

# 结构精修研究合成温度对 $\text{LiFePO}_4$ 结构的影响

谷亦杰<sup>1,3</sup>, 黄小文<sup>1,6</sup>, 郑华<sup>1</sup>, 刘秀波<sup>4</sup>, 徐小明<sup>5</sup>, 屈东旭<sup>1,6</sup>

(1. 山东科技大学 材料学院, 山东 青岛 266510 2. Dept. of Chemistry, University of California, Riverside, CA 92521, USA 3. 青岛澳柯玛集团有限公司 新能源材料研发中心, 山东 青岛 266510 4. 中科院力学所, 北京 100080 5. 安徽国轩高技术能源有限公司, 安徽 合肥 230011 6. 江苏赛尔电池有限公司, 江苏 淮安 211600)

**摘要:** 固相法合成具有橄榄石型结构的  $\text{LiFePO}_4$  晶体, 合成温度分别为 670、700、730 °C。采用 XRD 结构精修对合成  $\text{LiFePO}_4$  的结构进行了研究。研究发现随着合成温度的变化, 晶胞参数  $a$ 、 $b$  和  $c$  发生变化, 晶胞参数的变化是等比例的增加或减少。由于合成温度的变化,  $\text{Fe-O}$  八面体中  $\text{Fe-O}$  键长发生变化,  $\text{Fe-O}$  键长的变化将会使得  $\text{Fe}$  的 3d 轨道能量发生变化。相对于合成温度 670、730 °C, 在 700 °C 合成的  $\text{LiFePO}_4$  晶体具有最大的锂离子扩散有效面积。

**关键词:**  $\text{LiFePO}_4$  晶体;  $\text{Fe-O}$  键长; 锂离子扩散有效面积

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-087 X(2009)09-0771-03

## Influence of the synthesis temperature on $\text{LiFePO}_4$ crystalline structure by rietveld refinement

GU Yi-jie<sup>1,3</sup>, HUANG Xiao-wen<sup>1,6</sup>, ZHENG Hua<sup>1</sup>, LIU Xiu-bo<sup>4</sup>, XU Xiao-ming<sup>5</sup>, QU Dong-xu<sup>1,6</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao Shandong 266510, China;

2. Dept of Chemistry, University of California, Riverside, CA 92521, USA;

3. New Energy Materials R&D Centre, Qingdao Aucma Co Ltd., Qingdao Shandong 266510, China;

4. Laboratory for Laser Intelligent Manufacturing, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

5. Hefei Guoxuan High-tech Power Energy Co. Ltd., Hefei Anhui 230011, China;

6. Jiangsu Cell Battery Co., Ltd. Huai'an Jiangsu 211600, China)

**Abstract:**  $\text{LiFePO}_4$  was prepared by solid state reaction, which the synthesizing temperature was 670, 700 °C and 730 °C.  $\text{LiFePO}_4$  crystalline structure was studied by Rietveld refinement. The research shows that the lattice parameter change with the temperature changing and the changing of the lattice parameters are almost proportioned. With the temperature changing, the  $\text{Fe-O}$  bond length changed, which makes the energy of 3d orbit of  $\text{Fe}$  change. Compared with the synthesizing temperature of 670 °C or 730 °C, the effective cross-section of  $\text{LiFePO}_4$  in 700 °C is larger.

**Key words:**  $\text{LiFePO}_4$ ;  $\text{Fe-O}$  bond; effective cross-section

1997年, Goodenough<sup>[1]</sup>等首次报道具有橄榄石型结构的  $\text{LiFePO}_4$  能可逆地嵌入和脱嵌锂离子, 考虑到其无毒、对环境友好、原材料来源丰富、比容量高、循环性能好, 认为将成为锂离子电池的理想正极材料。近几年来, 随着对改善其导电性的方法研究的深入, 该类材料的导电性已达实用水平而受到人们极大的关注<sup>[2-3]</sup>。Thackeray<sup>[2]</sup>认为  $\text{LiFePO}_4$  的发现, 标志着“锂离子电池一个新时代的到来”, 同时也使 NASICON (sodium super ionic conductor) 结构或橄榄石型结构的  $\text{LiMPO}_4$  成为近年的研究热点<sup>[4-5]</sup>。经过十年对橄榄石型结构的  $\text{LiFePO}_4$  的不断改进和研究, 该材料已经具备进入市场化的技术条件,

$\text{LiFePO}_4$  作为正极材料的锂离子电池是电动汽车最有前景的动力电源之一<sup>[6]</sup>。

虽然  $\text{LiFePO}_4$  具有非常良好的电化学特征, 但是获得良好电化学性能的材料并不容易, 需要经过严格控制制备工艺。材料预先处理、保温时间、保温温度、处理气氛等合成手段对材料的性能会产生很大影响, 制备工艺对性能影响探索研究已经比较多<sup>[7-9]</sup>, 但是制备材料过程中合成温度对结构影响详细报道并不多。本文对固相法合成  $\text{LiFePO}_4$  在不同合成温度条件下结构进行了详细研究。

## 1 实验

以草酸亚铁 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、碳酸锂 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 和磷酸氢二铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$  为原料, 在氮气气氛保护下, 采用高温固相反应制备  $\text{LiFePO}_4$  正极材料。按物质的量比为 1 : 1 : 0.5 分别称取一定量的  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 加入适量的蔗糖(蔗糖炭化后, 碳占整个物质质量 3%)。原料经万能粉

收稿日期: 2009-04-11

基金项目: 高等学校基础学科专项基金(200702); 博士后基金(20060400105); 山东省留学基金(2007)

作者简介: 谷亦杰(1972—), 男, 山西省人, 教授, 博士, 主要研究方向为新能源材料研发。

Biography: GU Yi-jie (1972—), male, professor, Ph D.

碎机粉碎,混合均匀后,在氮气气氛中分别于 670、700、730 °C 下合成 12 h,随炉冷却,制得样品<sup>[10]</sup>。

样品的表征在德国 BRUKER 公司生产的 D8ADVANCE 型转靶 X 射线衍射仪上进行,以 CuK<sub>α</sub> 作为射线源,通过步进扫描方式测取 10° ~70° 数据,扫描停留记录时间为 1 s,记录步长为 0.02°,管压 40 kV,管流 50 mA。

## 2 结果及讨论

分别对 670、700 °C 和 730 °C 合成 LiFePO<sub>4</sub> 的 X 射线衍射进行结构精修,图 1 为 LiFePO<sub>4</sub> 在 730 °C 合成的 X 射线衍射结构精修图,所有的 X 射线衍射图中的峰都可以用正交结构来表征,晶胞参数 a、b 和 c 随着合成温度的变化发生变化,晶胞参数及其精修偏差因子列在表 1。晶胞参数 a、b 和 c 在 670 °C 较小,合成温度 700 °C 时最大。温度增加到 730 °C,晶胞参数 a、b 和 c 减小。随着合成温度的增加,相对于晶胞参数的变化, a/c 和 a/b 发生微小变化,尤其是晶格常数 a/b 随温

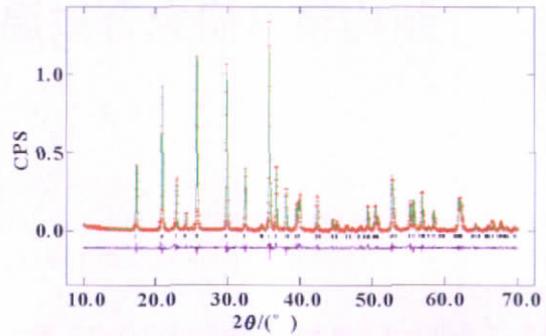


图 1 730 °C 合成 LiFePO<sub>4</sub> 的 Rietveld 精修图谱  
Fig.1 XRD patterns with Rietveld analysis in 730 °C

度的上升发生更为微小的变化,这种现象与 LiFePO<sub>4</sub> 的结构有很大的关系。相对于其他层状和尖晶石正极材料, LiFePO<sub>4</sub> 晶体各向同性提高,这种特性非常有助于保证 LiFePO<sub>4</sub> 晶体结构锂离子脱出和嵌入时的稳定性。

表 1 LiFePO<sub>4</sub> 精修结构参数

Tab.1 Structure parameters of LiFePO<sub>4</sub> (Pnma)

t/°C	a/nm	b/nm	c/nm	a/b	b/c	R <sub>p</sub> /%	R <sub>wp</sub> /%
670	1.031 33	0.599 96	0.468 91	1.719 0	1.279 5	9.49	13.43
700	1.032 45	0.600 61	0.469 31	1.719 0	1.279 8	9.45	13.92
730	1.031 64	0.600 18	0.468 99	1.718 9	1.279 7	9.17	13.58

为了研究合成温度对 FeO<sub>6</sub> 单元体影响,计算了 FeO<sub>6</sub> 单元体中 Fe-O 键长,结果如图 2 所示。在 LiFePO<sub>4</sub> 晶体中, Li 离子与 6 个 FeO<sub>6</sub> 相联系,每个 FeO<sub>6</sub> 单元发生了一定的扭曲,对称性由 O<sub>h</sub> 变化为 C<sub>s</sub><sup>[11]</sup>。由于对称性的改变,与 O<sub>h</sub> 中的 Fe 的 3d 轨道能量分布不同,在 C<sub>s</sub> 中 Fe 的 3d 轨道有 3 个高能量轨道

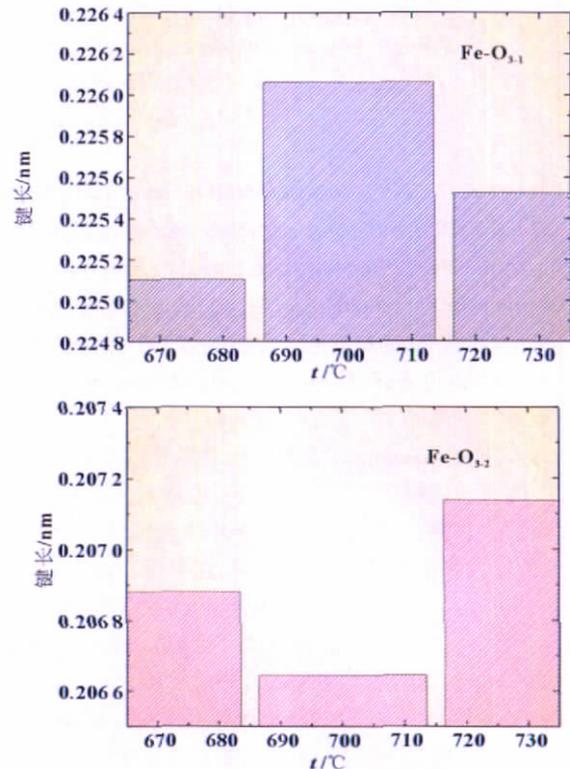
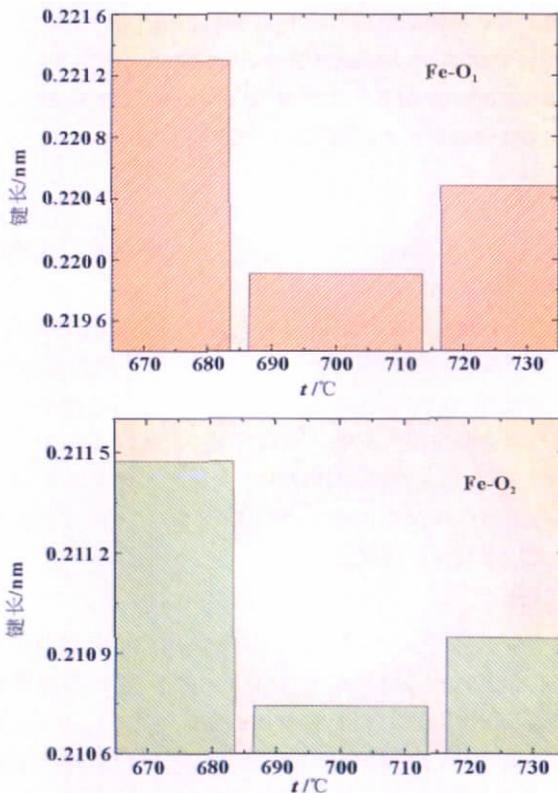


图 2 LiFePO<sub>4</sub> 的 Rietveld 精修图谱 Fe-O 键长随温度变化趋势  
Fig.2 Fe-O bond length of LiFePO<sub>4</sub> with the temperature changing

和 2 个低能量轨道。与合成温度 670 °C 和 730 °C 相比,在 700 °C 合成 LiFePO<sub>4</sub> 晶体具有比较小的 Fe-O<sub>1</sub> 键长和 Fe-O<sub>2</sub> 键长, Fe-O<sub>3,1</sub> 键长长度与 Fe-O<sub>3,2</sub> 键长长度之差增加。由于 Fe-O 长度

的变化,造成 Fe 的 3 d 轨道能量发生变化,已经设计一个简单的模型用来分析 O-2 p 和 Fe-3 d 之间基本的交互作用<sup>[12]</sup>,相对于 Fe-3 d( $\epsilon_d$ )的能量,这个模型集中于 O-2 p( $\epsilon_p$ ),这些能量形成分子轨道,如果这些能量态越靠近,那么彼此之间的交互作用和共价键性就越强。磁性离子通过 O<sub>3</sub> 发生超交换相互作用,研究表明 FeO<sub>6</sub> 低对称性将提高奈尔温度<sup>[13]</sup>。在 700 °C 合成 LiFePO<sub>4</sub> 晶体 FeO<sub>6</sub> 具有低的对称性,必然会对 LiFePO<sub>4</sub> 晶体的磁性产生影响,进一步的磁性实验研究正在进行中。

在 LiFePO<sub>4</sub> 晶体中, P 原子处于四面体中,而锂原子和铁原子处于八面体当中,图 3 所示锂氧八面体,锂离子占据八面体位置,这种八面体处于 a-c 面上,以共边形式连接,以链状形式平行于 c 轴,而铁离子占据的八面体位置处在相异的 a-c 平面上以共角形式连接,呈“之”字形,平行于 c 排列。磷氧四面体连接着含锂离子的 2 个 a-c 面。这种结构极大地限制了锂离子的迁移,在这个结构当中, Li 离子沿着晶体的 b 轴曲折的前进<sup>[14-15]</sup>。在锂离子迁移过程中,在 LiFePO<sub>4</sub> 晶体中存在阻止锂离子运动的主要阻力, Li-O 八面体的侧面起了主要的阻碍作用,该面的大小决定了锂离子运动阻力的大小。Li-O 八面体侧面的有效面积由结构精修所得, Li-O 八面体侧面的有效面积随着温度的变化如图 4 所示。与 670 °C 和 730 °C 合成 LiFePO<sub>4</sub> 晶体的 Li 离子扩散有效面积相比, 700 °C 合成 LiFe-

PO<sub>4</sub> 晶体具有最大的 Li 离子扩散有效面积。

### 3 结论

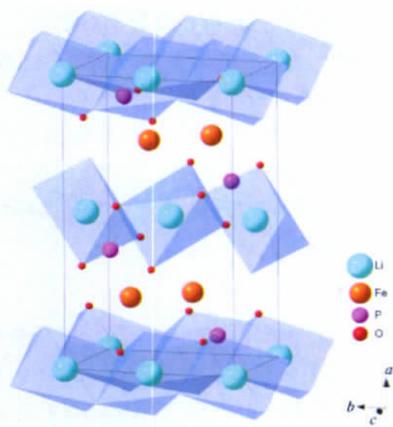
(1)随着温度的变化,相对于 LiFePO<sub>4</sub> 晶体晶胞参数 a、b 和 c 发生的变化, a/c 和 a/b 发生微小变化,该结构特征可以保证在 Li 离子脱出和嵌入时结构的稳定性。

(2)与合成温度 670 °C 和 730 °C 相比,在 700 °C 合成 LiFePO<sub>4</sub> 晶体具有比较小的 Fe-O<sub>1</sub> 键长和 Fe-O<sub>2</sub> 键长, Fe-O<sub>3,1</sub> 键长度与 Fe-O<sub>3,2</sub> 键长度之差增加,在 700 °C 合成 LiFePO<sub>4</sub> 晶体 FeO<sub>6</sub> 具有低的对称性。

(3)与 670 °C 和 730 °C 合成 LiFePO<sub>4</sub> 晶体 Li 离子扩散有效面积相比, 700 °C 具有最大的 Li 离子扩散有效面积。

### 参考文献:

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4):1188-1194.
- [2] THACKERAY M. Lithium-ion batteries: An unexpected conductor [J]. Nature Mater, 2002, 1(2):81-82.
- [3] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries Nature [J]. Nature, 2001, 414 (6861): 359-367.
- [4] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, MASQUELIER C, et al. Effect of structure on the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> redox couple in iron phosphates [J]. Electrochem Soc, 1997, 144(5):1609-1613.
- [5] NANJUNDASWAMY K S, PADHI A K, GOODENOUGH J B, et al. Phospho-Olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium framework compounds[J]. Solid State Ionics, 1996, 92(1/2): 1-10.
- [6] GU Y J, ZENG C S, WU H K, et al. Enhanced cycling performance and high energy density of LiFePO<sub>4</sub> based lithium ion batteries [J]. Materials Letters, 2007, 61: 4700-4702.
- [7] TAKAHASHI M, TOBISHIMA S, TAKEI K, et al. Characterization of LiFePO<sub>4</sub> as the cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 508-501.
- [8] RAVET N, CHOUINARD Y, MAGNAN J F, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98:503-507.
- [9] ANDERSSON A S, KALSKA B, HÄGGSTR ÖM L, et al. Lithium extraction/insertion in LiFePO<sub>4</sub>: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study [J]. Solid State Ionics, 2000, 130 (1/2):41-52.
- [10] 谷亦杰, 黄小文, 崔洪芝. 锂离子电池正极材料磷酸亚铁锂的合成方法: 中国 ZL200610043350.1 [P]. 2008-08.
- [11] YAMADA A, CHUNG S C. Optimized LiFePO<sub>4</sub> for lithium battery cathodes [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(3): A 224-A 229.
- [12] TANG P, HOLZWARTH N A W. Electronic structure of FePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, and related materials [J]. Phys Rev B, 2003, 68:165107.
- [13] YAMADA A, TAKEI Y. Magnetic properties of Li(Mn,Fe<sub>1-x</sub>)PO<sub>4</sub> and its delithiated phases [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87: 252503.
- [14] ISLAM M S, DRISCOLL D J, FISHER C A J, et al. Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO<sub>4</sub> olivine-type battery material [J]. Chem Mater, 2005, 17: 5085-5092.
- [15] TATSUYA N, KIYOTAKA S, MITSURU O, et al. Electrochemical study on Mn<sup>2+</sup>-substitution in LiFePO<sub>4</sub> olivine compound [J]. Journal of Power Sources, 2007, 6:191.



八面体为 Li-O 八面体  
图 3 LiFePO<sub>4</sub> 的结构图

Fig.3 Structure of LiFePO<sub>4</sub> (Pnma)

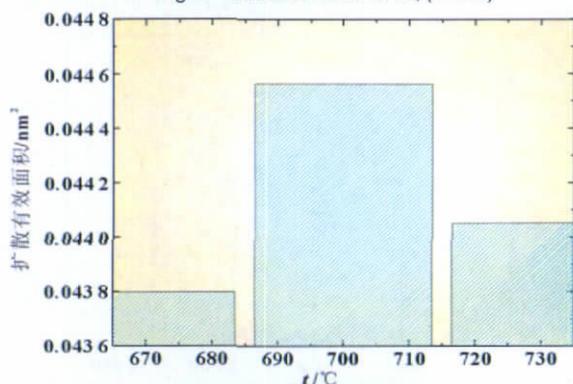


图 4 不同合成温度 LiFePO<sub>4</sub> 晶体锂离子扩散有效面积

Fig.4 Effective cross-section of LiFePO<sub>4</sub> with 670, 700 °C and 730 °C