

文章编号: 1000-324X(2007)05-0864-05

以酚醛树脂为炭源的 LiFePO_4 性能改进研究

张自禄, 卢嘉春, 杨裕生

(西北核技术研究所, 西安 710024)

摘 要: 用酚醛树脂作炭源对锂离子电池正极材料 LiFePO_4 进行了改性, 用 XRD、恒电流充放电等方法研究了酚醛树脂对 LiFePO_4 纯度和电化学性能的影响. 酚醛树脂在高温炭化过程中产生的 H_2 能够和 LiFePO_4 发生反应, 生成 Fe_2P 等物质, 导致材料中活性物质含量降低; 采用先在 650°C 处理后再于 750°C 焙烧的方法, 可以显著减少 Fe_2P 等物质的生成, 提高材料的纯度和比容量, 所制备的 LiFePO_4 在 0.2C、1C、2C 和 5C(1C=150mA/g) 倍率时的放电比容量分别达到 160、150、135 和 120mAh/g, 并具有较好的循环性能.

关 键 词: 锂离子电池; LiFePO_4 ; 酚醛树脂; 电化学性能

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A

Modification of LiFePO_4 with Resorcinol-formaldehyde Resin as Carbon Source

ZHANG Zi-Lu, LU Jia-Chun, YANG Yu-Sheng

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: Lithium ion battery cathode material LiFePO_4/C was prepared by using resorcinol-formaldehyde resin as carbon source. Effects of resin on purity and electrochemical performance of LiFePO_4 were investigated by XRD and galvanostatic charge-discharge test. The results indicate that the hydrogen resulted from pyrolysis of resorcinol-formaldehyde resin can react with LiFePO_4 , then Fe_2P , FeP and Li_3PO_4 are formed. Such impurities will lead the capacity of the materials decrease. The impurities can be reduced significantly by carbonization at lower temperature before calcination at higher temperature. The capacity and cycle property of LiFePO_4 are improved greatly by the addition of resorcinol-formaldehyde resin. The specific discharge capacity of LiFePO_4 reaches up to 160, 150, 135 and 120mAh/g at 0.2C, 1C, 2C and 5C(1C=150mA/g) rates, respectively.

Key words: lithium ion battery; LiFePO_4 ; resorcinol-formaldehyde resin; electrochemical performance

1 引言

在锂离子电池正极材料中, LiCoO_2 是被广泛应用的正极材料, 但由于其实际比容量只能达到理论值的一半、Co 的毒性、储量有限、价格较高以及存在过充安全隐患等缺点, 人们一直在寻找更好的正极材料. Fe 在元素周期表中与 Co 相邻, 又是自然界含量较丰富的元素, 绿色环保, 因此人们寄希望能够获得类似 LiCoO_2 的材料 LiFeO_2 , 但由于结构稳定性等方面的原因结果不能令人满意^[1]. 直到 1997 年 Padhi 等人^[2] 首次报道了 LiFePO_4 能

够实现 Li^+ 的可逆脱嵌, 其稳定性好, 易于制备, 具有平坦的 3.5V 电压平台, 理论放电比容量达到 169mAh/g, 且具有环保和无过充放安全隐患等优点, 所以 LiFePO_4 迅速成为锂离子电池正极材料研究中的热点.

在有关 LiFePO_4 的研究中, 一个重要内容是针对其电导率较低所导致的电化学性能较差的缺点, 从减小颗粒尺寸^[3]、加入导电剂^[4]或掺杂^[5,6]等方面提高材料的电导率和改善其电化学性能. Chen 等人^[7] 在原料中加入食糖, 利用材料制备过程中产生的导电碳来提高材料的电导率, 含碳量

收稿日期: 2006-09-11, 收到修改稿日期: 2006-11-14

作者简介: 张自禄 (1970-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: zhangzilu123@163.com

为 3.5wt% 的材料 0.2C 和 2C 放电比容量分别达到 154 和 125mAh/g. Doeff 等人^[8,9] 研究认为含有芳香环的有机物所生成的炭具有更好的导电性,更有利于 LiFePO_4 性能的提高. 酚醛树脂是一种含有苯环结构的聚合物,在 700°C 以上能够炭化形成稠环芳烃结构^[10-12],因此推测酚醛树脂可以作为改进 LiFePO_4 性能的较好炭源. Huang 等人^[13] 利用间苯二酚和甲醛聚合生成碳凝胶(carbon gel),将原料和碳凝胶一起混合,制备得到了碳包覆的 LiFePO_4 ,其放电比容量得到显著提高,0.2C 和 5C 放电比容量分别达到 158 和 120mAh/g 左右,但碳凝胶的制备方法比较复杂^[14,15],所制备材料的含碳量也较高,达到 15wt%. 施志聪等人^[16] 将甲醛-间苯二酚树脂直接加入到原料中,制备得到了含碳量为 6.37wt% 的改性 LiFePO_4 材料,但材料焙烧温度为 600°C,分析表明改性材料中的 Fe^{2+} 只有总铁量的 87%,材料的比容量不高.

本工作以适量的酚醛树脂为炭源,将此聚合物直接加入到原料中,利用制备过程中足够的高温,生成与 LiFePO_4 均匀混合的导电炭,达到改善 LiFePO_4 性能的目的. 针对酚醛树脂高温炭化过程中所生成的气体产物,分析了这些气体产物对材料纯度和电化学性能的影响,通过改进制备方法,获得了含碳量较少、电化学性能较高的 LiFePO_4 材料.

2 实验

2.1 材料制备

制备方法 1: 将 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99%, 西安化学试剂厂) 和 Li_2CO_3 (99%, 上海中锂实业有限公司) 以化学计量比在丙酮介质中球磨混合后,在流动的 Ar 气氛中 320°C 预分解,再于丙酮介质中混合后,直接在 750°C 焙烧即得 LiFePO_4 材料. LiFePO_4/C 改性材料是将酚醛树脂和原料一起混合,通过相同的过程制备. 酚醛树脂按照文献^[17] 方法制备: 将间苯二酚和甲醛水溶液在 90°C 反应 6h,减压蒸馏去除水分,干燥后研细.

制备方法 2: 将酚醛树脂和原料的混合物在丙酮介质中球磨混合后在 320°C 预分解,在丙酮介质中再球磨,先在 Ar 气氛中 650°C 预处理 2h,然后再于 750°C 焙烧 10h,即得产物.

2.2 充放电性能测试

将活性物质、导电剂(乙炔黑)和粘结剂(LA132,

水溶性粘结剂)按照质量比 85:10:5 的比例充分混合后,均匀涂布于铝箔上,自然凉干后裁成 $\phi 10\text{mm}$ 的圆片,90°C 真空干燥 24h 即得正极极片. 电池装配在充氩气的手套箱内进行,以锂为负极, Celgard 2400 为隔膜, 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:1) 为电解液, 组装成模拟电池. 用武汉蓝电的 LAND2001 电池测试仪进行充放电测试,截止电压为 4.5~2.0V,充放电倍率为 0.2C、1C、2C 和 5C ($C=150\text{mA/g}$), 温度为室温.

2.3 含碳量、形貌和物相分析

使用日本 HORIBA 公司的 EMIA-820V 型碳硫分析仪测定材料的含碳量,使用日本 HITACH S570 型扫描电镜获得材料的微观形貌,使用日本 Rigaku D/MAX2400 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 线) 获得材料的 XRD 谱.

3 结果和讨论

3.1 酚醛树脂对材料形貌和纯度的影响

首先选择了焙烧温度,在 700、750 和 800°C 三个温度下制备了含碳量为 4.4wt% 的 LiFePO_4 材料, 0.2C 倍率放电比容量分别为 144、150 和 115mAh/g. 导致容量差别的原因是焙烧温度对 LiFePO_4 材料的性能有多方面的影响,温度太低会造成材料烧结不够,生成较多的三价铁杂质,温度过高则会导致材料颗粒尺寸变大,锂离子扩散更困难^[3],并且温度对有机物炭化所生成碳的电导率也有较大的影响,炭化温度越高,炭的导电性能越好^[8],依据比容量测试结果,确定 750°C 作为焙烧温度.

使用制备方法 1,在原料中加入不同量的酚醛树脂,焙烧温度为 750°C 条件下制备了不同含碳量的 LiFePO_4 材料. 图 1 是不加酚醛树脂(a)和加入 6.4wt% 酚醛树脂(b)所制备材料的扫描电镜照片,比较可以看出,由加入酚醛树脂的原料制备得到了碳包覆的材料,材料的颗粒尺寸显著减小,这使得 Li^+ 和电子由颗粒边界向颗粒中心的传输距离缩短,使离子和电子的电导率提高,有助于改善材料的电化学性能.

图 2 是加入不同量酚醛树脂后所制备材料的 XRD 图谱. 可以看出,未加酚醛树脂所制备材料的 XRD 和 LiFePO_4 的标准谱一致,说明制备得到了单一橄榄石结构的 LiFePO_4 . 但在酚醛树脂加入后,所制备材料的 XRD 谱中除 LiFePO_4 的峰外还出现了其他杂相峰,比较明显的是 Fe_2P 峰 (40.3、44.2

和 47.3°), 该峰的强度随酚醛树脂加入量的增加而增大. Fe_2P 的出现说明 PO_4^{3-} 中的 P 被还原了, 由此推测酚醛树脂在炭化过程中生成了某些还原性的物质. 刘春玲等^[12] 曾使用 TG-MS 研究了酚醛树脂炭化过程中所产生的气体成分, 分析表明温度达到 600°C 酚醛树脂就开始生成 H_2 、 CO 和 CH_4 等气体, H_2 和 CO 均是还原性物质. 将由不加酚醛树脂的原料制备的 LiFePO_4 材料分别在 $\text{Ar}+\text{H}_2(92:8, \text{V/V})$ 和 $\text{N}_2+\text{CO}(94:6, \text{V/V})$ 流动气氛中 750°C 保温 4h, 材料处理后的 XRD 图谱如图 3 所示, 结果表明, LiFePO_4 在 N_2+CO 气氛下处理后, 有很少量的 Fe_2P 出现, 但在 $\text{Ar}+\text{H}_2$ 气氛下处理后却出现了较多的杂相峰, 可见酚醛树脂炭化过程中产生的氢气是改性材料中杂相峰出现的主要原因. 分析 $\text{Ar}+\text{H}_2$ 气氛下处理后的 XRD 谱, 表明生成的物质有 Fe_2P 、 FeP 和 Li_3PO_4 , 因此可以认为 H_2 和 LiFePO_4 发生了以下反应: $3\text{LiFePO}_4+8\text{H}_2\rightarrow\text{Fe}_2\text{P}+\text{FeP}+\text{Li}_3\text{PO}_4+8\text{H}_2\text{O}$.

关于 H_2 能够导致 Fe_2P 等物质的生成, 有多篇文献曾提到或从所给的 XRD 谱中可以观察到这一

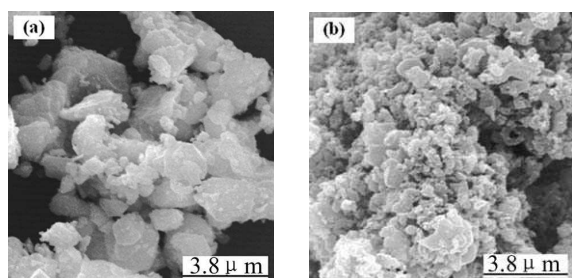


图 1 不加酚醛树脂 (a) 和加酚醛树脂 (b) 制备材料的 SEM 照片

Fig. 1 SEM of LiFePO_4 synthesized from starting materials without(a) and with(b) phenolic resin

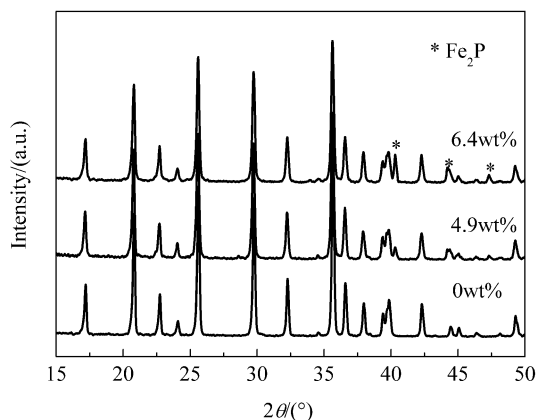


图 2 不同酚醛树脂含量的原料 750°C 焙烧所制备材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of materials prepared at 750°C from starting materials with different phenolic resin contents

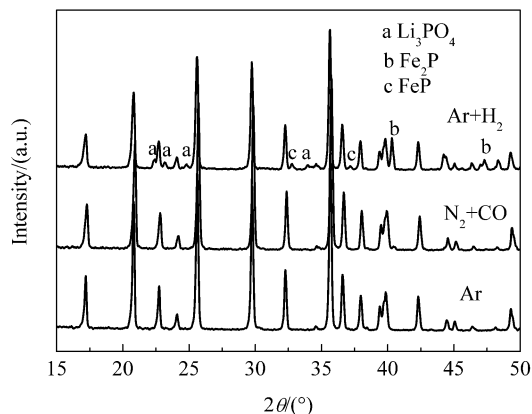


图 3 LiFePO_4 及在含 CO 或 H_2 气氛下 750°C 处理后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of LiFePO_4 after treating with atmosphere containing CO or H_2 at 750°C

现象, Franger 等^[18] 提到 LiFePO_4 材料在 $\text{Ar}+3\%\text{H}_2$ 气流中 500°C 以上处理就会有磷化物生成; Arnold 等^[19] 研究表明 LiFePO_4 材料在 $\text{N}_2+10\%\text{H}_2$ 气氛下 650°C 处理后, XRD 谱中会观察到明显的 Fe_2P 峰; Kim 等^[20] 使用 $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ 气氛在 600 、 700 和 800°C 条件下制备了 LiFePO_4 材料, 在其所给出的 XRD 谱中, 可以观察到明显的 Fe_2P 峰, 峰的相对强度随温度的升高而增强, 这进一步说明了酚醛树脂炭化产生的 H_2 能够导致 Fe_2P 的生成.

3.2 制备方法比较

酚醛树脂炭化产生的氢气和 LiFePO_4 发生反应, 既消耗了 LiFePO_4 又增加了杂质的量, 导致 LiFePO_4 的含量降低, 从而影响材料的电化学容量, 因此需要采取措施避免 LiFePO_4 的过度消耗. 考虑到化学反应的温度效应, 如果将 320°C 预分解后的材料先在较低温度下处理使酚醛树脂炭化并释出大部分的氢气, 然后再将材料在较高温度下焙烧, 就有可能减少 LiFePO_4 的消耗量和杂相生成量, 同时也能保证在较高温度下生成高电导率的炭. 为此, 设计了制备方法 2: 使用含 6.4wt% 酚醛树脂的原料, 将 320°C 预分解和再球磨后的材料, 先在 650°C 保温 2h, 再于 750°C 焙烧 10h 制备得到 LiFePO_4 材料, 其 XRD 谱和相同酚醛树脂含量条件下用制备方法 1 在 750°C 焙烧制备材料的 XRD 比较如图 4 所示, 结果表明 Fe_2P 的相对峰强度大为降低, 说明改进后的方法是有效的.

为了比较制备方法 1 和制备方法 2 所制备材料的性能, 测试了加入相同质量酚醛树脂后用两种方法所制备材料的 0.2C 放电比容量 (图 5, 为了比较, 计算比容量时扣除了碳的质量). 可以看出, 方

法 1 所制备的材料比容量为 150mAh/g , 而方法 2 所制备材料的比容量达到 160mAh/g , 可见方法 2 优于方法 1, 这与 XRD 分析结果可以相互印证。

3.3 碳含量对电化学性能的影响

使用方法 2 制备得到了含碳量分别为 0、0.8、2.0、4.6 和 $6.0\text{wt}\%$ 的材料, 不同含碳量材料在 0.2C 和 1C 倍率时的放电比容量比较如图 6 所示。

可以看出, 酚醛树脂的加入显著改善了 LiFePO_4 的电化学性能, 含碳量为 $6.0\text{wt}\%$ 材料的 0.2C 和 1C 放电比容量分别达到 160 和 150mAh/g 。随着含碳量的增加 LiFePO_4 的比容量开始增加的较快, 然后逐渐变慢, 这是因为开始时碳的增加对材料的电导率影响较大, 而当含碳量增加到一定水平后, 含碳量的变化对材料电导率的影响减小, 材料比容量的变化量也减少。

图 7 是含碳量为 $6.0\text{wt}\%$ 材料的 1C、2C 和 5C 充放电循环曲线, 可见所制备材料具有较好的

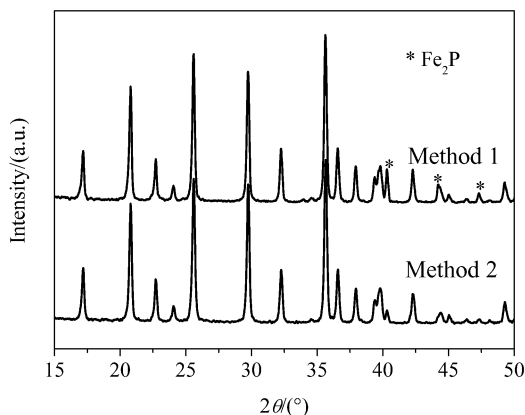


图 4 采用方法 1 和方法 2 所制备材料的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of materials synthesized by method 1 and method 2

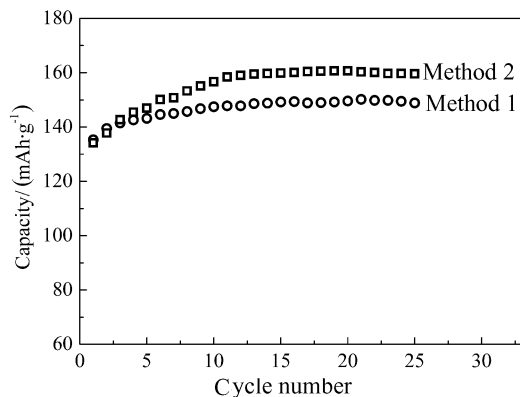


图 5 采用方法 1 和方法 2 所制备的 LiFePO_4 0.2C 倍率充放电条件下放电比容量和循环次数的关系
Fig. 5 Relationship between specific capacities and cycle number of LiFePO_4 synthesized by method 1 and method 2 at 0.2C charge-discharge rate

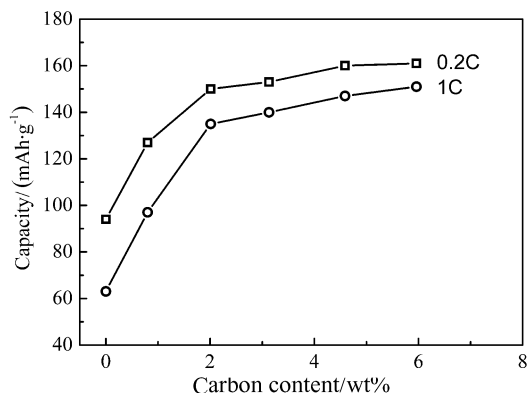


图 6 0.2C 和 1C 倍率充放电条件下 LiFePO_4 的放电比容量和含碳量的关系

Fig. 6 Variation of specific capacities as a function of carbon contents for LiFePO_4 at 0.2C and 1C charge-discharge rates

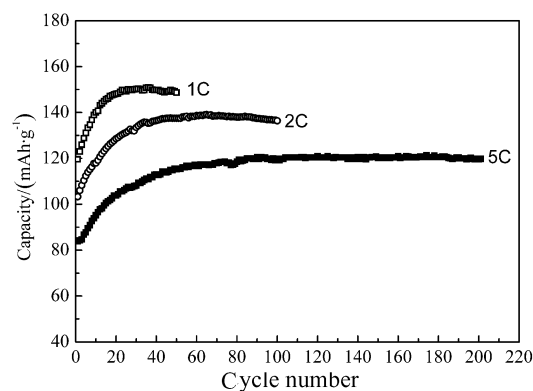


图 7 含碳量为 $6.0\text{wt}\%$ 的 LiFePO_4 材料 1C、2C 和 5C 倍率充放电时的循环性能

Fig. 7 Cycle performance of LiFePO_4 materials with $6.0\text{wt}\%$ carbon at 1C, 2C and 5C charge-discharge rates

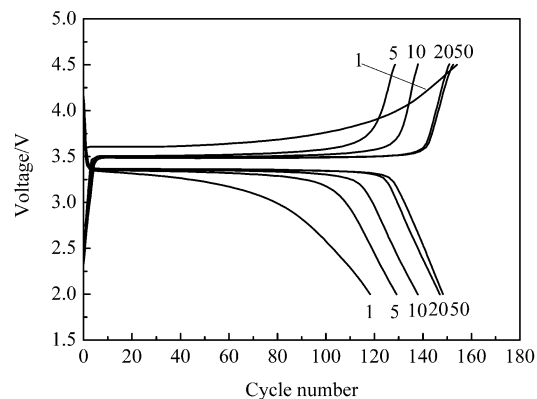


图 8 含碳量为 $6.0\text{wt}\%$ 的材料 1C 倍率时第 1、5、10、20 和 50 周的充放电曲线

Fig. 8 Charge-discharge curves of materials with $6.0\text{wt}\%$ carbon in the 1st, 5th, 10th, 20th and 50th cycle at 1C rates

比容量和循环性能, 2C 和 5C 的放电比容量分别达到 135 和 120mAh/g 以上, 2C 倍率充放电 100 次的放电比容量仍达到 137mAh/g, 5C 倍率充放电 200 次放电比容量维持在 120mAh/g. 从材料的 1C 充放电曲线(图 8)中可以看出, 在材料的充放电循环过程中, 首次充放电时电极的极化较大, 随着充放电次数的增加极化逐渐减小, 比容量相应地逐渐增加, 这种现象和材料颗粒团聚的紧密程度有关, 开始时材料颗粒团聚得较紧密, 电解液很难渗透进入这些团聚体的内部, 电极的极化较大, 随着充放电循环的进行, 这些团聚体逐渐变得松散, 电解液逐渐向团聚体的内部进行渗透, 电极的极化程度变小, 放电比容量逐渐增大^[21,22].

4 结论

1. 酚醛树脂在炭化过程中产生 H_2 和 CO 等还原性的气体, 这些还原性气体高温下能够和 $LiFePO_4$ 反应生成 Fe_2P 、 FeP 和 Li_3PO_4 , $LiFePO_4$ 的消耗和非活性物质的生成使材料中活性物质的含量降低.

2. 在材料制备过程中, 采用先在 650°C 处理后再于 750°C 焙烧的方法, 显著减少了 $LiFePO_4$ 的消耗和非活性物质的生成量, 提高了材料的容量.

3. 用酚醛树脂作炭源, 制备得到了含碳量为 6.0wt% 的材料, $LiFePO_4$ 的放电比容量在 0.2C、1C、2C 和 5C 倍率时分别达到 160、150、135 和 120mAh/g, 并且具有较好的循环性能, 表明酚醛树脂是一种较好的 $LiFePO_4$ 改性炭源.

参考文献

[1] Kanno R, Shirane T, Inaba Y, *et al.* *J. Power Sources*,

1997, **68**: 145.

[2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144** (4): 1188–1194

[3] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (3): A224–A229.

[4] Croce F, Epofanio A D, Hasson J, *et al.* *Electrochem. & Solid-State Lett.*, 2002, **5** (3): A47–A50.

[5] Chung S Y, Bloking J T, Ching Y M. *Nat. Mater.*, 2002, **1**: 123–128.

[6] 文衍宣, 郑锦平, 童张法, 等 (WEN Yan-Xuan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (1): 115–120.

[7] Chen Z, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**(9): A1184–A1189.

[8] Doeff M M, Hu Y, McLarnon F, *et al.* *Electrochem. & Solid-State Lett.*, 2003, **6** (10): A207–A209.

[9] Hu Y, Doeff M M, Kostecki R, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151** (8): A1279–A1285.

[10] Lausevic Z, Marinkovic S. *Carbon*, 1986, **24** (5): 575–580.

[11] Ozaki J, Ohizumi W, Oya A. *Carbon*, 2000, **38**: 1515–1519.

[12] 刘春玲, 郭全贵, 史景利, 等. 新型炭材料, 2004, **19** (2): 124–128.

[13] Huang H, Yin S-C, Nazarz L F. *Electrochem. & Solid-State Lett.*, 2001, **4** (10): A170–A172.

[14] Pekala R W. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**: 3221–3227.

[15] Lin C, Ritter J A. *Carbon*, 2000, **38**: 849–861.

[16] 施志聪, 李 晨, 杨 勇. 电化学, 2003, **9** (1): 9–13.

[17] 童 晓, 余尚先. 北京师范大学学报, 1997, **33** (3): 389–392.

[18] Franger S, Le Cras F, Bourbon C, *et al.* *Electrochem. & Solid-State Lett.*, 2002, **5** (10): A231.

[19] Arnold G, Garche J, Hemmer R, *et al.* *J. Power Sources*, 2003, **119–121**: 247–251.

[20] Kim H-S, Cho B-W, Cho W-I. *J. Power Sources*, 2004, **132**: 234–239.

[21] Liao X Z, Ma Z F, Wang L, *et al.* *Electrochem. & Solid-State Lett.*, 2004, **7** (12): A522–A525.

[22] Liao X Z, Ma Z F, He Y S, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152** (10): A1969–A1973.