

添加不同蔗糖含量對 LiFePO_4 正極材料性能影響之研究

林郁竣¹、謝祝欽^{2*}、黃憲聖¹、劉學駿²、王駿翔²

¹ 國立雲林科技大學環境與安全衛生工程學所

² 國立雲林科技大學環境與安全衛生工程學系

E-mail: hsiehcc@yuntech.edu.tw

摘要

採用共沉澱法於惰性氣氛下合成 LiFePO_4/C 複合正極材料，先製備 FePO_4 前驅物，將 ILi 作為鋰源，並添加不同含量之蔗糖作為碳源，研究碳含量對 LiFePO_4/C 複合正極材料結構與電化學性能之影響。XRD 衍射圖譜顯示，添加不同比例之碳源對 LiFePO_4 晶體結構皆無影響；SEM 圖得知碳含量增加，能有效抑制 LiFePO_4 晶體顆粒團聚及縮小粒徑；從 TEM 圖可觀察到顆粒外部有明顯的碳包覆 (Carbon-coated)。電化學性能測試結果，添加 15 wt.% LiFePO_4/C 複合正極材料具有最佳的電化學性能，以 0.1 C 速率之首次充放電電容量達 126.3 mAh/g，且在不同充放電速率下有良好的循環穩定性，其電容量衰減僅有 1.6%，亦與循環伏安分析極佳的氧化還原可逆性相符。

關鍵字詞：共沉澱法、磷酸鋰鐵、含碳量、循環穩定性

1. 前言

LiFePO_4 為目前鋰離子二次電池當中最具前瞻性的正極材料之一，發展優勢為能量密度高、低成本、無毒性及熱安全穩定性等特點，然而其緩慢的鋰離子擴散速率與導電性差，限制其電化學性能的發揮，導致充放電效率較差 (Padihi et al., 1997; 粘耀鴻, 2008)。近年來，一直致力朝向於提高性能為主要研究方向，常用的合成方法為水熱合成法 (Hydrothermal synthesis)、共沉澱法 (Co-precipitated)、溶膠凝膠法 (Sol-gel method)、固相法 (Solid-phase method) 等來製備正極材料，並以活性物質 (金屬粉末、碳源等) 進行包覆以及在材料中摻雜金屬離子等，其中在原料中添加碳源製備 LiFePO_4/C 複合材料，是一種簡單有效改善材料結構的方法，因此被廣泛運用 (Jin et al., 2008; Liu et al., 2010; Kim et al., 2008; 盧陽等, 2009; 湛雪輝等, 2010)。

LiFePO_4/C 複合正極材料中，常使用有機物作為改質碳源，有機物於惰性氣氛下加熱到高溫，產生化學反應，物質中所含 H、O、N 等原子不斷減少，C 原子不斷聚集，最後形成純碳，包覆於正極材料晶體顆粒外部，形成碳塗層，以降低 LiFePO_4 顆粒粒徑增長，減少鋰離子因路徑過長產生傳輸困難情形，並提升導電度，使整體電化學性能提升 (張俊喜等, 2008)。

本研究以共沉澱法合成 LiFePO_4/C 正極複合材料，此方法操作簡單、成本低、易於量產且可製備複雜的化合物，選擇環保、無毒及易取得之碳源 (蔗糖) 配製不同含量有機水溶液進行改質。

2. 研究方法

2.1 前驅物 FePO_4 材料

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以去離子水分別配製成 0.65 M，混合倒入定量瓶，至於攪拌器進行攪拌 20 分鐘，並添加 H_2O_2 7 ml 於定量瓶內，溶液呈現乳黃色懸浮液，攪拌 1 小時後使用玻璃纖維濾紙過濾，以去離子水清洗數次，將過濾出的 FePO_4 材料粉體至於石英管內進行 340 °C 高溫乾燥 8 小時，之後研磨成粉末狀。

2.2 LiFePO_4 正極材料製備

配製 2 M LiI 溶液，以乙腈 (CH_3CN) 作為溶劑，加入 FePO_4 前驅物粉體，磁石攪拌 24 小時，使用鐵氟龍濾紙過濾，使用 CH_3CN 讓碘化物完全洗滌出，將過濾出的 LiFePO_4 進行真空乾燥 110 °C 1 小時，乾燥後取出研磨成細粉狀，放置防潮乾燥箱保存。

2.3 LiFePO_4/C 正極複合材料

配置不同重量百分比含量蔗糖碳源溶液混合 LiFePO_4 正極材料，主要探討不同碳源中電化學性能與特性分析差異，經磁石攪拌均勻，以超音波震盪混合後，置於高溫爐中鍛燒 700 °C 維持 8 小時於氫氫混和氣(95/5%)氣氛下，得 LiFePO_4/C 正極複合材料再將以研磨放置瓶內於乾燥櫃保存。

2.4 正極極片電池組裝

正極極片以重量百分比 LiFePO_4/C : 導電劑 (Super-p) : 黏著劑 (PVDF) = 80 : 10 : 10 混合於 NMP 溶劑中，均勻攪拌 2 小時，使用刮刀塗佈於鋁箔上，放置於真空烘箱乾燥 80 °C 維持 12 小時取出，以極片沖剪剪裁後，依序將材料組裝成電池於充滿氫氣氣氛之手套箱內，電池組裝如圖 1。

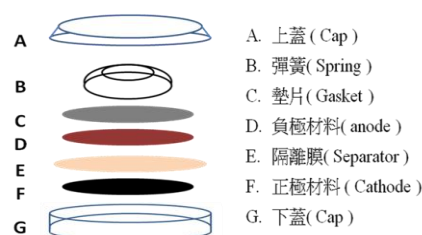


圖 1. 電池組裝示意圖

3. 結果與討論

3.1 LiFePO_4/C 結構分析

圖 2 為 LiFePO_4 正極材料與不同含碳量之 LiFePO_4/C 複合正極材料 XRD 圖譜，顯示所包覆的碳為非結晶相，各樣品衍射波峰中不存在碳的衍射波峰，不同碳含量 LiFePO_4/C 複合正極材料圖譜與橄欖石結構 LiFePO_4 標準圖譜 (JCPDS card no.33-0670) 相符，顯示於合成過程中添加碳源 (蔗糖) 不會影響晶格結構，於此實驗條件下能合成出晶格完整正極材料。

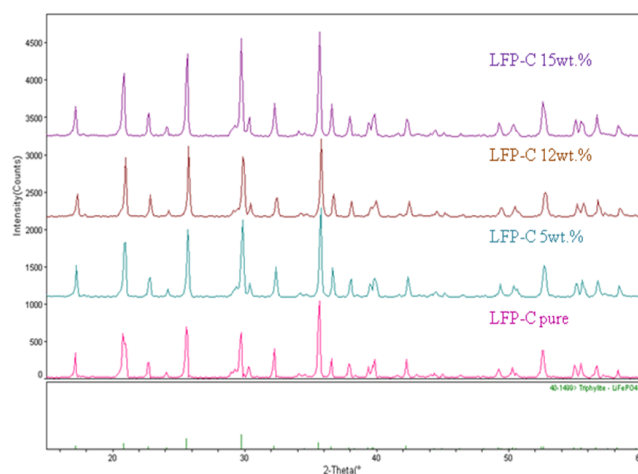


圖 2. LiFePO_4 正極材料與不同含碳量之 LiFePO_4/C 複合正極材料 XRD 圖譜

3.2 LiFePO_4/C 表面特徵型態

掃描式電子顯微鏡 (SEM) 的 LiFePO_4 正極材料與不同含碳量之 LiFePO_4/C 複合正極材料如圖 3 所示，圖 3 (a) 得知 LiFePO_4 正極材料顆粒呈現紊亂不規則狀，其平均粒徑約 899.7 nm，

粒徑較大有明顯團聚現象，圖 3 (b) 5 wt.% LiFePO_4/C 複合正極材料顆粒平均粒徑約為 788.7 nm，平均粒徑減少，仍有團聚現象，圖 3 (c)、(d) 隨著碳含量增加至 12 wt.%、15 wt.%，平均粒徑大幅降低、減少團聚現象，平均粒徑分別約為 677.7 nm、579.2 nm，說明碳含量增加能有效抑制顆粒成長，使顆立平均且縮小，結合 EA 元素分析結果證實碳含量增加，實際含碳量也相對提升 (表 1)。

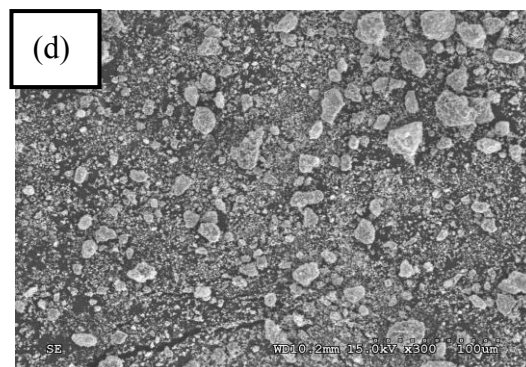
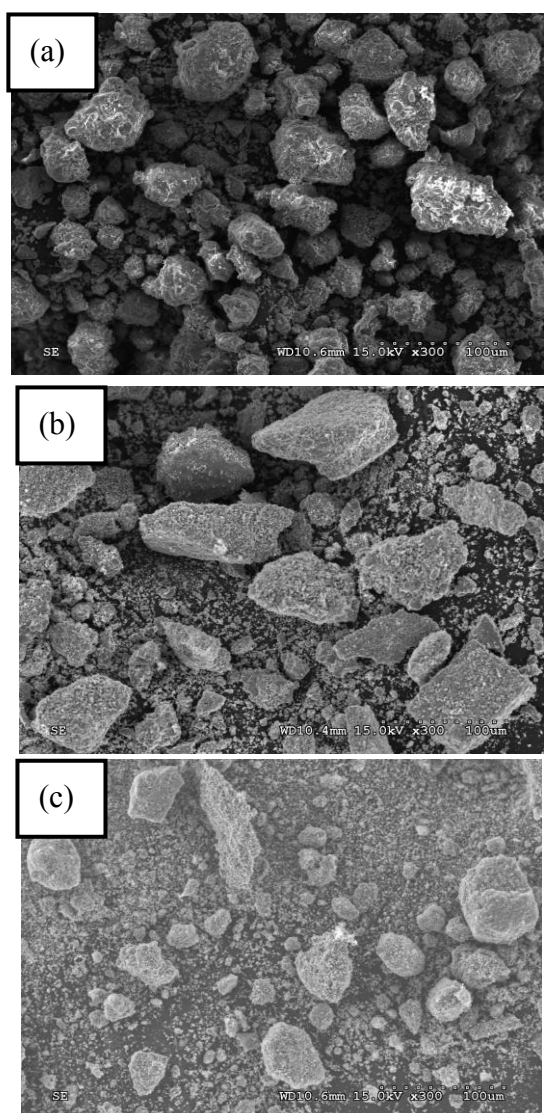


圖 3. LiFePO_4 正極材料與不同含碳量 LiFePO_4/C 複合正極材料 SEM 圖 (a) LiFePO_4 ; (b) 5 wt.% LiFePO_4/C ; (c) 12 wt.% LiFePO_4/C ; (d) 15 wt.% LiFePO_4/C

表 1. EA 元素分析

碳源比例 (wt.%)	實際碳含量 (wt.%)	理論碳含量 (wt.%)	質量損失 (%)
5	0.9	2.1	57.1
12	3.3	5.0	34.0
15	4.6	6.3	27.0

圖 4 為 LiFePO_4/C 複合正極材料穿透式電子顯微鏡圖 (TEM)，圖中黑色部分為 LiFePO_4 顆粒，明顯看出 LiFePO_4 顆粒周圍有一層紊亂物質包覆，根據 EA 分析結果可判斷為碳包覆層，呈無定形碳包覆形成可推估為蔗糖分解所產生，蔗糖與 LiFePO_4 混合經由鍛燒分解出碳附著於材料表面，以上結果相符，說明碳確實包覆於 LiFePO_4 正極材料上，能有效減少粒徑大小，因而縮短鋰離子傳輸距離，提升材料導電性能。

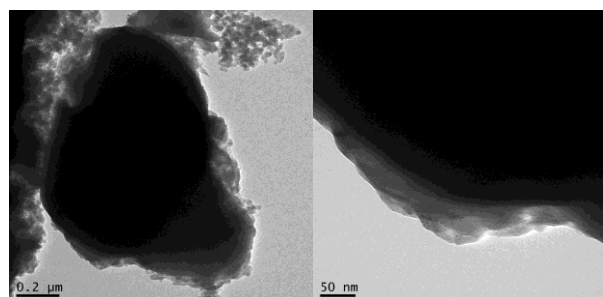


圖 4. 15 wt.% LiFePO_4/C 正極材料 TEM 圖

3.3 電化學特性

圖 5 為 LiFePO_4 正極材料與不同含碳量之 LiFePO_4/C 複合正極材以同樣 0.1C 充放電速率下的充放電曲線圖，圖 5(a) LiFePO_4 正極材料首次充放電電容量低為 20.0 mAh/g ，圖 5(b) $5\text{ wt.}\%$ LiFePO_4/C 正極複合材料首次放電電容量相對 LiFePO_4 正極材料有些許提升為 33.7 mAh/g ，表明碳源添加對電化學性能有顯著的影響，圖 5 (c)、(d)分別為高含量 $12\text{ wt.}\%$ 以及 $15\text{ wt.}\%$ 合成 LiFePO_4/C 正極複合材料，首次放電電容量達 122.7 mAh/g 、 126.3 mAh/g ，顯示良好的電化學性能，說明隨著碳含量的增加有助於電化學性能提升。

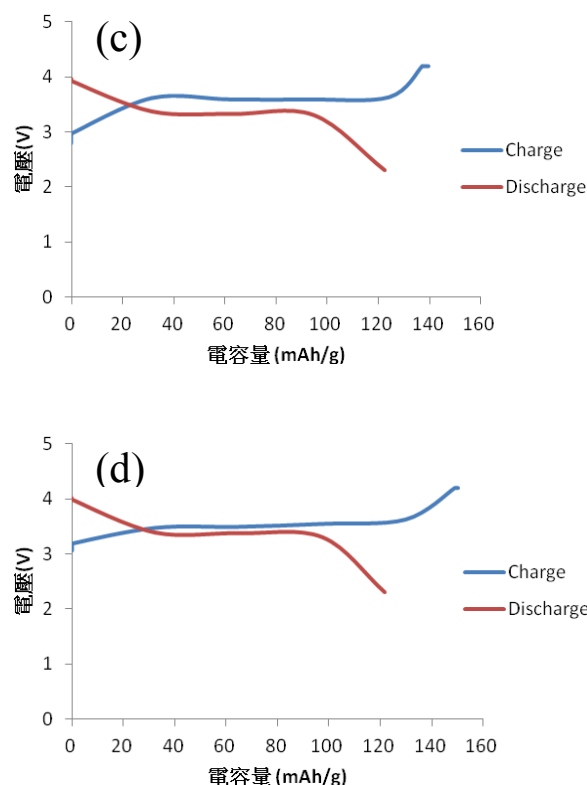
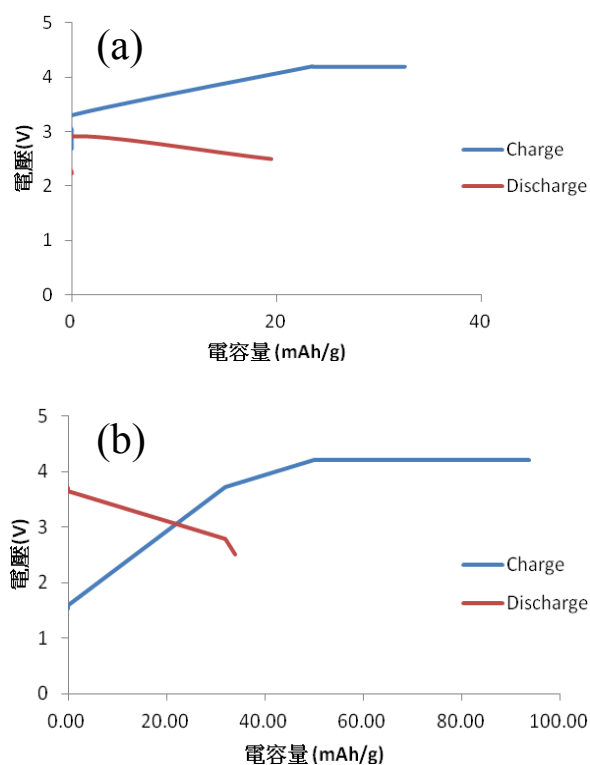


圖 5. LiFePO_4 正極材料首次充放電曲線圖 (a) LiFePO_4 ；(b) $5\text{ wt.}\%$ LiFePO_4/C ；(c) $12\text{ wt.}\%$ LiFePO_4/C ；(d) $15\text{ wt.}\%$ LiFePO_4/C

圖 6 為 $12\text{ wt.}\%$ 、 $15\text{ wt.}\%$ LiFePO_4/C 複合正極材於不同充放電速率下循環性能測試圖，依序以 0.1 C 、 0.5 C 、 1 C 、 0.1 C 各五次為一週期進行充放電循環性能測試，於低速率時，呈現較高且穩定的放電電容量，隨著速率提升 (0.5 C 、 1 C)，電容量有明顯下降的趨勢，但皆保持於 100 mAh/g 以上且五次充放電測試均非常穩定，變更至低速率 0.1 C 情況下， $12\text{ wt.}\%$ LiFePO_4/C 複合正極材電容量保持率為 78.9% ， $15\text{ wt.}\%$ LiFePO_4/C 複合正極材電容量則維持 98.4% 良好的電容保持率，推估因添加碳含量，降低顆粒間團聚現象，強化結構中顆粒與顆粒之間的傳導穩定性，結果顯示添加蔗糖 $15\text{ wt.}\%$ LiFePO_4/C 複合正極材為最佳參數。

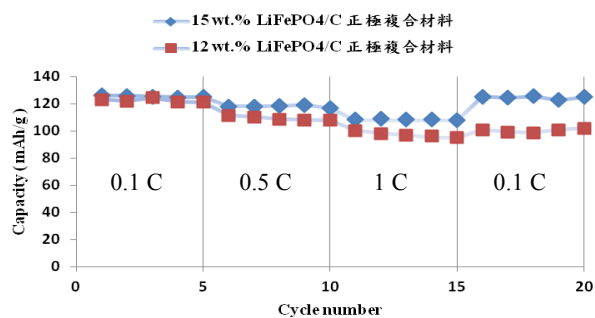


圖 6. 12 wt.%、15 wt.% LiFePO₄/C 正極材料於不同速率循環性能測試

圖 7 為 12 wt.%、15 wt.% LiFePO₄/C 複合正極材料的循環伏安曲線圖，圖 7 (a)、(b)顯示完整相對應的氧化還原波峰以及兩相波峰電位差小，代表具有良好的化學可逆性，其主要放電電容量與電池所產生氧化還原波峰所積分之面積相關，若面積越大代表所產生之放電電容量越高，對應放電電容量 12 wt.%、15 wt.% LiFePO₄/C 複合正極材分別為 122.7 mAh/g、126.3 mAh/g 相符。

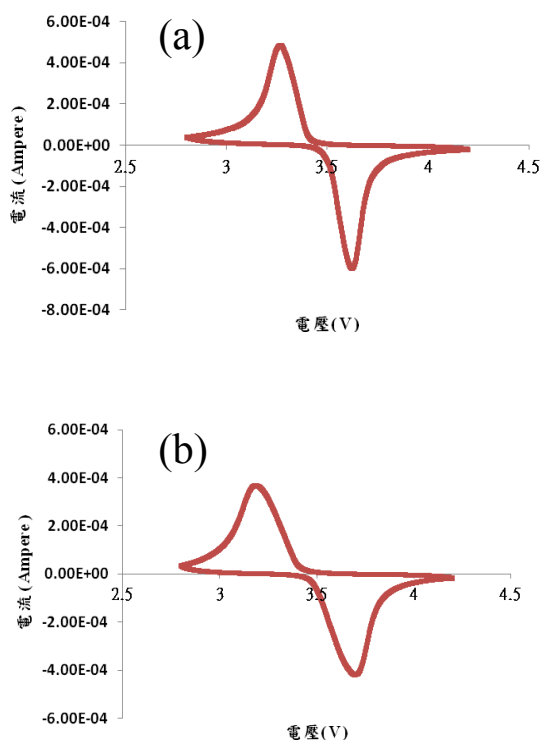


圖 7. LiFePO₄/C 正極材料循環伏安曲線圖 (a) 12 wt.% LiFePO₄/C ; (b) 15 wt.% LiFePO₄/C

4. 結論

1. XRD 圖顯示 LiFePO₄ 晶相結構與標準圖譜 (JCPDS card no.33-0670)一致，添加碳源經燒結產生無定形碳，而添加碳源並無破壞結構及產生其他特徵波峰。
2. SEM 圖說明隨著碳含量增加，能抑制團聚，縮小粒徑等顯著影響，TEM 圖表示碳成功以紊亂形式包覆於正極材料表面，亦能強化電化學性能。
3. 添加蔗糖 15 wt.% LiFePO₄/C 複合正極材料為最佳，放電電容量以 0.1 C 速率下達 126.3 mAh/g。
4. 循環性能測試圖顯示在不同充放電速率下達到良好的循環穩定性，亦與循環伏安分析極佳的氧化還原可逆性相符。

5. 參考文獻

1. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Goodenough, J. B., 1997, "Phospho- olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," Journal of the Electrochemical society, Vol. 144, pp. 1188.
2. 粘耀鴻，2008，利用共沈澱法製備高分子添加劑與磷酸鋰鐵陰極複合材料並測試其性能，國立高雄大學應用化學研究所碩士論文。
3. Jin, E. M., Jin, B., Jun, D. K., Park, K. H., Gu, H. B., Kim, K. W., 2008, "A study on the electrochemical characteristics of LiFePO₄ cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method," Journal of Power Sources, Vol. 178, pp. 801-806.
4. Liu, Y. Y., Cao, C. B., 2010, "Enhanced electrochemical performance of nano-sized LiFePO₄/C synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method," Electrochimica Acta, Vol. 55, pp. 4694-4699.
5. Kim, J. K., Choi, J. W., Chauhana, G. S., Ahna, J. H., Hwang, G. C., Choi, J. B., and Ahn, H. J., 2008, "Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis," Electrochimica Acta, Vol. 53, pp. 8258-8264.
6. 盧陽、童慶松、翁秀燕、李變雲、黃維靜，2009，LiFePO₄/C 的製備及其電化學性能研究，福建師範大學學報 (自然科學版)，第 25 卷，第 4 期。
7. 湛雪輝、李飛、孫偉、王增輝、劉輝、周隨安、

曹芬、李俠，2010，不同碳源對製備 LiFePO_4/C 複合材料性能的影響，湖南師範大學自然科學學報，第 33 卷，第 2 期。

8. 張俊喜、曹小衛、李雪、徐娜、顏立成，2008， LiFePO_4 表面碳包覆方法擴展功能中碳源的碳化研究，第 24 卷，第 2 期，頁 172-177