

制备温度对热解炭包覆磷酸铁锂/气相生长碳纤维 复合正极材料的影响

邓 飞¹, 曾燮榕^{2,3}, 邹继兆^{2,3}, 黎晓华^{2,3}

(1. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072; 2. 深圳大学 材料学院, 深圳 518060; 3. 深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳 518060)

摘 要: 采用微波化学气相沉积法一步合成了热解炭包覆磷酸铁锂/气相生长碳纤维复合正极材料。借助 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、高分辨透射电镜和电化学测试仪等测试手段研究了不同制备温度对材料晶体结构、显微形貌和电化学性能的影响。结果表明, 当制备温度由 500℃ 升至 600℃ 时, 磷酸铁锂主晶相的颗粒尺寸没有发生明显变化, 而原位 VGCF 的网络程度却明显增加, 材料的放电比容量随之提高; 当制备温度进一步升高到 700℃ 时, 磷酸铁锂颗粒异常生长现象加剧, VGCF 直径较大且粗细不均, 材料的电化学性能变差。研究发现, 当温度为 600℃ 时, 材料表现出较优的电化学性能, 25℃ 在 0.2C、0.5C、1C 和 3C 倍率下的放电比容量分别可达 163、159、153 和 143mAh/g。

关 键 词: 磷酸铁锂; 热解炭; 气相生长碳纤维; 微波化学气相沉积; 锂离子电池

中图分类号: TM912

文献标识码: A

Effects of Preparation Temperature on Pyrolytic Carbon Coated LiFePO₄/ Vapor-grown Carbon Fiber (PCLFP/VGCF) Composite Cathode Material

DENG Fei¹, ZENG Xie-Rong^{2,3}, ZOU Ji-Zhao^{2,3}, LI Xiao-Hua^{2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 3. Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Pyrolytic carbon coated LiFePO₄/vapor-grown carbon fiber (PCLFP/VGCF) composite cathode materials were prepared by microwave chemical vapor deposition (MCVD) process. Effects of preparation temperature on microstructures and electrochemical properties of the composites were investigated. The results show that with preparation temperature increasing from 500℃ to 600℃, the discharge capacities of the composite electrodes are improved because of the gradual formation of conductive network of VGCF. However, it decreases when the preparation temperature is up to 700℃, which may be attributed to the exaggerated grain growth of LiFePO₄ and the reduction of VGCF network. In addition, the composite cathode materials prepared at 600℃ show better electrochemical properties, with the discharge capacity as high as 163, 159, 153 and 143mAh/g at rate of 0.2C, 0.5C, 1C, 3C, respectively (25℃).

收稿日期: 2010-12-23; 收到修改稿日期: 2011-02-24

基金项目: 深圳市政府“人才驿站—双百计划”(Shenfu [2008] 182); 深圳市科技计划基础研究项目(JC200903130266A); 深圳市科技计划项目(CXB201005240010A; ZD200904290044A)

Two Hundred Plan for Talent Station of Shenzhen (Shenfu [2008] 182); Science and Technology Project of ShenZhen (JC200903130266A); Science and Technology R&D Program of Shenzhen (CXB201005240010A; ZD200904290044A)

作者简介: 邓 飞(1980—), 男, 博士研究生. E-mail: fdeng80@yahoo.com.cn

通讯作者: 曾燮榕, 教授. E-mail: zengxier@szu.edu.cn

Key words: lithium iron phosphate; pyrolytic carbon; vapor-grown carbon fiber; microwave chemical vapor deposition; lithium ion batteries

磷酸铁锂(LiFePO_4)作为锂离子二次电池正极材料^[1],具有原料价格低廉、环境友好、高比容量和高安全性等特点而引起社会高度关注.然而, LiFePO_4 的本征电子电导率和离子电导率较低.目前,科学家们已经通过理论^[2-5]和实验^[6-8]证明了 LiFePO_4 具备高倍率充放电的能力,进一步加快了其商业化应用进程.

在提高 LiFePO_4 倍率性能的诸多方法中,纳米化^[9-10]、表面炭包覆^[11-12]以及离子掺杂^[13-16]是行之有效的手段.2005 年,美国阿贡国家实验室的 Belharouak 等^[17]首次提出一种气相热解炭包覆 LiFePO_4 的方法.该法形成的热解炭不仅可以在 LiFePO_4 颗粒表面形成一层热解炭薄层,而且可以填充活性物质颗粒间的孔隙,从而极大提高材料的能量密度和功率密度.近来,有关气相热解炭包覆电极活性物质的报道不断涌现^[18-20].

气相生长炭纤维(VGCF)由于具有优异的电、热传导能力以及良好的机械性能,作为一种优良的电池导电剂已有广泛应用^[21-23].Chen 等^[24]研究表明,在 LiFePO_4 正极材料中添加 VGCF 导电剂后,材料的首次放电比容量可提高两倍多.但是炭纤维的引入多采用与原料混合球磨的方式^[7, 24-25],这难免破坏了导电剂的初始结构,并在一定程度上提高了成本.微波法合成 LiFePO_4 始于日本学者 Higuchi 等^[26]的研究,该法具有加热均匀且反应迅速等显著特点.

作者曾采用自行研发的微波化学气相沉积(MCVD)设备合成了热解炭包覆磷酸铁锂/气相生长炭纤维(PCLFP/VGCF)复合正极材料^[27-30].进一步研究发现,制备温度作为 MCVD 过程中极为重要的热力学因素对材料的电化学性能影响显著.基于此,本工作重点研究了制备温度对 PCLFP/VGCF 复合材料结构和电化学性能的影响,分析了导致其外部规律的内因,并对材料的合成机理进行了初步探讨.

1 实验

1.1 材料制备

按化学计量比 1 : 1 : 1 分别称取 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (均为分析纯),并加入 2wt% 导电石墨(SuperP Erachem).混合后的粉体以无水乙醇为介质,在球磨机上球磨 6h(转速为

300r/min).得到的浆料在 120℃ 真空干燥 12h,于研钵中研磨 1h 后制得前驱体.将前驱体置于 MCVD 设备中,调整微波功率为 800W,在氩气保护下升温至预定温度(500~700℃).打开丙烯气体阀门,调节气体流量为 90sccm;保温 10min 后,关掉微波自然冷却至室温.

1.2 材料表征

材料的晶体结构由 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS)进行分析,衍射数据采用 MAUD 软件进行 Rietveld 精修.材料的显微形貌由 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM, HITACHI)进行观察,同时借助 X 射线能量色散谱仪(EDS, EDAX)进行成分分析.采用 JEM-2100F 型高分辨透射电镜(HRTEM)分析材料的微观结构;采用浓盐酸溶解称重法确定材料的含碳量.

1.3 电化学性能测试

装配 CR2032 型扣式电池对材料进行电化学性能测试.以铝片为正极集电极,其中正极活性物质(本实验制备的材料)和聚偏氟乙烯(PVDF)的质量比为 19:1,溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP).对电极为金属锂片,隔膜为 Celgard-2325,电解液为 LiPF_6 (1mol/L)的碳酸乙烯酯(EC)/二甲基碳酸酯(DMC) (体积比为 1:2)溶液.电池的装配在充满氩气的真空手套箱中进行.采用美国 Arbin 电池测试仪(BT2000)进行充放电测试,电压测试范围为 2.5~4.2V,温度为 25℃.

2 结果与讨论

图 1 是不同温度下制备材料的 XRD 图谱.由图可知,当温度为 500℃ 时即可合成以 LiFePO_4 (JCPDS: 83-2092, Pnma (62), $a=1.0334\text{nm}$, $b=0.601\text{nm}$, $c=0.4693\text{nm}$)为主晶相的复合材料,图谱中石墨相(JCPDS: 26-1079)的衍射峰主要来自前驱体中导电石墨的衍射;当制备温度为 600℃ 时,除 LiFePO_4 晶相的衍射峰强度增加外,没有发现其它明显变化;当制备温度为 700℃ 时,图谱中出现 Li_3PO_4 和 FeP 杂相的衍射峰.

图 2 是不同温度下制备材料的 FESEM 照片和 EDS 分析.当制备温度为 500℃ 时,合成的 LiFePO_4 颗粒粒径为 800nm 左右,前驱体中初始引入的导电

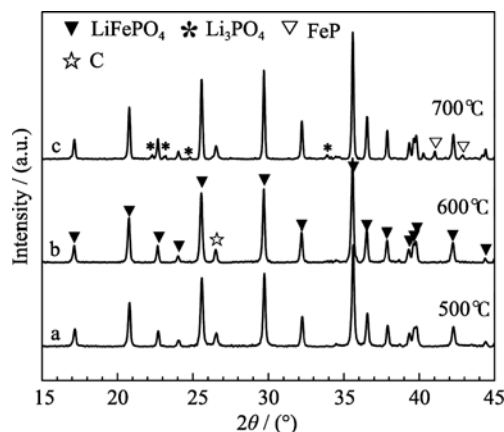


图 1 不同温度下制备 PCLFP/VGCF 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the PCLFP/VGCF composite materials prepared at different temperatures

石墨呈片状并均匀分布在 LiFePO_4 颗粒之间(图 2(a)); 在很多 LiFePO_4 颗粒和导电石墨表面还发现了大量原位生长的针状 VGCF, 形成一种近似海胆的结构(图 2(b)). 当制备温度为 600°C 时, LiFePO_4 颗粒粒径略有增大, 但仍小于 $1\mu\text{m}$ (图 2(c)); VGCF 的长度较 500°C 时增加, 网络化程度明显增强(图 2(d)). 当制备温度升为 700°C 时, LiFePO_4 颗粒近似呈球状, 且由于晶粒异常生长现象加剧而导致颗粒粒径明显增加(个别粒径已超过 $5\mu\text{m}$), 此时形成的 VGCF 直径较大且粗细不均(图 2(e)). VGCF 的形成是由于在 MCVD 过程中, 丙烯气体于微波加热特殊效应和/或含铁化合物的催化作用下发生热解-沉积过程而形成. 但也有文献表明^[31-32], 在无任何催化剂作用下亦可导致大量 VGCF 的形成. 因此, 有关该过程中 VGCF 的形成机理仍有待深入研究.

图 3 是不同温度下制备材料的放电曲线. 当制备温度为 500°C 时, 材料在 1C 倍率放电比容量为 143mAh/g ; 当制备温度为 600°C 时, 材料在相同条件下的放电比容量提高为 153mAh/g , 且放电平台更加平稳; 当制备温度升高为 700°C 时, 材料的放电比容量明显下降为 122mAh/g , 放电平台质量较前两者均有所降低. 结合之前的结构分析, 当制备温度由 500°C 升至 600°C 时, LiFePO_4 主晶相颗粒尺寸没有发生明显变化, 然而 VGCF 的网络化程度却明显增加, 这使得 600°C 制备的材料拥有更高的比容量和更加平稳的放电平台; 然而随着制备温度继续升高至 700°C , 材料中 LiFePO_4 颗粒异常生长现象加剧、VGCF 的长径比降低且伴有杂相出现, 这不仅增加了电化学反应过程中锂离子的扩散距离, 而且降低了材料的电子导电能力, 使得极化现象加剧, 材料的电化学性能降低.

鉴于 600°C 制备的材料具有相对较高的放电比容量, 实验详细研究了其结构、倍率充放电以及循环性能. 图 4 是该材料的 HRTEM 照片, 由图可知, LiFePO_4 颗粒表面生长的 VGCF 呈典型的核-壳结构, 与 ENDO 等^[22-23]的报道一致. VGCF 内部空心管核的直径约为 12nm , 外部乱层石墨面平行于中心核排列, 纤维外径为 34nm 左右. 除原位生长的 VGCF 外, 还在 LiFePO_4 颗粒表面发现了厚度不均的热解炭薄膜($\sim 5\text{nm}$). 热解炭薄膜的形成是由于丙烯气体于高温下热解后沉积在 LiFePO_4 颗粒表面而形成的.

图 5 是 Maud 分析软件对 600°C 制备材料的衍射数据所作的 Rietveld 精修图, 通过最小二乘法逼近原则进行定量分析, 最终得到复合材料中 LiFePO_4

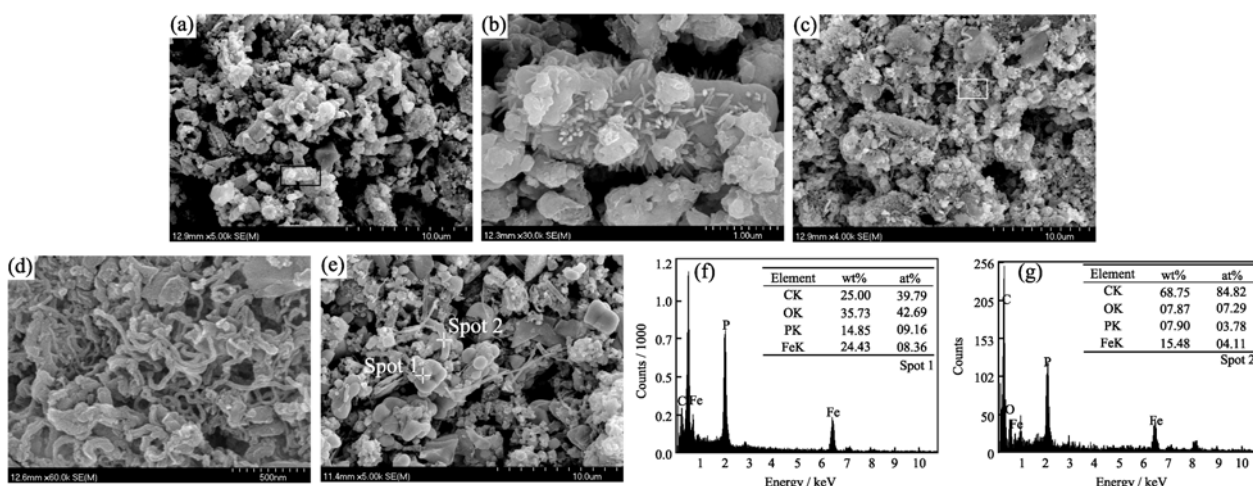


图 2 不同温度下制备 PCLFP/VGCF 复合材料的 FESEM 照片(a~e)和 EDS 分析(f,g)

Fig. 2 FESEM images and EDS analyses of PCLFP/VGCF composite materials prepared at different temperatures
(a) 500°C , (b) higher magnification of (a), (c) 600°C , (d) higher magnification of (c), (e) 700°C , (f) EDS analysis of spot 1, (g) EDS analysis of spot 2

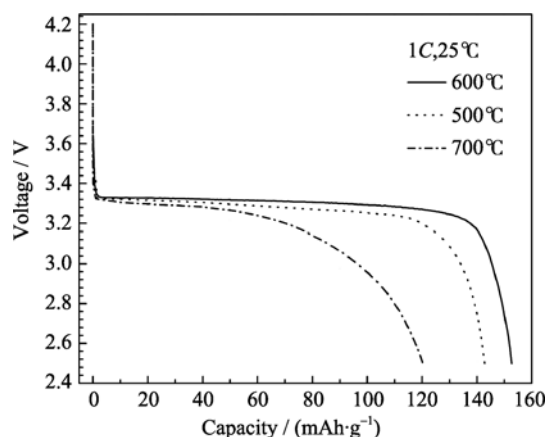


图 3 不同温度下制备 PCLFP/VGCF 复合材料的放电曲线
Fig. 3 Discharge curves of PCLFP/VGCF composite materials prepared at different temperatures

与石墨相的质量比约为 94:4, 其中石墨相的含量为 4.1wt%. 采用浓盐酸溶解法测得材料中的总含碳量为 6.0wt%, 这说明材料中除石墨相外, 其它形式的碳量为 1.9wt%左右. 结合图 4 给出的微观结构分析, 该部分碳主要以热解炭膜和 VGCF 形式存在, 但由于其石墨化程度和含量较低, 没有在 XRD 图谱中体现.

图 6 是 600°C 制备材料的倍率充放电曲线和循环性能, 由图可知, 材料在 0.2C、0.5C、1C 和 3C 倍率下的放电比容量分别为 163, 159, 153 和 143mAh/g, 且在 3C 高倍率下仍具有较为平稳的放电平台. 材料在 0.2C 和 0.5C 倍率放电时, 循环 50 次容量没有明显衰减; 在 1C 倍率放电时, 循环 50 次后容量衰减率小于 10%; 在 3C 高倍率放电时,

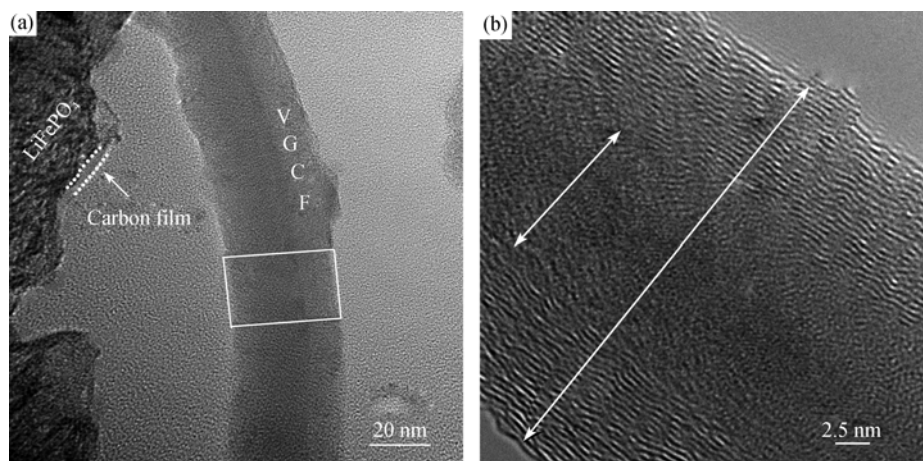


图 4 600°C 制备 PCLFP/VGCF 复合材料的 HRTEM 照片
Fig. 4 (a) HRTEM image of the PCLFP/VGCF composite materials prepared at 600°C and (b) the magnified image of the VGCF shown in (a)

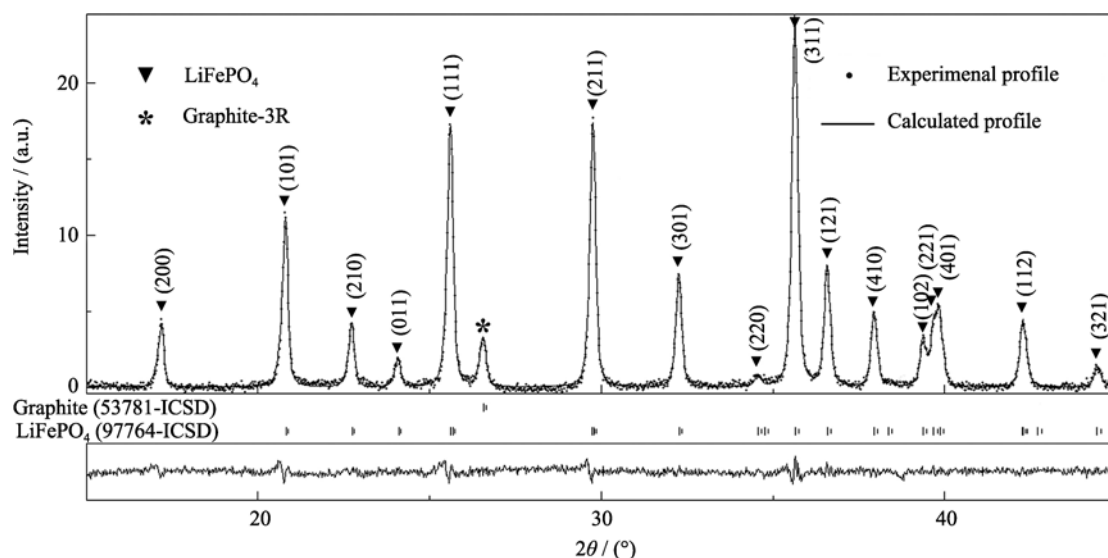


图 5 600°C 时制备 PCLFP/VGCF 复合材料的 Rietveld 拟合曲线
Fig. 5 Rietveld refinement of the PCLFP/VGCF composite material prepared at 600°C

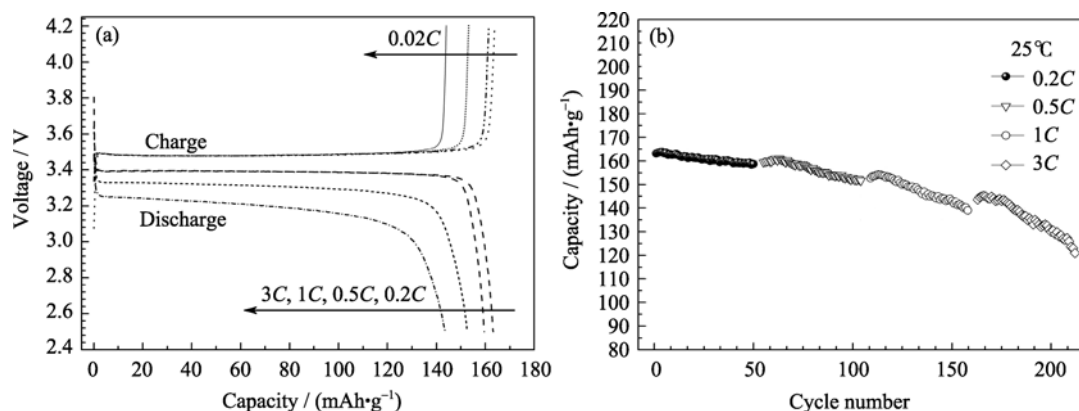


图 6 600°C 制备 PCLFP/VGCF 复合材料的恒流充放电曲线(a)和循环容量图(b)

Fig. 6 (a) Charge/discharge curves and cycling performance of the PCLFP/VGCF composite material prepared at 600°C

循环 50 次后的容量保持率仍可达 85% 左右。材料的充放电性能和循环寿命较其它有关微波法快速合成 LiFePO_4 类正极材料的报道有了明显提高^[24, 26], 这说明 MCVD 法作为一种新思路来高效合成优异 LiFePO_4 复合正极材料是切实可行的。

3 结论

采用 MCVD 法一步合成了 PCLFP/VGCF 复合正极材料, 主要结论如下:

1) 以草酸亚铁、氢氧化锂和磷酸二氢铵为原料, 借助导电石墨为微波吸收剂, 采用 MCVD 法可一步合成 PCLFP/VGCF 复合正极材料;

2) 当制备温度由 500°C 升至 600°C 时, LiFePO_4 主晶相的颗粒尺寸不发生明显变化, 但碳纤维的网络化程度显著增强, 材料的放电比容量随之提高; 当制备温度升至 700°C 时, 材料中 LiFePO_4 颗粒异常生长现象加剧、VGCF 的长径比降低且伴有杂相出现, 材料的电化学性能降低;

3) 600°C 制备的材料在实验所选的参数范围内具有最佳的电化学性能, 在 0.2C、0.5C、1C 和 3C 倍率下的放电比容量分别可达 163、159、153 和 143 mAh/g , 且具备良好的循环性能。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Najundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(4): 1188–1194.
- [2] Morgan D, Van der Ven A, Ceder G. Li conductivity in Li_xMPO_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) olivine materials. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7**(2): A30–A32.

- [3] Islam M, Driscoll D, Fisher C, *et al.* Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO_4 olivine-type battery material. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(20): 5085–5092.
- [4] Delmas C, Maccario M, Croguennec L, *et al.* Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade model. *Nature Mater.*, 2008, **7**(8): 665–671.
- [5] Laffont L, Delacourt C, Gibot P, *et al.* Study of the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ two-phase system by high-resolution electron energy loss spectroscopy. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(23): 5520–5529.
- [6] Sides C R, Croce F, Young Y Y, *et al.* A high-rate, nanocomposite LiFePO_4 /carbon cathode. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, **8**(9): A484–A487.
- [7] Li X L, Kang F Y, Bai X D, *et al.* A novel network composite cathode of LiFePO_4 /multiwalled carbon nanotubes with high rate capability for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**(4): 663–666.
- [8] Kang B, Ceder G. Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature*, 2009, **458**: 190–193.
- [9] Delacourt C, Poizot P, Levasseur S, *et al.* Size effects on carbon-free LiFePO_4 powders. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, **9**(7): A352–A355.
- [10] 高 剑, 应皆荣, 姜长印, 等(GAO Jian, *et al.*) 球形纳米晶 LiFePO_4 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备及电池研究. *无机材料学报*(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(1): 139–142.
- [11] Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, *et al.* Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *J. Power Sources*, 2001, **97-98**: 503–507.
- [12] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a LiFePO_4 -based composite cathode. *Electrochim. Acta*, 2001, **46**(23): 3517–3523.
- [13] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive

- phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.*, 2002, **1**: 123–128.
- [14] 唐致远, 高飞, 薛建军 (TANG Zhi-Yuan, *et al.*). $\text{Li}_{0.97+8}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料的制备及其电化学性能研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23(2)**: 295–300.
- [15] 周鑫, 赵新兵, 余红明, 等(ZHOU Xin, *et al.*). F 掺杂 LiFePO_4/C 的固相合成及电化学性能. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23(3)**: 587–591.
- [16] 华宁, 王辰云, 康雪雅, 等(HUA Ning, *et al.*). 碳热还原法制备 Zn 掺杂的 LiFePO_4 及其电化学性能. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2010, **25(8)**: 887–891.
- [17] Belharouak I, Johnson C, Amine K. Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated LiFePO_4 . *Electrochem. Commun.*, 2005, **7(10)**: 983–988.
- [18] Zhao B, Jiang Y, Zhang H J, *et al.* Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO_4 cathode materials. *J. Power Sources*, 2009, **189(1)**: 462–466.
- [19] Marcinek M L, Wilcox J W, Doeff M M, *et al.* Microwave plasma chemical vapor deposition of carbon coatings on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Li-ion battery composite cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156(1)**: A48–A51.
- [20] Nakamura T, Shima Y, Matsui H, *et al.* Synthesis of LiFePO_4/C composite particles by gas-solid phase reaction and their electrochemical properties. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**: A544–A549.
- [21] Tatsumi K, Zaghbi Y, Abe H. Anode performance of vapor-grown carbon fiber in secondary Lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142(4)**: 1090–1096.
- [22] Endo Y, Nishimura T, Takahashi K, *et al.* Lithium storage behavior for various kinds of carbon anodes in Li ion secondary battery. *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, **57(6/7/8)**: 725–728.
- [23] Endo M, Kim Y A, Hayashi T, *et al.* Vapor-grown carbon fiber basic properties and their battery applications. *Carbon*, 2001, **39(9)**: 1287–1297.
- [24] Chen C C, Liu M H, Chen J M. Influence of Addition of VGCF on LiFePO_4 Cathode Materials in Li-ion Batteries. 206th meeting of the Electrochemical Society. Honolulu: American Electrochemical Society, Meeting Abstracts, 2004: 413.
- [25] Jin B, Jin E M, Park K H, *et al.* Electrochemical properties of LiFePO_4 -multiwalled carbon nanotubes composite cathode materials for lithium polymer battery. *Electrochem. Commun.*, 2008, **10(10)**: 1537–1540.
- [26] Higuchi M, Katayama K, Azuma Y, *et al.* Synthesis of LiFePO_4 cathode material by microwave processing. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**: 258–261.
- [27] 曾燮榕, 邓飞, 邹继兆, 等. 碳包覆的磷酸铁锂微波制备方法和碳包覆的磷酸铁锂材料. 中国发明专利, CN101714634 A. 2010.05.26.
- [28] 曾燮榕, 邹继兆, 梅成, 等. 微波热解沉积致密化装置. 中国发明专利, CN1693872. 2005.11.09.
- [29] Deng F, Zeng X R, Zou J Z, *et al.* Design and synthesis of *in-situ* VGCFs improved LiFePO_4 composite cathode materials. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 2011, **14(1)**: 27–30.
- [30] Deng F, Zeng X R, Zou J Z, *et al.* Synthesis of LiFePO_4 *in situ* vapor-grown carbon fiber (VGCF) composite cathode material via microwave pyrolysis chemical vapor deposition. *Chinese Sci. Bul.*, 2011, **56(17)**: 1832–1835.
- [31] Zou J Z, Zeng X R, Xiong X B, *et al.* Preparation of vapor grown carbon fiber by microwave pyrolysis chemical vapor deposition. *Carbon*, 2007, **45(4)**: 828–832.
- [32] Ajayan P M, Nugent J M, Siegel R W, *et al.* Growth of carbon micro-trees. *Nature*, 2000, **404**: 243.