

非晶态 Fe-P 合金电极的电沉积制备及其储锂性能

郑小美 黄 令* 吴允狮 薛连杰 柯福生 孙世刚

(厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005)

摘要: 应用电沉积技术制备了 Fe-P 合金电极材料。采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析了该合金材料的相结构和表面形貌。XRD 分析结果表明电沉积的 Fe-P 合金具有非晶态结构。电化学性能测试表明: 平面结构的 Fe-P 合金电极首次放电(脱锂)容量达 $542 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次循环的库仑效率为 60%; 50 周循环之后放电容量为 $366 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。用非原位的 XRD 和 SEM 对电极的充放电机理进行了初步研究, 结果表明, 首次充电(嵌锂)过程中形成 Li_3P 相, 电极表面生成纳米棒结构铁-磷合金, 它能够有效缓解锂嵌入/脱出时引起的合金结构变化, 抑制合金材料的体积膨胀, 从而提高该合金电极的充放电效率和循环性能。

关键词: 电沉积; 锂离子电池; 非晶态; Fe-P 合金电极

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0317-04

Electrodeposition and Lithium Storage Performance of Amorphous Fe-P Alloy Electrodes

ZHENG Xiao-Mei HUANG Ling* WU Yun-Shi XUE Lian-Jie

KE Fu-Sheng SUN Shi-Gang

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

Abstract: The planar structural Fe-P alloy deposits were prepared by electroplating. The structure and electrochemical performance of the electroplated Fe-P alloys have been investigated in detail. XRD results showed that Fe-P alloy deposit exhibits an amorphous state. Electrochemical tests showed that the Fe-P alloy composite electrodes can deliver a discharge capacity of $542 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in the first cycle and the coulombic efficiency of 60%. At the 50th cycle the discharge capacity was $366 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. The Fe-P electrodes with nanorods structure obtained during cycling was beneficial in reducing the irreversible capacity of Fe-P alloy electrode at initial charge-discharge, and in relaxing the volume expansion during cycling, which improved the cycleability of Fe-P alloy electrode. They are also beneficial to diffusion of Li inset/out of materials, and improve coulombic efficiency in charge-discharge cycle.

Key words: electrodeposition; lithium ion battery; amorphous; Fe-P alloy electrode

0 引言

锂离子电池由于其优异的电性能和安全无公害等特点, 发展极快, 深受重视。而目前锂离子电池的负极材料主要是碳类材料, 其理论容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 不能满足现代电子技术飞速发展的需要。因此,

人们在努力寻找新的负极材料来提高电池的性能, 让电池向高比能量的方向发展^[1,2]。

虽然锡基和硅基材料由于具有高的比容量而受到人们的广泛关注^[3,4], 但是, 最近科学家们发现金属磷化物也具有较高的比容量, 如 MnP_4 ^[5], FeP_6 ^[6], FeP_2 ^[7], CoP_3 ^[8,9], Cu_3P ^[10,11] 和 Ni_3P ^[12] 等合金材料均具有储锂性

收稿日期: 2008-10-07。收修改稿日期: 2008-12-04。

国家自然科学基金(No.20773102、20833005)、国家“973 计划”(No.2009CB220102)和国家基础科学人才培养基金(No.J0630429)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: huangl@xmu.edu.cn

第一作者: 郑小美, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 高性能储锂材料。

能。其中铁-磷合金的储锂容量较高, Silva^[7]等人采用高温合成法制备的 FeP_2 合金电极, 其首次可逆容量高达 $1\,250\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。具体方法是在手套箱中将一定比例的铁粉、磷粉和锡粉密封于石英管中, 置于管式炉中在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 1 周后冷却至室温, 最后用 $6.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸洗涤。其操作复杂, 条件要求苛刻, 反应周期长。而电沉积技术的设备成本低, 操作简单, 能直接在铜集流体上沉积铁-磷合金材料, 并且可通过控制沉积条件改变活性材料的结构。采用电沉积制备具有储锂性能的非晶铁-磷合金材料的相关研究鲜见报道。本文拟运用电沉积技术制备 Fe-P 合金电极材料, 经 X 射线衍射和扫描电镜分析该材料的相结构和表面形貌, 再以它作正极, 金属锂为负极组装成 2025 扣式电池, 测试其电化学性能。

1 实验部分

1.1 铁-磷合金电极的制备

电解液由 $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼酸, $60\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化铵, $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 溴化钾, $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 抗坏血酸, $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 一水合次亚磷酸钠和 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 四水合氯化亚铁组成, 以盐酸调节溶液 $\text{pH}=2.0$, 纯紫铜圆片(99.99%, 直径为 1.2 cm)作阴极, 金属石墨为阳极。沉积电流 $20\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 温度为室温。电沉积前铜基底依次经碱液、稀酸处理后用二次蒸馏水冲洗。所用试剂皆为分析纯试剂, 溶液用二次蒸馏水配制。将施镀后的镀片于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h, 立刻放入充满氩气的手套箱备用。镀层的热处理是在氩气保护于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 2 h。

1.2 铁-磷非晶态合金镀层的物相及表面形貌分析

用 X'pert Pro Super X-射线衍射仪作试样的 X-射线衍射分析 (XRD), Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源, 管电压 40.0 kV , 管电流 30.0 mA , 扫描范围 $10^\circ\sim 60^\circ$, 2θ 步长 0.0167° , 每步时隔 20 s 。用于 XRD 分析的铁-磷合金镀层厚度约 $15\text{ }\mu\text{m}$ 。试样的表面形貌分析使用 LE01530 场发射扫描电镜。

1.3 铁-磷非晶态合金电极的电化学性能测试

在充满氩气的手套箱中将活性材料组装成 2025 型扣式电池, 以纯锂片为负极, 铁-磷非晶态合金电极(活性材料厚度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$)为正极, 电池隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard2400), 注入适量的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$ (体积比 1:1:1)电解液。将装配后的电池取出手套箱迅速封口, 用 BTS 型电池通用测试仪(新威)以 $0.2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度在 $0.02\sim 1.5\text{ V}$ 范围内作恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 铁-磷合金镀层的 XRD 分析结果

图 1(a)示出铁-磷合金镀层的 XRD 图谱。由图 1(a)可以看出, 在 $40^\circ\sim 50^\circ$ 之间有一个宽化的馒头峰, 故从本实验确定的工艺中得到的 Fe-P 合金具有非晶态结构。为了证实该非晶态材料中铁、磷的存在, 将所电镀制备的样品于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后再经 XRD 分析, 经热处理后样品的 XRD 结果为图 1(b), 从该图我们可以发现, 此时 XRD 谱图在 2θ 为 30.01° 、 33.17° 、 35.32° 、 40.29° 、 41.13° 、 42.88° 、 44.62° 、 46.04° 、 50.40° 、 53.0° 、 54.23° 处出现了衍射峰, 对照标准卡片(PDF 01-071-0482)得知, 热处理后的铁-磷合金主要以 FeP_4 的形式存在。该结果表明非晶态铁-磷合金经热处理后已经发生晶化, 从新相 FeP_4 的生成又可证实原物相为 Fe-P 合金。EDS 能谱(图 6a) 分析表明非晶态 Fe-P 合金中 Fe 为 74%、P 为 26%。

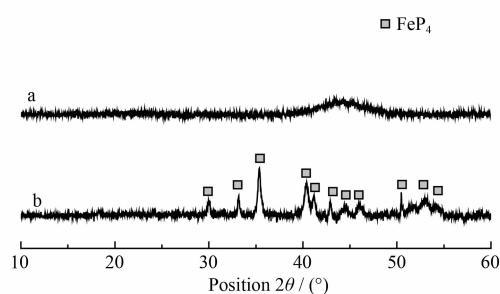


图 1 铁-磷合金镀层的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) as-deposited Fe-P alloy and (b) annealed Fe-P alloy deposit

2.2 非晶态铁-磷合金电极的电化学性能

图 2 为 Fe-P 合金电极不同循环次数的微分容量曲线。从图 2 可知, 首次充电(嵌锂)过程中, 于 1.18 V 处有一个小峰, 而该峰在随后的循环中不再

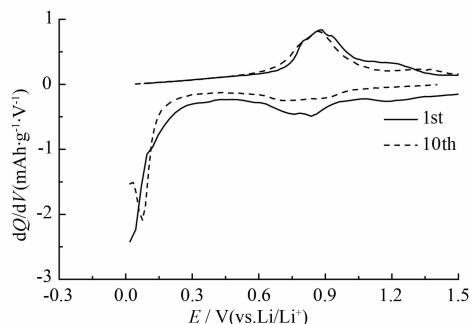


图 2 Fe-P 合金电极第 1 和 10 次循环的微分容量曲线
Fig.2 Differential capacity curves of the Fe-P alloy electrode for 1st and 10th cycle

出现,这可能对应于 SEI 膜的形成,随着充电的进行,在 0.75 V 处出现的一个宽峰,可能对应于贫锂相的 Li-Fe-P 和贫锂相 LiP_5 的形成^[6],当充电电压小于 0.3 V 充电容量迅速增加,之后在 0.07 V 处出现的尖峰,对应于 Li_3P 的形成^[6]。首次放电(脱锂)过程中,在 0.88 V 和 1.21 V 处出现的峰应分别对应于 Li_3P 和 Li-Fe-P 的分解反应。在随后的循环过程中,主峰位置基本不变,并且保持稳定,放电电位区间基本不变。

图 3 表示出非晶态 Fe-P 合金电极的循环性能和库仑效率曲线,从该图可知,非晶态 Fe-P 合金电极的首次放电(脱锂)容量为 $542 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次循环的库仑效率为 60%;非晶态 Fe-P 合金电极首次不可逆容量显得比较高,这可能源于电极在首次嵌锂过程中电极表面的 SEI 膜的形成以及材料在首次嵌锂过程中由于结构变化而导致部分形成了“死锂”。从第二周之后库仑效率均为 98% 以上。50 周循环之后放电容量仍为 $366 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,50 周循环后的容量保持率为 67%。表明非晶态 Fe-P 合金材料具有良好的循环性能。

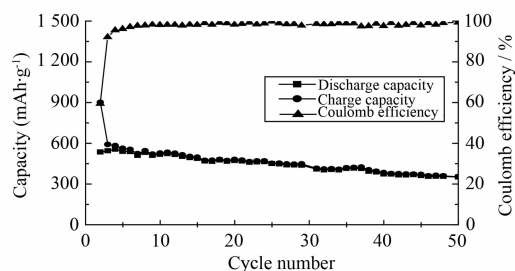


图 3 非晶态 Fe-P 合金电极的循环性能和库仑效率曲线

Fig.3 Cycle performance and coulombic efficiency curves of the amorphous Fe-P alloy electrode

2.3 充放电对非晶态铁-磷合金材料的相结构与表面形貌的影响

图 4(a)为非晶态铁-磷合金电极充电(嵌锂)至 0.02 V 时的 XRD 图,在 2θ 为 23.50° 、 34.08° 、

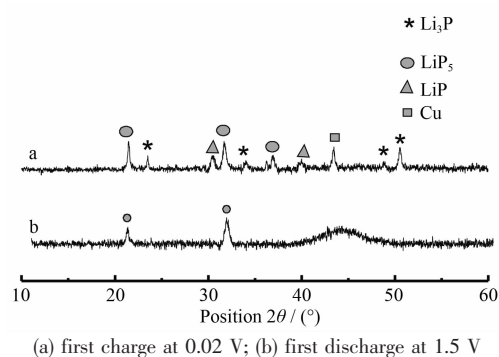
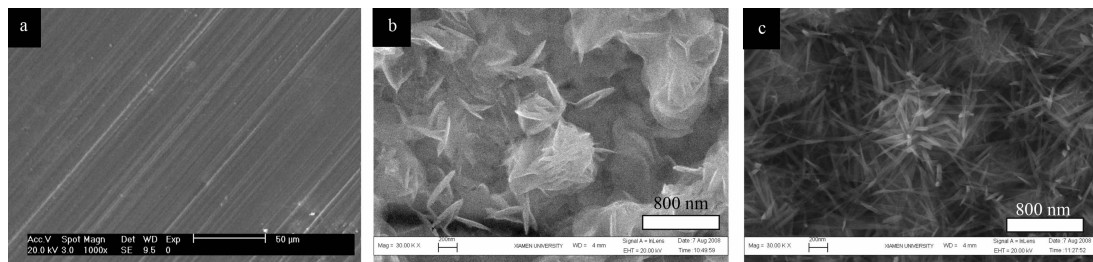


图 4 充放电前后非晶态铁-磷合金材料的 XRD 图

Fig.4 Ex situ XRD patterns of amorphous Fe-P alloy electrodes

48.87° 、 50.55° 处出现了衍射峰,对照标准卡(PDF 01-074-1160)可知,这些衍射峰对应于富锂相 Li_3P 的(002)、(102)、(112)、(200)晶面衍射,表明嵌锂过程中有 Li_3P 相形成。从该图还可发现,除基底 Cu 峰外,还有少量的 LiP_5 和 LiP 生成。而该谱图中未见单质 Fe 的衍射峰,则说明它可能形成了纳米大小的微粒导致 XRD 检测不出来它的衍射峰,这与文献^[6]的研究结果一致。图 4(b)为非晶态铁-磷合金电极充放电一周至 1.5 V 的 XRD 图谱,与图 4(a)相比,我们可以得知,嵌锂生成的 Li_3P 和 LiP 的峰消失了,在 $40^\circ \sim 50^\circ$ 之间重新出现了典型的非晶态的峰,表明非晶态铁-磷合金电极经历一周充放电循环后,电极仍为非晶态结构,但少量 LiP_5 的峰未消失,说明形成 LiP_5 的反应是不可逆的^[6,13-15]。

图 5 示出非晶态铁-磷合金电极在充放电前后的 SEM 图。图 5a 为充放电前的扫描电镜图,图 5b 为非晶态铁-磷合金电极经充放电一周后的扫描电镜图,图 5c 为铁-磷非晶态合金电极充放电循环 50 周后的扫描电镜图。比较图 5a、图 5b 和图 5c 的电镜图,可以看出 Fe-P 合金电极在充放电前,其样品表面平整且均一,条纹来自基底铜。而在循环一周后表面有裂痕,同时形成了少量铁-磷纳米棒,裂痕可



(a) as-prepared; (b) after one cycle; (c) after 50th charge-discharge cycle

图 5 充放电前后非晶态 Fe-P 合金材料的扫描电镜图

Fig.5 SEM images of the amorphous Fe-P alloy materials

能是由于充放电过程中平面结构电极的应力导致的,而铁-磷纳米棒可能是由于嵌锂过程中形成的纳米铁和磷在脱锂过程中再次合金化产生的。图 6(b) 示出铁-磷非晶态合金材料在充放电循环 50 周后形成纳米棒的 EDS 能谱分析图,从该图中可以看出,除铁、磷以及基底 Cu 峰外,未见其它峰,由此可见纳米棒仍然是铁-磷合金。充放电循环 50 周后,其电极表面出现大量的铁-磷纳米棒,纳米棒间留有很多孔和间隙,表面积增大,有利于缓解锂嵌入/脱出时引起的合金结构变化,部分抑制体积膨胀,减缓了锂的滞留或积累现象,并因此提高了该合金电极的充放电效率和循环性能。

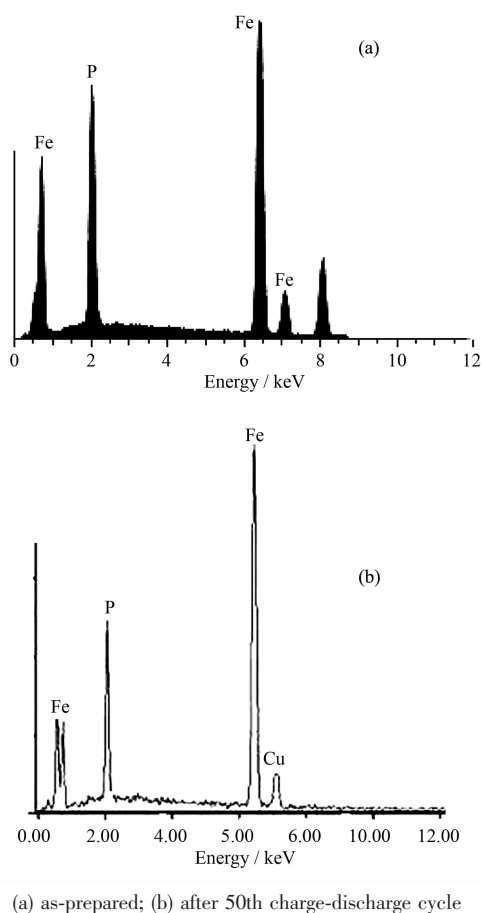


图 6 充放电前后非晶态 Fe-P 合金材料的 EDS 能谱图
Fig.6 EDS spectra of the amorphous Fe-P alloy materials

3 结 论

(1) 通过电沉积技术成功获得了 Fe-P 合金材

料,XRD 结果表明其物相具有非晶态结构。

(2) 平面 Fe-P 合金电极具有较好的充放电性能,其首次放电(脱锂)容量达 $542 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次库仑效率为 60%,而 50 周循环之后放电容量为 $366 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其容量保持率为 67%。

(3) 首次充电(嵌锂)过程中形成 Li_3P 相,充放电过程中形成的铁-磷合金纳米棒结构能有效缓解锂嵌入/脱出时引起的合金结构变化,抑制合金材料的体积膨胀,从而提高了该合金电极的充放电效率和循环性能。

参考文献:

- [1] Zhou H S, Li D L, Hibino M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**,797~802
- [2] Arico A S, Bruce P G, Scrosati B, et al. *Nat. Mater.*, **2005**,**4**:366~377
- [3] Idota Y, Mishima M. *Nonaqueous Secondary Battery. Euro. Pat. A1*, EP0651450. **1995**.
- [4] Li J, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**,**154**,A156~A161
- [5] Souza D C S, Pralong V, Jacobson A J, et al. *Science*, **2002**,**296**:2012~2015
- [6] Boyanov S, Bernardi J, Gillot F, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**:3531~3538
- [7] Silva D C C, Crosnier O, Ouvrard G, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**,**6**:A162~A165
- [8] Pralong V, Souza D C, Leung S K T, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**,**4**:516.
- [9] Alcantara R, Tirado J L, Jumas J C, et al. *J. Power Sources*, **2002**,**109**:308
- [10] Pfeiffer H, Tancrét F, Bichat M P, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004**,**6**:263~267
- [11] Bichat M P, Politova T, Pfeiffer H, et al. *J. Power Sources*, **2004**,**136**:80~87
- [12] Cruz M, Morales J, Sanchez L, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**171**:870~878
- [13] Alcantara R, Tirado J L, Jumas J C, et al. *J. Power Sources*, **2002**,**109**:308~312
- [14] Pralong V, Souza D C S, Leunge K T, et al. *Electrochem. Commun.*, **2002**,**4**:516~520
- [15] Gillot F, Boyanov S, Dupont L, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:6327~6337