电阻极化性质。以峰值电流 (I_p) 对扫速的二分之一次方 ($v^{1/2}$) 作图, 如图10右图, 材料中的这两个参数呈现出线性的关系, 充分说明了材料中的电化学反应是受扩散控制的。经过近似计算, 锂离子在该复合材料中的表观扩散系数为 $4.94 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

3.3.3.2 充放电性能

图11中左图是 LiFePO_4/C 复合材料在 0.1C、0.2C、0.5C 倍率下首次的充放电曲线, 在充电曲线和放电曲线上都可以看到一个电压平台, 0.2C 的放电平台电压

稍低于0.1C的放电平台电压,说明了0.2C倍率下充放电时,电极的极化较0.1C稍大,而0.5C倍率下的充电平台电压最高,放电平台电压最低,说明了在0.5C倍率下电极具有最大的极化。复合材料在0.1C、0.2C、0.5C下首次放电容量分别为:144.5mAh/g、135mAh/g、119.4mAh/g。0.1C下循环至第4周后,放电容量增大到149mAh/g,循环至190周时,放电容量仍然维持在149.2mAh/g;0.2C下循环至第7周,放电容量增加至140.1mAh/g,循环至248周时,放电容量仍然为141.3mAh/g,复合材料表现出了优良的循环稳定性。而当充放电倍率增大至0.5C时,在循环前37周,放电容量逐渐增至最大值132.2mAh/g,随后逐渐减小,第60周时,放电容量减至125.9mAh/g,但仍然比首次放电容量高6.5mAh/g。由此可以看出,该复合材料随着充放电倍率的增大,放电容量衰减较快,并且循环稳定性变差,可能与该方法制备出的材料颗粒均匀度差以及覆碳的碳层厚度不均匀等因素有关。

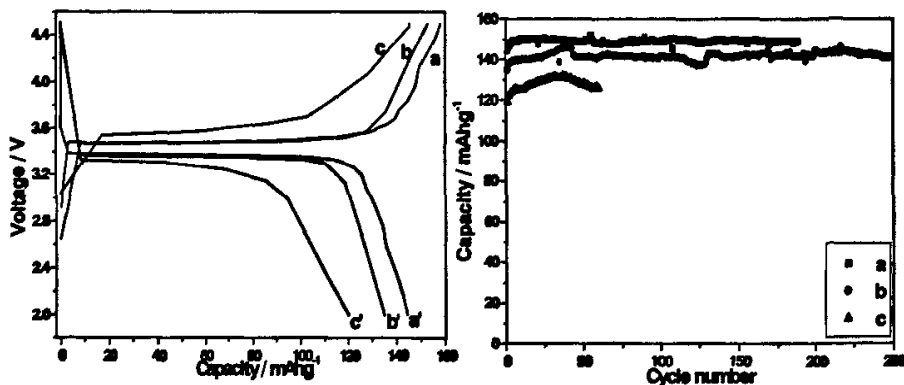


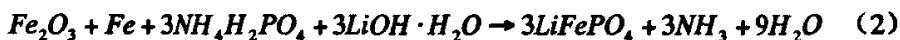
图11 LiFePO_4/C 复合材料在不同倍率下的首次充放电曲线(左)及循环性能图(右)

(a, a': 0.1C; b, b': 0.2C; c, c': 0.5C)

Fig. 11 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composite at different rates (left) and the corresponding cycle performances (right). (a, a': 0.1C; b, b': 0.2C; c, c': 0.5C)

第四节 以 Fe_2O_3 为铁源、铁粉为还原剂制备复合材料的研究

依照反应式(2),称取计量比的反应原材料,锂用量为计量的100%,另外,按照碳含量为5wt.%取相应质量的蔗糖作为碳源。



4.1 热分析

图12是反应原材料经过球磨混合均匀后的热分析图(TGA-DTA)。在TGA曲线上可以看到三个明显的失重过程:室温-53°C、114°C-156°C和172°C-328°C。做出如下归属:室温-50°C之间的重量损失是由于混合原材料中残留的丙酮的失去造成的,114°C-156°C是由于混合原材料中吸附的水分以及氢氧化锂中结晶水的损失造成的,在172°C-328°C的失重区间是由于 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、LiOH和蔗糖的

分解造成的。而在 DTA 曲线上可以看到位于 134.7°C 有一个明显的吸热峰出现。在 440.1°C 的位置可以看到一个放热峰，对应着 LiFePO_4 的生成。因此， LiFePO_4 的合成温度必须高于 440.1°C 。结合上节的实验结果，我们选取了 700°C 为最终处理温度，并对制备的材料作了进一步的性能研究。

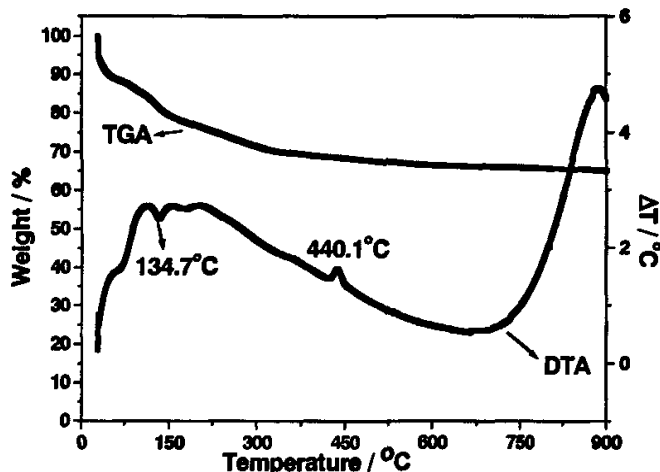


图 12 混合均匀的反应原材料的 TGA-DTA 图

Fig. 12 TGA-DTA curves of mixed raw materials.

4.2 制备材料的结构形貌

4.2.1 XRD 研究

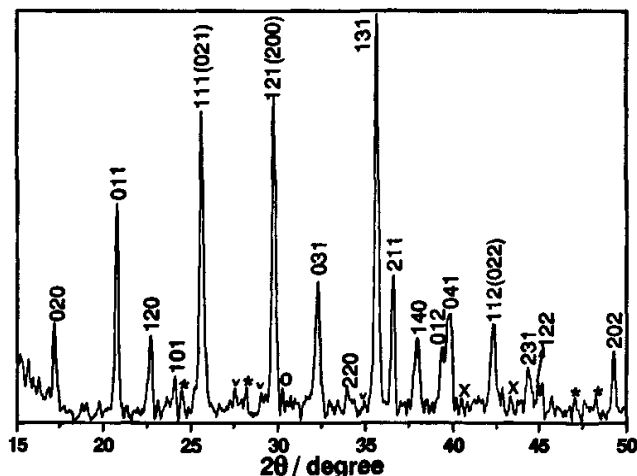


图 13 使用反应式 (2) 700°C 下制备材料的 XRD 图

Fig. 13 XRD pattern of the sample prepared at 700°C .

图 13 制备的材料的 XRD 图谱。可以看到产物是具有较好晶型的橄榄石型材料，属于 $pmnb$ 空间群。证实了采用 Fe_2O_3 作为原材料，还原铁粉为还原剂制备 LiFePO_4/C 复合材料的可行性。然而，同时在 XRD 图上发现了 Li_3PO_4 (以 * 标出)、 Fe_2O_3 (以 v 标出)、 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (以 o 标出) 和 Fe_2P (以 x 标出) 少量杂质峰的存在。

在, 说明了产物中有三价铁杂质。并且通过与上一节中反应式(1)合成路线的对比可以知道, 在热处理过程中如何控制 Fe_2O_3 完全由还原铁粉还原, 而蔗糖只是纯粹提供碳源的原材料, 是此合成路线的关键所在。XRD 图上没有发现有还原铁粉的衍射峰, 而发现了 Fe_2O_3 和 Fe_2P 的衍射峰, 说明了 Fe_2O_3 未被完全还原, 而还原铁粉很可能将磷酸盐还原为磷化物。由此可以得出, 反应温度等制备工艺对产物材料的纯度存在着很大的影响。通过计算晶胞参数得到材料的晶胞参数分别为: $a=6.005\text{\AA}$, $b=10.308\text{\AA}$, $c=4.711\text{\AA}$, $V=291.609\text{\AA}^3$ 。

4.2.2 SEM 和 TEM 研究

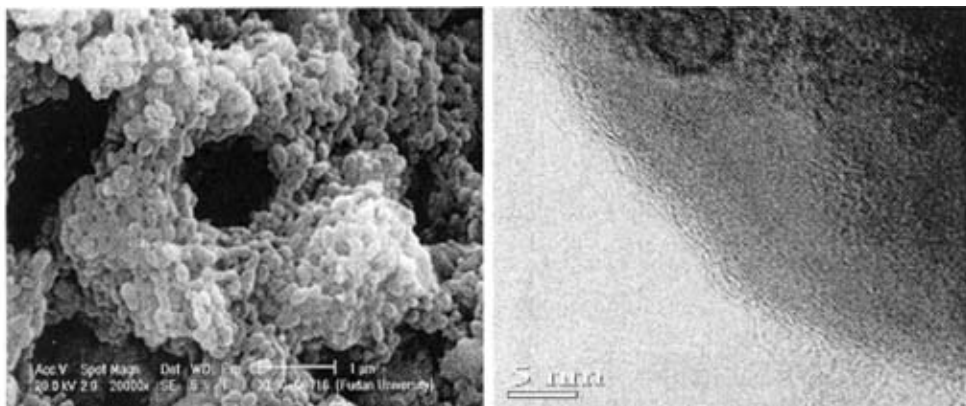


图 14 LiFePO_4/C 复合材料的 SEM 图片(左)和 TEM 图片(右)

Fig. 14 SEM (left) and TEM (right) images of LiFePO_4/C composite.

图 14 中给出了复合材料的 SEM 和 TEM 图。从 SEM 中可以看出, 材料颗粒呈现出椭球形, 长度大概为 150nm 左右, 宽度大约为 80nm 左右, 并且颗粒比较均匀, 并且通过颗粒间的碳团聚在一起, 形成更大体积的团聚体。TEM 照片上可以看到在 LiFePO_4 颗粒的表面覆盖了一层碳膜, 并且厚度不十分均匀, 碳层薄处大约为 1nm 左右, 而厚度较大的地方超过了 5nm。碳层厚度不均匀, 可能会一定程度的影响锂离子在电极材料中的嵌入脱出, 进而影响材料的电化学性能。

4.2.3 FTIR 和 Raman 光谱

如图 15 中 FTIR 光谱图所示, 在 1140cm^{-1} - 940cm^{-1} 区间的强吸收和在 650cm^{-1} - 540cm^{-1} 间的中强吸收, 分别对应着 PO_4^{3-} 的红外吸收主要分布的两个区域。图中各峰的位置与图 9 中 FTIR 图谱中各峰的位置基本一致, 因此, 图 15 的 FTIR 谱图中各峰应与图 9 中具有相同的归属, 即 1138cm^{-1} 处的峰应属于 PO_2 的伸缩振动模式。 1097cm^{-1} 和 1053cm^{-1} 两处的峰均应该归属于 $\nu_3(\text{PO}_4)$, 即 PO 的反对称伸缩振动。 LiFePO_4 的 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 出现于 970cm^{-1} 、 650cm^{-1} 、 638cm^{-1} ; $\nu_4(\text{PO}_4)$ 出现于 579cm^{-1} ; $\nu_2(\text{PO}_4)$ 出现于 551cm^{-1} 和 470cm^{-1} 。 503cm^{-1} 处属于 PO_2 摇摆振

动的峰。图15中的Raman光谱图是复合材料在 $1100\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ 范围内的Raman光谱,可以看到在 1300cm^{-1} 和 1593cm^{-1} 处各有一谱峰,分别对应着材料中无序形态的碳(D)和石墨化的碳(G),通过计算得出该复合材料的 I_D/I_G 是1.75,即石墨化程度比较低。

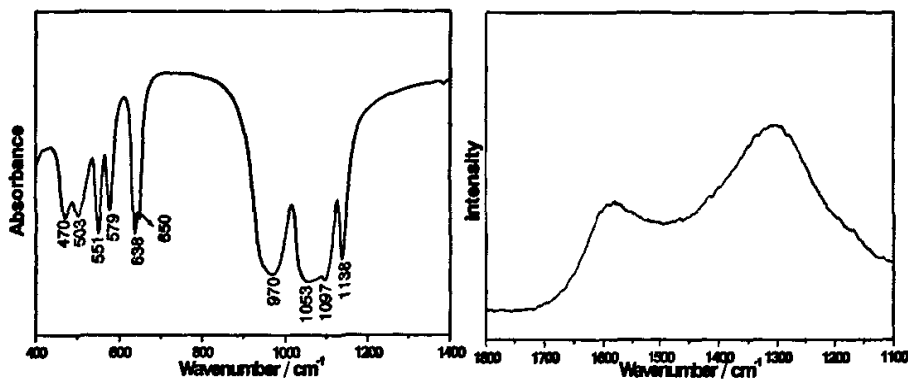


图 15 复合材料的 FTIR 谱图 (左) 以及在 $1100\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ 区间的拉曼光谱图 (右)

Fig. 15 FTIR spectra of LiFePO_4/C composite (left) and Raman spectra between 1100 and 1800cm^{-1} (right)

4.3 制备材料的电化学性能研究

4.3.1 循环伏安

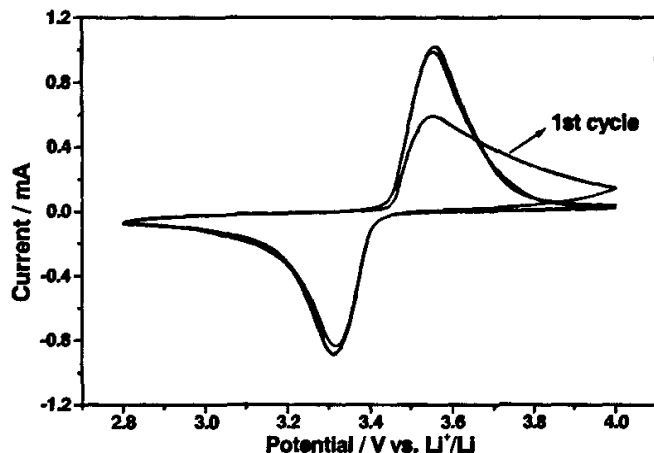


图 16 复合材料在 0.1mV/s 扫速下前三周的循环伏安曲线图]

Fig. 16 First three cycles CV curves of LiFePO_4/C composite at scan rate of 0.1mV/s .

图 16 给出了该复合材料在 0.1mV/s 扫速下的前三周循环伏安曲线,从图中可以明显看到一对氧化还原峰的存在。从第一周的 CV 曲线上可以看到,氧化峰值电流较低,并且峰形较差,有拖后现象出现,而从第二周开始,峰值电流增大,氧化峰变的尖锐,峰基本对称,说明了电极的活性材料在循环初期需要一个活化过程。同时还可以看到,在循环前三周的氧化还原峰电位差值几乎保持不变,均

为 0.24V 左右, 如果考虑到 LiFePO_4 具有离子迁移速率慢和低的电子导电率, 0.24V 的电位差就可以说明含有该复合材料的电极具有良好的动力学性能^[11]。

4.3.2 充放电性能

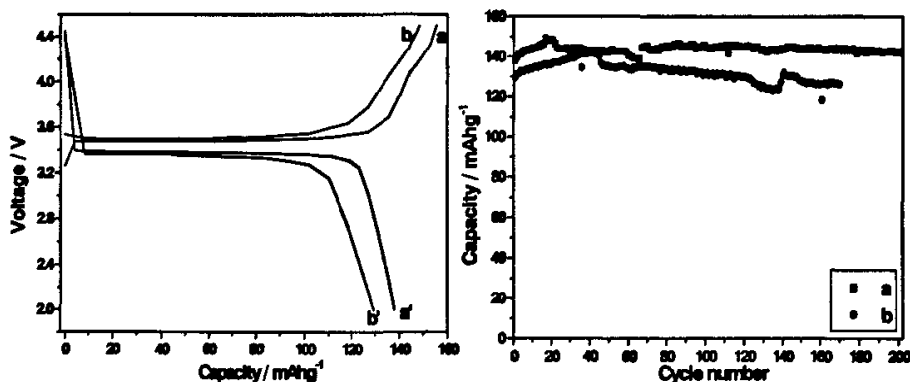


图17 LiFePO_4/C 复合材料在不同倍率下的首次充放电曲线 (左) 及循环性能图 (右)

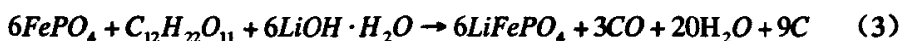
(a, a': 0.1C; b, b': 0.2C)

Fig. 17 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composite at different rates (left) and the corresponding cycle performances (right). (a, a': 0.1C; b, b': 0.2C)

图17中给出了 LiFePO_4/C 复合材料在0.1C、0.2C倍率下首次的充放电曲线以及相应倍率下的循环性能图。在充电曲线和放电曲线上都存在着一个电压平台, 0.2C的放电平台电压稍低于0.1C的放电平台电压, 而充电平台电压高于0.1C倍率下的放电平台电压, 说明了0.2C倍率下充放电时, 电极的极化有所增大。复合材料在0.1C、0.2C倍率下首次放电容量分别为: 138.3mAh/g、129.5mAh/g。0.1C下循环至第5周后, 放电容量增大到142.4mAh/g, 循环至201周时, 放电容量仍然维持在142.2mAh/g; 0.2C下循环至第40周, 放电容量增加至最大值141.8mAh/g, 然后放电容量逐渐衰减, 循环至170周时, 放电容量仍然为126.2mAh/g, 是初始放电容量的97.5%, 表现出了优良的循环稳定性。由此可以看出, 该复合材料随着充放电倍率的增大, 放电容量减小, 并且循环稳定性变差, 可能是由于该方法制备出的材料含有的较多杂质影响了材料的纯度, 以及覆碳的碳层厚度差别太大等因素造成的。

第五节 以 FePO_4 为铁源、蔗糖为还原剂制备复合材料的研究

依照反应式 (3), 称取计量比的反应原材料, 锂用量为计量的 100%, 蔗糖过量 30wt.%。



5.1 热分析

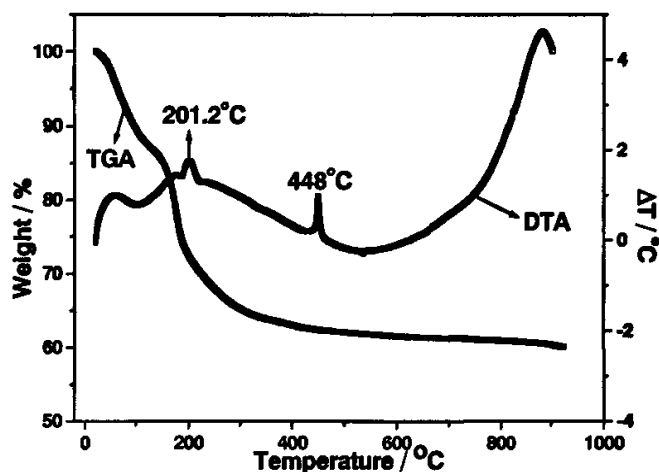


图 18 混合均匀的反应原材料的 TGA-DTA 图谱

Fig. 18 TGA-DTA curves of mixed raw materials.

反应原材料经过球磨混合均匀后的热分析图 (TGA-DTA) 在图 18 给出。在 TGA 曲线上可以看到三个明显的失重过程：室温-112°C、138 °C-193°C 和 195°C-380°C。做出如下归属：室温-112°C 之间的重量损失是由于混合原材料中残留丙酮、混合原材料中吸附的水分以及氢氧化锂中结晶水的失去造成的，138°C-193°C 之间的快速失重是由于 $\text{LiFePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的失去造成的，在 195°C-380°C 的比较缓慢失重区间是由于 LiOH 和蔗糖的分解造成的。而在 DTA 曲线上可以看到位于 201.2°C 和 448°C 有两个明显的放热峰出现，在 201.2°C 处的放热峰是由于蔗糖分解的活性氢还原 FePO_4 的反应引起的，448°C 处的放热峰对应着 LiFePO_4 的生成。因此， LiFePO_4 的合成温度必须高于 448°C。结合第三节的实验结果，我们选取了 700°C 为最终处理温度，并对制备的材料作了进一步的性能研究。

5.2 制备材料的结构形貌

5.2.1 XRD 研究

图 19 是通过反应 (3) 制备的材料的 XRD 图谱。可以看到产物是具有较好晶型的橄榄石型材料，属于 $pmnb$ 空间群。证实了采用 FePO_4 作为原材料，蔗糖为还原剂和碳源制备 LiFePO_4/C 复合材料的可行性。然而，同时在 XRD 图上发现了 Li_3PO_4 (以 * 标出) 和 FePO_4 (以 v 标出) 杂质峰的存在，说明了原材料中的三价铁没有完全被还原，形成了杂质。由此可知，反应温度等制备工艺对产物材料的纯度存在着很大的影响。通过计算晶胞参数得到材料的晶胞参数分别为： $a=6.005\text{\AA}$ ， $b=10.274\text{\AA}$ ， $c=4.734\text{\AA}$ ， $V=292.066\text{\AA}^3$ 。

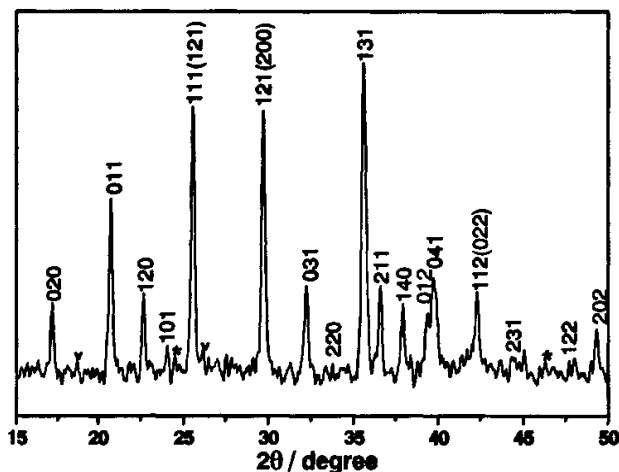
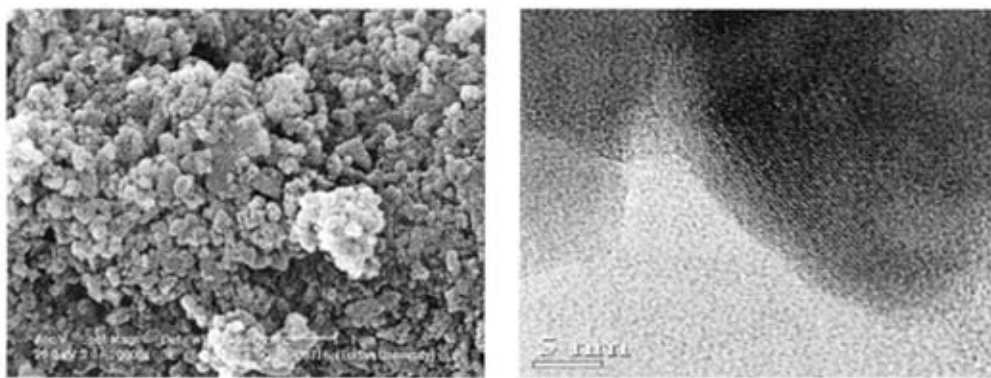


图 19 使用反应式 (3) 700°C 下制备材料的 XRD 图

Fig. 19 XRD pattern of the sample prepared at 700°C.

5.2.2 SEM 和 TEM 研究

图 20 LiFePO_4/C 复合材料的 SEM 图片 (左) 和 TEM 图片 (右)Fig. 20 SEM (left) and TEM (right) images of LiFePO_4/C composite.

复合材料的 SEM 和 TEM 图片在图 20 中给出。从 SEM 中可以看出, 材料中有呈现出椭球形的颗粒, 长度大概为 200nm 左右, 宽度大约为 100nm 左右, 但是颗粒均匀度比较差, 可以看到有较大的块状颗粒出现, 也有更小颗粒团聚起来的聚集体, 并且这些不均匀的颗粒以及块体通过材料中的碳团聚在一起。TEM 照片上可以看到在 LiFePO_4 颗粒的表面覆盖了一层碳膜, 但不是均匀覆盖, 并且厚度也不均匀, 碳层薄处大约为 1nm 左右, 而厚度较大的地方约有 4-5nm。碳层覆盖不均匀、厚度不均匀, 都可能会影响到锂离子在电极材料中的嵌入脱出, 进而限制了材料的电化学行为。

5.2.3 FTIR 和 Raman 光谱

如图21中FTIR光谱图所示, 可以看到在 1140cm^{-1} - 940cm^{-1} 区间的强吸收和在 650cm^{-1} - 540cm^{-1} 间的中强吸收, 属于 PO_4^{3-} 的红外吸收主要分布的两个区域。通过

与前边两节中的FTIR图谱对比, 可以看到这些红外图谱中各谱峰的位置是基本相同的, 因此, 图21的FTIR谱图中各峰应与前面红外谱图谱峰具有相同的归属, 即 1138cm^{-1} 处的峰应属于 PO_2 的伸缩振动模式。 1097cm^{-1} 和 1053cm^{-1} 两个峰均应该归属于 PO 的反对称伸缩振动。 LiFePO_4 的 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 出现于 971cm^{-1} 、 650cm^{-1} 、 638cm^{-1} ; $\nu_4(\text{PO}_4)$ 出现于 579cm^{-1} 、 551cm^{-1} 和 471cm^{-1} 处的两个峰归属于 $\nu_2(\text{PO}_4)$ 。 503cm^{-1} 处属于 PO_2 摇摆振动的峰。图21中的Raman光谱图是复合材料在 $1100\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ 范围内的Raman光谱, 可以看到在 1312cm^{-1} 和 1590cm^{-1} 处各有一谱峰, 分别对应着材料中无序形态的碳(D)和石墨化的碳(G), 通过计算得出该复合材料的 I_D/I_G 是1.55, 材料中碳的石墨化程度比较低。

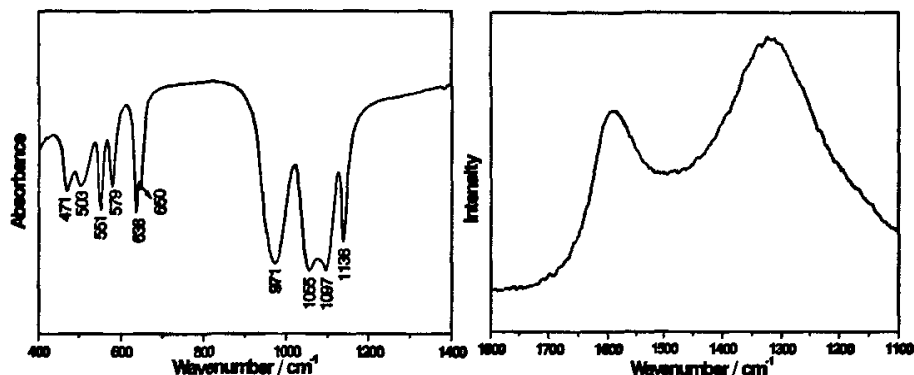


图 21 复合材料的 FTIR 谱图 (左) 以及在 $1100\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ 区间的拉曼光谱图 (右)

Fig. 21 FTIR spectra of LiFePO_4/C composite (left) and Raman spectra between 1100 and 1800cm^{-1} (right)

5.3 制备材料的电化学性能研究

5.3.1 循环伏安

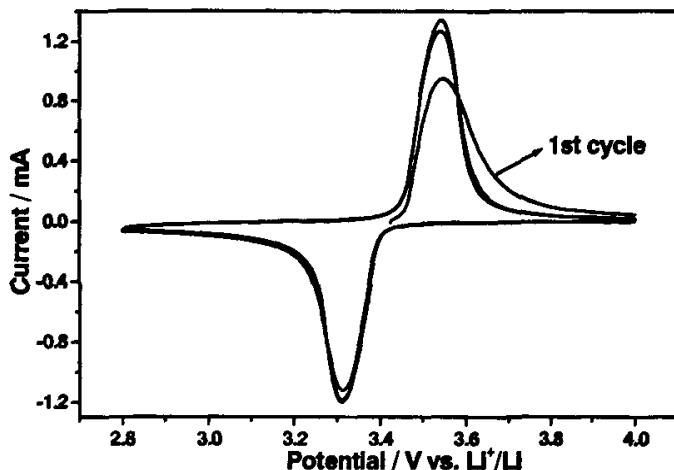


图 22 复合材料在 0.1mV/s 扫速下前三周的循环伏安曲线图

Fig. 22 First three cycles CV curves of LiFePO_4/C composite at the scan rate of 0.1mV/s .

图 22 给出了该 LiFePO_4/C 复合材料在 0.1mV/s 扫速下的前三周循环伏安曲线, 从图中可以明显看到一对氧化还原峰的存在。从第一周的 CV 曲线上可以看到, 氧化峰值电流较低, 并且峰形对称性较差, 但是从第二周开始, 峰值电流增大, 氧化峰变得尖锐, 峰形基本对称, 说明了电极的活性材料在循环初期的一个活化过程。同时还可以发现, 在循环第二周和三周的氧化还原峰电位差值几乎保持不变, 均为 0.23V 左右, 比第一周减小了近 0.01V , 说明由该复合材料制备的电极具有良好的动力学性能, 并且随着循环的进行电极的极化逐渐减至最小并保持稳定。

5.3.2 充放电性能

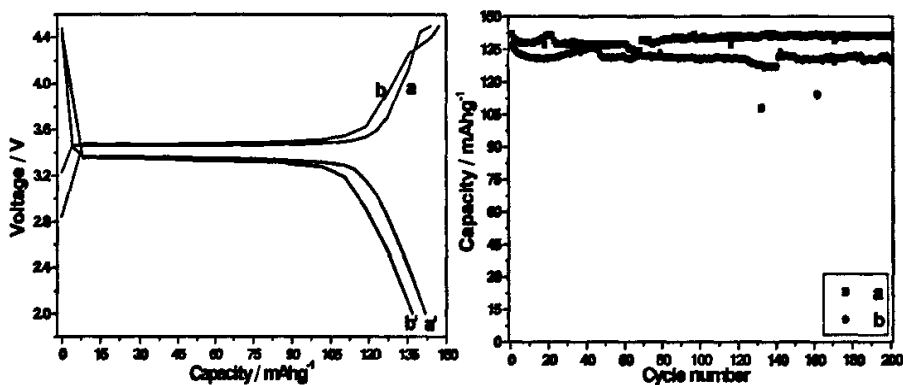


图23 LiFePO_4/C 复合材料在不同倍率下的首次充放电曲线 (左) 及循环性能图 (右)
(a, a': 0.1C ; b, b': 0.2C)

Fig. 23 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composite at different rates (left) and the corresponding cycle performances (right). (a, a': 0.1C ; b, b': 0.2C)

图23中给出了 LiFePO_4/C 复合材料在 0.1C 、 0.2C 倍率下首次的充放电曲线以及相应倍率下的循环性能图。在充电曲线和放电曲线上都存在着一个电压平台, 对应着锂离子在 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相中的行为, 0.2C 倍率的充放电曲线比 0.1C 倍率下的充放电曲线的放电平台电压低, 充电平台电压高, 说明了 0.2C 倍率下充放电时, 电极的极化较大。复合材料在 0.1C 、 0.2C 倍率下首次放电容量分别为: 142.1mAh/g 、 137.1mAh/g 。然而, 该 LiFePO_4/C 复合材料的循环性能与前两节的复合材料有些不同, 随着循环的进行, 放电容量却呈现出了减小的趋势, 在 0.1C 倍率下, 第二周放电容量降至 139.9mAh/g , 随后继续降低至 137mAh/g 左右, 在循环105周以后, 放电容量又增大到 140mAh/g , 循环至200周时, 放电容量仍然维持在 141.2mAh/g ; 在 0.2C 下第2周放电容量减少至 135.4mAh/g , 循环至134周时放电容量降至最小值为 126.6mAh/g , 然后放电容量有所回升, 循环至200周时, 放电容量为 129.8mAh/g , 是初始放电容量的 94.7% 。总之, 该复合材料的首次放电容量在整个循环过程中是最大的, 可能是由于复合材料中含有 FePO_4 杂质, 在

首次放电时, 嵌入锂离子, 使首次放电容量变大, 然而在接下来的循环过程中变为非活性的, 进而导致放电容量衰减, 但是在循环后期, 这些材料可能会逐渐恢复活性, 可以发生锂离子的脱出嵌入, 又使得材料的放电容量慢慢增大。此外, 根据SEM和TEM图片, 发现材料的颗粒均匀度差, 覆碳不均匀等因素也影响到了材料的电化学行为。

第六节 以 FePO_4 为铁源、铁粉为还原剂制备复合材料的研究

依照反应式 (4), 称取计量比的反应原材料, 锂用量为计量的 100%, 另外, 按照碳含量为 5wt.% 取相应质量的蔗糖作为碳源。



6.1 热分析

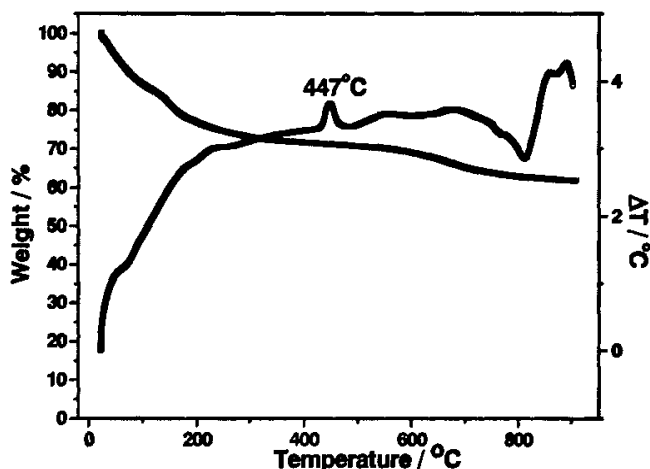


图 24 混合均匀的反应原材料的 TGA-DTA 图谱

Fig. 24 TGA-DTA curves of mixed raw materials.

反应式 (4) 的原材料经过球磨混合均匀后的热分析图 (TGA-DTA) 在图 24 给出。在 TGA 曲线上可以看到三个明显的失重过程: 室温-90°C、136°C-168°C 和 168°C-338°C。做出如下归属: 室温-92°C 之间的重量损失是由于混合原材料中残留丙酮、混合原材料中吸附的水分失去造成的, 136°C-168°C 之间的快速失重是由于 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiFePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的失去造成的, 在 168°C -338°C 的比较缓慢失重区间是由于 LiOH 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和蔗糖的分解造成的。而在 DTA 曲线上只可以看到位于 447°C 有一个明显的放热峰出现, 我们认为这是对应该 LiFePO_4 的生成。因此, LiFePO_4 的合成温度必须高于 447°C。结合前两节的实验结果, 我们选取了 700°C 为最终处理温度, 并对制备的材料作了进一步的性能研究。

6.2 制备材料的结构形貌

6.2.1 XRD 研究

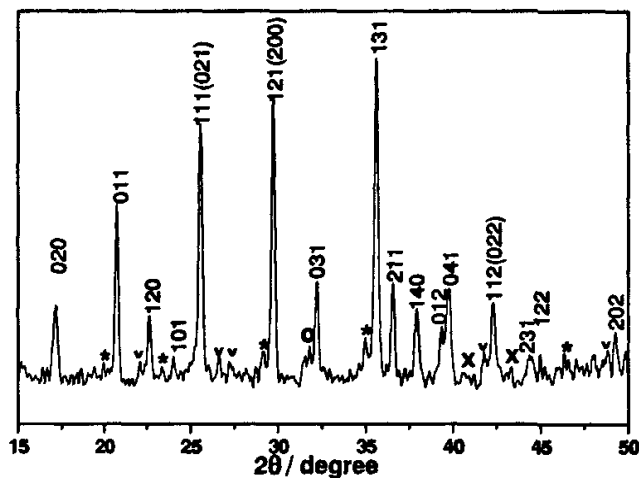


图 25 使用反应式 (3) 700°C 下制备材料的 XRD 图

Fig. 25 XRD pattern of the sample prepared at 700°C.

图 25 是通过反应 (4) 制备的复合材料的 XRD 图谱。可以看到产物是具有较好晶型的橄榄石型材料，属于 $pmnb$ 空间群。证实了采用 FePO_4 作为原材料，还原铁粉为还原剂和蔗糖为碳源制备 LiFePO_4/C 复合材料的可行性。然而，同时在 XRD 图上发现了 Li_3PO_4 （以 * 标出）、 FePO_4 （以 v 标出）、 Fe_2P （以 x 标出）以及未知成分（以 o 标出）的杂质峰的存在，说明了原材料中的三价铁没有完全被还原，而还原铁粉还原 PO_4^{3-} 生成了磷化物，形成了杂质。通过计算晶胞参数得到材料的晶胞参数分别为： $a=6.008\text{\AA}$ ， $b=10.285\text{\AA}$ ， $c=4.732\text{\AA}$ ， $V=292.401\text{\AA}^3$ 。

6.2.2 SEM 和 TEM 研究

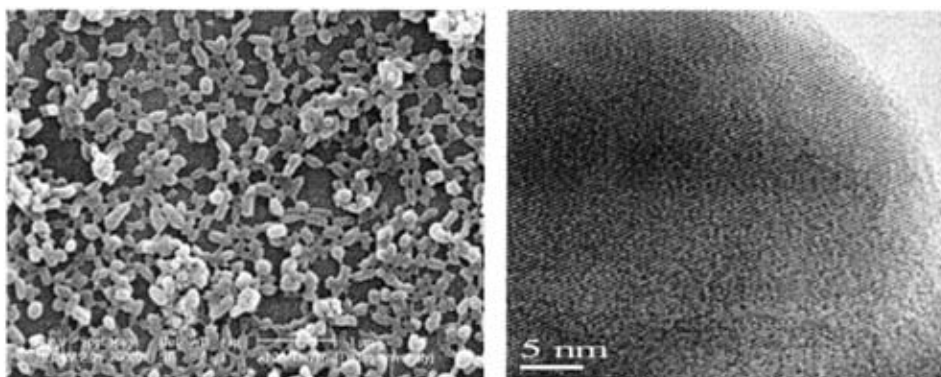


图 26 LiFePO_4/C 复合材料的 SEM 图片（左）和 TEM 图片（右）

Fig. 26 SEM (left) and TEM (right) images of LiFePO_4/C composite.

复合材料的 SEM 和 TEM 图片在图 26 中给出。从 SEM 中可以看出，材料中有呈现出椭球形的颗粒，长度大概为 200nm 左右，宽度大约为 100nm 左右，

颗粒比较均匀,材料的颗粒通过复合材料中的碳相连接,形成了网络结构,有利于材料中离子和电子的转移。TEM 照片上可以看到在 LiFePO_4 颗粒的表面覆盖了一薄层碳膜,比较均匀,厚度大约为 1 nm 左右。使用盐酸溶解法测得复合材料中碳含量为 8.09 wt. %。

6.2.3 FTIR 和 Raman 光谱

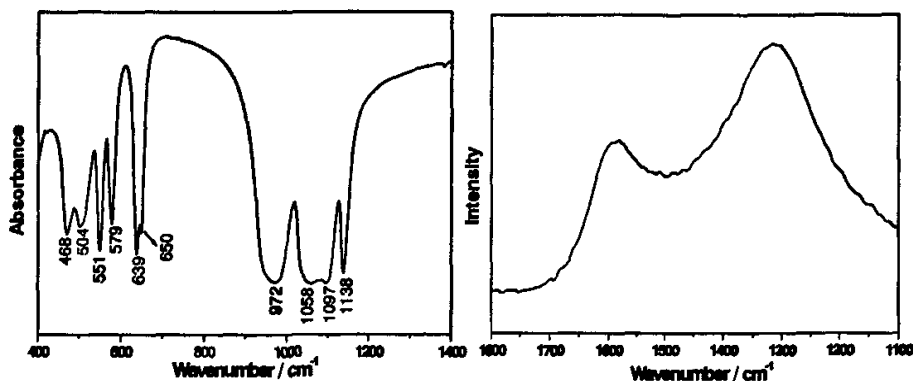


图 27 复合材料的 FTIR 谱图 (左) 以及在 1100-1800 cm^{-1} 区间的拉曼光谱图 (右)

Fig. 27 FTIR spectra of LiFePO_4/C composite (left) and Raman spectra between 1100 and 1800 cm^{-1} (right)

如图27中FTIR光谱图所示,可以看到在1140 cm^{-1} -940 cm^{-1} 区间的强吸收和在650 cm^{-1} -540 cm^{-1} 间的中强吸收。通过与前边两节中的FTIR图谱对比,可以看到这些红外图谱中各谱峰的位置是基本相同的,即1138 cm^{-1} 处的峰应属于 PO_2 的伸缩振动模式。1097 cm^{-1} 和1058 cm^{-1} 波数的两个峰均应该归属于PO的反对称伸缩振动。972 cm^{-1} 、650 cm^{-1} 、639 cm^{-1} 属于 LiFePO_4 的 $\nu_1(\text{PO}_4)$; $\nu_4(\text{PO}_4)$ 出现于579 cm^{-1} ; 551 cm^{-1} 和468 cm^{-1} 处的两个峰归属于 $\nu_2(\text{PO}_4)$ 。504 cm^{-1} 处属于 PO_2 摇摆振动的峰。图27中的Raman光谱图是复合材料在1100-1800 cm^{-1} 范围内的Raman光谱,可以看到在1316 cm^{-1} 和1583 cm^{-1} 处各有一谱峰,分别对应着材料中无序形态的碳(D)和石墨化的碳(G),通过计算得出该复合材料的 I_D/I_G 是1.64,复合材料中碳的石墨化程度比较低。

6.3 制备材料的电化学性能研究

6.3.1 循环伏安

图28左图是 LiFePO_4/C 复合材料不同扫速下的循环伏安图。随着扫描速度的增大,氧化还原峰值电流也随之增大,并且氧化峰电位与还原峰电位之间的差值增大,亦即随着扫速的增大,材料的极化变大。当增加扫速时,电荷传递过程的极化使得氧化峰向高电位移动,而还原峰向低电位移动。还可以发现,不同扫速下的峰值电流与所对应的电位呈线性关系,说明了电极的电阻极化性质。以峰值电流(I_p)对扫速的二分之一次方($v^{1/2}$)作图,如图28右图呈现出材料中的这

两个参数的线性关系,充分说明了材料中的电化学反应是受扩散控制的。经过近似计算,锂离子在该复合材料中的表观扩散系数为 $1.17 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$,与锂离子在 LiMn_2O_4 中的扩散系数相近^[12],显示出了该材料良好的锂离子扩散动力学性能。

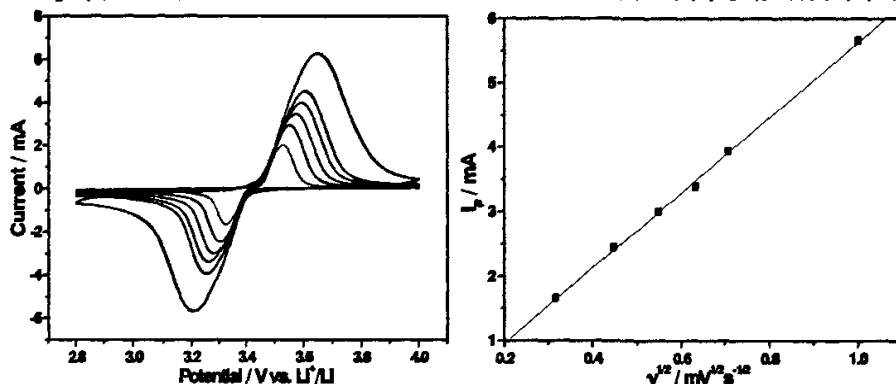


图28 复合材料不同扫速下的循环伏安图(左)(由内向外: 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1.0mV/s)和 $I_p - v^{1/2}$ 关系图(右)

Fig. 28 CV curves of LiFePO_4/C composite at different scan rates (left) (from inner to outer: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0mV/s) and the relationship between $I_p - v^{1/2}$ (right).

6.3.2 交流阻抗研究

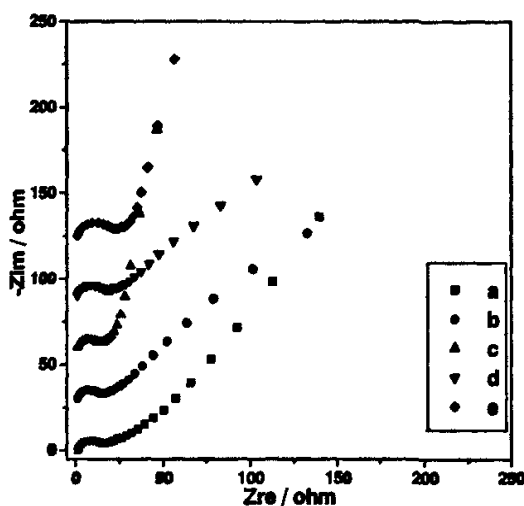


图 29 三电极体系中 LiFePO_4/C 复合材料的电极在不同充放电态的交流阻抗谱图 (a: 充电前; b: 0.2C 倍率充电 2h 至 3.50V; c: 充电终态 4.2V; d: 0.2C 倍率下放电 2h 至 3.21V; e: 放电终态 2.5V)

Fig. 29 Nyquist plots of LiFePO_4/C electrode at different charge or discharge states. (a: initial state; b: charged to 3.50V at 0.2C rate for 2h; c: full charge state 4.2V; d: discharged to 3.21V at 0.2C rate for 2h; e: discharged to 2.5V)

图 29 给出了 LiFePO_4/C 复合材料的电极在第一次充放电过程中不同状态下

的交流阻抗图谱。交流电幅度为 5mV，测试频率范围是从 100KHz 到 10mHz。可以看到图 29 与第三章中图 29 十分相似，每条交流阻抗谱线都含有一个压缩的半圆和一条斜线，半圆的高频区对应着离子在电解液中的迁移电阻，半圆的中高频区对应着电荷在电解质和活性材料之间的迁移电阻，而低频区的斜线就是 Warburg 阻抗，是由 Li^+ 在电极活性材料中扩散过程引起的，通过阻抗谱图在实轴上的高频截距，可以测量整个体系的欧姆电阻，与工作电极、对电极、接线端，电解液、线路等构件都有关，该值与充放电状态无关，大约为 1.1Ω 左右。从图中还可以看出，半圆中高频区的圆弧随着电极的充放电状态变化趋势与第三章图 29 中的变化趋势相同，即在充电过程中，圆弧跨度随着充电深度的增加变小，而在放电过程中，跨度随着放电深度的增加而变大。

表一 电极材料充放电过程中交流阻抗的电化学参数

Table 1 Impedance parameters of electrode material at different states.

过程编号	R_1	R_2	CPE (10^{-5}F)	n
a	1.284	14.75	1.5607	0.87214
b	1.171	13.36	1.8075	0.86589
c	1.112	13.14	3.8183	0.81614
d	1.065	16.59	2.1074	0.85055
e	1.079	20.72	1.9138	0.85691

我们使用第三章中图 30 的等效电路对交流阻抗谱进行拟合，表一中列出了各参数模拟的结果。从表中数据可知，在充放电过程中 R_1 与充放电态无关，数值的变化很小；恒相元件 CPE 的参数 n 的数值受充放电状态影响不大，只有较小的变化，数值总是在 0.81-0.88 之间，说明了 CPE 反映了双电层电容可能由于表面粗糙，造成了 n 小于 1.0； R_2 的数值与充放电态有明显的关系，随着充电的进行，其值逐渐减小，而放电过程正好相反，数值逐渐增大。与第三章第六节模拟的结果相同，说明了在充电时，当电极材料中的 Li^+ 浓度降低时，嵌入反应的电化学活性增大^[3]。

此外，利用 Myung^[13]近似计算 Li^+ 在电极材料中的扩散系数的式子：

$$D = \pi f_r r^2 / 1.94$$

可以近似求得锂离子在该 LiFePO_4/C 复合材料中的表观扩散系数为 $9.63 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ，与 6.3.1 节中的结果也十分接近。

6.3.3 充放电性能

图30中左图给出了该 LiFePO_4/C 复合材料在0.1C、0.2C、0.5C、1.0C倍率下首次的充放电曲线，在充电曲线和放电曲线上都可以看到一个电压平台，充电平台电压以1.0C倍率下的最高，0.1C倍率下的最低，而放电平台电压则以0.1C倍率

下的最高, 1.0C倍率下的最低, 说明了随着充放电倍率的增高, 电极的极化增大。复合材料在0.1C、0.2C、0.5C、1.0C下首次放电容量分别为: 152.6mAh/g、152.3mAh/g、147mAh/g、134.3mAh/g。在0.1C倍率下循环至第37周后, 放电容量增大到最大值156.2mAh/g, 此后缓慢降低, 循环至220周时, 放电容量仍然维持在150.2mAh/g, 为初始放电容量的98.4%; 0.2C下循环至第19周, 放电容量增加至最大值154.7mAh/g, 循环至196周时, 放电容量仍然为151.5mAh/g, 为初始容量的99.5%; 而增大复合材料的充放电倍率至0.5C时, 放电容量第3周增至最大值147.7mAh/g, 随后开始缓慢减小, 循环150周后, 放电容量减小至133.2mAh/g, 为初始放电容量的90.6%; 1.0C倍率下, 复合材料放电容量随循环的进行衰减更加迅速, 循环40周后放电容量为124mAh/g, 只有初始放电容量的92.3%。可见, 在低的倍率下复合材料表现出了优良的电化学性能, 而当充放电倍率增大时, 材料的放电容量减小, 循环稳定性变差。可能与该复合材料含有多种杂质而引起纯度较差有关。

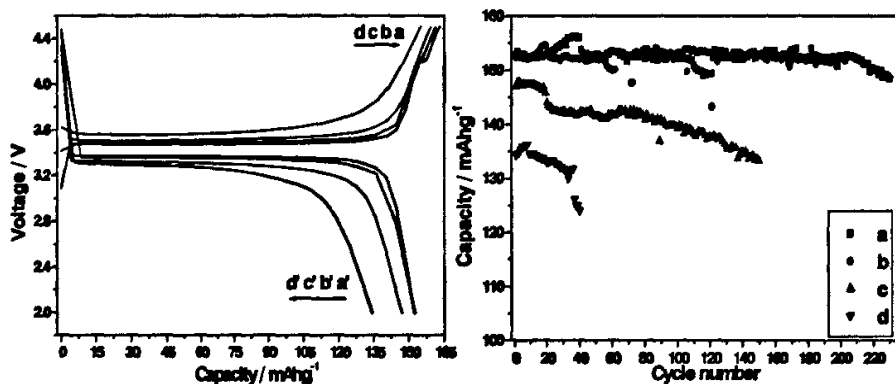


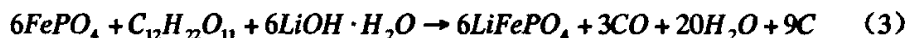
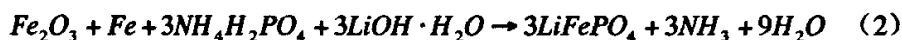
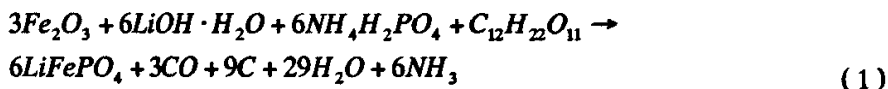
图30 LiFePO_4/C 复合材料在不同倍率下的首次充放电曲线 (左) 及循环性能图 (右)

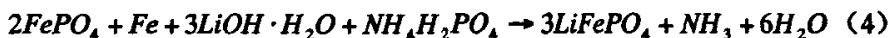
(a, a': 0.1C; b, b': 0.2C; c, c': 0.5C; d, d': 1.0C)

Fig. 30 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composite at different rates (left) and the corresponding cycle performances (right). (a, a': 0.1C; b, b': 0.2C; c, c': 0.5C; d, d': 1.0C)

第七节 小结

使用廉价的三价铁 (Fe_2O_3 、 FePO_4) 替代比较昂贵的二价铁为主要铁源, 分别以蔗糖和还原铁粉为还原剂, 利用下列四个主要反应式, 通过热还原反应制备了覆碳的 LiFePO_4 复合材料:





比较详细的研究了第一个反应式制备 LiFePO_4/C 复合材料的条件, 发现 700°C 下制备材料具有最好的电化学性能, 以 0.1C 充放电首次放电容量为 144.5mAh/g , 循环 190 周后, 容量为 149.2mAh/g ; 0.2C 下, 首次放电容量为 135mAh/g , 循环 248 周后达到 141.3mAh/g 。另外, 在 700°C 下按照第二、三、四个反应式分别合成了 LiFePO_4/C 复合材料, 通过研究其电化学性能得知, 反应 (4) 制备的复合材料具有更优良的电化学性能: 以 0.1C 充放电首次放电容量为 152.6mAh/g , 循环 220 周后, 容量仍然有 150.2mAh/g ; 0.2C 下, 首次放电容量为 152.3mAh/g , 循环 196 周后, 仍然维持在 151.5mAh/g ; 1.0C 下, 首次放电容量为 134.3mAh/g , 循环 40 周后, 仍然维持初始容量的 92.3%, 式 (2) 和 (3) 制备的复合材料电化学性能差于式 (1) 和 (4) 制备的材料。尽管利用不同的原材料, 不同的反应式制备出的复合材料性能有较大的差别, 但是充分证实了只要针对性的对这些合成路线进行工艺优化, 利用三价铁来制备性能优良的 LiFePO_4/C 复合材料的可行性, 利用热还原法制备材料的成本更低, 更符合工业化生产的需求。

参考文献

- [1] J. Barker, M. Y. Saidi and J. L. Swoyer. Lithium iron(II) phosphor-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6 (3): A53-A55
- [2] C. H. Mi, X. B. Zhao and G. S. Cao, et al.. In situ synthesis and properties of carbon-coated LiFePO_4 as Li-ion battery cathodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152 (3): A483-A487
- [3] 廖小珍. 锂离子电池 LiFePO_4/C 复合正极材料制备及其电化学性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2005
- [4] X. Z. Liao, Z. F. Ma and L. Wang, et al.. A novel synthesis route for LiFePO_4/C cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7 (12): A522-A525
- [5] X. Z. Liao, Z. F. Ma and Y. S. He, et al.. Electrochemical behavior of LiFePO_4/C cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152 (10): A1969-A1973
- [6] C. W. Kim, M. H. Lee and W. T. Jeong, et al.. Synthesis of olivine LiFePO_4 cathode materials by mechanical alloying using iron (III) raw material [J]. *J. Power Sources*, 2005, 146: 534-538
- [7] 徐峙晖, 赖琼钰, 吉晓洋. 用碳热还原法合成 LiFePO_4 及其电化学性能研究 [J]. *四川大学学报 (工程科学版)*, 2005, 37 (4): 77-80
- [8] 金家敏, 包伟芳. 铁基粉末冶金生产与碳气化反应[J]. *粉末冶金工业*, 1999, 9 (4): 15-20
- [9] R. Dominko, M. Gaberscek and M. Remskar, et al.. Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO_4/C composites [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152 (3): A607-A610
- [10] 白莹, 吴锋, 吴川. 新型锂离子电池正极材料 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) 的谱学和电化学研究[J]. *光散射学报*, 2004, 15 (4): 231-236
- [11] F. Croce, A. D. Epifanio and J. Hassoun, et al.. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, 5 (3): A47-A50
- [12] Y. Xia, H. Takeshige and H. Noguchi, et al.. Studies on an Li-Mn-O spinel system (obtained by melt-impregnation) as a cathode for 4 V lithium batteries Part 1. Synthesis and electrochemical behaviour of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [J]. *J. Power Sources*, 1995, 56: 61-67

- [13] S. T. Myung, S. Komaba and N. Hirosaki, et al.. Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO_4/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 4213-4222

第五章 沉淀法制备 LiFePO_4/C 复合材料的研究

第一节 引言

尽管固相合成法具有设备和工艺简单,制备条件容易控制,适合于工业化生产等优点,但是也有着诸如物相不均匀,产物颗粒较大,粒度分布范围宽等缺点。而水溶液方法的前驱体溶液可以达到分子级别的混合,制备得到的材料粒径小且均匀,反应容易控制,设备简单,沉淀法合成周期较短,合成温度低、过程简单、易于大规模生产。Arnold^[1]等将含有化学计量的磷酸亚铁和磷酸锂溶液,通过控制 pH 值,共沉淀出来,沉淀在氮气保护下经过过滤,洗涤,干燥后,在氮气下 $650\text{--}800^\circ\text{C}$ 下处理 12 小时,成功制备出 LiFePO_4 。Park 等人使用 H_3PO_4 溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液在氮气保护下加入到 LiOH 溶液中,通过微波合成的方法^[2]或者后续热处理的方法^[3]成功制备出了 LiFePO_4 。由于在制备材料的过程中使用非常容易被氧化的二价铁溶液,因此,溶液需要通氮气保护,这样就给操作带来了很大的不便,并且产物中极可能引入三价铁杂质。而 Yang^[4]等首先将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 LiNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液混合,加入抗坏血酸还原三价铁,再加入 20 wt. % 蔗糖,经过离心得到沉淀,然后将沉淀在氮气气氛下经过两步热处理后,成功制备得到覆碳的 LiFePO_4 。但是由于铁离子和锂离子的沉淀速度存在差异,可能会导致最终产物组成的偏离和材料均匀性的丧失。

本论文在以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原材料,柠檬酸为络合剂,引用蔗糖作为辅助原材料,采用水溶液的方法制备 LiFePO_4/C 复合材料的实验过程中发现,当络合剂浓度与金属离子浓度比超过 2.5 时,通过调节 pH 值,可以得到溶胶凝胶。而当比值低于 2.5 时,最终只能得到沉淀。应用沉淀法制备复合材料过程中,引入络合剂,以期可以通过络合剂缓冲金属离子沉淀的速度,改善由于金属离子沉淀速度存在的差异给该制备方法带来的缺点。

第二节 沉淀法制备 LiFePO_4/C 复合材料的研究实验

2.1 覆碳的 LiFePO_4 的沉淀法制备

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为主要原材料,柠檬酸为络合剂。依照 $\text{Fe}:\text{Li}:\text{P}=1:1:1$ 比例称取上述三种原材料,柠檬酸的量取决于络合剂与金属离子浓度的比例(比值 <2.5)。首先将柠檬酸溶解于去离子水中,然后在搅拌下加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 并溶解, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在 HNO_3 溶液中以后再缓慢加入前述溶液中,最后加入 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以及一定量的蔗糖,溶解。混合溶液在搅拌下混合均匀后,使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节至溶液中刚刚出现沉淀($\text{pH} \approx 2 \sim 3$),溶液中 LiFePO_4 浓度大约为 0.5mol/L ,然后在持续搅拌状态、 $60\text{--}80^\circ\text{C}$ 下蒸发溶

剂。溶剂蒸发完全后,将得到的干燥沉淀装入瓷舟中,在 $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ 的混合气氛中 400°C 处理 5 小时。冷却至室温后,将反应后的粉末压片,然后在相同的气氛中在较高温度下 ($650-800^\circ\text{C}$) 处理 15h。即可得到 LiFePO_4/C 复合材料。产物研磨后过 300 目筛子,置于干燥器中保存待用。

2.2 制备产物的性能测试

采用 Perkin Elmer DTA7 和 Perkin Elmer TGA7 仪器对干燥后的前驱体进行热重和差热分析。使用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪对不同条件下制备的产物进行结构分析,靶源为铜靶 ($\text{CuK}\alpha$)。制备得到的不同产物的形貌以及粒子大小使用 Philips XL30 型扫描电镜和 Japan JEOL JEM 2011 型透射电镜来检测。制备得到的 LiFePO_4/C 复合材料的微观结构采用 Nicolet 360 型傅立叶变换红外光谱仪和法国 Dilor 的 LabRam-1B 型拉曼光谱仪进行测定。

制备的 LiFePO_4/C 复合材料的充放电性能是通过 CR2016 型扣式电池进行测试的,正极材料组成为:活性物质:导电剂:粘结剂的质量百分比为 80:15:5,活性物质的质量为 20mg,负极材料为锂片,隔膜使用 Celgard 公司生产的 Celgard2300 聚丙烯膜,电解液使用的是 Ferro 公司的含有 1M LiPF_6 体积比为 1:1 的 EC 和 DMC 混合有机电解液。实验电池是在手套箱中组装的,扣式电池的封口是使用型号为 JB04-1 的台式压力机。充放电是在力兴和蓝电充放电仪上以恒电流方式进行,充放电区间为 2.0-4.5V,测试温度为 23°C 左右。材料的循环伏安特性测试是采用管式三电极电解池体系,工作电极组成同扣式电池,活性物质为 4mg,对电极和参比电极均采用锂片。

第三节 制备温度对材料性能的影响

以络合剂柠檬酸与金属离子浓度比例为 0.5:1 的比例,蔗糖按照含碳量为 5wt.% 的量,配制混合溶液,将干燥后得到的前驱体进行热分析,然后在不同温度下合成复合材料,并对其性能进行研究。

3.1 热分析

图 1 是溶剂蒸发完全后得到干燥前驱体的热分析图 (TGA-DTA)。从 TGA 曲线上可以看到两个明显的失重过程,从室温到 90°C 的失重是前驱体中残留的水分的失去,从 150 到 282°C 之间出现了一个大的失重区域,失去了大约 85% 的重量,前驱体中的硝酸盐、铵盐、柠檬酸以及蔗糖等在此温度区间内分解。在 DTA 曲线上可以看到四个峰,在 160 到 225°C 之间连续出现了三个向下的吸热峰,分别对应着上述盐类以及有机物分解的过程,由于水溶液中混合后得到的前驱体组成变得比较复杂,难以对这三个吸热峰给出具体的归属,而在 453°C 出现

的放热峰对应着 LiFePO_4 的生成,说明最终材料的制备必须在高于 453°C 温度下进行,本文选择了 $650, 700, 750$ 和 800°C 作为制备材料的最终温度,并对制备得到的复合材料进行了研究。

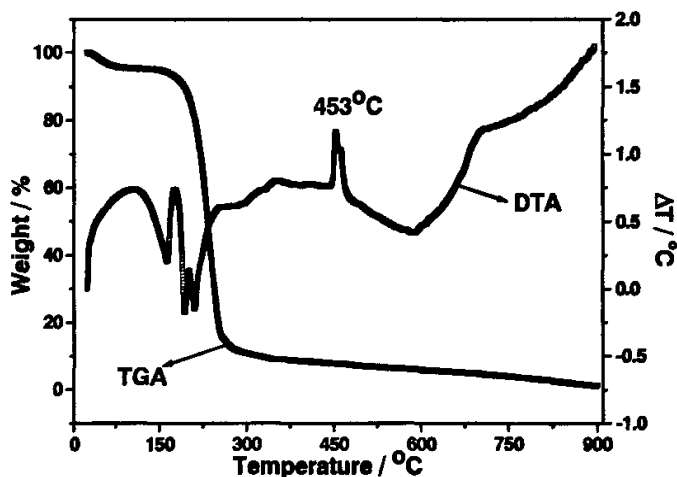


图1 干燥的前驱体的 TGA-DTA 图

Fig. 1 TGA-DTA curves of precursor.

3.2 反应温度对材料性能的影响

3.2.1 反应温度对晶体结构以及形貌的影响

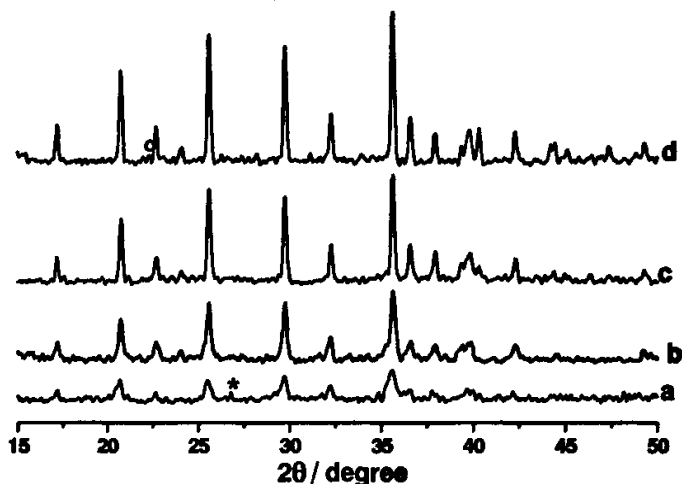


图2 不同温度下制备的产物的 XRD 图谱 (a: 650°C ; b: 700°C ; c: 750°C ; d: 800°C)

Fig. 2 XRD patterns of samples prepared at different temperatures

图2列出了不同温度下制备的产物的 XRD 图。可以看出,在 650°C 以上可以得到橄榄石型结构的材料,属于 $pmnb$ 空间群,并且随着制备温度的增高,衍射峰逐渐变得尖锐,并且强度增大,即制备温度越高,产物的晶型就越好。在 650°C 下制备的材料中有 FePO_4 (以*标出) 杂质峰存在,而在 800°C 下制备的材

料中有 Li_3PO_4 (以 o 标出) 杂质峰存在。而在 700 和 750°C 下制备的材料纯度较高, 没有明显的杂质峰出现, 充分证实了采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原材料, 使用沉淀法制备 LiFePO_4/C 复合材料的可行性。尽管复合材料都含有碳, 却没有对应的衍射峰出现, 说明碳在复合材料中主要以无定形态存在。

表 1 不同温度下制备材料的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of samples prepared at different temperatures.

制备温度 (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
650	6.015	10.274	4.754	293.788
700	6.002	10.271	4.730	291.588
750	6.002	10.288	4.719	291.392
800	6.002	10.288	4.719	291.392

从表 1 中可以看出, 制备温度对材料的晶胞参数有一定的影响, 晶胞的体积随着制备温度的增高而呈现出减小趋势。

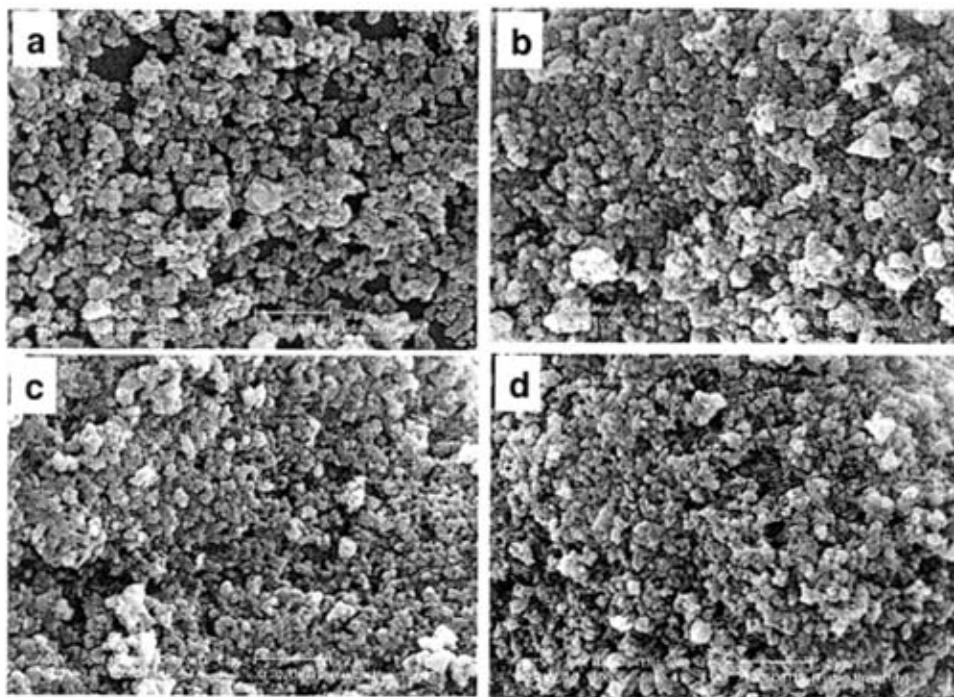


图 3 不同温度下制备的材料 SEM 图片 (a: 650; b: 700; c: 750; d: 800°C)

Fig. 3 SEM images of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures.

图 3 是在不同温度下制备得到的复合材料的 SEM 图片。可以看到, 随着温度的变化, 复合材料的形貌没有发生很大的变化, 这可能是由于复合材料中有大量的碳存在, 在烧结过程中阻止了材料颗粒的进一步长大, 即使在更高的温度下

处理,碳的限制粒子长大的作用是一直存在的。四个温度下制备的材料具有相似的粒径,大部分颗粒的粒径大约为 200nm,颗粒的均匀性稍差,四个温度下制备的材料中均有较大粒径的颗粒生成,并且通过复合材料中的碳聚集在一起,形成更大的团聚体,颗粒中间的碳利于颗粒相互间导电性的提高。

3.2.2 反应温度对材料电化学性能的影响

3.2.2.1 循环伏安

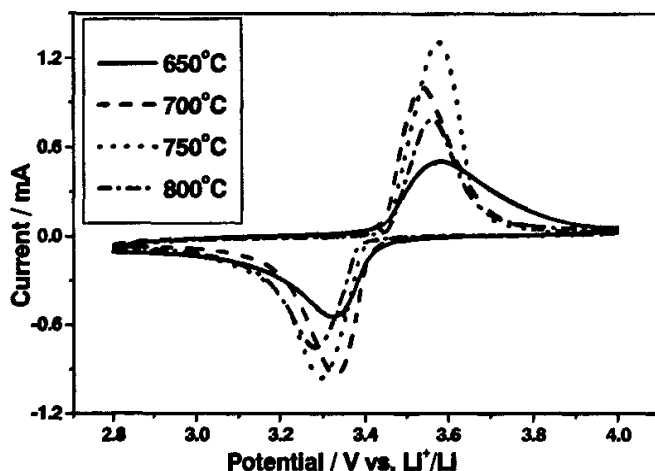


图 4 不同温度制备的 LiFePO_4/C 复合材料的循环伏安图 (0.1mV/s)

Fig. 4 CV curves of LiFePO_4/C composites prepared at different temperatures.

四个温度下制备的复合材料的循环伏安图在图 4 中给出。从图中可以看出,每种材料都有一对氧化还原峰出现,对应着 Li^+ 脱出嵌入时 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的一对氧化还原反应峰,并且峰的形状对称,可逆性较好。不同温度下制备的材料峰值电流是不同的,750°C 下制备的复合材料具有最大的峰值电流,其次是 700°C 制备的材料,峰值电流最小的是 650°C 下制备的复合材料。并且氧化峰电位与还原峰电位有所不同,两个电位之间的差值大小说明了材料的极化大小。可以发现,700°C 下制备的复合材料具有最小的电位差,表现出了最小的极化性,而 800°C 下制备的复合材料的氧化峰和还原峰电位差值最大,具有最大的极化。

3.2.2.2 充放电性能

不同温度下制备的复合材料在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线在图 5 给出。从每条充电曲线和放电曲线上都可以看到一个电压平台,对应了 Li^+ 在 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相中的电化学行为。充电曲线电压平台与放电曲线电压平台的电压差值的大小,对应着复合材料制备的电极的极化大小。从图 5 可以看出,700°C 和 750°C 制备的复合材料较 650°C 和 800°C 下制备的复合材料的极化小。放电电压平台的长度决定了复合材料的放电容量,从图 5 中也可以看到 700°C 下制备的复合材料具有最大的首次放电容量,可以达到 142.6mAh/g。图 6 是四个

温度下制备的复合材料在 0.1C 倍率下的循环性能曲线图。可以看出, 在 700°C 和 750°C 下制备的复合材料都具有较好的循环性能, 尽管 700°C 下制备的材料具有最高的首次放电容量, 但是在循环至第 13 周后, 放电容量减小到 137mAh/g, 此后放电容量变得比较稳定, 循环至 180 周时, 放电容量仍然为 132.9mAh/g; 而 750°C 下制备的复合材料首次放电容量只有 139.5mAh/g, 但是在循环第 10 周容量增加至 142mAh/g, 此后放电容量稳定在 139mAh/g 左右, 至 180 周后, 放电容量仍然有 137mAh/g, 表现出良好的循环稳定性。800°C 下制备的复合材料首次放电容量为 123.6mAh/g, 而在第 5 周放电容量跌至 105.5mAh/g, 损失了将近 15%。因此, 沉淀法制备 LiFePO_4/C 复合材料的温度选择为 750°C。

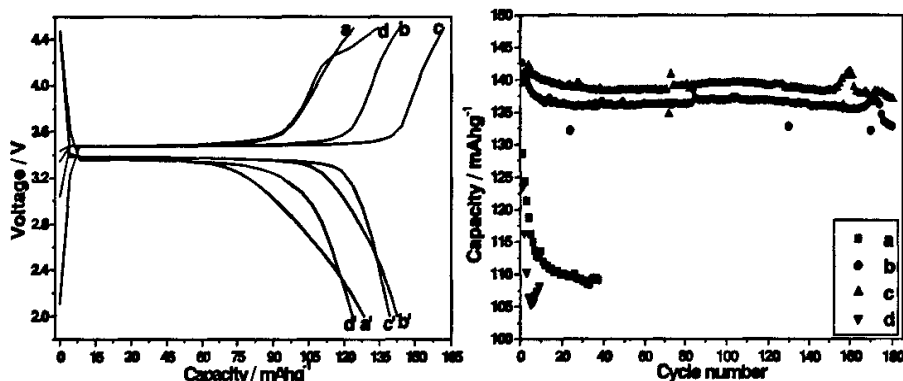


图 5 不同温度下制备的复合材料在 0.1C 倍率下首次充放电曲线 (左) 以及循环性能图 (右)

(a, a': 650; b, b': 700; c, c': 750; d, d': 800°C)

Fig. 5 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures (l) and corresponding cycle performances (r). (a, a': 650; b, b': 700; c, c': 750; d, d': 800°C)

第四节 750°C 下制备的复合材料性能的进一步研究

4.1 其他参数对制备的复合材料的电化学性能的影响

4.1.1 蔗糖添加与否对制备的复合材料电化学性能的影响

图 6 中给出了两种复合材料在 0.1C 倍率下充放电的首次充放电曲线以及循环性能图, 其中 b 样品是以络合剂柠檬酸与金属离子浓度比为 0.5: 1, 蔗糖按照含碳量为 5wt.% 的量制备的复合材料, 而 a 样品制备过程中不加入蔗糖, 通过提高柠檬酸的用量达到两个样品含有相近的碳含量。可以看出, 两个样品首次放电容量十分接近, a 样品为 137.8mAh/g, b 为 139.5mAh/g, 但是 a 样品的放电平台较短, 并且充电平台电压与放电平台电压差值较大, 显示出了比 b 样品大的极化。在循环过程中, 添加蔗糖的样品放电容量基本保持不变, 在循环 80 周后, 容量仍然为 139.1mAh/g, 而没有添加蔗糖的样品随着初期循环的进行放电容量较快衰减, 第 10 周减至 125.8mAh/g, 第 80 周时放电容量为 118.9mAh/g。说明了制

备复合材料过程中添加蔗糖是必要的。另外,在不添加络合剂的情况下,以相同的条件下制备了复合材料,通过测试其电化学性能发现,该材料在 0.1C 下首次放电容量为 70mAh/g 左右,在循环过程中容量衰减比较大。由此可以看出,络合剂的引入提高了材料的电化学性能。

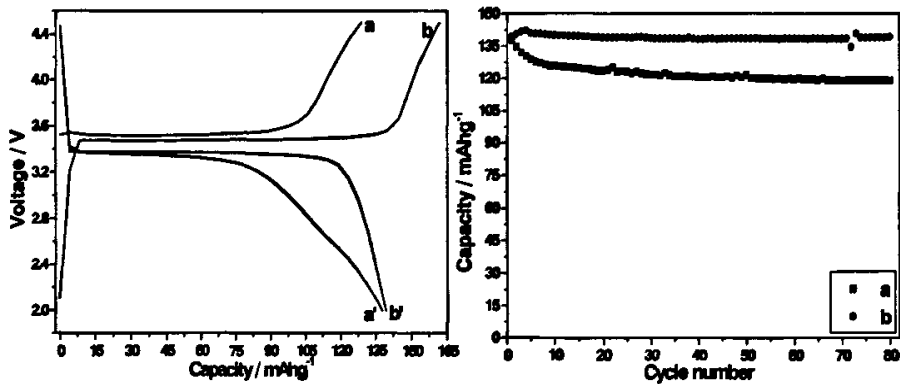


图 6 不同的复合材料在 0.1C 倍率下首次充放电曲线 (左) 以及循环性能图 (右)

(a, a': 不添加蔗糖; b, b': 添加蔗糖)

Fig. 6 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composites (left) and corresponding cycle performances (right). (a, a': without sucrose; b, b': with sucrose)

4.1.2 其它络合剂对制备的复合材料电化学性能的影响

使用草酸替代柠檬酸,按照络合剂与金属离子浓度比为 $0.5:1$,蔗糖按照碳含量为 $5\text{wt.}\%$, 750°C 下制备了复合材料,并且对比了柠檬酸和草酸两种络合剂制备的材料电化学性能 (图略)。通过充放电测试,以草酸为络合剂得到的材料首次放电容量只有 56mAh/g ,并且循环过程中放电容量剧烈衰减。因此,选取柠檬酸为沉淀法制备复合材料的络合剂。

4.1.3 络合剂用量对制备的复合材料电化学性能的影响

固定蔗糖的用量,即按照含碳量为 $5\text{wt.}\%$,选取了络合剂柠檬酸与金属离子的浓度比例分别为 1.0 、 0.8 、 0.5 、 0.3 ,以 750°C 为制备温度,制备了不同的复合材料,对比研究了它们的电化学性能。

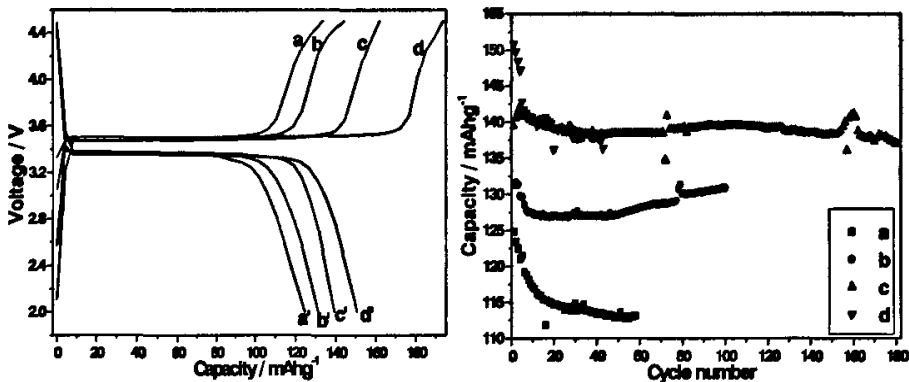


图 7 不同络合剂用量的复合材料在 0.1C 倍率下首次充放电曲线（左）以及循环性能图（右）

(a, a': 1.0; b, b': 0.8; c, c': 0.5; d, d': 0.3)

Fig. 7 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composites (left) and corresponding cycle performances (right). (a, a': 1.0; b, b': 0.8; c, c': 0.5; d, d': 0.3)

图 7 中给出了不同络合剂用量制备的复合材料在 0.1C 倍率下充放电的首次充放电曲线以及循环性能图。从左图可以看到，随着络合剂与金属离子浓度比例的降低，首次放电容量逐渐增大。比例为 1:1 的复合材料首次放电容量为 124.8mAh/g, 0.8:1 的复合材料首次放电容量为 131.3mAh/g, 0.5:1 的复合材料首次放电容量为 139.5mAh/g, 而 0.3:1 的复合材料放电容量达 150.9mAh/g, 然而对比左图中各样品的放电容量与充电容量，可以发现随着络合剂用量的降低，复合材料的首次充放电效率逐渐减小，依次分别为：90.2%、88.5%、84%和 78%。右图的循环性能图可以看出络合剂用量对复合材料的循环稳定性存在着较大的影响。尽管 0.3:1 的复合材料具有最大的首次放电容量，但是在循环 10 周时放电容量降低至 140.6mAh/g, 43 周后容量仅有 136.3mAh/g, 1.0:1 和 0.8:1 的两个复合材料在循环前 20 周内都呈现出较快的放电容量衰减，只有 0.5:1 的复合材料表现出最佳的循环稳定性。

4.2 优化工艺后制备的复合材料的研究

根据以上的研究结果，选取了柠檬酸为络合剂，络合剂与金属离子的浓度比为 0.5:1，添加蔗糖量为含碳量 5wt. %，750°C 下制备的复合材料为研究对象，进行了进一步的研究。

4.2.1 复合材料的形貌结构研究

4.2.1.1 TEM 研究

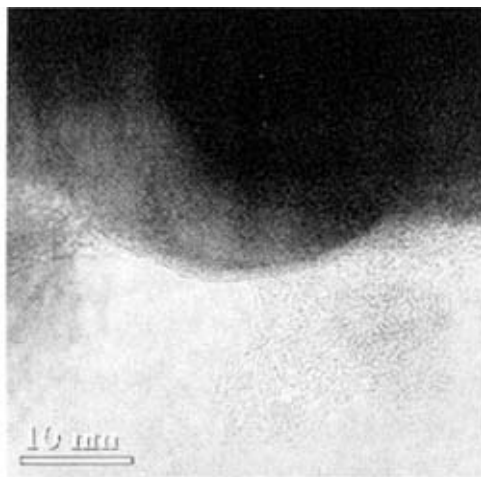


图 8 LiFePO_4/C 复合材料的 TEM 图片

Fig. 8 TEM images of LiFePO_4/C composite.

图 8 是复合材料的 TEM 图片, 可以看到在 LiFePO_4 颗粒表面有一层石墨化的碳层, 但是厚度十分不均匀, 薄层处大约在 1-2nm, 而厚层处大约为 15-20nm。碳层的厚度太大, 可能会阻碍锂离子在电极材料中的迁移^[5], 影响电极材料的电化学性能。使用盐酸溶解的办法, 测定了材料中碳的含量为 8.42 wt.%。

4.2.1.2 FTIR 和 Raman 光谱研究

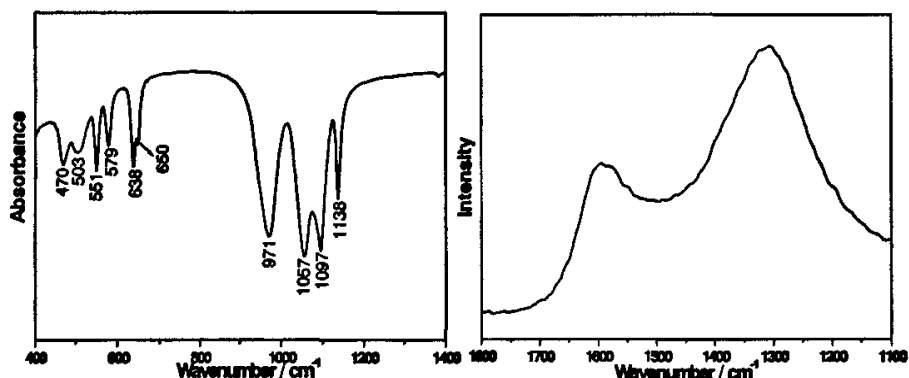


图 9 复合材料的 FTIR 谱图 (左) 以及在 1100-1800 cm^{-1} 区间的拉曼光谱图 (右)

Fig. 9 FTIR spectra of LiFePO_4/C composite (left) and Raman spectra between 1100 and 1800 cm^{-1} (right)

图9中FTIR图可见, 在1140 cm^{-1} -940 cm^{-1} 区间的强吸收和在650 cm^{-1} -540 cm^{-1} 间的中强吸收的两个区域, 对应着 PO_4^{3-} 的红外吸收主要分布区。具体为: 1138 cm^{-1} 处的峰应属于 PO_2 的伸缩振动模式。1097 cm^{-1} 和1057 cm^{-1} 两处的峰均应该归属于 PO 的反对称伸缩振动。 LiFePO_4 的 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 出现于971 cm^{-1} 、650 cm^{-1} 、638 cm^{-1} ; $\nu_4(\text{PO}_4)$ 出现于579 cm^{-1} ; $\nu_2(\text{PO}_4)$ 出现于551 cm^{-1} 和470 cm^{-1} , 503 cm^{-1} 处的峰归属于 PO_2 摇摆振动的峰^[6]。右图中的Raman光谱图是复合材料在1100-1800 cm^{-1} 范围内的Raman光谱, 可以看到在1306 cm^{-1} 和1595 cm^{-1} 处各有一谱峰, 分别对应着材料中无序形态的碳(D)和石墨化的碳(G), 通过计算得出该复合材料的 I_D/I_G 是1.79, 材料中碳的石墨化程度比较低。

4.2.2 复合材料的电化学性能研究

4.2.2.1 循环伏安

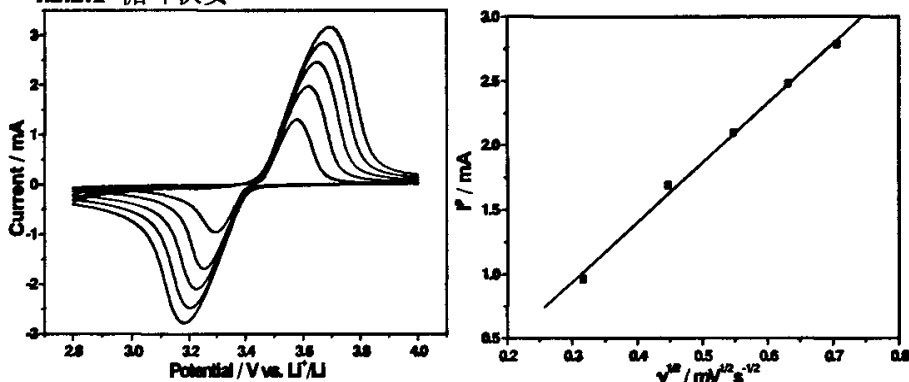


图10 复合材料不同扫速下的循环伏安图（左）（由内向外：0.1、0.2、0.3、0.4、0.5mV/s）和 $I_p-v^{1/2}$ 关系图（右）

Fig. 10 CV curves of LiFePO_4/C composite at different scan rates (left) (from inner to outer: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5mV/s) and the relationship between $I_p-v^{1/2}$ (right).

图10左图是复合材料不同扫速下的循环伏安图。氧化还原峰值电流随着扫描速度的增大而增大，并且氧化峰电位与还原峰电位之间的差值增大，也就是说，随着扫速的增大，材料的极化变大。同时可以发现，不同扫速下的峰值电流与所对应的电位呈线性关系，说明了电极的电阻极化性质。以峰值电流（ I_p ）对扫速的二分之一次方（ $v^{1/2}$ ）作图，如图10右图，材料中的这两个参数呈现出线性的关系，充分说明了材料中的电化学反应是受扩散控制的。

4.2.2.2 充放电性能

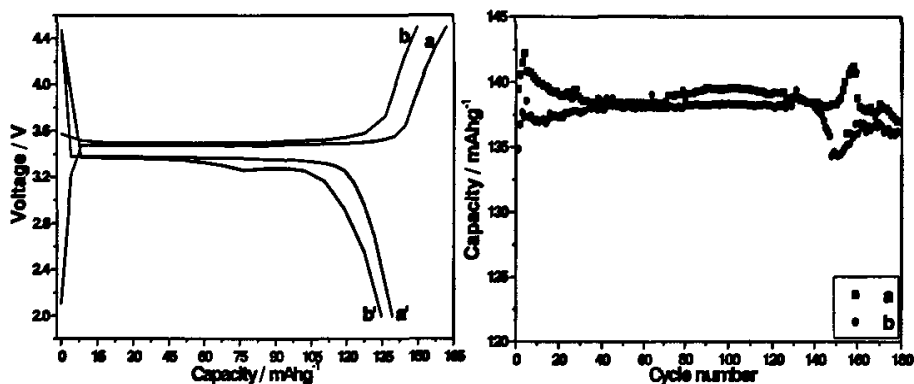


图11 LiFePO_4/C 复合材料在不同倍率下的首次充放电曲线（左）及循环性能图（右）
(a, a': 0.1C; b, b': 0.2C)

Fig. 11 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C composite at different rates (left) and the corresponding cycle performances (right). (a, a': 0.1C; b, b': 0.2C)

图11中给出了 LiFePO_4/C 复合材料在0.1C、0.2C倍率下首次的充放电曲线以及相应倍率下的循环性能图。在充电曲线和放电曲线上都存在着一个电压平台，并且0.2C倍率下充放电时电极的极化大于0.1C倍率下充放电时电极的极化。复合材料在0.1C、0.2C倍率下首次放电容量分别为：139.5mAh/g、134.9mAh/g。0.1C下循环至180周时，放电容量仍然维持在137mAh/g；0.2C下循环至180周时，放电容量仍然为136.2mAh/g，比初始放电容量增大了1.3mAh/g，如果考虑到复合材料中碳含量为8.42 wt.%，可以计算复合材料中 LiFePO_4 在0.1C、0.2C倍率下放电容量在150mAh/g左右，说明了沉淀法制备出的复合材料表现出了优良的电化学性能。

第五节 小结

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原材料，柠檬酸为络合剂，

蔗糖为辅助原料,使用沉淀法制备了 LiFePO_4/C 复合材料。由于络合剂的引入,金属离子得以缓慢释放并且均匀沉淀下来,制备的材料电化学性能比不加络合剂制备的材料性能有很大提高。通过结构、形貌及电化学性能的比较,研究了烧结温度、络合剂用量等对复合材料电化学性能的影响,结果表明 750°C 下以柠檬酸作为络合剂,并且络合剂与金属离子浓度比为 0.5: 1 的条件下制备的产物具有最好的电化学性能。0.1C 下首次放电容量为 139.5mAh/g,循环 180 周后,容量为 137mAh/g; 0.2C 下首次放电容量为 134.9mAh/g,循环 180 周以后,容量还有 136.2mAh/g。充分显示出了良好的电化学性能。

参考文献

- [1] G. Arnold, J. Garche and R. Hemmer, et al.. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique [J]. J. Power Sources, 2003, 119-121: 247-251
- [2] K. S. Park, J. T. Son and H. T. Chung, et al.. Synthesis of LiFePO_4 by co-precipitation and microwave heating [J]. Electrochem. Commun., 2003, 5: 839-842
- [3] K. S. Park, K. T. Kang and S. B. Lee, et al.. Synthesis of LiFePO_4 with fine particle by co-precipitation method [J]. Mater. Res. Bull., 2004, 39: 1803-1810
- [4] M. R. Yang, W. H. Ke and S. H. Wu. Preparation of LiFePO_4 powders by co-precipitation [J]. J. Power Sources, 2005, 146: 539-543
- [5] R. Dominko, M. Gaberscek and M. Remskar, et al.. Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO_4/C composites [J]. J. Electrochem. Soc., 2005, 152 (3): A607-A610
- [6] 白莹, 吴锋, 吴川. 新型锂离子电池正极材料 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) 的谱学和电化学研究[J]. 光散射学报, 2004, 15 (4): 231-236

第六章 溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 复合材料的研究 初探

第一节 引言

溶胶凝胶法的前驱体溶液可以达到分子级别的混合, 具有凝胶热处理温度低, 制备得到的材料粒径小且均匀, 反应容易控制, 设备简单等优点, 尽管存在着合成周期长, 较难工业化生产的缺点, 但是很多研究者依然使用溶胶凝胶法制备 LiFePO_4 , 并进行研究。Croce^[1]等首先将 LiOH 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入抗坏血酸溶液中, 然后将混合溶液加入到 H_3PO_4 溶液中, 通过调节 pH 值, 并加入 1% 的金属粉末导电剂, 溶液经过加热得到凝胶。凝胶在氮气下热处理, 最终得到产物。Hsu 等以柠檬酸为络合剂, 首先将计量比的草酸亚铁和硝酸锂溶解在 1M 的硝酸溶液中, 然后加入相应质量的磷酸二氢铵饱和溶液, 混合溶液经过缓慢蒸发溶剂得到凝胶, 干燥的凝胶在高纯氮气下煅烧得到覆碳的 LiFePO_4 ^[2]和掺 Al 的 LiFePO_4 ^[3]。Wang^[4-5]以 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为主要原材料, 聚丙烯酸和柠檬酸为络合剂, 制备了掺杂 Mg、Ti、Zr 的 LiFePO_4 。Yang^[6]等将乙酸锂、乙酸亚铁和磷酸溶于乙二醇中得到凝胶, 直接在氮气下热处理, 得到覆碳的 LiFePO_4 。Hu^[7]和 Deb^[8]使用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 和 OHCH_2COOH 为原材料, 通过溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 或者掺 Mg、Ti 的复合材料。Dominko^[9-10]等则使用柠檬酸铁和磷酸二氢锂制备 LiFePO_4/C 复合材料。

本论文以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原材料, 柠檬酸或者草酸为络合剂, 引用蔗糖作为辅助原材料, 采用溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 复合材料。

第二节 溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 复合材料的研究实验

2.1 覆碳的 LiFePO_4 的溶胶凝胶法制备

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为主要原材料, 柠檬酸或者草酸为络合剂。依照 Fe: Li: P=1: 1: 1 比例称取上述三种原材料, 络合剂的量取决于络合剂与金属离子浓度的比例 (≥ 2.5)。首先将络合剂溶解于去离子水中, 然后在搅拌下加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 并溶解, 然后依次溶入 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以及一定量的蔗糖。混合溶液在搅拌下混合均匀后, 使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节至一定的 pH 值, 溶液中 LiFePO_4 浓度大约为 0.5mol/L, 然后在持续搅拌状态、60-80°C 下蒸发溶剂。溶剂蒸发过程中, 逐渐形成凝胶,

真空下干燥得到干凝胶, 然后放入瓷舟中, 在 $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ 的混合气氛下 400°C 处理 5 小时。冷却至室温后, 将反应后的粉末压片, 然后在相同的气氛中在 750°C 下处理 15h。即可得到 LiFePO_4/C 复合材料。产物研磨后过 300 目筛子, 置于干燥器中保存待用。

2.2 制备产物的性能测试

使用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪对不同条件下制备的产物进行结构分析, 靶源为铜靶 ($\text{CuK}\alpha$)。制备得到的不同产物的形貌以及粒子大小使用 Philips XL30 型扫描电镜和 Japan JEOL JEM 2011 型透射电镜来检测。制备得到的覆碳的 LiFePO_4 的微观结构采用 Nicolet 360 型傅立叶变换红外光谱仪进行测定。

制备的 LiFePO_4/C 复合材料的充放电性能是通过 CR2016 型扣式电池进行测试的, 正极材料组成为: 活性物质: 导电剂: 粘结剂的质量百分比为 80: 15: 5, 活性物质的质量为 20mg, 负极材料为锂片, 隔膜使用 Celgard 公司生产的 Celgard2300 聚丙烯膜, 电解液使用的是 Ferro 公司的含有 1M LiPF_6 体积比为 1: 1 的 EC 和 DMC 混合有机电解液。实验电池是在手套箱中组装的, 扣式电池的封口是使用型号为 JB04-1 的台式压力机。充放电是在力兴和蓝电充放电仪上以恒电流方式进行, 充放电区间为 2.0-4.5V, 测试温度为 23°C 左右。材料的循环伏安特性测试是采用管式三电极电解池体系, 工作电极组成同扣式电池, 活性物质为 4mg, 对电极和参比电极均采用锂片。

第三节 不同条件下制备的材料性能的研究

3.1 不同络合剂种类制备材料的电化学性能研究

3.1.1 柠檬酸为络合剂

依照第五章的结果, 首选选取柠檬酸为络合剂, 蔗糖为辅助原材料, 固定蔗糖的用量 (含碳量为 5wt. %), 改变络合剂与金属离子的浓度比例, 研究了制备得到的产物的充放电性能。结果发现, 随着络合剂用量的增加, 产物的电化学性能衰减剧烈。

图 1 给出了络合剂与金属离子浓度比为 2.5: 1 时制备的材料 (样品 A) 的首次充放电曲线以及循环性能图。从左图的充放电曲线可以看到, 制备的材料在 0.1C 的低倍率下充放电, 没有明显的放电电压平台, 而充电曲线位于 4.2-4.3V 的一个平台是由于材料中含有大量的杂质带来的, 放电曲线没有相应的平台说明了这部分反应是不可逆的, 首次放电容量只有 73.7mAh/g。并且材料的循环性能很差, 在第 10 周的放电容量跌至 35.6mAh/g, 是首次放电容量的 48.3%。我们认为主要随着络合剂用量的增大, 热解后残留的碳含量随着增多, 过多的碳存在于

混合物中可能会造成各组分之间接触不完全,进而造成反应不完全,只能有部分材料反应生成最终的产物,却伴随着大量的杂质生成。因此,以柠檬酸作络合剂, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,难以通过溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 复合材料。

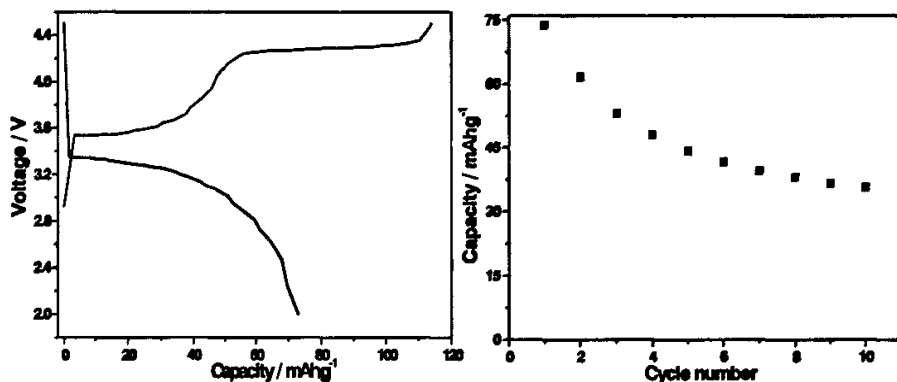


图1 制备的材料在 0.1C 倍率下首次充放电曲线(左)以及循环性能图(右)

Fig. 1 Charge-discharge curves of sample (left) and corresponding cycle performance (right).

3.1.2 柠檬酸与草酸共同作络合剂

由于草酸在惰性气氛下经过热处理之后可以完全分解,几乎没有碳残留,并且具有一定的还原能力,结合上一节得出的结论,我们采用草酸部分的替代柠檬酸作为络合剂,控制总络合剂与金属离子浓度比例为 2.5: 1,调节柠檬酸与草酸的比例分别为 2.0: 0.5, 1.75: 0.75、1.5: 1.0、1.25: 1.25、1.0: 1.5、0.75: 1.75、0.5: 2.0,添加蔗糖作为辅助原料,制备了一系列材料,对它们的充放电性能进行了研究。

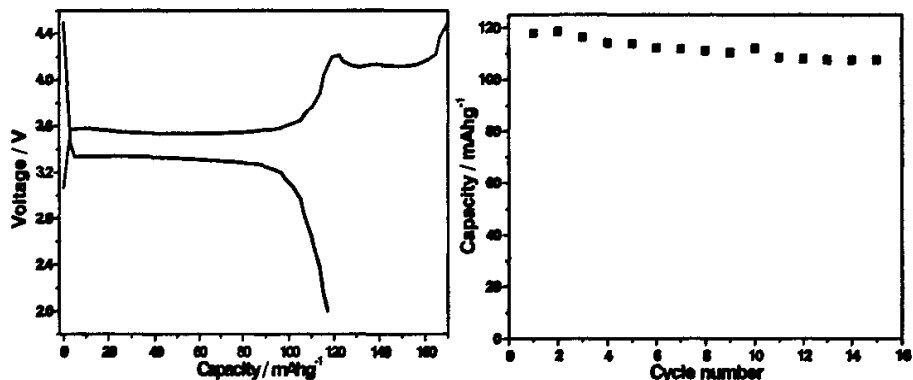


图2 制备的材料在 0.1C 倍率下首次充放电曲线(左)以及循环性能图(右)

Fig. 2 Charge-discharge curves of sample (left) and corresponding cycle performance (right).

图2给出了柠檬酸与草酸用量比为 1.0: 1.5 时制备的材料(样品 B)在 0.1C 的倍率下的首次充放电曲线以及循环性能图。从左图可以看到,制备的材料充放电曲线上出现了明显的充放电电压平台,而充电曲线位于 4.2-4.3V 的一个平台是由于材料中含有大量的杂质带来的,与图1现象类似,此处的电化学反应是不可

逆的,首次放电容量较样品 A 有所增大,为 118mAh/g。并且材料的循环性能亦有所改善,在第 15 周的放电容量跌至 107.5mAh/g,首次放电容量的 91.1%。由此可见,通过使用热解后不残留碳的草酸部分的替代柠檬酸作为络合剂,制备得到的材料电化学性能有了一定程度的提高。此外,我们尝试了固定两种络合剂的比例,增大络合剂用量来制备材料,通过对所得到材料充放电性能的研究,没有得到更好的结果。但是在制备电极材料的烧结过程中,随着草酸用量的增大,原材料的损失也随着增大。

3.1.3 草酸作为络合剂

通过上两节的结果,我们将草酸完全替代柠檬酸作为络合剂,使用溶胶凝胶法制备材料,并研究了不同络合剂用量对材料充放电性能的影响。

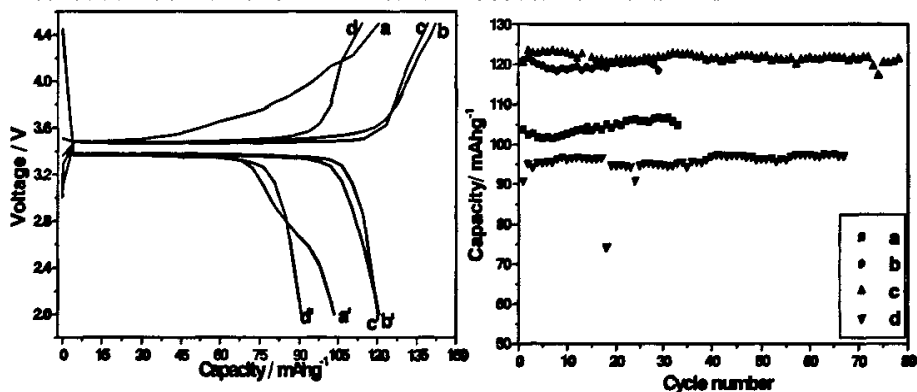


图 3 不同络合剂量制备的材料在 0.1C 倍率下首次充放电曲线(左)以及循环性能图(右)

(a, a': 2.5: 1; b, b': 3.0: 1; c, c': 3.5: 1; d, d': 4.0: 1)

Fig. 3 Charge-discharge curves of samples with different content of complex (left) and cycle performances (right). (a, a': 2.5: 1; b, b': 3.0: 1; c, c': 3.5: 1; d, d': 4.0: 1)

图 3 给出了络合剂草酸与金属离子浓度比分别为 2.5: 1、3.0: 1 (样品 C)、3.5: 1 (样品 D)、4.0: 1, 原溶液 pH 值通过氨水调节为 4.0 左右的条件下制备的材料在 0.1C 的倍率下的首次充放电曲线以及循环性能图。从左图可以看到,四个比值下的材料的首次放电容量分别为 103.6mAh/g、120.9mAh/g、120.4mAh/g、90.9mAh/g,除了充电曲线 a 没有明显电压平台外,其余几条充放电曲线都可以看到一个电压平台。材料的循环性能较样品 A 和样品 B 都有所提高,以上四个材料在循环了 30 周的放电容量分别为: 106.4mAh/g、118.5mAh/g、121.6mAh/g、94.9mAh/g,可见,除了样品 C 外,其他材料的放电容量都比首次放电容量有所增大。

此外,选取了草酸与金属离子浓度比例为 3.5: 1,原溶液通过氨水调节不同的 pH 值,制备了最终的产物,并且对产物的充放电性能进行了研究。图 4 给出了 pH 值分别为 4.0 和 7.0 左右下制得的材料在 0.1C 倍率下充放电曲线以及循环

性能图。

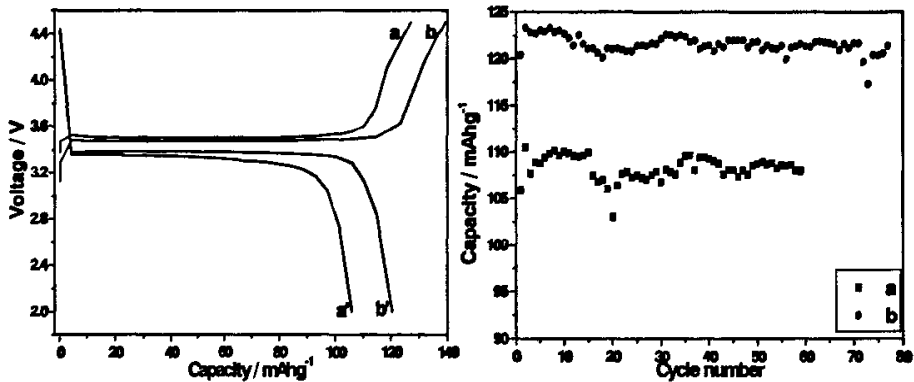


图 4 不同 pH 值制备的材料在 0.1C 倍率下首次充放电曲线 (左) 以及循环性能图 (右)
(a, a': 7.0; b, b': 4.0)

Fig. 4 Charge-discharge curves of samples with different pH values (left) and cycle performances (right). (a, a': 7.0; b, b': 4.0)

从图 4 中可以看出, 原溶液中较小的 pH 值有利于提高制备的材料电化学性能。图 5 是样品 D 的循环伏安图, 氧化还原峰形比较对称, 可逆性比较好。在 4.5V 附近的峰对应着电解液的分解。并且随着循环的进行, 峰值电流也随着增大, 电极的极化减小。

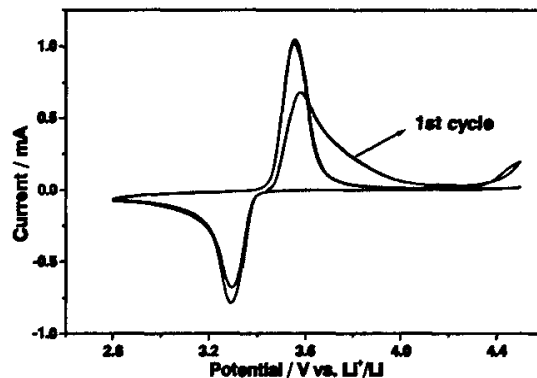


图 5 样品 D 在 0.1mV/s 扫速下的循环伏安图

Fig. 5 CV curves of sample D at the scan rate of 0.1mV/s.

3.2 材料结构形貌的研究

以 3.1 部分中的样品 A、样品 B、样品 C、样品 D 为研究对象, 通过 FTIR、XRD、SEM、TEM 等对材料的结构和形貌进行了研究。

3.2.1 FTIR

图 6 中 FTIR 图可见, 样品 A 在 400-1400cm⁻¹ 的范围内没有明显的红外吸收峰存在, 说明了样品 A 中的非 LiFePO_4 成分含量较多。其他三个样品的红外光谱中都存在着在 1140cm⁻¹-940cm⁻¹ 区间的强吸收和在 650cm⁻¹-540cm⁻¹ 间的中强

吸收的两个区域，对应着 PO_4^{3-} 的红外吸收主要分布区。具体为： 1138cm^{-1} 处的峰应属于 PO_2 的伸缩振动模式。 1099cm^{-1} 和 1054cm^{-1} 两处的峰均应该归属于 PO 的反对称伸缩振动。 LiFePO_4 的 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 出现于 968cm^{-1} 、 652cm^{-1} 、 635cm^{-1} ； $\nu_4(\text{PO}_4)$ 出现于 577cm^{-1} ； $\nu_2(\text{PO}_4)$ 出现于 549cm^{-1} 和 467cm^{-1} ， 503cm^{-1} 处的峰归属于 PO_2 摇摆振动的峰^[11]。

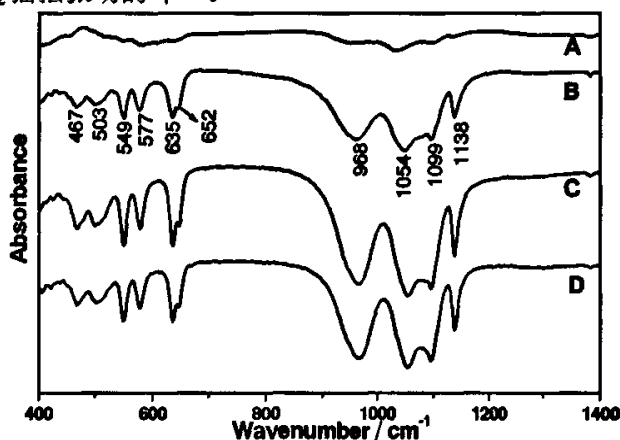


图 6 四种样品材料的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of four kinds of samples.

3.2.2 XRD

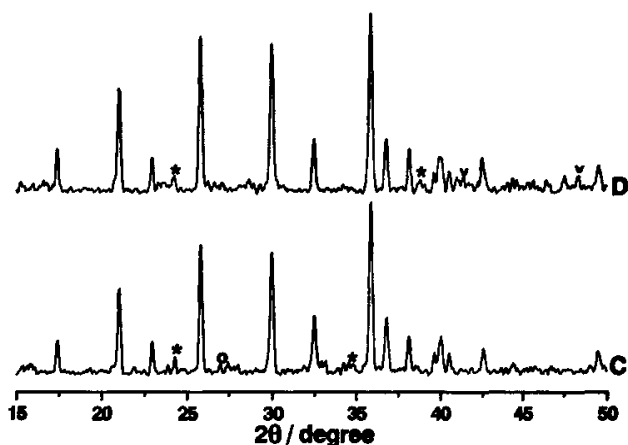


图 7 样品 C 和样品 D 的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of sample C and D.

图 7 列出了样品 C 和样品 D 的 XRD 图。可以看出，两种材料都具有橄榄石型结构，属于 $pmnb$ 空间群，但是同时可以发现两个材料中含有 Li_3PO_4 （以*标出）杂质，此外，样品 C 中含有 LiFeP_2O_7 （以 o 标出）杂质峰，样品 D 中含有 FePO_4 （以 v 标出）杂质。同时，通过与标准的 LiFePO_4 的 XRD 图谱进行比较，可以发现样品 C 和样品 D 的衍射峰向高角度偏移，说明了两者的晶胞体积有所收缩。经过计算其晶胞参数得出，样品 C： $a=5.959\text{\AA}$ ， $b=10.257\text{\AA}$ ， $c=4.657\text{\AA}$ ，

$V=284.643\text{\AA}^3$; 样品 D: $a=5.961\text{\AA}$, $b=10.250\text{\AA}$, $c=4.665\text{\AA}$, $V=285.033\text{\AA}^3$.

3.2.3 SEM 和 TEM

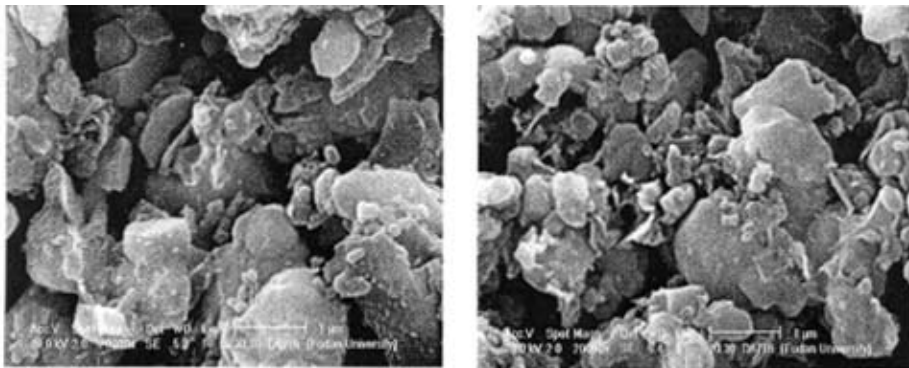


图 8 样品 C (左) 和样品 D (右) 的 SEM 图片

Fig. 8 SEM images of sample C (left) and sample D (right).

样品 C 和样品 D 的 SEM 在图 8 中给出。从 SEM 中可以看出, 两个样品的颗粒均匀度很差, 小的颗粒粒径为 $300\text{--}400\text{nm}$, 而大的颗粒粒径超过了 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。差的颗粒均匀度以及较大的粒径造成了材料差的电化学性能。

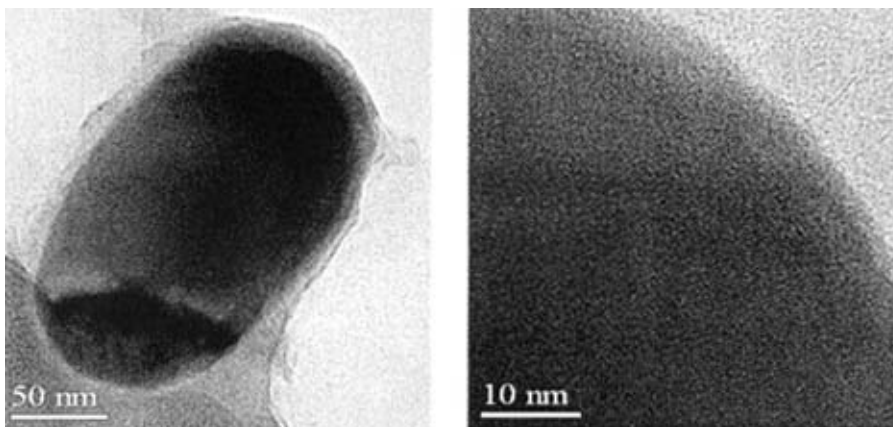


图 9 样品 D 的 TEM 图片

Fig. 9 TEM images of sample D.

图 9 给出了样品 D 在不同倍率下的 TEM 图片。从左图可以看出, 材料颗粒表面包裹了厚厚的一层碳, 厚度大概为 $10\text{--}25\text{nm}$, 而右图显示, 碳层厚度大概为 10nm , 碳层厚度太大, 可能会阻碍锂离子在电极材料中的迁移^[12], 影响电极材料的电化学性能。

第四节 小结

分别使用柠檬酸、柠檬酸+草酸、草酸为络合剂, 应用溶胶凝胶法, 在 750°C 下制备了复合材料, 并研究了其电化学性能。以柠檬酸为络合剂制备的样品在 0.1C 下只能够得到低于 80mAh/g 的容量, 并且放电平台不明显。以柠檬酸和草

酸为络合剂制备的样品, 在总络合剂浓度与金属离子浓度比值为 2.5, 且柠檬酸: 草酸=1.0: 1.5 时, 表现出最高放电容量 118mAh/g (0.1C 倍率下), 且循环性能较差。而以草酸为络合剂制备的样品, 在络合剂与金属离子浓度比为 3.5, pH 值为 4.0 左右时, 可以得到 123mAh/g 的容量, 循环性有所改善。通过 XRD 研究发现, 材料中含有较多的杂质。因此认为, 溶胶凝胶法比较难以用于 LiFePO_4 的制备, 该方法制备 LiFePO_4/C 复合材料的研究仍有待进一步继续深入进行。

参考文献

- [1] F. Croce, A. D. Epifanio and J. Hassoun, et al.. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, 5 (3): A47-A50
- [2] K. F. Hsu, S. Y. Tsay and B. J. Hwang. Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO_4 cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14: 2690-2695
- [3] K. F. Hsu, S. Y. Tsay and B. J. Hwang. Physical and electrochemical properties of LiFePO_4 /carbon composite synthesized at various pyrolysis periods [J]. *J. Power Sources*, 2005, 146: 529-533
- [4] G. X. Wang, S. Bewlay and J. Yao, et al.. Characterization of $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zr}, \text{Ti}$) cathode materials prepared by the sol-gel method [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7 (12): A503-A506
- [5] G. X. Wang, S. Bewlay and S. A. Needham, et al.. Synthesis and characterization of LiFePO_4 and $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ cathode materials [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153 (1): A25-A31
- [6] J. Yang and J. J. Xu. Nonaqueous sol-gel synthesis of high-performance LiFePO_4 [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7 (12): A515-A518
- [7] Y. Hu, M. M. Doeff and R. Kostecki, et al.. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO_4 in lithium batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151 (8): A1279-A1285
- [8] A. Deb, U. Bergmann and S. P. Cramer, et al.. Structural investigations of LiFePO_4 electrodes and in situ studies by Fe-ray absorption spectroscopy [J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 50: 5200-5207
- [9] R. Dominko, J. M. Goupil and M. Bele, et al.. Impact of LiFePO_4/C composites porosity on their electrochemical performance [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152 (5): A858-A863
- [10] M. Gaberscek, R. Dominko and M. Bele, et al.. Porous, carbon-decorated LiFePO_4 prepared by sol-gel method based on citric acid [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 1801-1805
- [11] 白莹, 吴锋, 吴川. 新型锂离子电池正极材料 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) 的谱学和电化学研究[J]. *光散射学报*, 2004, 15 (4): 231-236
- [12] R. Dominko, M. Gaberscek and M. Remskar, et al.. Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO_4/C composites [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152 (3): A607-A610

攻读博士学位期间发表论文情况

1. Guan Wang, Yan Cheng, Manming Yan, Zhiyu Jiang, $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ Composite as Cathode Materials for Lithium Ion Battery, *Journal of Solid State Electrochemistry* (in press).
2. 王冠, 苏刚, 严曼明, 江志裕, 以 Fe_2O_3 为原料制备 LiFePO_4/C 复合材料及其性能研究, 高等学校化学学报 (已接收)。
3. 王冠, 程岩, 江志裕, 纳米 $\text{Li}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 复合材料的制备及性能研究, 庆祝中国硅酸盐学会成立六十周年固态离子学分会学术研讨会, 18
4. 王冠, 苏刚, 吴强, 江志裕, 碳热还原法制备 LiFePO_4 的研究, 第十三次全国电化学会议 (上), 2AP-028
5. Yan Cheng, Guan Wang, Manming Yan, Zhiyu Jiang, In situ analysis of interfacial reactions between negative MCMB, lithium electrodes, and gel polymer electrolyte, *Journal of Solid State Electrochemistry* (in press).
6. 吴强, 王冠, 常海涛, 张清顺, 江志裕, 制备条件对正极材料 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 性能的影响, 第十三次全国电化学会议 (上), 2AP-007
7. Gang Yang, Guan Wang, Wenhua Hou, Microwave Solid-State Synthesis of LiV_3O_8 as Cathode Material for Lithium Batteries, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 11186-11196

致 谢

三年时光转瞬即逝，在论文完成之际，谨向江志裕老师致以最衷心的感谢！江老师是学业上的良师，他严谨的治学态度，锐意创新的研究精神，诲人不倦的育人风范使我深受启迪，受益终生；同时，江老师还是生活上的慈父，他无微不至的关心使我学业得以顺利完成。江老师严于律己，宽以待人的处事作风给我留下了深刻的印象，使我学到了很多做人的道理。

本论文的研究工作还得到了严曼明老师、夏永姚老师、蔡文斌老师、吴宇平老师很多的指导和帮助，他们给出了很多有益的建议，在此表示衷心的感谢。

实验室中的生活给我留下了难忘的印象，同学之间的朝夕相处、团结互助也将成为我一生中美好的回忆。在此，特别感谢吴强、李雪莉、徐红、贾能勤、刘玲、周琴、程岩、赵尧敏、陈玲、杨洁、李文荣、黄倩、许娟、赵强、杨建军、黄俊杰、孙毅、王军强、方畅业、苏刚等同学和重庆市万光电源股份有限公司的熊朝寿、吴美远师傅以及福建南平南孚电池有限公司的付春水师傅，感谢他们对我学习、工作和生活的帮助。

最后，衷心感谢我的家人和朋友，正是他们的无私奉献帮助和大力支持，为我提供了前进的动力。

王冠宇复旦大学
二零零六年四月

论文独创性声明

本论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。论文中除了特别加以标注和致谢的地方外，不包含其他人或其它机构已经发表或撰写过的研究成果。其他同志对本研究的启发和所做的贡献均已在论文中作了明确的声明并表示了谢意。

作者签名： 2138 日期： 2006.6.12

论文使用授权声明

本人完全了解复旦大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存论文。保密的论文在解密后遵守此规定。

作者签名： 2138 导师签名： 江志裕 日期： 2006.6.9