文章编号: 1006－4729(2008)02－0172－06

$LiFePO_4$ 表面碳包覆方法中碳源的碳化研究*

张俊喜[1], 曹小卫[1,2], 李 雪[1,2], 徐 娜[1], 颜立成[3]

(1. 上海电力学院 能源与环境工程学院, 上海 200090; 2. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200072; 3. 杭州师范大学 教务处, 浙江 杭州 310036)

摘 要: 采用热重分析(TG-DTA)和扫描电子显微镜(SEM)研究了磷酸铁锂碳包覆工艺中不同碳源的碳化过程以及碳化产物的形貌特征. 实验选取了抗坏血酸、蔗糖、葡萄糖、醋酸纤维、环糊精, 以及酚醛树脂等几种有机物作为碳源, 根据测试结果结合不同类型碳源的物理、化学性质, 分析了不同类型碳源的碳化过程及其碳化产物的形成. 围绕磷酸铁锂的电极过程的需要, 对碳源的选择作了分析讨论.

关键词: 碳包覆; 碳源; 碳化; $LiFePO_4$
中图分类号: TQ127.1+2 文献标识码: A

Study on the Carbonation of Carbon Source in the Carbon Coating Treatment of $LiFePO_4$

ZHANG Jun-xi[1], CAO Xiao-wei[1,2], LI Xue[2], XU Na[1], YAN Li-cheng[3]

(1. School of Thermal Power and Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;
2. School of Thermal Power & Environmental Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
3. Hangzhou Teachers University, Hangzhou 310036, China)

Abstract: The carbonation of various carbon sources in carbon coating process of $LiFePO_4$ is investigated by using simultaneous thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) and scanning electron microscopy (SEM) methods. The carbonation mechanisms of various carbon sources are analyzed according to the results of measurements and the physical and chemical properties of the organic compounds that act as carbon source. Combined with the carbon coating process, the choice of carbon source is also discussed.

Key words: carbon coating; carbon source; carbonation; $LiFePO_4$

$LiFePO_4$ 作为一种新型的锂离子电池正极材料, 以其原料来源广、热稳定性高、环境友好无污染等优点而成为最具潜力的正极材料之一. 由于结构固有的限制, $LiFePO_4$ 的导电性能和锂离子

收稿日期: 2008－02－25(特约稿)
作者简介: 张俊喜(1969－), 男, 教授, 山西汾西人. 主要从事材料化学、电化学的研究和应用. E-mail: zhangjunxi@shiep.edu.cn
基金项目: 教育部科技研究重点项目(205055); 中国航天科工集团支撑技术基金项目(DL01-2004); 上海市重点学科建设基金(P1304); 上海市科学技术委员会研发基地专项基金(06DZ22010).

在材料本体及固液界面之间的迁移速度很大程度上限制了 $LiFePO_4$ 的电化学性能, 影响了这一材料在商业化电池中的应用. 因此, 提高 $LiFePO_4$ 的离子及电子传导率就成为近期的研究热点. 在改性的方法研究中发现碳包覆是一种有效的手段, Prosini 通过在烧结时添加导电炭黑的方法使 $LiFePO_4$ 的导电性能大大提高[1], Ravet 和 Chen 在碳包覆方法和碳源选择方面作了有益的尝试[2,3]. 从已有的报道来看, 在碳包覆中采用不同的碳源和不同的添加方法, 所得结果也有所不同[4,5]. 实际上, 碳包覆方法在此之前已是其他功能性复合材料的研究热点之一[6-8]. 但在磷酸铁锂的碳包覆研究中, 对包覆过程中碳源的碳化进行研究的报道较少[9], 尤其是对不同类型碳源碳化的规律性研究更是有待深入. 本文考察了几种不同类型碳源的碳化过程, 碳化产物的形貌及性质. 为进一步优化 $LiFePO_4$ 的性能提供理论支持.

1 实验方法

实验中, 选取抗坏血酸、蔗糖、葡萄糖、醋酸纤维、环糊精、酚醛树脂等几种有机物作为碳源. 碳源的热重分析 (TG-DTA) 采用热分析仪 (Netzsch STA409) 测试, 温度范围为 20~900 ℃, 升温速度为 10 ℃/min, 氮气流量为 25 ml/min. 采用 Sirion200D1615 (IFE) 场发射扫描电子显微镜观察所合成的碳化产物的形貌.

2 结果与讨论

2.1 碳化过程分析

有机物在惰性气氛下加热到较高温度时, 将发生一系列的化学反应, 所含的 H, O, N 等原子不断减少, 碳不断富集, 最后形成纯碳. 随着温度的升高, 有机物中部分键发生断裂, 并组成更稳定的键. 一般来讲, 在生成低分子化合物 (如 CO, CO_2, H_2O, 醇和少量焦油) 的同时, 进行着芳构化和芳香环的缩合和聚合. 这两类反应常相互重叠或交叉进行, 其过程取决于原料的组成结构和环境条件.

2.1.1 糖类的碳化

在 $LiFePO_4$ 碳包覆中, 糖类是常用的碳源, 目前报道的有蔗糖、葡萄糖、糖原、纤维素[4,10-13]等. 图 1 是蔗糖和葡萄糖的热重-差热分析结果.

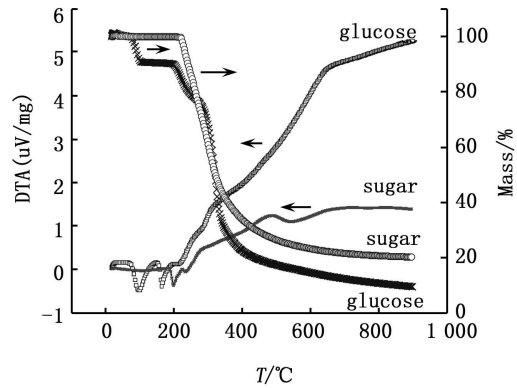


图 1 蔗糖和葡萄糖的热重-差热分析

从图 1 中可以看出, 糖类在惰性气氛中热裂解时, 可以分为 4 个阶段.

(1) 小于 150 ℃ 发生熔融, 脱出物理吸附的水分;

(2) 150~240 ℃ 部分位置的氢和羟基结合脱除结构水, 伴有 C=O 键和 C=C 键形成;

(3) 240~400 ℃ 发生环键热裂解, C-O 键和 C-C 键通过自由基反应而断裂, 导致大量的焦油、水、CO 和 CO_2 生成;

(4) 大于 400 ℃ 形成 C4 原子残留物. 温度在 400 ℃以上时, 发生脱氢现象; 当温度达到 700 ℃时, 对人体有害的苯系类化合物生成; 800 ℃时, 稠环类化合物明显增多, 逐渐芳构化反应形成类碳层结构[14].

整个过程中, 主要热裂解发生在 210~320 ℃的范围内, 最终失重 80% ~90%. 从热重曲线来看, 葡萄糖随着温度升高所发生的变化是符合上述规律的, 葡萄糖属于单糖, 在温度升高时, 高活性的单分子随即发生相应的变化. 但蔗糖在 200 ℃以下是相当稳定的, 蔗糖是由两分子葡萄糖的半缩醛羟基之间缩去一分子水而相互连接的. 蔗糖作为二元糖, 产生裂解所需的能量较高, 裂解产物较为复杂. 结晶蔗糖加热至 160 ℃, 便熔化成为浓稠透明的液体. 加热时间延长, 蔗糖则分解为葡萄糖及脱水果糖. 在 190~220 ℃的较高温度下, 蔗糖便脱水缩合成为焦糖. 随着温度的升高, 蔗糖进一步碳化、聚合, 同时生成二氧化碳、一氧化碳、醋酸及丙酮等气相产物和糠醛类化合物. 因此, 在 200~400 ℃这一阶段, 升温速度要慢, 避免造成大量焦油逸出. 比较这两种糖的热分解结果可以看出, 蔗糖的碳残留量比葡萄糖要高. 蔗糖由于溶

化后形成有一定黏度的液体，容易涂覆在活性物质表面，而且由于分解产生的气体使蔗糖形成泡沫，在后续的碳化中容易形成更小的碳颗粒，具有很大的比表面积．蔗糖作为碳源具有价格低、原料易得的优点．因此，在目前碳源的选择中，多数是以蔗糖为主．

图 2是醋酸纤维素的热重分析曲线．从图 2可以看出，醋酸纤维素在温度低于 300 ℃时基本稳定，只发生分子内部脱水作用生成脱水纤维素．大于 300 ℃后，则开始剧烈分解，脱水纤维素进一步快速解聚，形成葡萄糖和轻质气体．随着温度的进一步升高，葡萄糖发生异裂，开始芳构化，同时产生小分子逸出，到 400 ℃时重量的变化已经基本稳定[15]．醋酸纤维素是一种醋酸化多糖，具有较大的分子量，与前面的蔗糖、葡萄糖比较，可以看出，随着分子量的增加，糖类发生大幅分解所需的温度更高．醋酸纤维素最后碳残留量在 10%左右，与葡萄糖相近．

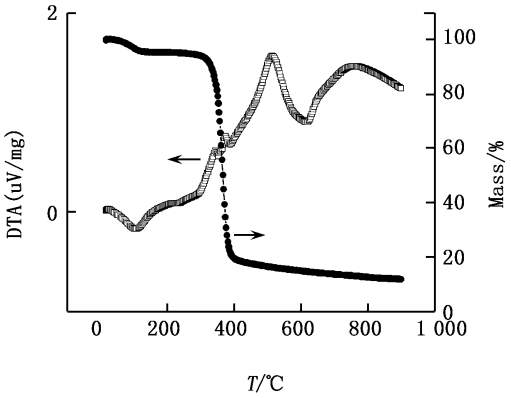


图 2 醋酸纤维素的热重 差热分析

2.1.2 芳香类的碳化

在 $LiFePO_4$碳包覆碳源的应用中，有采用芘（$C_{16}H_{10}$）、间苯二酚和甲醛合成的碳溶胶等作为碳包覆碳源[5,16]．

图 3是酚醛树脂的热重曲线．从图 3可以看出，与糖类不同，酚醛树脂随着温度的升高，其重量是逐渐变化的．在低于 180 ℃时，重量的变化很小，主要对应于附着水分的脱除，在 180～320 ℃时，发生缩合脱水或者端基断裂形成小分子；在 320～400 ℃时，会发生氧的脱除；在 400～510 ℃时，整个聚合体开始解体，彼此分离形成松散的网络，其中部分片断相互聚合脱去一些小的分子，同时生成酚类，随后进一步脱氢，芳构化，稠合度增加[17,18]．最终碳残留量在 10%左右．

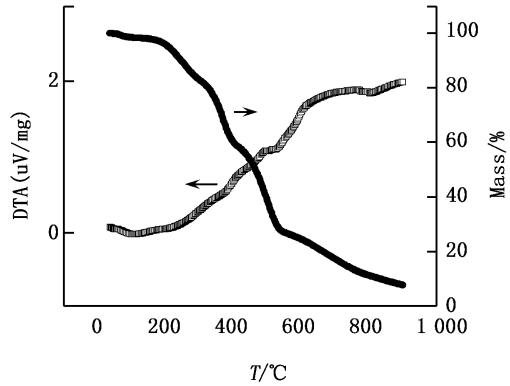


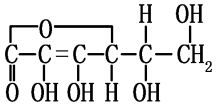
图 3 酚醛 树脂的热重 差热分析

芳香类化合物由于有苯环的存在，使其热稳定性能大大提高，苯环结构在惰性气氛下加热时，不会发生苯环的开裂，却能发生缩合或聚合反应（除非有镍催化剂存在，并在氢压下才能使其先变成环己烷后才能断环）．随着温度的升高，芳香聚合物转化为稠环化合物，并随着稠合数和稠合程度的增加，热稳定性进一步增加．芳香类化合物的热分解反应主要是脱除环周围的氢原子和其他杂原子，然后进一步热聚合，逐步形成类似石墨结构的聚合碳．所以，从热重分析来看，芳香族聚合物在整个升温过程中都在发生分解，重量在逐渐减小，这与糖类的热分解有较大的差别．

2.1.3 其他类有机物的碳化

除了上述两类有机物外，还有许多有机物作为碳源，如抗坏血酸（Vc）、环糊精、食用油，以及由工艺过程产生的有机化合物（如溶胶 凝胶中的柠檬酸等）[19-22]．

图 4是 Vc的热重分析图．Vc是一种己醣醛基酸[23]，结构式为



由于羰基和烯二醇基相邻，构成了 Vc特有的酸性和还原性，因而其化学性质比较活泼．Vc在有氧条件下加热降解成脱氢抗坏血酸，在无氧条件下能分解成二酮古洛糖酸[24]．图 4为 Vc的热重 差热分析示意．

由图 4可知, Vc在温度低于 190 ℃时比较稳定, 在 200 ~250 ℃开始剧烈分解, 主要是脱水、脱羧基等; 随着温度的升高, 分解过程变得缓慢. 这一阶段, 除了形成小的片断转化为小分子气体 (如 CO_2)或 C4结构, 同时进行芳构化过程.

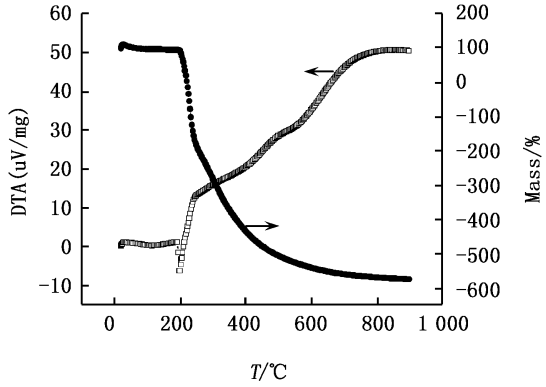


图 4 Vc的热重 差热分析

Vc在 $LiFePO_4$ 的合成中有着特殊的作用, 除了实现碳包覆的功能外, 由于其优良的还原性, 尤其是在液相合成体系中可以避免 Fe(II)组分的氧化[19].

环糊精是由 6 ~8个葡萄糖聚合成的环状分子. 实际上也是一种多糖, 只是与淀粉、纤维素相比, 它通过聚合后形成了独立的环状结构, 由于这种特殊的结构, 使得它在催化、络合等方面有着特殊的作用. 图 5是环糊精的热重分析图.

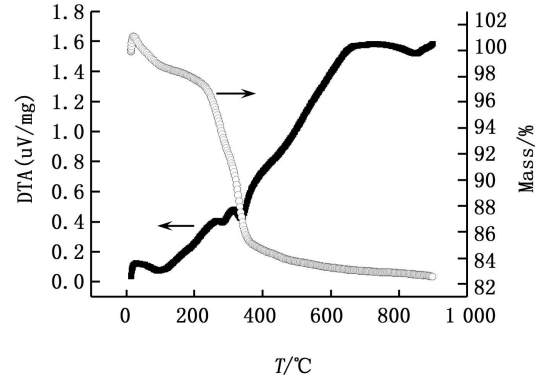


图 5 环糊精的热重 差热分析

由图 5可知, 随着温度的升高, 环糊精开始解聚, 脱水. 温度升高至 200 ℃后, 它的分解过程就与其他糖类类似, 经历部分位置的氢和羟基结合脱除结构水, 伴有 C=O键和 C=C键形成; 继而发生环键热裂解, 形成 C4碳原子残留物; 最后发生脱氢现象、芳构化反应形成类碳层结构. 环糊精在 900 ℃时碳残留量较高, 接近 20%.

2 2 不同碳源碳化后的形貌特征分析

根据碳化所处的相态碳化过程, 可分为气相碳化、液相碳化和固相碳化 3种. 在 $LiFePO_4$ 的碳包覆方法中则以液相碳化为主. 液相碳化主要对应着低熔点的有机物, 在碳化过程开始前以液相状态存在, 如糖类中的单糖、二糖和部分多糖以及分子量较低的聚合物, 这些物质在 150 ~300 ℃熔融形成液态, 然后进一步发生 C-C键的断裂和 C=C键的形成, 继而裂解成 C4片断进行芳构化, 形成稠环结构, 最后形成碳晶; 而固相碳化则主要是指大分子聚合物, 在碳化过程中由于形成体形结构, 具有较高的熔点, 在发生碳化时还能保持一定的形状, 但是, 其碳化过程也是经历了裂解、芳构化和稠环芳烃的过程, 最终形成微晶石墨结构或更高温度下的石墨化, 形成石墨晶体. 磷酸铁锂碳包覆过程中, 由于受磷酸铁锂热处理工艺的影响, 温度一般不会超过 800 ℃, 因此, 磷酸铁锂表面包覆的碳层主要以石墨微晶形态出现.

图 6是几种糖类在 800 ℃下碳化后的形貌.

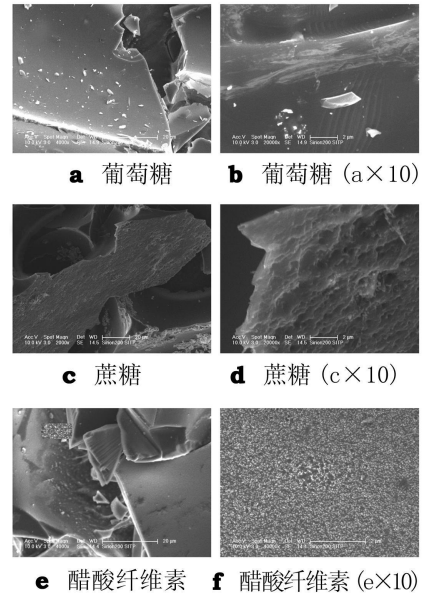


图 6 几种糖在 800 ℃碳化后的形貌

由图 6可知, 葡萄糖碳化后的碳比较致密. 因为葡萄糖的熔点为 146 ℃, 而且在熔融时即开始分解. 随着温度的升高, 葡萄糖不断进行着碳化过程, 所生成的气相小分子在碳化时同时逸出, 形成的气孔较少. 而蔗糖受热后就开始熔融形成有一

定黏度的液体,在温度高于 160 ℃后开始分解,产生的气相小分子使液相的蔗糖形成疏松的泡沫状形态,在随后的碳化过程中这些泡沫不再发生变化.因此,碳化后所得到的碳非常疏松,中间充满了尺寸较大的气孔.

对磷酸铁锂碳包覆层来说,正是希望所包覆的碳表面具有大的比表面积,这样便于与电解液充分浸润,有利于锂离子的嵌入迁出.因此,采用蔗糖作为表面包覆碳源可以获得电化学性能较高的磷酸铁锂材料[4-10].对醋酸纤维素而言,作为热塑性树脂,没有明显的熔点,随着温度的升高,逐渐开始脱水,继而软化、分解.由图 2可知,醋酸纤维素在 400 ℃以下重量变化就基本稳定了.这说明在碳化过程中,它没有像蔗糖那样形成黏稀的液体后分解,而是在软化的同时很快就发生碳化过程.所以,从形貌来看,醋酸纤维素碳化后的碳比蔗糖致密,但还存在大量的纳米级微孔,这种微孔的存在,使碳层具有很大的比表面积.因此,采用醋酸纤维素也可以获得性能较好的磷酸铁锂材料[13].

图 7是酚醛树脂碳化后的表面形貌图.

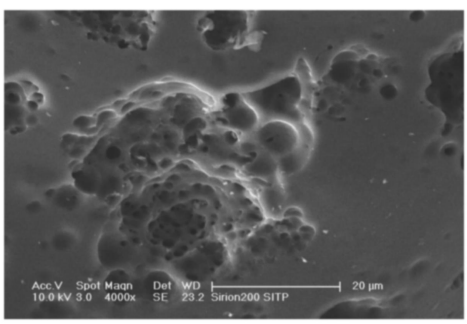
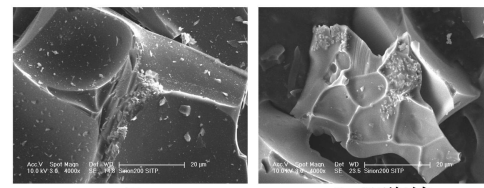


图 7 酚醛树脂在 800 ℃碳化后的形貌

在磷酸铁锂碳包覆中采用的热塑性酚醛树脂,随着温度升高,树脂开始熔融,同时进行分解,所产生的酚单体在较高的温度下气化,使得碳化后的碳中有大量的气孔,孔径在几个微米左右.其中还存在大量微孔,尺寸较小,在 100 nm左右.由于酚醛树脂的溶解需要有机溶剂,在磷酸铁锂碳包覆中一般采用溶胶形态的酚醛树脂作为前躯体[25].采用芳香族聚合物作为碳源,则在整个热处理过程中都伴随着碳化过程,这样,在 $LiFePO_4$晶粒形成时,表面的碳源则正好转化为包覆的碳层,能够形成结合紧密的包覆层,也可以得到性能较好的磷酸铁锂材料.

图 8是 Vc和环糊精在 800 ℃碳化后的形貌图. Vc的熔点在 190 ℃左右,结合图 4的热重曲线,在 200 ℃出现一个吸热峰,对应着 Vc的熔融,随后即发生剧烈的分解,与其他有机物一样,这些初期产生的气体使得碳化后的碳形成大量的微孔.环糊精的碳化与 Vc相近.研究表明,环糊精热解碳有更好的结晶性.这使碳化后的 $LiFePO_4$有着更好的导电性[26].



a Vc **b** 环糊精

图 8 Vc和环糊精在 800 ℃碳化后的形貌

3 结 论

(1) $LiFePO_4$碳包覆方法中常用的几种碳源的碳化过程和碳化产物的形貌与其物理化学性质关系密切.

(2)糖类的碳源随着分子量的增加,开始热裂解的温度逐渐增高.

(3)碳化产物的形貌受化合物的熔点及其熔化后的形态,以及分解温度的影响,所形成的碳中的气孔的尺寸也有所不同.

参考文献:

[1] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a $LiFePO_4$-based composite cathode[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 3 517-3 523.

[2] Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite[J]. J Power Source, 2001, 97/98: 503-507.

[3] Chen H Z, Dahn J R. Reducing carbon in $LiFePO_4$/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149: A1 184-1 189.

[4] Konstantinov K, Bewlay S, Wang G X, et al. New approach for synthesis of carbon-mixed $LiFePO_4$ cathode materials[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50: 421-426.

[5] Nakamura T, Miwa Y, Tabuchi M, et al. Structural and surface modification of $LiFePO_4$ olivine particles and their electrochemical properties[J]. J Electrochem Soc, 2006, 153: A1 108-1 114.

[6] Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichinashi T, et al. Opening carbon nano-tubules with oxygen and implication for filling[J]. Nature, 1993, 362: 522-525.

[7] Ajayan P M, Iijima S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes[J]. Nature, 1993, 361: 333-334.

[8] Saito Y, Oikuda M, Yoshikawa T, et al. Correlation between volatility of rare-earth-metals and encapsulation of their carbides in carbon nano-capsules[J]. J Phys Chem, 1994, 98(27): 6 696-6 698.

[9] 唐致远，阮艳莉. 不同碳源对 $LiFePO_4$/C复合正极材料性能的影响[J]. 化学学报，2005, 63(16): 1 500-1 504.

[10] Yang M R, Ke W H, Wu S H. Preparation of $LiFePO_4$ powders by co-precipitation[J]. J Power Sources, 2005, 146: 539-543.

[11] Guo R H, Xu G G, Zhong P D. Synthetic $LiFePO_4$/C without using inert gas[J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18: 337-340.

[12] Franger S, Bourbon C, Cras F L. Optimized lithium iron phosphate for high-rate electrochemical applications[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151: A1 024-1 027.

[13] Salah A A, Mauger A, Zaghib K, et al. Reduction Fe^{3+} of impurities in $LiFePO_4$ from pyrolysis of organic precursor used for carbon deposition[J]. J electrochem Soc, 2006, 153: A1 692-1 701.

[14] 董宁宁. 碳水化合物的热裂解气相色谱-质谱研究[J]. 质谱学报，2004, 25: 23-28.

[15] 王树荣，廖艳芬，谭洪，等. 纤维素快速热裂解机理试验研究，II：机理分析[J]. 燃料化学学报，2003, 31: 317-322.

[16] Yang S, Song Y, Zavalij P Y, et al. Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates[J]. Electrochemistry communications, 2002, 4: 239-244.

[17] 赵邦荣，张晓洁，赵贵平. 酚醛树脂的热裂解气相色谱质谱研究[J]. 北京化工大学学报，1997, 24: 90-95.

[18] 王荣顺，谢德民，张喜艳，等. 酚醛树脂热裂解产物的结构研究[J]. 高等学校化学学报，1990, 11: 1 161-1 163.

[19] 徐娜，黄舒烨，林滨梅，等. 锂离子电池正极材料 $LiFePO_4$的合成及其改性[J]. 上海电力学院学报，2006, 22(3): 269-272.

[20] 赖春艳，谢晶莹. 用β-环糊精制备 $LiFePO_4$/C锂离子电池正极材料[J]. 中国有色金属学报，2004, 14: 350-354.

[21] Kim K, Jeong J H, Kim I-J, et al. Carbon coatings with olive oil, soybean oil and butter on nano-$LiFePO_4$[J]. J Power sources, 2007, (2): 524-528.

[22] Dominko R, Goupil J M, Bele M, et al. Impact of $LiFePO_4$/C composites porosity on their electrochemical performance[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152: A858-863.

[23] 黄晓东. L-抗坏血酸的性质及其在食品加工的应用[J]. 山西食品工业，1996, (2): 28-31.

[24] 菲尼马 O R. 食品化学：2版[M]. 王璋，译. 北京：中国轻工业出版社，1991.

[25] Wang G X, Yang L, Bewlay S L, et al. Electrochemical properties of carbon coated $LiFePO_4$ cathode materials[J]. J Power Sources, 2005, 146: 521-524.

[26] 赖春艳，谢晶莹. 用两种碳源制备高性能 $LiFePO_4$/C正极材料[J]. 功能材料与器件学报，2006, 6(12): 484-488.