



模板法合成有孔的锂离子电池正极材料 LiFePO_4/C

梁 风^{1,2} 戴永年^{1,2} 姚耀春^{*,1,2}

(¹昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

(²真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093)

关键词: 有孔 LiFePO_4/C ; 模板法; 锂离子电池

中图分类号: TM912.9; O646.54; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1675-05

Synthesis of Porous Structure LiFePO_4/C as Cathode Material for Lithium-ion Batteries

LIANG Feng^{1,2} DAI Yong-Nian^{1,2} YAO Yao-Chun^{*,1,2}

(¹Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

(²National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy, Kunming 650093)

Abstract: Porous structure LiFePO_4/C was synthesized by using triblock copolymer P123 as template combined with the self-assembly method. The crystal structure and electrochemical performance of synthesized samples were characterized by XRD, SEM, Nitrogen adsorption-desorption test, and charge-discharge test. The structure and electrochemical performance of the samples synthesized at different calcination times were studied. Results showed that the porous structure LiFePO_4/C sample prepared at 700 °C for 12 h had the best electrochemical performance, the first discharge capacity was 151.27 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1C rate, and its electrochemical performance was better than the LiFePO_4/C sample without porous structure.

Key words: porous structure LiFePO_4/C ; template method; lithium ion batteries

橄榄石型 LiFePO_4 因其具有 170 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论容量, 3.4 V 的放电平台, 良好的循环性能和热稳定性, 无毒和价格低廉等优点, 自 1997 年被 Goodenough 等^[1]首次报道以来受到人们广泛关注^[2-3], 并被认为在动力电池应用上极有潜力^[4]。但此材料的电导率低及扩散性能差^[1], 限制其大规模应用。针对上述缺点研究人员对 LiFePO_4 的改性研究主要包括: 包覆碳^[5-7]和金属粉末^[8]、掺杂金属离子^[2,9-13]、合成纳米级的 LiFePO_4 颗粒^[3,14-16]等方法。

随着研究的深入, 研究人员已开始通过制备具有孔状结构的 LiFePO_4 来改善其电化学性能^[17-20]。

其中孔状相互交联的结构提供了更多的锂离子活性位置, 确保离子有较好的扩散性能; 孔隙的存在使得电解液与活性物质有充分的接触, 提高产物的活性。同时, 所得相对比表面积较大的纳米级有孔 LiFePO_4 , 可以减小锂离子嵌入脱出深度和行程, 增大了反应界面^[21-23]。此外, 孔隙还可以减轻循环过程中因体积膨胀所引起材料本身结构的破坏, 保证了电池的循环寿命, 提高电极材料大电流放电的性能^[24]。可见, 孔状结构的上述优点对于改善 LiFePO_4 电导率低, 扩散性能差的缺点有明显的作用。

目前合成具有孔状结构 LiFePO_4 的方法有溶

收稿日期: 2010-04-26。收修改稿日期: 2010-06-08。

云南省自然科学基金(No.KKSA200927049)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yaochunyao@gmail.com

第一作者: 梁 风, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 锂离子电池正极材料。

胶-凝胶法^[17]、喷雾干燥法^[21]和模板法^[18-19]。其中模板法所得材料的孔状结构更为有序可控而被广泛采用。Lim^[18]和 Doherty^[19]分别采用介孔硅(KIT-6、SBA-15)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作模板合成具有孔状结构的 LiFePO_4 , 但上述两种方法都需要之前合成模板, 使得合成工艺十分复杂。而本实验直接采用三嵌段共聚物 P123 作模板剂, 通过自组装方式合成具有孔状结构的 LiFePO_4 。此法工艺简单, 且所得材料的电化学性能优良, 所加入的模板剂经过烧结碳化后同时可以起到导电剂的作用。

1 实验部分

1.1 有孔 LiFePO_4/C 材料的制备

称取一定量的三嵌段共聚物(P123)溶解于去离子水中, 搅拌 2 h 后加入一定量的 H_3PO_4 。在不断搅拌条件下, 将 LiNO_3 溶液和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液分批加入到上述混合液中, 其中 $n_{\text{P}}:n_{\text{Li}}:n_{\text{Fe}}=1:1:1$ 。所得溶液搅拌 12 h 后, 转移到 PTFE(聚四氟乙烯)密闭反应釜中, 在 80 °C 下反应 24 h。将所得溶液蒸干后转移至管式炉内煅烧, 经 300 °C 烧结 3 h 后, 升温至 700 °C 分别烧结 8、12 和 16 h (所得样品分别标记为: a、b、c), 升温速率为 5 °C·min⁻¹, 全程有混合气($V_{\text{Ar}}:V_{\text{H}_2}=95:5$)保护, 最终制得具有孔状结构的 LiFePO_4/C 材料。

同法制备没有加模板剂 P123, 既无孔状结构的 LiFePO_4/C 材料(加入与上述含碳量相同的蔗糖为碳源), 烧结条件为 300 °C 烧结 3 h 后, 700 °C 烧结 12 h (所得样品标记为 d), 其他条件一样。

1.2 材料表征

采用日本产的 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪

(Cu K α , 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 步长为 0.02°, 扫描速度为 2°·min⁻¹, 扫描范围为 10°~80°)对样品进行晶体结构分析。样品形貌检测采用荷兰产的 XL30ESEM 型扫描电镜。样品的 N_2 吸附/脱附测试在美国产的 ASAP-2000 上分析。碳含量是由德国 Vario EL III 有机元素分析仪测定。

1.3 电池组装和测试

按质量比为 $m_{\text{LiFePO}_4/\text{C}}:m_{\text{乙炔黑}}:m_{\text{PVDF}}=80:10:10$ 的比例分别称取上述材料, 溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌均匀后涂敷于铝箔上, 经裁切得到正极片 (Φ 13.5 mm), 负极片采用金属锂片, 隔膜为 Celgard 2400 聚丙烯微孔膜, 电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF_6 ($V_{\text{LiPF}_6/\text{EC}}:V_{\text{DMC}}=1:1$)。在充满氩气的 ZKX-3 型真空手套箱组装成扣式模拟电池, 然后将电池在擎天 BS-9300K 电池性能检测装置上进行充放电性能测试。

2 结果与讨论

2.1 有孔 LiFePO_4/C 材料的形成机制

以 P123 为模板经自组装过程合成具有孔状结构 LiFePO_4/C 的机理^[24-25]如图 1 所示。步骤 I 为经自组装过程形成前驱体的过程。P123 经磷酸酸化后, 形成具有导向作用的球状结构, 加入化学计量比的 Li^+ 和 Fe^{3+} 之后, 以 P123 为骨架, 通过自组装的方式, 形成 $\text{LiFePO}_4/\text{P123}$ 的复合结构。步骤 II 为所得的前驱体经高温碳化形成具有孔状结构 LiFePO_4/C 的过程。P123 的骨架结构加热分解后, 便形成孔隙, 而剩余的碳包覆在产物的表面, 形成具有孔状结构的 LiFePO_4/C 。

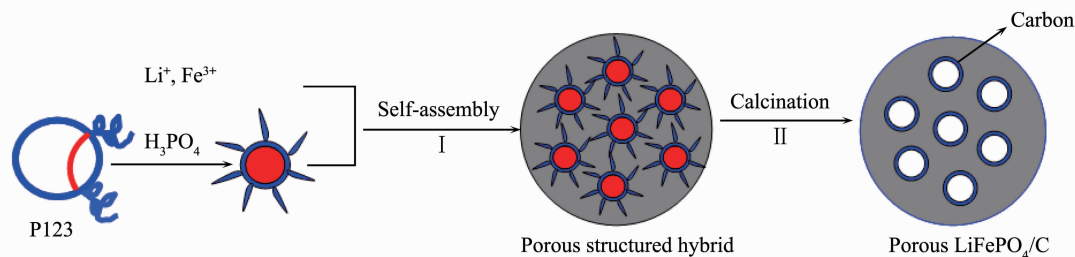


图 1 有孔 LiFePO_4/C 的形成机理示意图

Fig.1 Schematic illustration for porous LiFePO_4/C formation

2.2 烧结时间对物相的影响

图 2 为不同烧结时间下所得 LiFePO_4/C 样品的 XRD 衍射图。从图中可以看出经 700 °C 烧结 8 h (a 样品)、700 °C 烧结 12 h (b 样品)、700 °C 烧结 16 h (c 样品) 和没有加入模板剂所制得的无孔状结构

LiFePO_4/C (d 样品) 的 X 射线衍射峰均与标准谱图 (PDF No.81-1173) 有相同的衍射峰, 且衍射峰的峰形锐利, 表明结晶完整, 都已得到较纯的 LiFePO_4 相。其中 700 °C 烧结 16 h (c 样品) 的主要晶面衍射峰强度要比其他两样品的大, 衍射峰的峰形更为锐利,

表明烧结时间为 16 h 所得 LiFePO_4/C 样品结晶度更好。但结晶度并非影响 LiFePO_4/C 材料电化学性能的唯一因素。

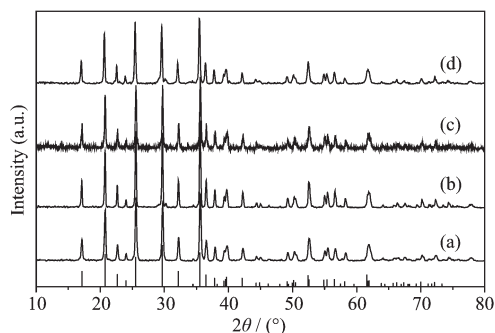


图2 不同烧结时间下合成 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the LiFePO_4/C samples

2.3 有孔 LiFePO_4/C 材料的形貌分析

图 3(a、b、c、d) 分别对应为上述 a、b、c、d 样品的扫描电镜照片。由图可知, a 样品由于烧结时间过短, 虽然孔状结构可见, 但晶形不是十分完美; b 样品的颗粒比较光滑且分布均匀, 颗粒之间有明显的边界, 孔状结构可见, 微晶粒径在 200~400 nm 之间; c 样品的颗粒团聚比较明显, 孔状结构塌陷; d 样品并未发现孔隙结构。说明烧结时间对模板法合成孔状 LiFePO_4 的结构有很大影响。原因在于: 一方面, 烧结时间过短, 模板剂脱去不彻底, 而且晶形不完整, 但随着时间的延长, 颗粒又会团聚, 孔状结构可能会塌陷; 另一方面, 烧结时间长短对模板剂脱去的效果有一定的影响, 此结论可通过所得样品中

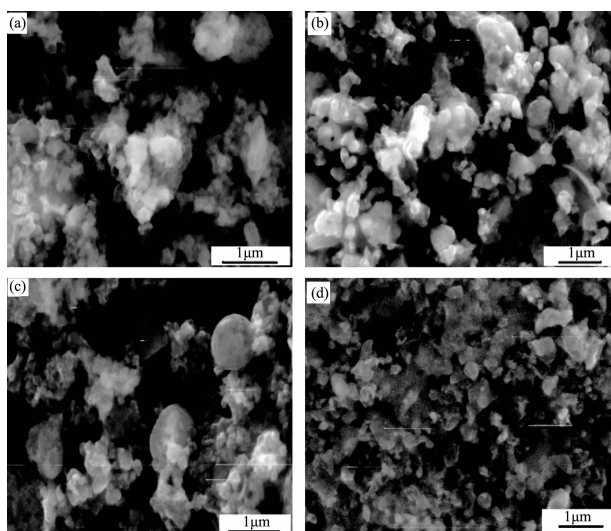


图3 不同烧结时间下合成 LiFePO_4/C 样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of LiFePO_4/C samples prepared at different calcination times

C 元素的含量得以证实, a、b、c 3 样品的碳含量分别为 10.21%、8.14% 和 6.48%。

2.4 有孔 LiFePO_4/C 材料的比表面积及孔径分布测试

对不同烧结温度下所得具有孔状结构的 LiFePO_4/C 材料进行 N_2 等温吸附-脱附测试和相应的 Barrett-Joyner-Hatenda (BJH) 孔径分布测试。从图 4a 可以看出, 其氮气吸附-脱附等温线都属于典型的 IV 型等温线, 曲线中的滞后环是介孔结构的典型特征^[26]。证明此模板法经不同温度下所得的样品均为介孔材料。而从孔径分布图中可知, 经 700 °C 烧结 12 h 所得样品 (b) 孔径分布最窄, 孔分布较均匀, 集中在 2~6 nm 之间。而其他条件下合成的具有孔状结构 LiFePO_4/C 除了在 2~6 nm 范围有分布外, 在其他范围内也有一定分布, 孔径不均匀。尤其是烧结 16 h 所得 d 样品孔径分布范围更广, 这与经扫描电镜观察所得结论一致。经计算样品 a、b、c 的比表面积分别为 61.37、75.34、70.18 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

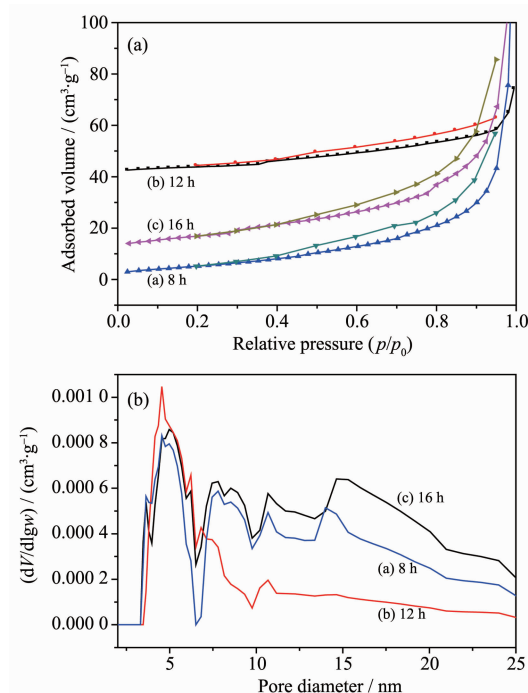


图4 不同烧结时间下所得有孔 LiFePO_4/C 样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线(a)及孔径分布曲线(b)

Fig.4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms (a) and BJH pore size distributions (b) of the porous structure LiFePO_4/C sample prepared at different calcination times

2.5 LiFePO_4/C 材料电化学性能测试

具有孔状结构和不存在孔状结构的 LiFePO_4/C

材料组装成 CR2025 型扣式电池,分别在 0.1C 倍率和 0.4C 倍率下放电的首次放电曲线由图 5a 和 5b 所示。由图可知,在 0.1C 倍率下放电时:经 700 °C 烧结 12 h 所得样品 (b) 的首次放电比容量最高为 $151.27 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 此容量远远高于没有加入模板剂所制得的无孔状结构 LiFePO_4/C (d 样品) 的容量 ($108.23 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。而在 0.4C 倍率下放电时:样品 (b) 的首次放电比容量仍达 $134.45 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 此时样品 d 的首次放电比容量只有 $83.04 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见在高倍率放电时具有孔状结构 LiFePO_4/C 材料的放电优势体现的更为明显。

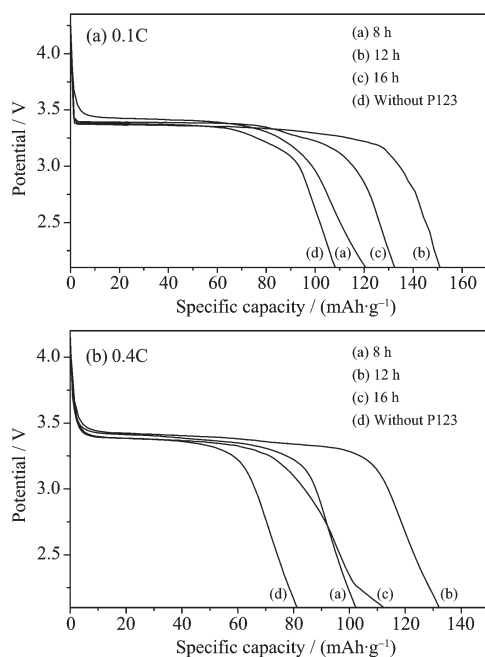


图 5 不同条件下合成孔状 LiFePO_4/C 样品在 0.1C 倍率(a)下和 0.4C 倍率(b)下放电的首次放电曲线

Fig.5 First discharge curves for LiFePO_4/C samples prepared at different synthesis conditions at 0.1C (a) and 0.4C (b)

而对于加入模板剂后在不同烧结时间所得样品的首次放电比容量之间的差异, 原因可能在于: 烧结时间过短, 所得样品的结晶度不高, 模板剂脱去不完全等因素影响电池的放电比容量; 同时, 烧结时间过长, 颗粒团聚明显, 而且孔状结构塌陷, 样品并非具有均匀分布的孔状结构, 又会阻碍 Li^+ 的扩散, 进而影响电池材料的放电比容量。可见, 对于具有孔状结构的 LiFePO_4/C 材料, 烧结时间不同所导致孔状结构的差异是影响具有孔状结构 LiFePO_4/C 材料电化学性能的关键性因素之一。

3 结 论

采用三嵌段共聚物(P123)作模板通过自组装的方式, 合成了具有孔状结构的 LiFePO_4/C 材料, 样品的比表面积可达 $75.34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 首次放电比容量可达 $151.27 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远远高于无孔状结构 LiFePO_4/C 材料的性能。通过不同烧结时间所得材料电化学性能比较可知, 烧结时间是影响具有孔状结构 LiFePO_4/C 电池材料性能的重要因素之一。采用此法制备具有孔状结构的 LiFePO_4 材料, 操作简单, 材料的电化学性能优良。为进一步探索具有孔状结构 LiFePO_4 材料的性能提供一条可行途径。

参考文献:

- [1] Panhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(4):1188-1194
- [2] Chuang S Y, Bloking J T, Chiang Y M. *Nat. Mater.*, **2002**, **1**: 123-128
- [3] Kang B, Ceder G. *Nature*, **2009**, **458**(12):190-193
- [4] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**, **451**(7):652-657
- [5] Huang H, Yin S C, Nazar L F. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, **4**(10):A170-A172
- [6] Wilcox J D, Doeff M M, Marcinek M. *Electrochem. Soc.*, **2007**, **154**(5):A389-A395
- [7] LÜ Zheng-Zhong(吕正中), ZHOU Zhen-Tao(周震涛). *Battery (Dianchi)*, **2003**, **33**(5):269-271
- [8] Mi C H, Cao Y X, Zhang X G. *Power Technol.*, **2007**, **179**: 171-176
- [9] NI Jiang-Feng(倪江峰), ZHOU Heng-Hui(周恒辉), CHEN Ji-Tao(陈继涛), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(6):582-586
- [10] Yao J, Konstantinov K, Wang G X. *Solid State Electrochem.*, **2007**, **11**(2):177-185
- [11] LU Jun-Biao(卢俊彪), ZHANG Zi-Long(唐子龙), ZHANG Zhong-Tai(张中太), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(3):319-323
- [12] Delacourt C, Wurm C, Laffont L. *Solid State Ionics*, **2006**, **117**(3/4):333-341
- [13] KANG Xiao-Xue(康晓雪), TIAN Yan-Wen(田彦文), SHAO Zhong-Bao(邵忠宝), et al. *Chin. J. Mater. Res. (Cailiao Yanjiu Xuebao)*, **2009**, **23**(6):646-651
- [14] Prosini P P, Carewska A M, Scaccia S, et al. *Electrochim. Acta*, **2003**, **48**:4205-4211
- [15] Delmas C, Maccario M, Croguennec L, et al. *Nat. Mater.*, **2008**, **7**:665-671
- [16] XU Zhi-Hui(徐峙晖), LAI Qiong-Yu(赖琼钰), JI Xiao-Yang

- (吉晓洋). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(9):582-586
- [17]Dominko R, Bele M, Goupil J M, et al. *J. Chem. Mater.*, **2007**,**19**:2960-2969
- [18]Lim S, Yoon C S, Cho J. *J. Chem. Mater.*, **2008**,**20**:4560-4564
- [19]Doherty C M, Caruso R A, Smarsly B M, et al. *J. Chem. Mater.*, **2009**,**21**(13):2895-2903
- [20]Hu Y S, Guo Y G, Dominko R, et al. *J. Adv. Mater.*, **2007**, **19**:1963-1966
- [21]YU Feng(于 锋), ZHANG Jing-Jie(张敬杰), YANG Yan-Feng(杨岩峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(1):42-47
- [22]LIANG Feng(梁 风), DAI Yong-Nian(戴永年), YI Hui-Hua(易惠华), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2008**,**20**(10):1606-1611
- [23]LIANG Feng(梁 风), DAI Yong-Nian(戴永年), YAO Yao-Chun(姚耀春). *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2009**,**21**(10):2060-2066
- [24]Cheng F Y, Tao Z L, Liang J, et al. *J. Chem. Mater.*, **2008**, **20**:667-681
- [25]Liu K S, Fu H G, Shi K S. *Nanotechnology*, **2006**,**17**:3641-3648
- [26]XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Chemistry-Zeolites and Porous Materials (分子筛与多孔材料化学)*. Beijing: Science Press, **2004**.145-155