

## 锂离子电池正极材料 $\text{LiFePO}_4$ 电化学性能

谢志刚

(重庆文理学院 重庆 402168)

**摘要** 分别采用蔗糖和乙炔黑作为碳添加剂,高温固相法合成  $\text{LiFePO}_4$  复合物,利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和充放电等测试技术对其晶体结构、表面形貌和电化学性能进行了研究。结果表明,合成的  $\text{LiFePO}_4$  均为单一的橄榄石型晶体结构。采用蔗糖包覆的  $\text{LiFePO}_4$  具有更好的电化学性能,以 0.2 C 充放电,首次放电比容量为  $148.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,20 次循环后放电容量仍为  $140.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

**关键词** 锂离子电池,正极材料,  $\text{LiFePO}_4$ , 包覆

中图分类号: O646.5; TQ131.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)02-0238-03

$\text{LiFePO}_4$  作为一种重要的锂离子电池正极材料,具有理论容量高  $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 、高电压 3.4 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )、价格低廉、来源丰富、环境友好等优点<sup>[1,2]</sup>,在全充电状态下具有良好的热稳定性、较小的吸湿性和优良的充放电循环性能<sup>[3]</sup>,因而越来越受到人们的关注。但纯的  $\text{LiFePO}_4$  电子传导率低,锂离子扩散速度小等问题<sup>[4,5]</sup>,使锂离子在  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  界面之间的扩散困难,从而导致放电容量较低,只有理论容量的 60% 左右<sup>[1]</sup>。Ravet 等<sup>[6]</sup> 研究发现,使用导电性物质碳可以提高活性物质的利用率,改善  $\text{LiFePO}_4$  的电导性性能。Huang 等<sup>[7]</sup> 采用碳凝胶合成的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合物,以 0.1C 放电,其放电容量可以达到  $162 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,接近  $\text{LiFePO}_4$  的理论值。施志聪等<sup>[8]</sup> 以甲醛-间苯二酚树酯作为碳添加剂制得  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合物,以 0.1C 充放电,首次放电容量为  $147 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。本文采用蔗糖和乙炔黑优化条件高温固相法合成了  $\text{LiFePO}_4$  复合物,研究发现,合成的  $\text{LiFePO}_4$  具有更好的电化学性能。

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、蔗糖、乙炔黑、无水乙醇、PVDF 均为分析纯试剂。Siemens D500 型 X 射线衍射仪(德国西门子公司), $\text{CuK}\alpha$  辐射源,管电压 36 kV,扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$  ( $2\theta$ );JSM-5800 型扫描电子显微镜(日本,JEOL);BS-9300 型二次电池性能测试仪(广州擎天实业有限公司)。

以  $n(\text{Li}_2\text{CO}_3):n(\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}):n(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 1:2:2$  称取,分别以蔗糖和乙炔黑作为导电添加剂,按碳占生成物质量的 10% 添加,采用高温固相法制备  $\text{LiFePO}_4$  正极材料,将蔗糖和乙炔黑为添加剂的样品分别记做 a 和 b。将原料加入适量的酒精作为分散剂,在球磨机中高速球磨 4 h,干燥后转移到管式炉中,在  $\text{N}_2$  气氛下于  $350^\circ\text{C}$  焙烧 8 h,使其充分分解,冷却后研磨,然后在  $\text{N}_2$  气氛下于  $650^\circ\text{C}$  煅烧 12 h,自然冷却后研磨得  $\text{LiFePO}_4$  样品。

将活性物质、乙炔黑、粘结剂 PVDF 按质量比为 80:15:5 混合均匀,滚压在铝箔上制成厚度小于 0.1 mm 的正极片,在  $120^\circ\text{C}$  下真空干燥 10 h,锂片为负极,组装成双电极实验电池。隔膜为聚丙烯微孔膜(Celgard 2300),电解液为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ /碳酸乙烯酯(EC) + 碳酸二甲酯(DMC),其体积比为 1:1,在自制的手套箱中组装成实验电池。用二次电池测试仪在室温下进行恒流充放电循环测试,充放电倍率为 0.2 C,充放电电压范围为 2.4 ~ 4.2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )。

### 结果与讨论

图 1a 和 1b 分别为蔗糖和乙炔黑作为碳添加剂合成  $\text{LiFePO}_4$  的 X 射线衍射图。图中可以发现,2 种不同添加剂合成的  $\text{LiFePO}_4$  图形非常相似,与  $\text{LiFePO}_4$  的标准图谱比较,可以看到有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的杂质峰,可能是合成过程中有  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化所引起,但均未观察到晶态或无定形碳的衍射峰,说明合成的样品为单一的橄榄石型晶体结构。对比 2 张图中衍射峰的强度发现,采用蔗糖包覆的衍射峰的强度较乙炔黑的

要弱,这可能是蔗糖包覆的效果要好,非晶态物质含量增加所致。

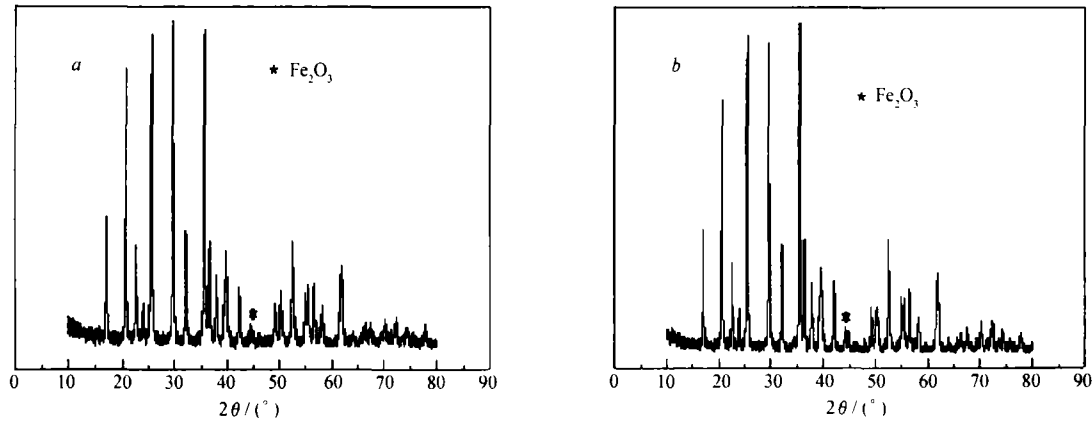


图 1  $\text{LiFePO}_4$  的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{LiFePO}_4$  samples  
Additive; a. sucrose; b. acetylene black

图 2a 和 2b 分别为蔗糖和乙炔黑包覆  $\text{LiFePO}_4$  的 SEM 照片。从图中可以看到,采用蔗糖和乙炔黑包覆的  $\text{LiFePO}_4$  呈不规则的颗粒状,有团聚现象,粒径分布不十分均匀。其中采用乙炔黑包覆的  $\text{LiFePO}_4$  明显可以看到碳分布在颗粒之间,大颗粒较多,团聚现象严重;而采用蔗糖包覆的  $\text{LiFePO}_4$  表面较粗糙,热分解产生的碳包覆在颗粒表面,阻碍了小颗粒在高温时的聚集,因此团聚现象较少。采用水热法<sup>[9]</sup>和共沉淀法<sup>[10]</sup>制备的样品分别呈规则的片状和棒状,颗粒分布较为均匀,无明显的团聚现象,但这些制备方法与固相法相比都相对较复杂。

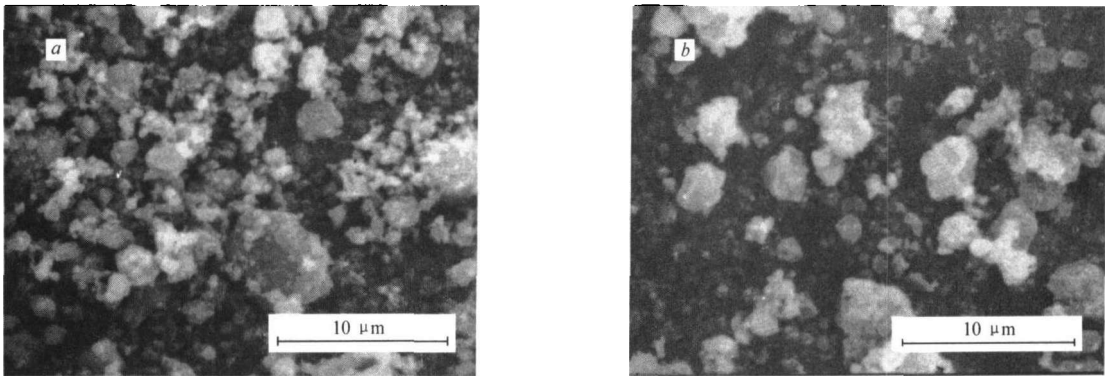


图 2  $\text{LiFePO}_4$  的扫描电镜图

Fig. 2 SEM micrographs photos of  $\text{LiFePO}_4$  samples  
Additive; a. sucrose; b. acetylene black

为了比较蔗糖和乙炔黑 2 种碳添加剂包覆  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能,将它们所制得的正极活性物质组装成实验电池。图 3 为它们在室温下以 0.2C 的倍率进行恒流循环充放电曲线图。从图中可以看出,充电电压平台在 3.4 ~ 3.5 V 之间,放电在 3.35 ~ 3.4 V 之间,充放电电压非常平稳,样品 a 和样品 b 的首次放电比容量分别为 148.6 和 133.2  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。结果表明,采用蔗糖包覆比采用乙炔黑的具有更高的初始放电容量。这是由于不同的碳添加剂包覆的效果不同,采用蔗糖包覆效果较好,碳包覆在颗粒表面;而采用乙炔黑包覆的  $\text{LiFePO}_4$  碳分布在颗粒之间,大颗粒较多,团聚现象严重。

图 4 为样品放电比容量与循环次数的关系图。图中可见,采用蔗糖包覆的  $\text{LiFePO}_4$  循环 20 次后,放电容量为 140.3  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ,容量衰减 5.6%;而采用碳黑包覆的  $\text{LiFePO}_4$  循环 20 次后放电容量为 121.4  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ,容量衰减 8.9%。可见采用蔗糖包覆具有更加优良的循环性能。

可以看出,分别以蔗糖和乙炔黑作为碳添加剂,高温固相法合成  $\text{LiFePO}_4$  复合物,所制得的  $\text{LiFePO}_4$  具有单一的橄榄石型晶体结构。其中采用蔗糖包覆比乙炔黑效果要好,具有更高的放电容量和更好的

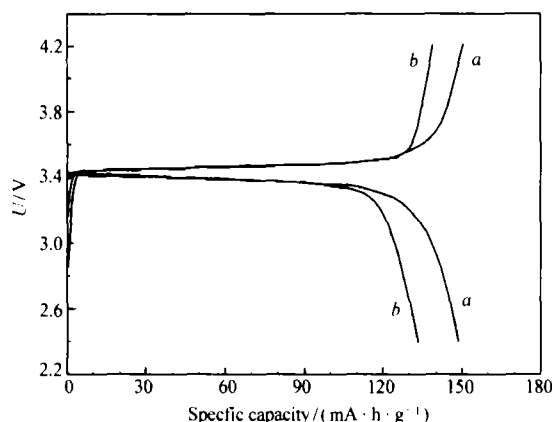
图3 LiFePO<sub>4</sub> 的初始充放电曲线

Fig. 3 The first charge/discharge curves of the LiFePO<sub>4</sub> samples

Additive: a. sucrose; b. acetylene black

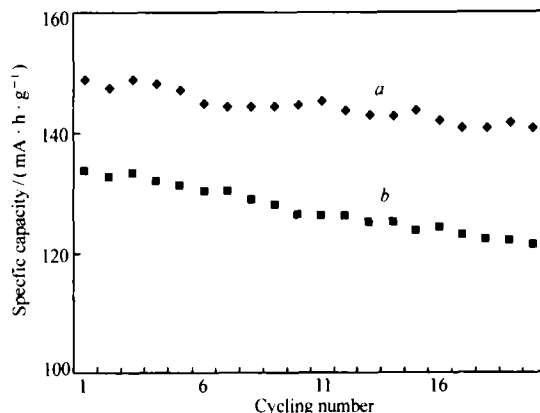
图4 LiFePO<sub>4</sub> 样品的放电容量与循环次数的关系

Fig. 4 Relationship between specific capacity and cycling number of the LiFePO<sub>4</sub> samples

Additive: a. sucrose; b. acetylene black

循环性能,这是因为采用蔗糖包覆时,热分解产生的碳包覆在颗粒表面,阻碍了小颗粒在高温时的聚集,因此团聚现象较少,而采用乙炔黑包覆时,碳分布在颗粒之间,团聚现象严重。

### 参 考 文 献

- 1 Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J Electrochem Soc*[J], 1997, **144**:1 188
- 2 Chen Z H, Dahn J R. *J Electrochem Soc*[J], 2002, **149**(9): A1 184
- 3 TANG Zhi-Yuan(唐致远), RUAN Yan-Li(阮艳莉). *Chem Ind Eng Prog*(化工进展)[J], 2004, **23**(8):801
- 4 Andersson A S, Thomas J O. *J Power Sources*[J], 2001, **97~98**:498
- 5 Takahashi M, Tobishima S, Takei K, Sakurai Y. *J Power Sources*[J], 2001, **97~98**:508
- 6 Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, Besner S, Gauthier M, Armand M. *J Power Sources*[J], 2001, **97~98**:503
- 7 Huang H, Yin S C, Nazar L F. *Electrochem Solid-state Lett*[J], 2001, **4**(10): A170
- 8 SHI Zhi-Cong(施志聪), LI Chen(李晨), YANG Yong(杨勇). *Electrochemistry*(电化学)[J], 2003, **9**(1):9
- 9 ZHANG Jing(张静), LIU Su-Qin(刘素琴), HUANG Ke-Long(黄可龙), ZHAO Yu-Xin(赵裕鑫). *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2005, **21**(3):433
- 10 YANG Wei(杨威), CAO Chuan-Tang(曹传堂), CAO Chuan-Bao(曹传宝). *Mater Eng*(材料工程)[J], 2005, (6):36

## Electrochemical Performance of Cathode Material LiFePO<sub>4</sub> of Lithium Ion Batteries

XIE Zhi-Gang

(Chongqing University of Arts & Sciences, Chongqing 402168)

**Abstract** LiFePO<sub>4</sub> composites obtained with sucrose or acetylene black coating processing were prepared via high temperature solid-state reaction. The crystalline structures, morphologies of the particles, and electrochemical performance of the samples were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and charge-discharge test. The results show that LiFePO<sub>4</sub> composites were simple olive-type phase. Electrochemical tests showed that LiFePO<sub>4</sub> composites obtained with sucrose coating processing possessed excellent electrochemical performance, the first specific discharge capacity of which was 148.6 mA·h/g during charge and discharge at 0.2C, and even after 20 times cycling, the discharge capacity was 140.3 mA·h/g.

**Keywords** lithium ion battery, cathode electrode material, LiFePO<sub>4</sub>, coating