

不同碳源对多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料的影响

于 锋^{1,2} 张敬杰^{*,1} 杨岩峰¹ 宋广智¹

(¹ 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用喷雾干燥-碳热还原法(SDCTM), 分别研究了无机和有机碳源对锂离子正极材料 LiFePO_4/C 形貌、结构及其充放电性能的影响。结果表明: 以无机碳源炭黑制备的 LiFePO_4/C 呈不规则球形, 一次颗粒粒径在 800 nm 左右, 比表面积为 $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 0.1C 放电比容量为 $107.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而以有机碳源制备的 LiFePO_4/C , 其形貌较为规则, 呈多孔球形结构, 具有较高的比表面积和放电比容量。其中, 以柠檬酸为碳源制备的多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料, 其孔径均在 50 nm 左右, 比表面积可达 $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 在室温下, 0.1C 和 10C 首次放电比容量分别为 158.8 和 $87.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有优异的循环性能和高倍率充放电性能。

关键词: LiFePO_4/C ; 正极材料; 多孔球形; 喷雾干燥-碳热还原法(SDCTM)

中图分类号: O613.71; O614.111; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0042-05

Effects of Carbon Sources on Properties of Porous LiFePO_4/C Microsphere for Secondary Lithium Batteries

YU Feng^{1,2} ZHANG Jing-Jie^{*,1} YANG Yan-Feng¹ SONG Guang-Zhi¹

(¹ Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Effects of carbon sources on porous LiFePO_4/C microsphere were investigated by spray drying and carbothermal method (SDCTM). The results indicate that the defeatured porous LiFePO_4/C microsphere obtained using carbon black as inorganic carbon source is with an average size of 800nm, small specific surface area of $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and a discharge capacing of $107.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1C. However, the uniform porous LiFePO_4/C microsphere was prepared using organic carbon sources. The regular porous LiFePO_4/C microsphere has the average pore size of 50 nm and gives large specific surface area ($32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) with citric acid. It presents large reversible capacity of $158.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ with 0.1C, even high rate capacity of $87.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ with 10C at room temperature.

Key words: LiFePO_4/C ; cathode material; porous spherical; spray drying and carbothermal method (SDCTM)

聚阴离子化合物 LiFePO_4 因其安全性高、环境友好、理论比容量高($170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、相对于其他锂离子电池正极材料工作电压适中 ($3.45 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) 等优点, 吸引了众多科研工作者的重视^[1,2]。然而, 由于 LiFePO_4 呈一维离子通道的橄榄石结构, 这种结构不利于锂离子的脱嵌, 其较低的离子电导率一直阻

碍着 LiFePO_4 的电化学性能的改善^[3,4]。目前, 通过提高 LiFePO_4 的纯度、控制其粒度和形貌、加入导电剂(如炭黑)等手段进行改性, 是提高其电导率等综合性能的有效手段^[5-12]。

近年来, 多孔 LiFePO_4 粉体材料因能同时优化颗粒大小及形貌, 提高 LiFePO_4 纯度及电导率, 逐渐

收稿日期: 2008-06-16。收修改稿日期: 2008-08-25。

*通讯联系人。E-mail: yufeng05@mail.ipc.ac.cn; jjzhang@mail.ipc.ac.cn

第一作者: 于 锋, 男, 27 岁, 在读博士; 研究方向: 锂离子正极材料的制备及其应用方面的研究。

引起了人们的重视^[13-18]。多孔 LiFePO_4 粉体材料具有较高的比表面积,缩短了锂离子的脱嵌路径,而且电解质易通过孔隙进入正极材料的内部,使得电子和锂离子通过电导率较高的电解液来扩散,提高了正极材料的导电性。但目前制备的多孔 LiFePO_4 粉体颗粒通常为无规则形状,粒子混合时有严重的团聚和粒子架桥现象,粒子间存在较大空隙,仍存在晶粒脱锂不彻底等现象。

我们采用喷雾干燥-碳热还原法(SDCTM),研究了不同碳源对多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料形貌、结构及其充放电性能的影响。一方面,喷雾干燥可以将碳源和其他原料在溶液的分子水平上进行混合,制得微观尺度上均质化的前驱体,避免了成分的偏析,保证了各种成分间的超紧密接触,有利于促进后期碳热还原反应的充分进行,且制备的粉体多为球形和类球形。另一方面,在后期碳热还原阶段,碳源开始降解并在前驱体微球上形成多孔结构,降解形成的碳一部分还原 Fe(III) ,提高产物纯度,一部分均匀包覆在产物的表面,控制产物的形貌,同时作为导电剂可以有效提高 LiFePO_4 的电导率。

1 实验部分

1.1 材料制备

以 $n_{\text{Li}}:n_{\text{Fe}}:n_{\text{P}}=1:1:1$ 的配比称取 Li_2CO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,加入去离子水,配成溶液。按产物中 5.0wt%碳含量,分别加入炭黑(+分散剂吐温 80)、蔗糖、柠檬酸和 PEG10000,充分分散,配成固含量为 20wt%的悬浮液或溶液。将上述均质液体通过高速离心式喷雾干燥机进行喷雾造粒,进口温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、送料流速为 $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,雾化压力为 0.2 MPa (空气作为载流气体),经旋风分离器收集前驱体粉末,将其置于烘箱中, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 5 h,除去粉体吸附的水分。然后置于管式炉中,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、Ar 气氛中

加热 12 h,得到 LiFePO_4/C 样品(分别记为样品 LFPC-a、LFPC-b、LFPC-c、和 LFPC-d)。

1.2 材料的物理表征

用 X 射线衍射仪(D/max 2200 PC, Japan)对样品进行物相分析,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$,管压为 40 kV ,管流为 40 mA ,扫描速率为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 2θ 为 $0^\circ\sim 80^\circ$ 。采用扫描电子显微镜(S-4300, Japan)对样品的形貌进行分析。BET 比表面积分析仪(NOVA4000, American)也用于产物粉体的表征。采用化学法确定合成材料中的碳含量,即将样品溶入过量稀盐酸,通过差量法测定其碳含量。

1.3 电化学性能测试

将 LiFePO_4/C 样品、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF,粘结剂)按质量比 80:10:10 混匀,加入 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料,涂敷于铝箔集流体上, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 4 h、滚压,钎成直径为 10 mm 的圆片作为电池的正极薄膜,负极为锂片,电池隔膜采用 Celgard2400 微孔聚丙烯膜,电解液由 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$ (体积比 1:1:1)组成。将上述材料在充满氩气的手套箱内组装成 CR2032 型扣式电池。采用 RF-T 路华电池测试系统进行恒电流充放电测试。

2 结果与讨论

图 1 为多孔球形 LiFePO_4/C 正极材料形成的基本原理示意图。步骤 I 为前驱体的形成阶段,在此阶段中,首先将碳源和其他原料混合均匀,然后通过喷雾干燥迅速脱去水分,使碳源均匀地分布在球形聚集体中。步骤 II 为碳热还原阶段,通过对前驱体进行热处理,无机物炭黑或有机碳源降解形成的碳一部分还原 Fe(III) ,一部分均匀包覆在产物的表面,并在前驱体微球上形成规则或不规则的孔隙,从而形成多孔球形 LiFePO_4/C 正极材料。这种多孔

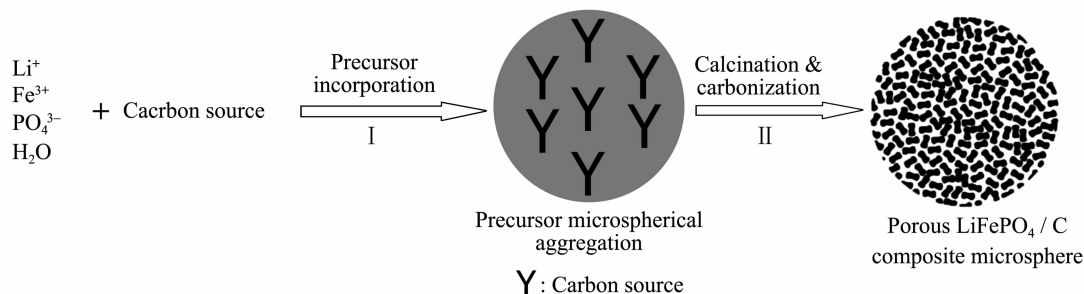


图 1 多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料的形成原理示意图

Fig.1 Schematic illustration for porous LiFePO_4/C composite microsphere formation

球形 LiFePO_4/C 正极材料缩短了 Li^+ 的脱嵌路径,有利于电解液和活性物质充分接触,提高产物的活性,从而使材料具有优异的电化学性能。整个过程中涉及的化学方程式如下:

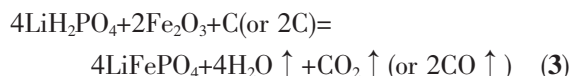
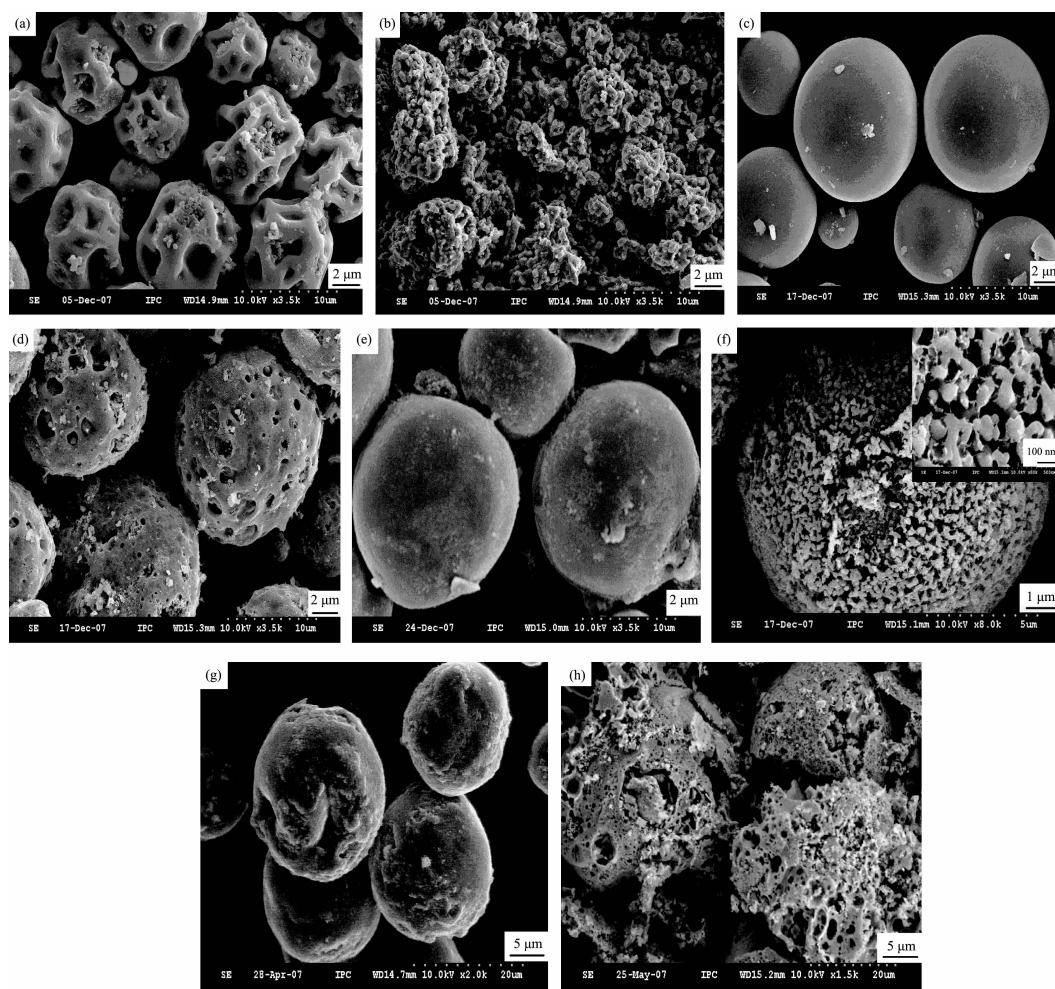


图 2 为分别用无机物炭黑、有机物蔗糖、小分子有机酸柠檬酸和高分子聚合物 PEG10000 作为碳源制备的喷雾干燥前驱体及 LiFePO_4/C 样品的 SEM 图。从图中可以看出,以炭黑为碳源制备的球形前驱体呈皱纹状(图 2a),这主要是由于碳黑的存在,导致前驱体球壳的强度降低而塌陷所致^[15,18]。经碳热还原后,碳黑颗粒包覆在 LiFePO_4 表面形成粒径小

于 $1 \mu\text{m}$ 的一次颗粒,形成有不同团簇程度的 LiFePO_4/C 类球形团聚体(图 2b)。而以有机碳源蔗糖、柠檬酸和 PEG10000 为碳源制备的球形前驱体,粒径均在 $10 \mu\text{m}$ 左右,其表面光滑,没有塌陷现象(图 2c、图 2e 和图 2g)。经碳热还原后,均在前驱体微球上形成了不同程度的孔隙结构。以蔗糖为碳源制备的 LiFePO_4/C 样品,表面孔隙少(图 2d)。以 PEG10000 为碳源制备的 LiFePO_4/C 样品,由于该聚合物的分子链较长,故在碳热还原阶段,在微球上形成了较大的孔隙结构(图 2h)。而以柠檬酸为碳源制备的样品,孔径分布均匀,其粒径均在 50 nm 左右(图 2f),这主要是由于柠檬酸和 Fe^{3+} 离子形成了 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配合物均匀分布在前驱体中,在碳热还原阶段,柠檬酸产生降解形成分布均匀的孔隙结构。

表 1 列出了添加不同碳源制备样品的碳含量



(a, b) carbon black, (c, d) sucrose, (e, f) citric acid and (g, h) PEG10000

图 2 采用不同碳源制备的喷雾干燥前驱体及 LiFePO_4/C 样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of various precursors (a, c, e, g) and porous LiFePO_4/C (b, d, f, h) samples using different carbon sources

及其比表面积。发现经过碳热还原后,碳含量均低于理论值 5.0wt%, 这主要是由于降解损失和还原 Fe(III) 损失所致。从表中可以看出,有机碳源制备的 LiFePO_4/C 的比表面积明显大于无机炭黑制备 LiFePO_4/C 样品的比表面积($2.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),其中以柠檬酸为碳源制备的 LiFePO_4/C 比表面积达 $32.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 1 采用不同碳源制备 LiFePO_4/C 样品的碳含量及比表面积

Table 1 Carbon content and specific surface area of various LiFePO_4/C samples as a function of the carbon source

Samples	Carbon sources	Carbon content in LiFePO_4/C / wt%	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
LFPC-a	Carbon black	4.3	2
LFPC-b	Sucrose	4.2	13
LFPC-c	Citric acid	4.3	32
LFPC-d	PEG10000	4.1	20

图 3 为采用不同碳源制备的 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图。从图中可以看出,样品的衍射峰均并未出现其他杂相峰,且背底平整,均保持着与标准 XRD 图(PDF No.47-1499)相同的晶体结构,在结构中离子的排列属于 $Pnma$ 空间群^[1],碳以无定形的形式存在。说明前驱体在 700°C 碳热还原 12 h 后,均制得了单一相的 LiFePO_4/C 产物,无机物炭黑的加入或有机物降解形成的碳不会影响材料的晶体结构。此外,我们发现,不同碳源制备的 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图存在差异。加入柠檬酸和 PEG10000 的样品 XRD 半峰宽变宽。根据 X 射线衍射理论,当衍射峰的半峰宽越宽,说明晶粒越小。粒径越小, Li^+ 的扩散路程就越短,在颗粒中心的附近的活性物质也就越容易被利用,因此容量就会提高,而且在大电流充放电的后期有利于锂离子扩散^[3]。

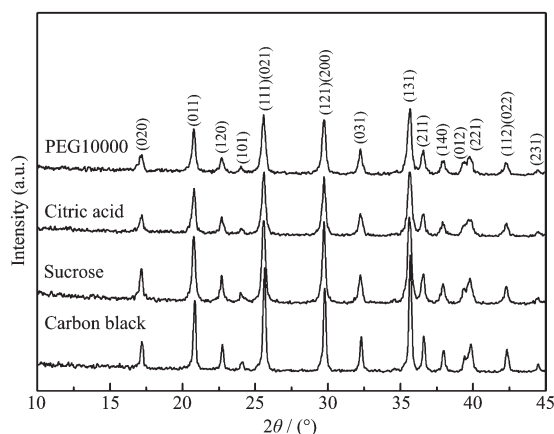


图 3 采用不同碳源制备 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of various LiFePO_4/C sample prepared at 700°C for 12 h

图 4 为不同样品在不同倍率下的放电比容量。

g^{-1} 。较大的比表面积能够使电解液与正极材料充分接触,有利于扩大 Li^+ 的扩散面积,缩短 Li^+ 的迁移路径,增大 Li^+ 的脱嵌速率,解决 LiFePO_4 扩散系数小的问题。说明有机物降解形成的碳作为成核剂阻碍了晶粒的聚集长大,减小了颗粒粒径,增大了比表面积,从而提高材料中的导电性能。

在 0.1C 倍率下,以无机炭黑、有机蔗糖、小分子有机酸和高分子聚合物为碳源制备的样品的放电比容量分别为 107.3、151.3、157.2 和 $158.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可以看出,较之无机炭黑,有机碳源的加入可明显提高样品的放电比容量,这可能是有机碳源的分解形成的碳能够均匀包覆在 LiFePO_4/C 中,减小了其晶粒尺寸和增大了其比表面积的缘故。随着放电倍率的提高,各个样品的放电容量逐渐较小,其中以蔗糖为碳源制备的样品的衰减最为剧烈,在 10C 倍率下为 $11.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,仅为 0.1C 倍率下放电比容量的 7.3%。说明在高倍率充放电条件下,以蔗糖为碳源制备的样品存在更为严重的电极极化现象,主要是由于其孔隙度低导致活性物质不能与电解液充分接触所致。以柠檬酸和 PEG10000 为碳源制备的样品均能与电解液充分接触,具有较高的倍率比容

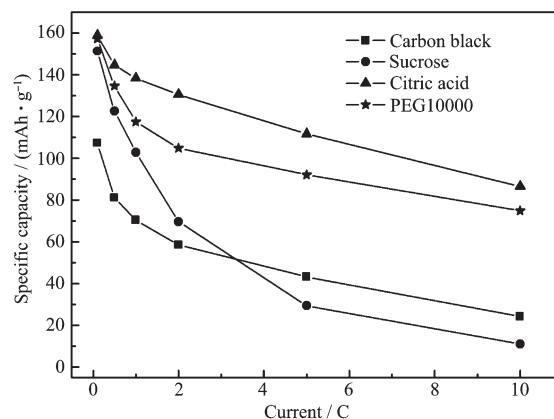


图 4 不同碳源制备 LiFePO_4/C 样品在不同倍率下的放电比容量

Fig.4 Variation of discharge capacity of various LiFePO_4/C samples as a function of rate cycle in the voltage of 2.0~4.2 V at room temperature

量。而以柠檬酸为碳源制备的样品,由于其孔径均匀,比表面积较高,表现出了良好的高倍率充放电性能。

图5为以柠檬酸为碳源制备的 LiFePO_4/C 样品在不同倍率下的循环曲线。从图中可以看出,随着放电倍率从 0.1C 增大至 10C,样品的放电比容量也逐渐从 $158.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $87.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,但是当充放电倍率又恢复至 0.1C 时,样品的放电比容量也随之得到了恢复。从 LiFePO_4/C 样品在不同倍率下的放电曲线图中可以看出,随着放电倍率的提高,虽然存在电极的极化现象,放电容量逐渐较小,但其仍具有较好的放电平台。这主要是由于 LiFePO_4/C 本身的孔径均匀,具有较高的比表面积,能和电解液充分接触,降低了 LiFePO_4/C 的颗粒尺寸,减小了活性物质颗粒间以及活性颗粒内部 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面面积^[3],而且表面包覆的碳提供了良好的导电介质。从而使 LiFePO_4/C 在不同倍率下具有良好的容量保持率和循环性能,显示了良好的充放电性能和高倍率性能,这对多孔 LiFePO_4/C 材料的理论和应用研究具有重要的意义。

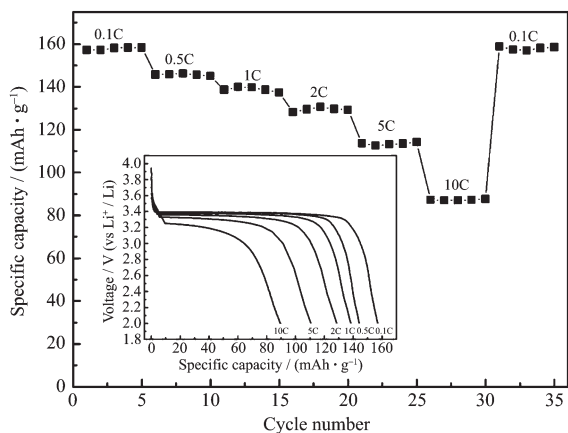


图5 以柠檬酸为碳源制备的 LiFePO_4/C 样品在不同倍率下的循环曲线和放电曲线

Fig.5 Reversible capacities and discharge curves (insert) of LiFePO_4/C sample (by using citric acid as a template) during continuous cycling at various discharge rates

3 结论

(1) 通过喷雾干燥-碳热还原法(SDCTM),利用不同的碳源成功制备了多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料,多孔材料的形貌、结构及其充放电性能取决于不同的碳源种类。以无机物炭黑制备的 LiFePO_4/C 为不规则的类球形团聚体,一次颗粒较大,比表面和放电比容量较低;以有机碳源制备的 LiFePO_4/C

具有规则形貌的多孔球形结构,具有较高的比表面积和放电比容量等综合性能。

(2) 在有机碳源中,小分子有机酸柠檬酸能够与 Fe^{3+} 形成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配合物,均匀地分布在前驱体中,经碳热还原后制得了均匀孔径的多孔球形 LiFePO_4/C ,比表面积可达 $32 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,能够让正极材料与电解液充分接触,扩大了锂离子的扩散面积,增大了锂离子扩散的速率。在室温下,0.1C 和 10C 首次放电比容量分别为 $158.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $87.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,具有优异的循环性能和高倍率充放电性能。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**(4):1188~1194
- [2] Whittingham M S. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**(10):4271~4301
- [3] Andersson A S, Thomas J O. *J. Power Sources*, **2001**,**97**~**98**:498~502
- [4] Dominko R, Bele M, Gaberscek M, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**153**(2):274~280
- [5] Xie H M, Wang R S, Ying J R, et al. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**(19):2609~2613
- [6] Kim D K, Park H M, Jung S J, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**159**(1):237~240
- [7] Bewlay S L, Konstantinov K, Wang G X, et al. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**(11):1788~1791
- [8] Wu S H, Hsiao K M, Liu W R. *J. Power Sources*, **2005**,**146**(1~2):550~554
- [9] Alvaro C, Manuel C Y, Julian M, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**,**(17~18)**:1758~1764
- [10] Lee J, Te A S. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**(17~18):2105~2109
- [11] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. *Solid State Comm.*, **2004**,**129**(5):311~314
- [12] Barker J, Saidi M Y, Swayer J L. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**,**6**(3):A53~55
- [13] Hu Y S, Guo Y G, Dominko R, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**(15):1963~1966
- [14] Gaberscek M, Dominko R, Bele M, et al. *Solid State Ionics*, **2005**,**176**(19~22):1801~1805
- [15] YU Feng(于 锋), ZHANG Jing-Jie(张敬杰), YANG Yan-Feng(杨岩峰), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2007**,**38**(A04):1390~1393
- [16] Dominko R, Bele M, Goupil J M, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(12):2960~2969
- [17] LU Jun-Biao(卢俊彪), TANG Zi-Long(唐子龙), ZHANG Zhong-Tai(张中太), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(3):666~670
- [18] Yu F, Zhang J J, Yang Y F, et al. *J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **2007**,**22**(B12):853~855