

2009-08-28

A Study On the LiFePO₄/MWCNTs Cathode Materials for Li-ion Batteries

You-yi PENG

Hai-yan ZHANG

Chun-hua HE

Wei XIE

Zhi-feng ZENG

Recommended Citation

You-yi PENG, Hai-yan ZHANG, Chun-hua HE, Wei XIE, Zhi-feng ZENG. A Study On the LiFePO₄/MWCNTs Cathode Materials for Li-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(3): 331-335.

DOI: 10.61558/2993-074X.2005

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss3/19>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

磷酸铁锂离子电池正极材料掺碳纳米管的研究

彭友谊*, 张海燕, 贺春华, 谢 慰, 曾志峰

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 应用球磨法于 LiFePO_4 掺杂多壁碳纳米管, 制成 $\text{LiFePO}_4/\text{MW CNTs}$ 复合电极, 然后以其组装成锂离子电池. 研究不同比例掺杂多壁碳纳米管对复合材料电极电化学性能的影响. XRD、SEM 表征及电化学性能测试表明, 多壁碳纳米管含量为 10% (by mass) 的 $\text{LiFePO}_4/\text{MW CNTs}$ 电极比其它比例的复合电极具有更优良的充放电性能, 而且极化小、稳定性强、充放电平台更平稳, 导电率更高. 在常温 0.1 C 下充放电, 首次充、放电比容量分别为 139 和 128.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率达 92.4%, 循环 40 次后, 电极比容量损失率仅为 5.3%.

关键词: 球磨法; $\text{LiFePO}_4/\text{MW CNTs}$; 电化学性能

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

锂离子电池因优良的充放电性能而得到广泛的应用, 但如何提高电池的容量和降低成本是目前进一步开发和商品化应用的关键. 自从 Goode-nough^[1] 小组首次报道橄榄石结构的磷酸铁锂能够嵌入和脱嵌锂离子以来, 人们又发现 LiFePO_4 具有高密度, 且性能稳定、安全性高、环境友好以及价格更加便宜等优点. 该材料理论比容量高, 为 170 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相对于锂金属负极具有平坦而适中的放电平台 (3.4 V 左右), 因此被认为是最具有潜力的锂离子电池正极材料. 但也存在电导率低和离子扩散速率慢^[2] 等问题, 导致其于大电流密度下放电的容量急剧下降, 循环性能也变差. 近年来, 许多研究者开展改善 LiFePO_4 性能的研究, 其中包括碳包覆^[3] 和掺金属^[4] 技术. 碳纳米管的导电率高, 比表面积利用率大, 在充放电过程中表现出良好的循环寿命. 本文采用球磨法, 将碳纳米管与 LiFePO_4 按不同比例混合制作成电极, 进而研究该材料的结构, 表面形貌以及各有关锂离子电池的电化学性能.

1 实验部分

1.1 电池制作

将 LiFePO_4 (深圳产) 与 MW CNTs (10~20 nm) 按不同比例 (分别标记为: A=5%, B=10%, C=15%, D=20%. 百分比表示 $\text{LiFePO}_4/\text{MW CNTs}$ 复合物中所含 MW CNTs 的质量, 下同) 混合, 放入行星球磨机内, 以无水乙醇作润滑剂、球磨 (球料比为 10:1、转速 330 r/min) 4 h 球磨后样品于真空干燥箱中 100℃ 下干燥 12 h 冷却后充分研磨 1 h 以此球磨的 $\text{LiFePO}_4/\text{MW CNTs}$ 作为正极活性材料, PVDF (Polyvinylidene Fluoride) 为粘结剂, 加入溶剂 NMP (N-Methyl pyrrolidone) 混合, 搅拌均匀, 待混合物出现相当黏度后把它涂敷在铝箔上. 之后经 100℃、真空干燥 12 h 再于 30 t 压力下辊压, 得到表面平整的 $\text{LiFePO}_4/\text{MW CNTs}$ 正极片. 其组分质量比分别为: $m(\text{LiFePO}_4) : m(\text{MW CNTs}) : m(\text{PVDF}) = (90-t) : t : 10$ (其中 t 为 $\text{LiFePO}_4/\text{MW CNTs}$ 复合物中 MW CNTs 所占分量, 分别为 5, 10, 15, 20). 以锂片作负极, 隔膜用 celgard2400 聚丙烯多孔膜, 电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}/\text{EMC}$ (1:1:1). 在充满氩气的手套箱 (米开罗那 Su-

per1220/750)中装配成 2032 型扣式电池,湿度要求低于 5×10^{-6} .

1.2 电池电化学性能测试

实验电池的充放电性能测试使用 LAND 电池测试仪 (CT2001A),充电电压区间为 2.5~4.2 V,放电倍率 0.1 C;循环伏安测试使用 Ch660 电化学工作站 (上海辰华),扫描电压区间: 2.5~4.2 V (vs SCE),扫描速率分别为 0.1、0.3、0.5、0.8 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.3 LiFePO_4 电极的物理表征

涂布后的正极片经干燥后,用 D/MAX-2200VPC 型 X 射线衍射仪 (日本理学)作 XRD 测试,CuK α 辐射,波长 0.1542 nm,管电压 50 kV,管电流 14 mA,以连续扫描方式采样,扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$,扫描角度范围 $10^\circ \sim 70^\circ$.用日立 S-3400N 型分析扫描电镜 (20 kV, SEM)观察正极片的形貌和粒度.

2 结果与讨论

2.1 极片表面结构

图 1 是上述的 LiFePO_4 和 $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ (B)极片的 XRD 图谱.两种极片的衍射峰位置均与 JCPDS 标准卡片的一致,说明该材料具有完美的橄榄石晶体结构.但 $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ 极片的衍射峰不如 LiFePO_4 的尖锐,吸收峰也比较低,因为 LiFePO_4 掺入碳纳米管后,其非晶态物质含量增加,晶态物质减少导致 XRD 的吸收峰高度降低^[5].由于碳纳米管含量相对较少,MWCNTs 的衍射峰不明显,从图中还可以看出, $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ 极片的吸收峰位置均与标准卡片 JCPDS 准确

吻合,说明了掺 MWCNTs 没有改变 LiFePO_4 的晶格位置.

图 2 是 LiFePO_4 和 $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ 的 SEM 照片.可以看出, a 的表面比较光滑均匀,但颗粒之间有团聚现象;而 b 的表面具有丰富的微结构,其中碳纳米管连接于颗粒之间,起到导电桥的作用,并形成疏松多孔的微观组织,使其具有更大的比表面积,这种微观组织可以让活性材料与电解液充分接触,从而缩短锂离子的扩散路程,增大锂离子的扩散速率,有利于提高 LiFePO_4 的电化学性能.表明掺杂碳纳米管可以提高 LiFePO_4 导电性.

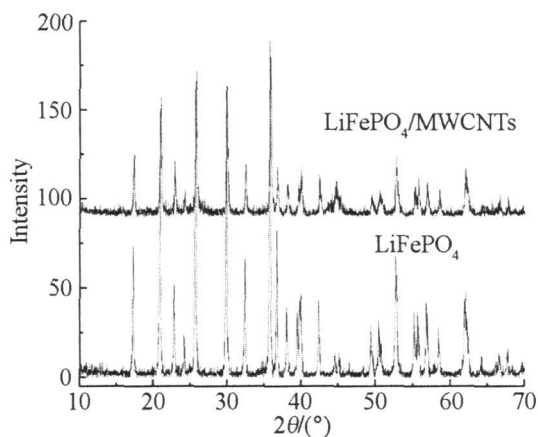


图 1 LiFePO_4 和 $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ 极片的 XRD 图谱
Fig 1 XRD patterns of the LiFePO_4 and $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ electrode

2.2 充放电及循环性能

不同多壁碳纳米管含量的 $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$

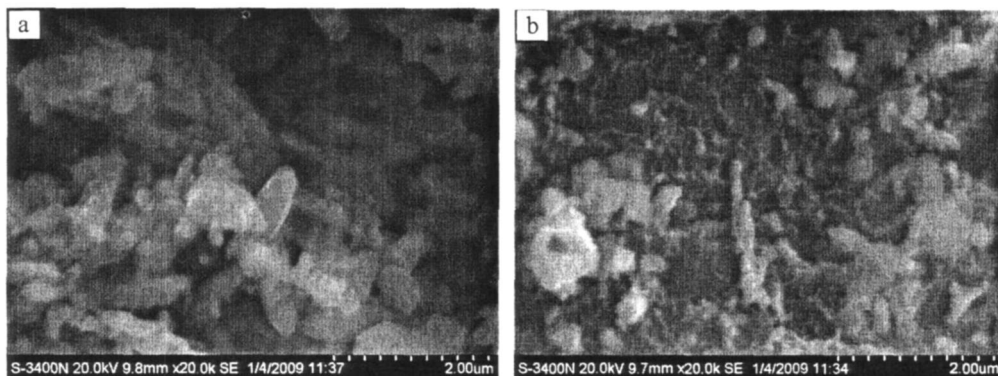


图 2 LiFePO_4 (a) 和 $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ (b) 的 SEM 照片
Fig 2 SEM images of the sample: LiFePO_4 (a) and $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ (b)

电极在 0.1C 下首次充放电曲线如图 3 所示. LiFePO_4 的理论充电电压平台约 3.5 V, 放电平台为 3.4 V, 二者之差仅 0.1 V. 由图可知, 在 0.1C 倍率下, A、B、C、D 4 个电极的充放电曲线表现出程度不同的极化效应, 但各充放电平台的电压均稳定在 3.35~3.5 V 之间波动. 其中, B 电极表现出更优良的充放电性能, 其首次充、放电比容量分别为 139, 128.5 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$; 库仑效率为 92.4%, 充电平台 3.5 V, 放电平台在 3.3~3.4 V 之间, 平台长而稳定, 二者差值接近 0.1 V, 极化较小. 由此可以认为以球磨法掺杂碳纳米管可以有效地提高该电极充放电性能, 原因即在适当时间的球磨能够提高碳纳米管的电化学活性^[6-8].

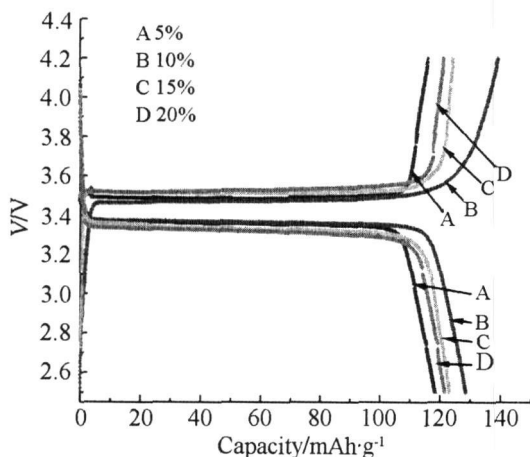


图 3 不同碳纳米管含量的 LiFePO_4 /MW CNTs 电极在 0.1C 下首次充放电曲线

Fig 3 Initial charge-discharge curves of LiFePO_4 /MW CNTs electrode with different contents of MW CNTs at 0.1C rate

图 4 为常温下, 碳纳米管含量为 10% (B) 和 15% (C) 的 LiFePO_4 /MW CNTs 电极在 0.1C 放电时的循环性能的比较. 可以看出, B 电极循环性能明显优于 C 电极. 前者的首次放电比容量为 128.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经 40 次循环后放电比容量为 121.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 损失率仅为 5.3%; 而后的首次放电比容量为 121.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经 40 次循环后放电容量降至 108.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量损失率 10.5%. B 电极循环性能环比较稳定, 这与前面的首次充放电性能的结论相吻合. 容量随着循环次数增加而下降, 其原因是充放电过程中, 活性物质晶格参数发生变化, 颗粒反复膨胀与压缩产生内应力, 引起颗

粒内部出现裂缝, 溶剂分子或离子进入结构内部引起电极材料结构的松散, 不利于锂离子的嵌入与脱出. 实验表明, 碳纳米管的掺入量应适当, 用量过多, 反而不利于提高活性物质循环性能, 因为 CNTs 表面活性较高^[9], 以其作为导电剂用于制备电极时有不易分散的缺陷, 一旦加入量过大, 掺杂过程中 CNTs 会相互缠绕, 未能发挥其提高活性物质导电率的有效作用. 但借助球磨法, 即可一定程度减轻 CNTs 的团聚和缠绕, 增大活性物质的反应面积, 从而降低电极极化, 有效地提高它的循环性能.

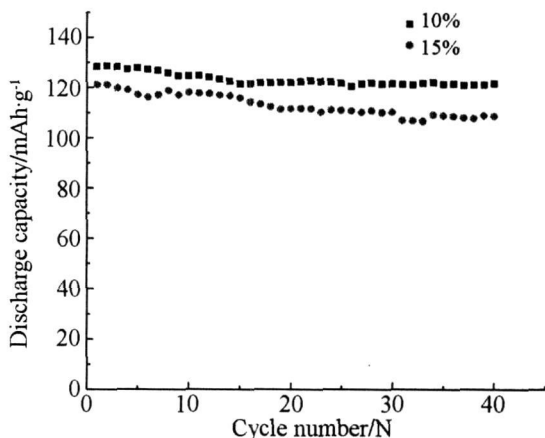


图 4 不同碳纳米管含量的 LiFePO_4 /MW CNTs 电极 0.1C 下的放电容量随循环次数变化

Fig 4 Relationship between capacity and cycle number for the LiFePO_4 /MW CNTs electrode

2.4 循环伏安

不同碳纳米管含量的 LiFePO_4 /MW CNTs 电极的循环伏安曲线如图 5 所示. 显然 B 电极峰形尖锐, 其氧化峰电位与还原峰电位处在 3.6 V 和 3.24 V 之间, 峰电位差最小, 即电极的可逆性好, 恰与图 3 充放电平台实验结果相呼应; 其次是 C 电极, 其氧化/还原峰电位在 3.7 V 和 3.2 V 之间, A 电极与 D 电极的峰电位差较大, 也与前面的充放电性能对比相契合. 以上说明了 B、C 电极的可逆性较好, 而 A、D 电极的极化较大.

对于完全可逆电极反应^[15], 根据 Nernst 方程: $\Delta\psi_p = \psi_{pa} - \psi_{pc} = \frac{57 \sim 63}{n}$, ψ_{pa} 、 ψ_{pc} 分别为阳极、阴极峰电位; $\Delta\psi_p$ 即其峰电位差, n 为电子转移数. 这里 $\Delta\psi_p$ 与扫描速率 v 无关. 但图 6 示明, B

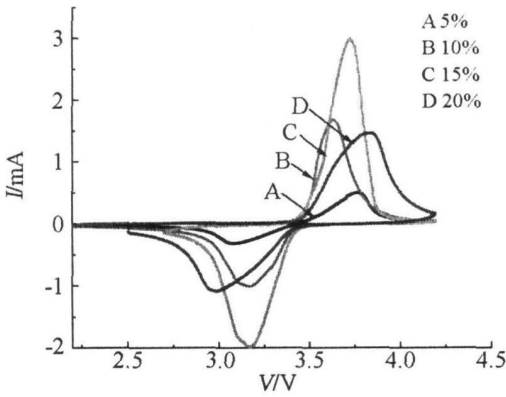


图 5 不同碳纳米管含量的 $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ 电极的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammograms of the $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ electrode with different MWCNTs contents at a scan rate of 0.1 mV/s

电极的极化随扫描速率的增加而变大, 而相应的 $\Delta\Psi_p$ 越来越大. 因此可以认为, 该电极反应并非完全可逆反应. 参照文献^[10], 其 $\Delta\Psi_p \sim \lg v$ 变化可由下式表示^[10]:

$$\Delta\Psi_p = \text{常数} + \frac{20}{\alpha n} \lg v \quad (1)$$

式中 α 为迁移常数, 在相同的迁移常数和电子迁移数 n 的条件下, 氧化还原电位差随 v 的增加而增大. 原因是过快的扫描速率会导致双电层充电电流密度和溶液欧姆电位下降程度增大, 使材料的利用率降低.

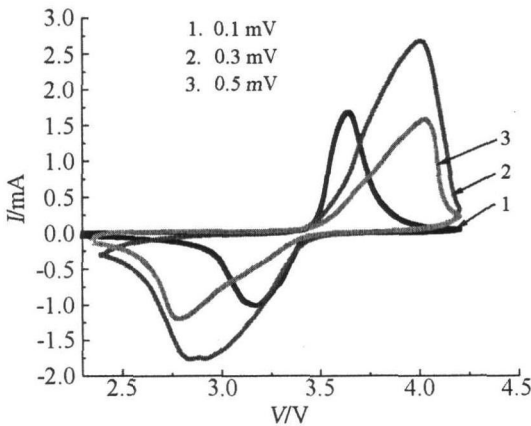


图 6 碳纳米管含量为 10% 的 $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ 电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig 6 Cyclic voltammograms of $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ electrode containing 10% MWCNTs at different scan rates

图 7 示出 $0.8\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, B 电极的循环伏安曲线随循环次数的变化, 氧化还原峰电位差随着循环次数增加而增大, 但是差值变化不大. 表明在相对较大的扫描速率下, B 电极的极化程度不会随着循环次数的增加而大幅度加深, 体现了较好的稳定性. 掺入适量的碳纳米管, 可以有效地提高磷酸铁锂复合电极的循环稳定性, 这与图 4 的结论相契合.

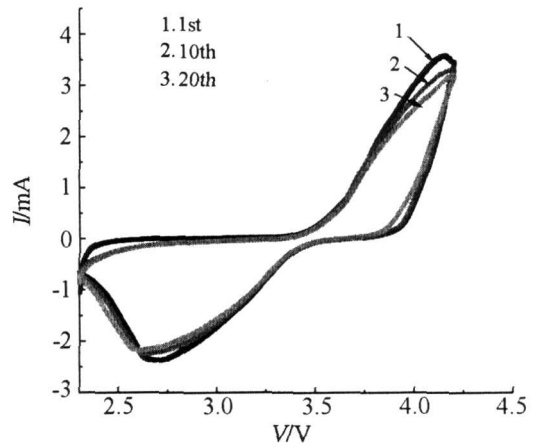


图 7 碳纳米管含量为 10% 的 $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ 电极的循环伏安曲线随循环次数的变化关系

Fig 7 The relationship between $I \sim V$ curves of $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNTs}$ electrode containing 10% MWCNTs and cycle times at a scan rate of 0.8 mV/s

3 结 论

由球磨法制备的掺杂碳纳米管的磷酸铁锂具有完美的橄榄石结构, 球磨掺杂之后没有改变磷酸铁锂的结构. 在常温, 0.1C 倍率下显示出优良的充放电特性和稳定的充放电平台, 其中以碳纳米管含量为 10% 的复合电极充放电性能最优, 首次充放电比容量分别为 139 和 $128\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 效率为 92.4% . 循环 40 次后放电比容量为 $121.7\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量损失率仅为 5.3% , 循环伏安测试表明, 该电极具有较优良的可逆性和循环稳定性.

本法可为改进提高锂离子电池磷酸铁锂正极材料的电化学性能提供一定的参考依据.

参考文献 (References):

[1] Padlhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B, et al. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of the Elec-

- trochemistry Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] Padhi A K, Nanjundawany K S, Goodenough J B, et al. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(5): 1609-1613.
- [3] Kim J K, Chenivaly G, Ahn J H, et al. Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO_4 synthesized by a modified mechanical activation process[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69: 2371-2377.
- [4] Chung S Y, Jason T B, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(10): 123-128.
- [5] SHI Zhìcong(施志聪), LI Chen(李晨), YANG Yong(杨勇), et al. The electrochemical performance studies on novel LiFePO_4 cathode materials for Li -ion batteries[J]. *Electrochemistry*, 2003, 9(1): 10.
- [6] XU Ji-yi(徐吉勇), FAN Xu(范旭), SUN Wei(孙唯). Effects of mechanical ball milling on the electrochemical reactivity of carbon nanotubes[J]. *Guangdong Chemical Industry*(in Chinese), 2008, 9(35): 16.
- [7] Lawrence N S, Deo R P, Wang J. Comparison of the electrochemical reactivity of electrodes modified with carbon nanotubes from different sources[J]. *Electroanalysis*, 2005, 17(1): 65.
- [8] LIU Pei-song(刘培松). The application of carbon nanotubes in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Material Industry*, 2007, 6: 41.
- [9] ZHANG Wan-hong(张万红), FANG Liang(方亮), YUE Min(岳敏), et al. Application of carbon nanotubes as anode materials for Li -ion battery [J]. *Battery Bimonthly*, 2006, 36(1): 50-51.
- [10] YANG Jun, JIE Jing-ying. The test of theory and technology about chemical electrical source[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 47-48.

A Study On the $\text{LiFePO}_4/\text{MW CNTs}$ Cathode Materials for Li -ion Batteries

PENG You-yi*, ZHANG Hai-yan, HE Chun-hua, XIE Wei, ZENG Zhi-feng

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The $\text{LiFePO}_4/\text{MW CNTs}$ composite was synthesized by ball milling, then the composite electrode was assembled into button lithium-ion batteries. The structure and morphology of the samples, the electrochemical performance of the electrodes were investigated by ways of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and charge-discharge capacity tests. The electrochemical performance of the composite electrodes with different MWNTs contents were studied. The results indicated that the composite electrode containing 10% MWNTs (by mass) exhibited the most excellent electrochemical performance with the initial charge-discharge capacities of $139 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $128.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, and a Coulun efficiency of 92.4% at 0.1C rate under room temperature. Compared to the electrodes with the different MWNTs contents, it had the longest and steadiest charge-discharge platform, at the same time, it had the lowest polarization, keeping 94.7% of the initial capacity over 40 cycles.

Key words: ball milling; $\text{LiFePO}_4/\text{MW CNTs}$; electrochemical performance