

• 研究论文 •

## 不同碳源对 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 复合正极材料性能的影响

唐致远\* 阮艳莉

(天津大学化工学院应用化学系 天津 300072)

**摘要** 采用固相反应法在惰性气氛下合成了橄榄石型  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合正极材料. 采用 XRD, SEM 和激光粒度分布(LSD) 以及电化学测试等手段对目标材料进行了结构表征和性能测试. 考察了葡萄糖、乙炔黑以及石墨等不同碳源对目标材料性能的影响. 结果表明, 以葡萄糖作为碳源的正极材料具有优良的电化学性能, 首次放电比容量达 142.5 mAh/g, 循环 30 次后, 容量衰减只有 2.5%. 分析了不同碳源对目标材料性能影响的原因.

**关键词** 碳源; 磷酸亚铁锂; 橄榄石型; 正极材料

## Effects of Different Carbon Source on the Performance of $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ Composite Cathode Material

TANG, Zhi-Yuan\* RUAN, Yan-Li

(Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Olivine  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite cathode materials were synthesized by a solid state method in an inert atmosphere. The crystal structure and the electrochemical performance were characterized by XRD, SEM, laser particle-size distribution measurement and electrochemical performance testing. The effects of different carbon source, such as dextrose, acetylene black and graphite, on the performance of as-synthesized cathode materials were investigated and the causes also analyzed. The results demonstrated that the composite material carbon-doped by dextrose had the most excellent electrochemical performances. The initial discharge capacity, namely 142.5 mAh/g, was delivered at room temperature and C/20 discharge rate. After 30 cycles, the capacity fade was only 2.5%.

**Keywords** carbon source; lithium iron(II) phosphate; olivine; cathode material

1997 年 Padhi 的开拓性研究揭开了橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  研究的序幕<sup>[1]</sup>.  $\text{LiFePO}_4$  作为一种新型锂离子电池正极材料, 与常见的过渡金属氧化物正极材料相比有其独特的优势. 特别是价格低廉, 热稳定性好以及对环境无污染等优点, 更使其成为最具潜力的正极材料之一<sup>[2]</sup>.

由于结构的固有限制,  $\text{LiFePO}_4$  的电子导电率约为  $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S/cm}$ <sup>[3]</sup>, 其锂离子扩散系数( $D_{\text{Li}^+}$ )为  $1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[4]</sup>. 对于受导电率及  $\text{Li}^+$  扩散速率所控制的电极过程而言, 这极大地限制了  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能,

阻碍了其在商业化电池中的应用. 因此设法提高  $\text{LiFePO}_4$  的离子及电子传导率就成为研究中的热点. 然而直到 Goodenough 等<sup>[5,6]</sup>率先在  $\text{LiFePO}_4$  表面包覆导电层, 改善了该材料的电化学性能之后, 这方面的研究才有了实质性的进展. 通常所采用的导电剂是碳. Chen 等<sup>[7]</sup>利用碳包覆的方法合成的  $\text{LiFePO}_4$  在 0.1 C (1 C = 150 mAh/g)倍率下放电, 常温下可获得 160 mAh/g 的可逆嵌锂容量, 已接近其理论容量. 随着研究的不断深入, 人们发现导电剂前驱物的状态及加入方式能够对目标材料的性能产生影响. Huang 等<sup>[8]</sup>分别采用间苯二酚-甲

\* E-mail: zytang@tju.edu.cn; Tel: 022-27892832; Fax: 022-27401797.

Received September 28, 2004; revised January 18, 2005; accepted April 14, 2005.

国家自然科学基金(No. 20273047)资助项目.

醛溶液老化后所形成的碳凝胶以及表面被 HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 氧化的碳颗粒对 LiFePO<sub>4</sub> 进行表面改性, 发现尽管两者都能够获得较小的粒径, 但由于导电剂前驱物加入状态的不同, 前者比后者具有更为优良的电化学性能, 在 C/2 充放电率下, 可以获得理论容量的 90%.

由于起步较晚, 目前国内外对 LiFePO<sub>4</sub> 的结构和电化学性能的研究还不成熟, 尤其是如何对 LiFePO<sub>4</sub> 进行改性以提高其电化学性能的研究有待于进一步深入. 本文考察了不同导电剂前驱物对目标化合物性能的影响, 分析了产生这种影响的根本原因, 旨在为进一步优化 LiFePO<sub>4</sub> 的性能提供理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合正极材料的合成

将 LiCO<sub>3</sub>, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(以上均为分析纯)按一定摩尔比称量 3 份, 分别加入适量的葡萄糖(分析纯)、乙炔黑(电池级)及石墨粉(光谱纯)作为导电剂前驱物(样品编号为 A, B, C), 在玛瑙研钵中加入丙酮进行湿磨. 待原料混合均匀后, 放入石英坩锅中, 在氮气气氛下于 350 °C 预热 12 h, 使原料完全分解. 冷却后充分研磨、混匀. 最后在 750 °C 下焙烧 24 h. 缓慢降至室温, 研磨后得到三种灰黑色样品, 分别记为 Sample A, Sample B, Sample C.

### 1.2 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料的表征

XRD 表征在日本理学电机 D/Max-2500 自动 X 射线衍射仪上进行. Cu K $\alpha$  辐射( $\lambda=0.154056$  nm), 石墨单色器, 40 kV, 100 mA. 扫描范围 0°<2 $\theta$ <80°. SEM 测试在荷兰 Philips XL-30 环境扫描电子显微镜上进行. 加速电压 20 kV. 采用英国 Malvern 仪器公司的 Mastersize 2000 激光粒度测试仪进行激光粒度分布(LSD)测试, 超声分散 5 min, 水为分散剂.

### 1.3 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料的电化学性能测试

以自制的材料作为正极活性物质, 乙炔黑为导电剂, 60%的聚四氟乙烯乳液(PTFE)为粘结剂, 按照质量比为 80:15:5 混合. 用无水乙醇做分散剂, 超声波振荡 15 min, 使之混合均匀. 制成面积约 1 cm<sup>2</sup>, 厚度 $\leq$ 200  $\mu$ m 的圆片并压在集流体铝箔上构成正极, 在真空干燥箱(DZG-404, 天津天宇技术实业有限公司)中 120 °C 真空干燥 12 h. 以金属锂片作为负极, 进口聚丙烯微孔膜(Celgard 2300)作为隔膜, 以 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二乙酯(DEC)+碳酸二甲酯(DMC)(体积比 1:1:1)的混合溶液为电解液, 在充氩气的手套箱(ZKX3, 南京大学仪器厂)中装成 2032 型扣式电池. 用电池程控测试仪(PCBT-138-32D, 武汉力兴电源有限公

司)在室温下以 C/20 倍率进行充放电循环测试, 电压范围为 2.8~4.2 V. 电池的交流阻抗(AC impedance)测试在电化学工作站(CHI 600, 上海辰华仪器公司)上进行, 频率范围为 10 Hz~1 kHz.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的 XRD 分析

图 1 为不同碳源制备得到的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合正极材料的 XRD 测试结果. 从图中可以看出, 三个样品的吸收峰位均相同, 峰形尖锐且强度较高. 在 Sample B 和 Sample C 的衍射图上出现了少量 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的杂质峰. 经过与 LiFePO<sub>4</sub> 标准谱图(PDF No. 40~1499)对照, 发现除了杂质峰外, 其余表征物相的衍射峰与标准谱图的衍射峰十分吻合, 因此可以认为由不同碳源制备得到的目标样品均属于橄榄石型晶体结构. 对于具有橄榄石结构的正极材料, 次强峰(111)与主强峰(131)的强度比值  $R$  通常被用来衡量材料中阳离子混排的程度,  $R$  值越大, 表明材料的阳离子混排程度小, 预示材料具有优良的电化学性能. 从 Sample A, Sample B 及 Sample C 的 XRD 数据可知, 其  $R$  值分别为 0.90, 0.88 和 0.87, 即三种样品的阳离子混排程度不断增大. 这说明所加入的导电剂前驱物不同, 在合成过程中对 LiFePO<sub>4</sub> 的结构也会产生不同的影响.

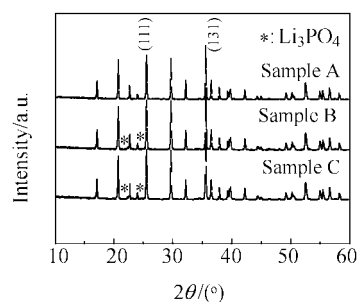


图 1 不同碳源制备的橄榄石型 LiFePO<sub>4</sub> 的 XRD 图  
Figure 1 XRD patterns of olivine LiFePO<sub>4</sub> prepared by different carbon sources

此外, 由于各种导电剂前驱物的加入量不大, 在 LiFePO<sub>4</sub> 晶粒表面所包覆的碳的量很少, 因此在 XRD 图上观测不到晶态或无定形态碳的衍射峰, 这说明碳的加入并没有影响到 LiFePO<sub>4</sub> 的橄榄石结构. 这也是利用碳对 LiFePO<sub>4</sub> 进行改性以提高其性能的理论基础.

### 2.2 样品的 SEM 表征及粒度分析

图 2 为各样品的 SEM 图. 从图中可以看出 Sample A 与 Sample B 具有较小且均匀的粒径分布, 形貌规则, 表面较为粗糙. 这可能是由于葡萄糖无氧热分解所产生

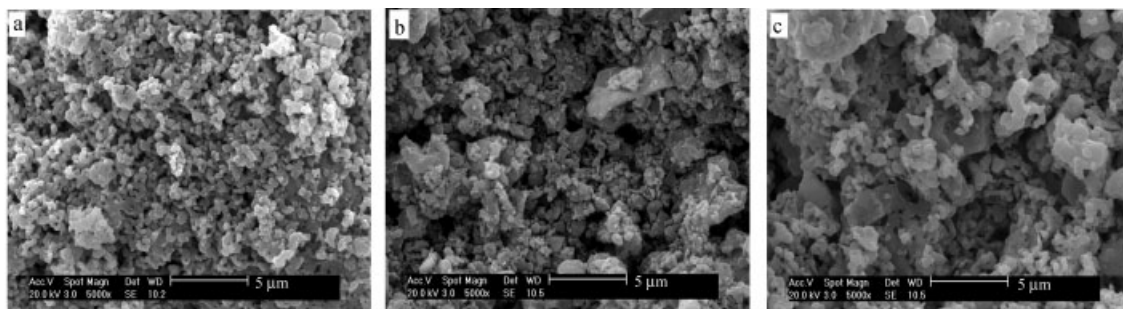


图2 不同碳源制备的橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  的 SEM 照片

Figure 2 SEM photos of olivine  $\text{LiFePO}_4$  prepared by different carbon sources

(a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C

的导电碳微粒和乙炔黑粉末能够均匀地分布在  $\text{LiFePO}_4$  晶粒之间或包覆在晶粒的表面, 从而有效地抑制了  $\text{LiFePO}_4$  晶粒的生长, 并使得粒径分布均匀. 而图 2(c) 表明, 以石墨为碳源的样品颗粒大小分布不均匀, 较小的颗粒粒径为几百纳米, 而较大的颗粒粒径为  $3\sim 4\ \mu\text{m}$ , 并有明显的团聚现象. 这与三种样品的激光粒度分布 (LSD) 测试结果所反映的趋势相同, 如图 3 和表 1 所示. 三种样品的粒度基本呈正态分布. D50 分别为 1.441, 1.969 及  $5.738\ \mu\text{m}$ , 均略大于 SEM 分析结果, 尤其是 Sample C 的粒度分布中有少量在 SEM 图片中未观察到的大粒径颗粒, 这也表明存在部分团聚现象.

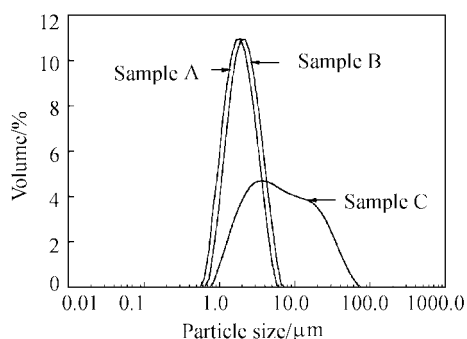


图3 各样品的粒径分布曲线

Figure 3 Particle size distribution of the samples

表1 各样品的激光粒度分布

Table 1 Laser particle-size distribution of the samples

Sample	$d(0.1)/\mu\text{m}$	$d(0.5)/\mu\text{m}$	$d(0.9)/\mu\text{m}$
A	1.083	1.441	3.366
B	1.091	1.969	3.634
C	1.641	5.738	24.132

### 2.3 电化学性能研究

为了考察由不同碳源制备得到的复合正极材料的电化学性能, 组装了实验电池, 并进行测试. 图 4 是各复合正极材料的首次充放电曲线. 从图中可以看出, 充

电电压平台在  $3.45\sim 3.5\ \text{V}$  之间, 放电电压平台在  $3.4\ \text{V}$  左右, 并且充电及放电电压变化非常平缓. Sample A 的首次放电比容量为  $142.5\ \text{mAh/g}$ , 其充放电效率为 92.8%, 达到其理论容量的 84%; Sample B 和 Sample C 的首次放电比容量为 102.6 和  $79.2\ \text{mAh/g}$ , 充放电效率分别为 86.8% 和 82.4%

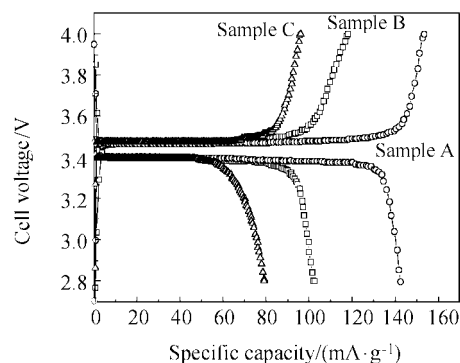


图4 各样品的充放电曲线

Figure 4 Charge/discharge curves of the samples

图 5 考察了三种样品室温下的循环性能. 从图中不难看出, Sample A 与 Sample B 在起始的几次循环中存在材料的活化过程, 即随着循环次数的增加, 可逆容量不断提高. Sample A 具有良好的充放电循环可逆性, 电池的放电比容量在第 15 次循环时达到最大值,  $146.5\ \text{mAh/g}$ . 循环 30 次后, 容量仅下降了 2.5%. Sample B 的最高可逆容量为  $105\ \text{mAh/g}$ , 然而在第 4 次循环中, 容量突降至  $97\ \text{mAh/g}$ . 在随后的循环过程中, 容量不断下降. 30 次循环后, 放电比容量仅为初始容量的 70.8%. Sample C 的循环性能曲线表明该材料不存在活化过程, 随循环性能次数的增加, 容量迅速衰减. 在第 10 次循环中, 容量降至  $55.3\ \text{mAh/g}$ , 30 次循环后, 容量仅为初始放电比容量的 50%.

导致上述电化学性能差异的原因, 除了三种样品在结构及纯度上的些微不同之外(如图 1 所示), 我们认为

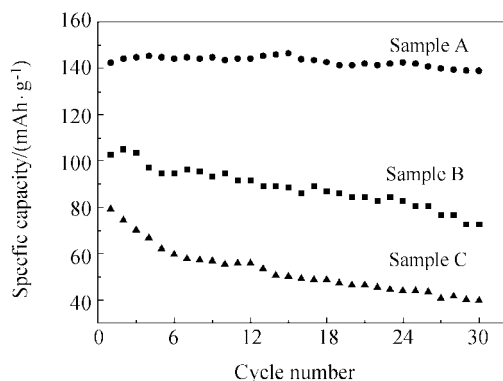


图5 各样品的循环性能

Figure 5 Cycling performance of the samples

更为主要的原因应从复合正极材料的充放电过程进行解释. 一般认为,  $\text{LiFePO}_4$  的充放电过程是受锂离子扩散以及电荷转移步骤所控制的<sup>[9]</sup>. 对于受锂离子扩散控制的过程而言, 减小产物粒径, 增加比表面积, 将有利于锂离子在其中的脱出和嵌入, 从而提高产物的电化学性能. 由图 2 和图 3 可以明显看出, 石墨为碳源制备的正极材料的颗粒粒径较大, 有明显的团聚现象. 当产物颗粒过大时, 在充放电过程中锂离子很难扩散至该颗粒的中心部位, 因此在  $\text{LiFePO}_4$  活性颗粒的表面与内部存在  $\text{Li}^+$  浓度差<sup>[10]</sup>, 最终导致  $\text{LiFePO}_4$  颗粒内部结晶结构发生扭曲, 引起容量下降. 在这种情况下反复充放电,  $\text{LiFePO}_4$  的结晶结构最终将被破坏, 其循环性能必然较差. 而 Sample A 与 Sample B 由于具有小且均匀的粒径, 因此获得了相对较好的性能.

$\text{LiFePO}_4$  的充放电过程还受其电荷转移步骤控制, 因此电荷转移阻抗上的差异也将导致电化学性能的不同. 图 6 考察了三种样品在充放电过程中的阻抗特性. 在交流阻抗复数平面图上, 高频区出现的压缩半圆代表了电荷转移过程的阻抗,  $R_{ct}$ ; 而在低频区出现的斜线代表了锂离子扩散至宿主晶格过程中所引起的 Warburg 阻抗. 从图中明显看出, 样品 A, B, C 的电荷转移阻抗  $R_{ct}$  从约为  $80 \Omega$  依次增大至约  $250 \Omega$ . 充放电过程中电荷转移阻抗的减小有利于克服该过程中的动力学限制, 能够使  $\text{LiFePO}_4$  活性颗粒的嵌锂深度得到提高, 从而改善材料的电化学性能. 因此 Sample A 相对于其余两者具有更高的放电比容量及更为优良的循环性能.

至于三者电荷转移阻抗的差异, 究其原因, 是由所加入的导电剂前驱物所决定的. 葡萄糖做为导电剂前驱物加入后, 在  $\text{LiFePO}_4$  的合成过程中, 发生了无氧热分解反应, 产生的细小碳颗粒充当了  $\text{LiFePO}_4$  颗粒生长的成核剂, 不仅使得产物颗粒细小均匀, 更为重要的是与产物之间的接触更为紧密, 这样便于形成良好的导电通

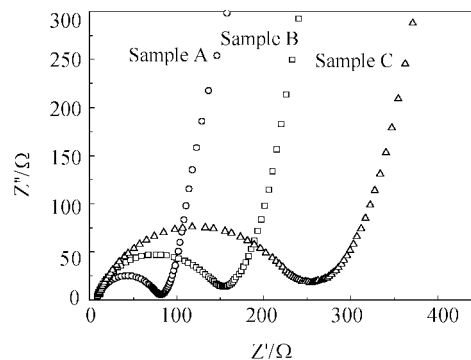


图6 各样品的交流阻抗图谱

Figure 6 AC impedance of the samples

路, 降低电极的内阻. 乙炔黑做为一种无定形的导电碳材料, 具有较高的比表面积, 加入后能够减小产物的粒径, 但由于其分散性较强, 与  $\text{LiFePO}_4$  颗粒之间的接触较差, 不利于减小电荷转移过程中的阻抗. 一般而言, 石墨粉的导电性较乙炔黑高, 且具润滑能力, 但石墨是一种结晶的碳材料, 其比表面积较小. 尽管制备过程中的研磨可破坏其结构, 提高其比表面积强度及无定形程度, 但终究无法保证其均匀程度, 因此不利于产物颗粒间良好的导电接触, 增大了  $\text{LiFePO}_4$  电荷转移过程的阻抗.

### 3 结论

利用固相法制备  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合正极材料时, 导电剂前驱物的选择对于产物的性能有很大的影响. 葡萄糖是一种简便、价廉并且无毒的碳源, 加入后能够明显提高  $\text{LiFePO}_4$  的比容量及循环稳定性, 因此是一种较好的导电剂前驱物. 此外, 改善  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能, 除了要制备较小且均匀的粒径, 提高锂离子的脱嵌效率以外, 与导电剂的良好接触也是必不可少的.

### References

- 1 Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*(4), 1188.
- 2 Takahashi, M.; Tobishima, S.; Takei, K.; Sakurai, Y. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 283.
- 3 Thuckera, M. *Nat. Mater.* **2002**, *1*(2), 81.
- 4 Prosini, P. P.; Lisi, M.; Zane, D.; Pasquali, M. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 45.
- 5 Ravet, N.; Goodenough, J. B.; Besner, S.; Simoneau, M.; Hovington, P.; Armand, M. In *Abstracts of the Electrochemical Society Fall Meeting, The 1999 Joint International Meeting*, Honolulu, Hawaii, **1999**, Abstract No. 127, pp. 17~22.
- 6 Yang, S. F.; Song, Y. N.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S.

- In *Materials Research Society Symposium-Proceedings*, Materials Research Society, Boston, **2002**, pp. 309~313.
- 7 Chen, Z. H.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*(9), A1184.
- 8 Huang, H.; Yin, S. C.; Nazar, L. F. *Electrochem. Solid State Lett.* **2001**, *4*(10), A170.
- 9 Andersson, A. S.; Thomas, J. O. *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 498.
- 10 Yoshinori, A.; Masahiro, Y.; Yasuo, O. *EP 1180811-A2*, **2002** [Derwent Primary Accession Number: 2002-306320, **2002**, 19].

(A0409283 LU, Y. J.)