

文章编号: 1673-9981(2011)04-0263-04

葡萄糖添加量对 LiFePO_4/C 性能影响的研究

彭能, 黄奇书, 雷一锋, 张四奇, 郑爱勤

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650

摘要:以葡萄糖作为碳源,采用固-液结合法合成了 LiFePO_4/C 材料,用 X 射线衍射仪、扫描电镜和电化学测试仪对其结构和电化学性能进行了研究. 结果表明,加入葡萄糖可得到粒径细小、均匀的 LiFePO_4/C 材料;当添加葡萄糖质量分数为 9% 时,合成的 LiFePO_4/C 材料被碳膜均匀包覆,具有良好的物理形貌和电化学性能,0.2C 恒流放电比容量为 143.6 mAh/g,循环 30 周后放电比容量保持率为 94.8%.

关键词: LiFePO_4/C 材料; 放电比容量; 碳包覆

中图分类号: TQ 131.11

文献标识码: A

自 1997 年 MACNEIL 等^[1]发现橄榄石结构的 LiFePO_4 可作为锂离子二次电池正极材料以来,因该材料具有原料丰富、环境友好、不吸潮、比容量高(理论容量为 $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)、在 3.4 V 左右具有平稳的放电电压平台、热稳定性和循环性能好等优点而得到广泛的关注^[2]. 然而,阻碍 LiFePO_4 商业化的瓶颈是低电子电导率和 Li^+ 扩散速率限制了其在室温下放电容量和循环性能^[3-4]. 近年来,研究工作者采用多种方法来改进其电化学性能,如掺杂金属离子、碳包覆等^[5-8]均可以明显提高该材料的电子电导率. 碳包覆中碳的含量对 LiFePO_4 性能影响很大,唐致远等^[9]考察了葡萄糖、乙炔黑和石墨等不同碳源对 LiFePO_4 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,首次放电比容量为 142.5 mAh/g . Huang 等^[10]用碳凝胶为碳源,合成的掺杂质量分数 15% 碳的 LiFePO_4 材料在 0.5C 放电达到理论容量的 90%. 郭永兴等^[11]认为在合成 LiFePO_4/C 的过程中加入碳可以抑制晶粒生长的奥氏过程,达到细化颗粒的目的. 粒径越小, Li^+ 扩散的距离越短,就越有利于其脱嵌过程,从而提高 Li^+ 的扩散速率;另一方面,热解碳在产物表面形成导电层,使其电化学性能得到改善,

碳分布越均匀,其电化学性能越好. 本文以葡萄糖为碳源,采用固-液结合法合成了 LiFePO_4/C 复合材料.

1 实验部分

1.1 电极材料的制备

本实验合成 LiFePO_4/C 材料的主要化学试剂是: LiH_2PO_4 、 Fe_2O_3 、葡萄糖、醋酸镁 (CH_3COO)₂ $\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (均为分析纯). 按 Li, Fe, P, Mg 摩尔比为 1 : 1 : 1 : 0.02, 取一定量的 LiH_2PO_4 、 Fe_2O_3 和醋酸镁混合均匀,然后分成等量的 6 份,在这 6 份混合物中分别加入质量分数 3%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13% 的葡萄糖. 将 6 个样品在相同的条件下充分研磨均匀后,加入适量的去离子水,用 QM-1SP4 型行星式球磨机(南京大学仪器厂)以 400 r/min 球磨 4 h, 将得到的前驱体在 80 °C 真空干燥箱中烘干,然后放入刚玉坩埚内置于充有氮气保护的管式炉中,以 6 °C/min 升温至 750 °C,保温 8 h. 最后随炉冷却,即得到样品 a, b, c, d, e, f.

1.2 材料的表征

采用日本 RINT-1100 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$

收稿日期: 2011-03-11

作者简介: 彭能(1980-), 男, 湖南娄底人, 工程师, 硕士研究生.

靶)分析储氢合金的相结构,采用日本 S-570 型扫描电子显微镜观察材料的表面形貌。

1.3 电池的组装与充放电测试

将上述样品分别与乙炔黑和 PVDF 以质量比 8 : 1 : 1 混合,加入一定量的 1-甲基-2-吡咯烷 (NMP),在玛瑙研钵中研成浆料,涂抹在铝箔上,在 120 °C 真空干燥箱中烘干 12 h 后制成正极片。在充满氩气的手套箱内,以金属锂作负极,与 Celgard 2400 聚丙烯微孔膜和 1 mol/L LiPF₆-EC/DMC 电解液,组装成型号为 CR2025 的纽扣电池,然后用 CTA-2001 电池测试仪对其进行恒流充放电测试。

2 实验结果与讨论

2.1 样品的物理表征

图 1 是掺入不同量葡萄糖的 LiFePO₄/C 材料的 XRD 图谱。由图 1 可看出,六种样品材料均有尖锐的衍射峰。经过与 LiFePO₄/C 标准谱图比对,发现表征物相的衍射峰与标准谱图的衍射峰十分吻合,因此,可认为所制备的电极材料均为橄榄石结构。在 XRD 图上观察不到碳的衍射峰,说明碳以无定形的形式存在,加入少量碳不影响材料的结构。

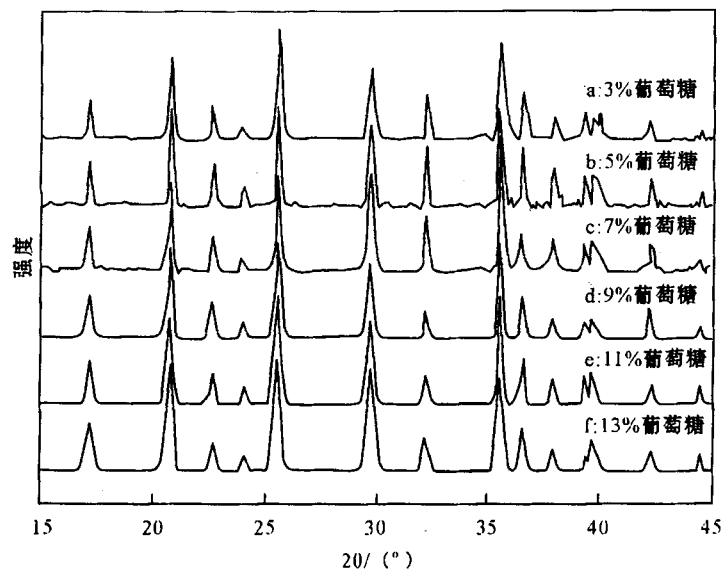


图 1 掺入不同量葡萄糖的 LiFePO₄/C 材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LiFePO₄/C materials with different glucose dosage

图 2 是掺入不同量葡萄糖的 LiFePO₄/C 样品的 SEM 图。从图 2 可以看出,随着葡萄糖加入量的增加, LiFePO₄/C 材料的粒径逐渐变小,形貌更加细小、均匀。说明随着葡萄糖添加量的增加,多余的碳能抑制颗粒的生长。葡萄糖在分解前有一个熔化过程,液态的熔体具有一定的流动性,能附着在邻近原料颗粒的表面或将其包裹起来。葡萄糖在分解时生成 H₂O, CO₂ 等气体逸出,导致生成的碳为多孔蓬松状,在一定程度上将原料颗粒分隔开来,从而限制了 LiFePO₄ 晶粒的长大,并最终形成连通 LiFePO₄ 颗粒的导电网络^[12]。从样品 d, e, f 的 SEM 图可见, LiFePO₄/C 颗粒尺寸较小,分布趋于均匀,而且被碳膜所包覆,从样品的形貌上可以判断 d, e, f

样品具有较好的电化学性能。进一步比较样品 d, e, f 的 SEM 图发现,样品 d 的 LiFePO₄/C 颗粒尺寸最小,分布最均匀。综合上述,当添加葡萄糖质量分数为 9% 时,合成的 LiFePO₄/C 材料颗粒细小且大小均匀。

2.2 样品的电化学性能

图 3 是加入不同量葡萄糖合成的 LiFePO₄/C 材料,在室温和 0.2C 充放电条件下的循环性能。从图 3 可以看出,随着葡萄糖添加量的增加, LiFePO₄/C 材料的放电比容量提高。当添加葡萄糖质量分数为 9% 时,放电比容量最高,达到 143.6 mAh/g。随着葡萄糖添加量继续增加,材料的最大放电比容量逐渐降低。通过对比发现,样品 d(葡萄糖添加

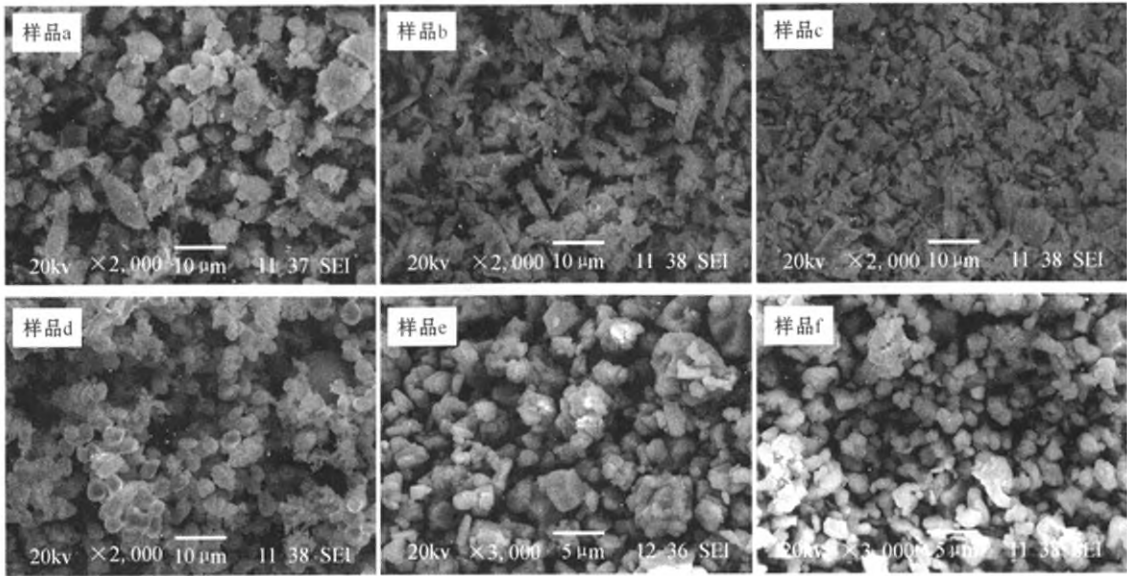


图2 掺入不同量葡萄糖的LiFePO₄/C材料的SEM图

Fig.2 SEM images of LiFePO₄/C materials with different glucose dosage

量9%)具有最好的循环稳定性,30周循环后放电比容量为136.1 mAh/g,保持率为94.8%。综上所述,加入质量分数9%葡萄糖制备的LiFePO₄/C材料的放电比容量高、循环稳定性最好。

葡萄糖所合成的LiFePO₄/C材料均为单一的橄榄石型晶体结构,加入少量碳不影响LiFePO₄/C材料的结构。当添加质量分数9%葡萄糖时,LiFePO₄/C材料具有最好的物理形貌;其放电比容量为143.6 mAh/g,循环30周后放电比容量保持率为94.8%。

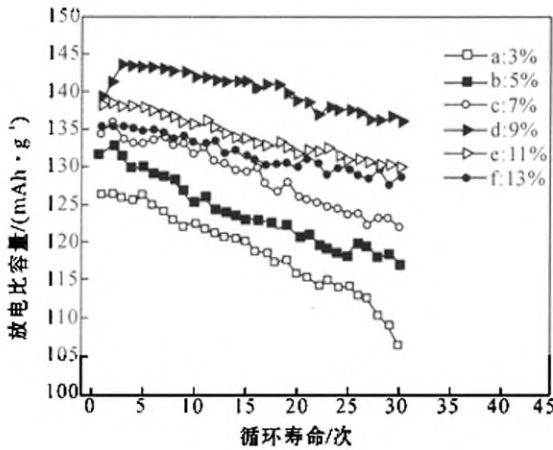


图3 掺入不同量葡萄糖的LiFePO₄/C材料0.2C倍率下的的循环性能

Fig.3 Relationship between 0.2C capacity and cycle number of LiFePO₄/C materials with different glucose dosage

3 结论

添加质量分数3%,5%,7%,9%,11%,13%的

参考文献:

- [1] MACNEIL D D, LU Z, CHEN Z, et al. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes[J]. J Power Sources, 2002, 108: 8-14.
- [2] CHEN Han, YU Wen-zhi, HAN Shao-chang, et al. Preparation and electrochemical properties of LiFePO₄/C composite with network structure for lithium ion batteries[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17(5): 951-956.
- [3] TAKAHASHI M, TOBISHIMA S I, TAKEI K, et al. Reaction behavior of LiFePO₄ as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1): 283-293.
- [4] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODE-NOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [5] KONAROVA M, TANIGUCHI I. Physical and electrochemical properties of LiFePO₄ nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with wet ball-

- milling[J]. *J Power Sources*, 2009, 194: 1029-1035.
- [6] BHUVANESWARI M S, BRAMNIK N N, ENSLING D, et al. Synthesis and characterization of carbon nano fiber/LiFePO₄ composites for Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2008, 180: 553-560.
- [7] DOMINKO R, GABERSCEK M, DROFENIK J, et al. A novel coating technology for preparation of cathodes in Li-ion batteries[J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2001, 4 (11): A187-A190.
- [8] HU Guo-rong, GAO Xu-guang, PENG Zhong-dong, et al. Influence of Ti⁴⁺ doping on electrochemical properties of LiFePO₄/C cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17 (2): 296-300.
- [9] 唐致远, 阮艳莉. 不同碳源对 LiFePO₄/C 复合正极材料性能的影响[J]. *化学学报*, 2005, 63(16): 1500-1504
- [10] HUANG H, YIN S C, NAZAR L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates[J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2001, 4 (10): A170-A172.
- [11] 郭永兴, 李新海, 王志兴, 等. 真空高温固相合成 LiFePO₄/C 纳米复合材料[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 7: 1402-1407.
- [12] 孙学磊, 戴永年, 姚耀春. 不同碳源制备 LiFePO₄/C 复合正极材料[J]. *电源技术*, 2010, 34(7): 641-643.

Effects of glucose addition on properties of LiFePO₄/C materials

PENG Neng, HUANG Qishu, LEI Yifeng, ZHENG Aiqin

Guangdong General Reseach Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: In this paper, microstructure and electrochemical properties of LiFePO₄/C materials prepared by solid-liquid technique with glucose as the carbon source were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscope and electrochemical testing. The results show that small and even LiFePO₄/C materials are obtained by adding glucose. When mass fraction of glucose is 9%, LiFePO₄/C materials evenly coated by carbon film exhibit a good physical appearance and electrochemical properties. The electrochemical testing indicates that maximum discharge capacity of LiFePO₄/C materials is 143.6 mAh · g⁻¹ under 0.2C constant current, and discharge capacity conservation rate is 94.8% after 30 cycles.

Key words: LiFePO₄/C materials; discharge capacity; carbon-coated