

Structure and Electrochemical Properties of LiFePO_4/C with Different Disordered/Graphitized Carbon

Maosen PAN¹, Jincheng Liu², Zhentao ZHOU^{1*}

¹College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P R China

²EVE Energy Company Limited, HuiZhou, 516006, P. R. China

*Corresponding author, Email: mcztzhou@scut.edu.cn

Abstract: In this paper, in order to study the influence of the ratio of disordered/graphitized carbon on the electrochemical properties of LiFePO_4/C , three carbon sources were used to synthesize LiFePO_4/C samples through a solid-state reaction route. And the results of microstructure, carbon structure and electrochemical properties showed that carbon introduced kept the LiFePO_4 olivine structure and most of the residual carbon was disordered. According to the value of disordered/graphitized ratio in pyrolyzed carbon, three carbon sources were arranged as following from low to high: soluble starch<glucose<carbon black. When carbon content was constant(ca. 11%wt.), the LiFePO_4/C composite using starch as carbon source gave a lowest ratio of disordered/graphitized carbon, which delivered an initial specific capacity of 139.83 mAh/g at 0.1C discharge rate, and 115.68mAh/g at 5C discharge rate. The rate capability still kept 82.73% of that at 0.1C discharge rate.

Keywords: Lithium iron phosphate; Disordered/graphitized carbon; Carbon-coating; Carbon content; Electrochemical performance; Discharge specific capacity

不同无定形碳/石墨化碳比值的 LiFePO_4/C 材料的结构与性能

盘茂森¹, 刘金成², 周震涛^{1*}

¹华南理工大学材料科学与工程学院, 广州, 中国, 510641

²惠州亿纬锂能股份有限公司, 惠州, 广东, 中国, 516006

摘要:为了研究无定形碳与石墨化碳比值对 LiFePO_4/C 材料电化学性能的影响, 本文采用炭黑、葡萄糖以及可溶性淀粉三种碳源, 通过高温固相法分别合成了三种不同无定形碳与石墨化碳比值的 LiFePO_4/C 材料, 并对其电化学性能、晶体结构、碳结构进行了测试分析。研究表明, 掺杂碳不会改变 LiFePO_4 的橄榄石型晶态结构, LiFePO_4/C 材料中的碳主要以无定形碳的形式存在。三种碳源热解碳的石墨化程度由高到低(无定形碳与石墨化碳的比值则由小到大)的顺序依次为: 可溶性淀粉>葡萄糖>炭黑。碳含量一定时(都为 11 wt.%), 三种碳源中以淀粉为碳源的 LiFePO_4/C 材料的无定形碳/石墨化碳的比值最小(4.530), 电化学性能最好。它用 0.1C 倍率放电时的放电比容量为 139.83mAh/g, 用 5C 倍率放电时的放电比容量为 115.68mAh/g, 是 0.1C 倍率放电比容量的 82.73%。

关键词: 磷酸铁锂; 无定形碳/石墨化碳; 碳包覆; 碳含量; 电化学性能; 放电比容量

1 引言

LiFePO_4 因其结构稳定、比容量高、循环寿命长、制造成本低廉、安全性能好以及对环境友好等优点而被人们认为是未来理想的锂离子动力电池的正极材料^[1]。但其较低的电导率和离子传导速率限制了其在锂离子动力电池领域的实际应用。于是, 人们尝试了采用碳包覆^[2-5]、控制颗粒粒径^[6]以及掺杂阴阳离子^[7,8]等方

法来改善其导电性能及对离子的传导性能。其中, 碳包覆是一种简单而又有效的方法。

人们对 LiFePO_4 的碳包覆改性研究已非常多而且卓有成效。如 Chen 等^[2]研究了乙炔黑、蔗糖和葡萄糖等不同碳源对 LiFePO_4/C 复合材料电化学性能的影响, 发现葡萄糖作碳源的 LiFePO_4/C 材料的电性能最好, 以 0.1C 倍率放电时的放电比容量达 155.0 mAh/g, 用 1C

和 3C 倍率放电时的放电比容量仍然可以保持 0.1C 倍率放电比容量的 90% 和 80%。R. Dominko 等^[9]采用传统混合法和新包覆技术研究了 LiFePO₄/C 正极材料中碳的分布对电极性能的影响。研究指出, 电极中分布均匀的碳只要 2wt.%, 其电性能效果就比分布不均匀的 10 wt.% 的碳要好得多。Bewlay 等^[10]对碳包覆 LiFePO₄/C 复合材料中的碳含量对材料电性能的影响进行了研究。实验发现, 碳含量与 LiFePO₄/C 材料的导电率成正比关系, 材料的导电率又与其电性能成正比关系。但是以上研究都只是局限在包覆碳的宏观性质(如碳种类、碳分布和碳含量等)对 LiFePO₄ 结构与电化学性能的影响上, 而对于碳的微观结构(如无定形碳/石墨化碳比值)对 LiFePO₄ 电化学性能的影响则至今鲜有报道。本文采用炭黑、葡萄糖和可溶性淀粉作为碳源, 通过高温固相法合成了不同无定形碳/石墨化碳比值的 LiFePO₄/C 材料, 对不同无定形碳/石墨化碳比值与相应 LiFePO₄/C 材料的结构与电性能的关系进行了研究和分析。

2 实验

2.1 材料的制备

按照元素的化学计量比 Li:Fe:P=1:1:1 称量 Li₂CO₃(上海市国药集团化学试剂有限公司产, 分析纯)、NH₄H₂PO₄(天津市福晨化学试剂厂产, 分析纯)和 FeC₂O₄·2H₂O(合肥市亚龙化工有限责任公司产, 分析纯), 再按其总质量的一定百分比分别加入炭黑(上海复瑞化工有限公司产, 分析纯)、葡萄糖(上海国药集团化学试剂有限公司产, 分析纯)和可溶性淀粉(上海润捷化学试剂有限公司产, 分析纯)作为碳源, 并控制各最终产物的碳的质量百分比含量都相同, 再以无水乙醇(天津市富宇精细化工有限公司产, 分析纯)为球磨介质, 在 QM-1ST 型行星式球磨机(南京大学仪器厂造)上球磨 6h。将球磨好的样品置于氮气保护的井式电阻炉中煅烧。煅烧分两段进行: 首先以 2°C/min 的升温速率升温至 300°C, 恒温 10h; 继而以 2°C/min 的升温速度升温至 650°C 烧结 24h, 然后让其自然冷却至室温。取出研磨, 过 400 目筛, 所得粉末即为不同无定形碳/石墨化碳比值的 LiFePO₄/C 复合材料。其中, 炭黑作碳源的样品用 LFP-CB 表示, 葡萄糖作碳源的样品用 LFP-G 表示, 淀粉作碳源的样品用 LFP-S 表示。

2.2 材料的结构表征

各种 LiFePO₄/C 复合材料的晶体结构用日本

Rigaku 公司生产的 RU200B/RINT 型 X 射线衍射仪进行分析, 以 Cu-Kα1 为辐射源(λ=1.54178), 采用步进扫描, 扫描速度为 0.06°/s, 扫描范围 10°~70°, 工作电压为 30KV, 工作电流为 20mA; 采用法国 Jobin Yvon 公司生产的 HR800 型拉曼光谱仪在室温下对各种 LiFePO₄/C 复合材料样品的碳结构进行测试。

2.3 材料中碳含量的测定

各种 LiFePO₄/C 复合材料中碳含量的测定方法为: 将一定质量的复合材料溶于 5.0mol/L 的盐酸中, 并静置 24h 使之充分溶解, 然后将溶液过滤, 用蒸馏水反复多次洗涤残留物使之呈中性, 然后干燥称重, 计算得到样品的碳含量。

2.4 实验电池的组装及其电化学性能的测试

实验电池的正极由活性物质 LiFePO₄/C 材料、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液(固含量为 60%)按质量百分比 85:10:5 混合均匀再经反复碾压后辗压到不锈钢网上制成, 对电极为金属锂片, 隔膜为 Celgrade 2300 膜, 电解液为 1mol·L⁻¹ 的 LiPF₆(EC+DMC)(1:1, 体积比)。实验电池采用两电极结构, 在充满氩气的手套箱中完成组装。

采用广州电器科学研究所生产的 BS-9300 型二次电池性能检测仪对实验电池进行恒电流充放电测试, 充放电测试的电压范围为 2.0-4.2V。

3. 结果与讨论

3.1 不同无定形碳/石墨化碳比值的 LiFePO₄/C 材料的电性能

为了考察在相同制备条件下合成的不同无定形碳/石墨化碳比值的 LiFePO₄/C 材料的电性能, 我们在 2.0-4.2V 电压范围内采用恒流充放电方法分别在 0.1C 和 5C 的倍率下对各试样(碳含量为 11wt.%)的实验电池进行了电性能测试, 结果如图 1 所示。

由图 1(a)可见, 在 0.1C 的充放电倍率下, 不同无定形碳/石墨化碳比值的 LiFePO₄/C 复合材料的放电比容量、放电电位平台和极化电位差等都是有较大差异的。以淀粉作碳源的 LFP-S 的放电比容量最高, 达 139.83mAh/g, 具有最高和最宽的放电电压平台和最小的极化电位差, 而以葡萄糖作碳源的 LiFePO₄/C 材料(LFP-G)的电性能次之, 以炭黑作碳源的 LiFePO₄/C 材料(LFP-CB)的电性能则最差。至于其原因我们将在 3.2 和 3.3 节中进行较深入的研究。

为了考察三种材料在 5C 的较高倍率下的放电性能, 我们对三种材料的实验电池进行了 5C 倍率的充放电测试, 研究结果如图 1(b)所示。由图 1(b)可以看

出，三种材料的放电比容量、电位平台和极化电位差的差别都比 0.1C（见图 1（a））倍率放电的大得多。三种材料在 5C 与 0.1C 倍率下的放电比容量的差异比较见表 1 所示。

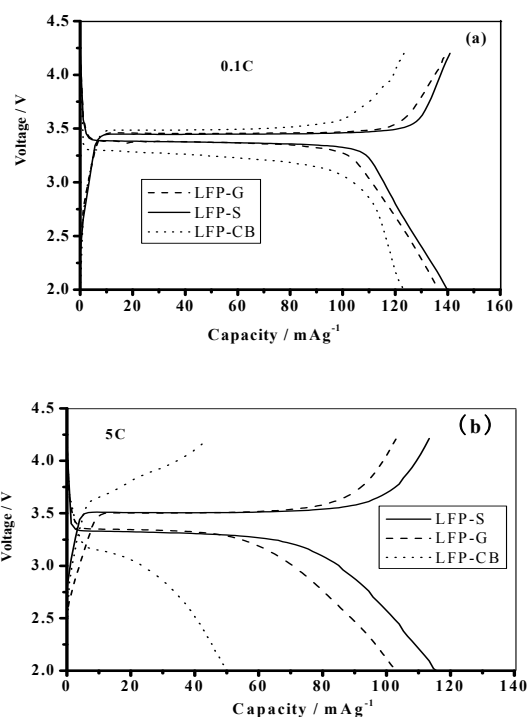


Figure 1. Charged-discharged curves of LiFePO₄/C composites with different disordered/graphitized ratio at (a) 0.1C, (b) 5C

图 1. 不同无定形碳/石墨化碳比值的 LiFePO₄/C 复合材料的充放电曲线，(a) 0.1C, (b) 5C

Table 1. Comparison of discharge specific capacity of three LiFePO₄/C composites at different rate (Unit: mA/g)

表 1. 三种材料在不同倍率下的放电比容量比较（单位：mA/g）

Samples		Rate		
		LFP-CB	LFP-G	LFP-S
0.1C	Disch.	123.33	136.58	139.83
5C	Disch.	50.11	102.97	115.68
5C:0.1C	Disch.	0.4063	0.7539	0.8273

由表 1 和图 1(b)可以看出，在 5C 放电倍率时，LFP-S 材料的放电比容量还是最高，为 115.68 mAh/g，是其在 0.1C 放电比容量（139.83 mAh/g）的 82.73%；LFP-G 材料在 5C 的放电比容量仅保持了 0.1C 的 75.39%；而 LFP-CB 材料在 5C 的放电比容量则只有其 0.1C 的 40.63%。以上数据说明，LFP-S 的高倍率放电比容量的衰减最小，LFP-G 的次之，LFP-CB 的

最大。这是因为 LFP-S 材料中的碳的石墨化程度最高^[5]，无定形碳/石墨化碳的比值最小^[5]，而石墨化碳的导电率比无定形碳的要高得多^[5]，从而导致其导电性能也最好^[11]。众所周知，导电性能越好的材料其高倍率放电性能越高^[10]，所以它的高倍率放电比容量的衰减比 LFP-G 和 LFP-CB 的都要小。

3.2 不同无定形碳/石墨化碳比值的 LiFePO₄/C 材料的碳结构

为了考察不同无定形碳/石墨化碳比值的 LiFePO₄/C 材料的碳结构，本文对上节所制的三个 LiFePO₄/C 材料试样作了拉曼光谱分析，研究结果如图 2 所示。

碳拉曼光谱最有意义的典型特征峰是在 ~1350cm⁻¹ 处的 D 峰和 1590 cm⁻¹ 处的 G 峰^[11]。前者对应的是无定形碳的晶格振动 A_{1g} 模式，后者则对应着石墨单晶的平面振动 E_{2g} 模式^[12]。从图 2 可以看出，三种 LiFePO₄/C 材料都存在 D 峰和 G 峰（见虚线位置），D 峰的相对强度均比相应 G 峰的要强得多，说明材料中的碳主要是以无定形碳为主。

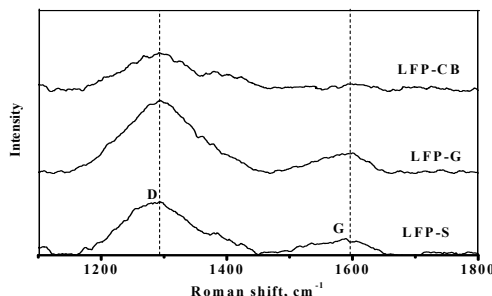


Figure 2. Raman spectra of LiFePO₄/C composites

图 2. LiFePO₄/C 复合材料的拉曼光谱

三种 LiFePO₄/C 材料的拉曼光谱区别主要体现在 G 峰上。LFP-CB 的 G 峰位置几乎是平坦的，而 LFP-G 和 LFP-S 的 G 峰的相对强度是不断增强的，说明 LFP-S 比 LFP-G 和 LFP-CB 具有相对更多的石墨化碳。用高斯函数（Gaussian）对三种材料的 D 峰和 G 峰分别进行拟合，其两峰面积积分的比值 R（I_D/I_G，亦称无定形碳/石墨化碳比值）则反映了材料中碳的石墨化程度，R 值越小则石墨化程度越高^[5,11]。经计算，三种 LiFePO₄/C 材料的无定形碳/石墨化碳的比值（I_D/I_G）由小到大排列如下：LFP-S（4.530）<LFP-G（5.114）<LFP-CB（9.121），亦即淀粉碳源裂解碳的石墨化程度最高，葡萄糖的次之，炭黑的石墨化程度最低。这

可能是由于由多个葡萄糖通过糖苷键聚合而成的淀粉^[13], 在高温下裂解碳化时受多个糖苷键的干扰而更容易形成石墨化结构的 sp^2 杂化, 生成了更多的石墨化碳^[5]; 而葡萄糖碳是相对简单的碳氧键和氢氧键断裂而成, 炭黑则仅是不同碳形态之间的转变^[14], 两者都形成了更多无定形碳结构的 sp^3 杂化, 导致了更多无定形碳的产生^[5]。另一个原因可能就是淀粉裂解的碳含有少量的氮、氧等非碳原子, 使其结构的有序程度比葡萄糖和炭黑裂解的碳都要高^[12,15]。所以, 淀粉作碳源制备的 $LiFePO_4/C$ 材料 (LFP-S) 的无定形碳/石墨化碳比值 (I_D/I_G) 最小, 石墨化程度最高。联系 3.1 节的研究结果中, LFP-S 的电性能最好, 其高倍率放电比容量的衰减也比 LFP-G 和 LFP-CB 的都小。其结构上的原因也正在于此。

3.3 不同无定形碳/石墨化碳比值的 $LiFePO_4/C$ 材料的晶态结构

为了考察不同无定形碳/石墨化碳比值的 $LiFePO_4/C$ 材料的晶态结构, 本文对 3.1 节所制备的三种 $LiFePO_4/C$ 材料试样进行了 X 射线衍射分析 (XRD), 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 各试样的 XRD 衍射峰都尖锐而且对称, 与 JCPDS #40-1499 标准卡片都对得得很好, 属 $Pnma(62)$ 空间群, 说明合成的三种材料都是橄榄石型晶态结构的磷酸铁锂, 碳源的引入并不会影响磷酸铁锂的晶型结构。但三种材料的磷酸铁锂特征衍射峰的强度是略有不同的, 按衍射峰强度由强到弱依次为 LFP-S>LFP-G>LFP-CB。这主要与不同碳源裂解的无定形碳相对量有关^[2]。由 3.2 节中三种材料的无定形碳/石墨化碳的比值知道, LFP-S 的无定形碳的相对量最少, 其对磷酸铁锂特征衍射峰强度的屏蔽作用也最小, 而 LFP-CB 的无定形碳的相对量最多, 磷酸铁锂特征衍射峰受无定形碳的屏蔽最厉害, 所以其峰强度最弱, LFP-G 则居于两者之间。另外, 三种材料中均无发现石墨化碳的特征峰, 说明材料中的碳主要以无定形碳的形式存在, 石墨化碳的相对量非常少量, 以致于无法检测得到。这与 3.2 节中材料的拉曼光谱分析的结果是一致的。

4. 结论

1. 对三种材料实验电池的恒流充放电的研究结果表明, 以淀粉为碳源的 $LiFePO_4/C$ 材料在 0.1C 放电倍率下的放电比容量最高, 达 139.83mAh/g。在 5C 放电倍率时的放电比容量还是最高, 为 115.68 mAh/g, 是其在 0.1C 倍率放电比容量 (139.83 mAh/g) 的 82.73%。

容量衰减最小。

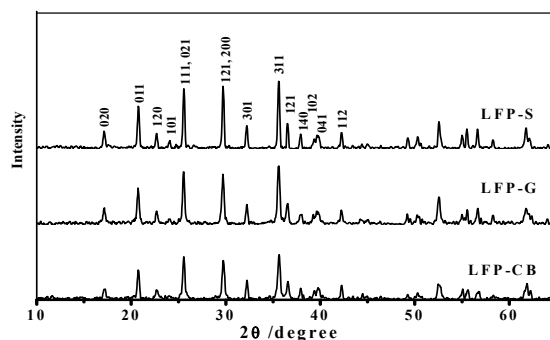


Figure 3. XRD patterns of $LiFePO_4/C$ composites with different disordered/graphitized ratio

图 3. 不同无定形碳/石墨化碳比值的 $LiFePO_4/C$ 复合材料的 XRD 图谱

2. 对三种材料的拉曼光谱的分析结果表明, 淀粉作碳源的 $LiFePO_4/C$ 材料的无定形碳/石墨化碳的比值最小, 为 4.530, 石墨化程度最高。

3. 三种材料的 X 射线衍射分析 (XRD) 的结果表明, 三种材料都是橄榄石型晶态结构的磷酸铁锂, 碳的引入不会改变其晶型结构, 并且材料中的碳主要以无定形碳的形式存在, 石墨化碳的相对量非常少。

References (参考文献)

- [1] Padhi A K, Nanjundas wamy 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] Chen, ZY; Zhu, HL; Ji, S, et al. Influence of carbon sources on electrochemical performances of $LiFePO_4/C$ composites[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27-32): 1810-1815.
- [3] M.M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, et al.. Effects of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of $LiFePO_4$ [J]. Electrochem. Solid-State Lett. 6 (2003) A207.
- [4] H. Gabrisch, J.D. Wilcox, M.M. Doeff, Carbon Surface Layers on a High-Rate $LiFePO_4$ [J]. Electrochem. Solid-State Lett. 2006, 9 (7), A360-A363.
- [5] J.D. Wilcox, M.M. Doeff, M. Marcinek, et al. Factors Influencing the Quality of Carbon Coatings on $LiFePO_4$ [J]. J. Electrochem. Soc. 2007, 154 (5), A389-A395.
- [6] S.B. Lee, S.H. Cho, S.J. Cho, et al.. Synthesis of $LiFePO_4$ material with improved cycling performance under harsh conditions[J]. Electrochem. Commun. 10 (2008) 1219-1221.
- [7] P. Subramanya Herle, B. Ellis, N. Coombs, et al.. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates[J]. Nat. Mater. 3 (2004) 147-152.
- [8] X.Z. Liao, Y.S. He, Z.F. Ma, et al.. Effects of fluorine-substitution on the electrochemical behavior of $LiFePO_4/C$ cathode materials[J]. J. Power Sources, 2007, 174, 720-725.
- [9] R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, et al., The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries[J]. J. Power Sources 119-121 (2003) 770-773.
- [10] S.L. Bewlay, K. Konstantinov, G.X. Wang, et al.. Conductivity improvements to spray-produced $LiFePO_4$ by addition of a car-

- bon source[J]. Mater. Lett. 58 (2004) 1788-1791.
- [11] YU Hong-Ming, ZHENG Wei, CAO Gao-Shao, et al.. Effects of Optimized Carbon-Coating on High-Rate Performance of LiFePO₄/C Composites[J]. Acta Phys.-Chim.Sin., 2009,25(11):2186-2190.
- [12] CAO Wei-wei, ZHU Bo, JING Min, et al.. Raman Spectra of PAN-Based Carbon Fibers during Surface Treatment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(12), 2885-2889.
- [13] WU Qide, LI Meijuan, YAN Yonggao, et al.. Study of in Situ Consolidation Molding Process of Pure Carbon Reaction Bonded Silicon Carbide Body With Starch[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2003, 31(3):224-228.
- [14] NIU Li, ZHU Jia-qi, GAO Wei, et al.. First-Principles Study of Vibrational Raman Spectra of Amorphous Carbon[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009,29(9),2438-2441.
- [15] ZHANG Min, ZHU Bo, WANG Cheng-guo, et al.. Raman Spectra of Carbon Fibers during Electrochemical Treatment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010,30(1),105-108.