

介孔球形 LiFePO_4 的低温水热合成及其电化学性能

周敏, 钱江锋, 曹余良, 杨汉西*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

* 联系人, E-mail: hxyang@whu.edu.cn

2011-11-01 收稿, 2011-12-13 接受

国家重点基础研究发展计划(2009CB220103)资助

摘要 以廉价的 LiOH , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, 采用低温水热法(130 °C)获得 LiFePO_4 微球前驱体, 并经进一步高温煅烧, 获得具有介孔结构的橄榄石形 LiFePO_4/C 微球. SEM, TEM, HRTEM 和 BET 表征表明, 所制备的 LiFePO_4/C 微球由纳米颗粒聚集而成, 颗粒间隙交织构成介孔通道. 这种介孔微球结构同时具有高的比表面积和振实密度($\geq 1.4 \text{ g cm}^{-3}$), 因而表现出良好的电化学性能. 在 0.5 C 电流密度下能够放出理论容量的 90%, 而 1 C 时仍能保持 80% 的理论容量. 此外, 该合成方法简单、制备成本低廉, 可用于 LiFePO_4 材料的工业化生产.

关键词

LiFePO_4 纳米颗粒
介孔微球
正极材料
锂离子电池
水热法

橄榄石型 LiFePO_4 兼具价格低廉、环境友好、理论容量高等优点, 被认为是一种大规模储能锂离子电池的理想正极材料^[1-3]. 然而, 由于本征电子导电率和晶格中锂离子扩散速率很低, 纯橄榄石型 LiFePO_4 很难在正常充放电条件下实现可观的电化学容量^[3-5].

为了改善材料的电导率, 人们大多采用减小粒子尺寸^[6,7]、表面包覆导电碳或者导电聚合物^[8,9]、阳离子掺杂^[10-13]等方法. 虽然采用阳离子掺杂的方法可以置换 3% 的晶格原子, 但这些掺杂元素对于 LiFePO_4 材料电化学性能的影响至今仍然存在较大争议^[14-16]. 一般认为, 纳米化是改善 LiFePO_4 电化学利用率的最有效方法. 为此, 人们发展了多种材料合成方法, 如固相法^[17]、溶胶-凝胶法^[18,19]、水热/溶剂热法^[20-23], 制备出多种具有良好电化学性能的 LiFePO_4/C 纳米结构. 从电化学应用角度来看, 微米球形颗粒具有较高的振实密度和流动性, 更有利于实际电池应用^[24,25]. 最近, Xie 等人^[25]和 Ying 等人^[26]通过不同的共沉淀法制备出碳包覆的 LiFePO_4/C 微球. 然而, 由于实心微球的体相利用率较低, 这类 LiFePO_4 材料并

没有表现出期望的电化学性能. 虽然合成中空微球可以改善电化学性能^[27], 但同时会降低颗粒的密度. 最近, Yu 等人^[19]通过溶胶-凝胶/喷雾干燥法合成了多孔的 LiFePO_4 微球, 获得了很好的电化学性能.

在前期工作中^[28], 我们采用 Fe^{3+} 为原料, 通过水热法合成了具有较高振实密度和电化学性能的 LiFePO_4 介孔微球. 本工作通过改进水热反应条件, 在较低温度下(130 °C)即合成出了性能优良的 LiFePO_4 材料. 本文详细报道了不同水热条件下 LiFePO_4 介孔微球的合成反应、结构特征以及电化学性能.

1 实验

(i) 材料合成. 按摩尔比 1:1:1:1 分别称取一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸. 先将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 用蒸馏水溶解并混合搅拌均匀, 然后缓慢滴入 LiOH 溶液, 搅拌均匀后定容至 70 mL. 将混合溶液倒入 100 mL 聚四氟乙烯反应罐中, 将水热罐放入鼓风干燥箱中, 设定一定的温度与时间, 进行水热反应. 将水热反应产物加入一定量的蔗糖, 在 80 °C 水浴烘干. 将烘干产物

真空干燥后研磨均匀,放入惰性气氛(N_2 -5% H_2)中650℃焙烧10 h,即得到最终的 $LiFePO_4/C$ 样品。

(ii) 材料表征. 采用粉末 X 射线衍射法(岛津 XRD-6000)表征所合成 $LiFePO_4/C$ 的晶体结构,衍射线为 $Cu K\alpha$ 线,电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$. 采用扫描电子显微镜(Sirion 2000, FEI)观察样品颗粒的形貌、颗粒大小和粒度分布情况,所用电压为 30 kV. 采用透射电子显微镜(JEM-2010HT)观察碳包覆前后的 $LiFePO_4$ 颗粒表面结构. 介孔微球的内部孔径与分布采用 N_2 吸脱附方法(ASAP 2020)测定. $LiFePO_4/C$ 中的 C 含量采用热重法(TGA Q500)测量,测量条件为氧气氛围中 $10^\circ C/min$,逐步从室温升温至 $700^\circ C$.

(iii) 电化学测试. 将 $LiFePO_4/C$ 粉末与乙炔黑混合研磨均匀后,加入聚四氟乙烯乳液(活性材料、乙炔黑和聚四氟乙烯的质量比为 80:12:8),加入异丙醇搅拌成电极膏泥. 将所制得的电极膏泥用双辊压机碾压成约 0.1 mm 厚、具有良好强度的正极膜片. 将电极膜片在 $80^\circ C$ 烘干后,取直径 1.0 cm 的圆形膜片压在铝集流网上. 以上述电极片为工作电极,金属锂片为对电极和参比电极,聚丙烯微孔膜为隔膜,以 1 mol/L $LiPF_6/EC:DMC:EMC$ (1:1:1, v/v)(张家港国泰华荣化工新材料有限公司; LB315 型锂离子电池电解液)为电解液,在充满 Ar 气($Ar\%>99.99\%$, $H_2O<15\times 10^{-6}$ g/L, $O_2<10\times 10^{-6}$ g/L)的干燥手套箱中组装成三电极体系的模拟电池. 恒流充放电实验采用新威电池测试系统(深圳市天久新威实业有限公司),充放电截止电压为 4.3~2.0 V.

2 结果分析

2.1 $LiFePO_4$ 介孔微球的水热生长条件

温度是影响水热反应产物形貌和大小的重要因素. 升高水热反应温度有利于反应产物的沉积,但是过高的水热温度往往会造成较大能耗以及安全隐患. 文献中采用水热反应合成 $LiFePO_4$ 的反应温度通常都高于 $180^\circ C$ ^[20,23]. 为了探索低温水热反应的可能性,我们将水热温度从 $100^\circ C$ 逐步升到 $200^\circ C$,观察在不同的温度条件下, $LiFePO_4$ 前驱体的生长情况和形貌特征.

图 1 给出了水热反应时间为 6 h 时,不同温度下制备的 $LiFePO_4$ 颗粒的形貌. 从图中可以看出,当温

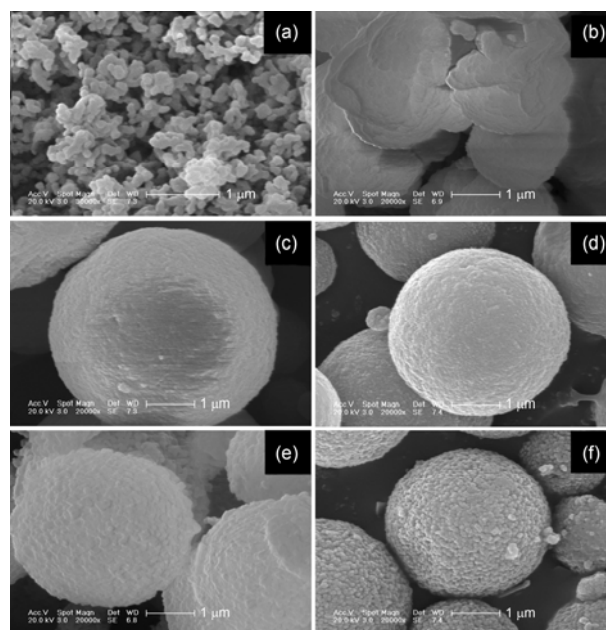


图 1 不同水热温度下反应 6 h 所得 $LiFePO_4$ 的 SEM 图片
(a) $100^\circ C$; (b) $120^\circ C$; (c) $130^\circ C$; (d) $160^\circ C$; (e) $180^\circ C$; (f) $200^\circ C$

度 $\leq 100^\circ C$,前驱体为分散的纳米颗粒,不能聚集成球形. 当水热反应温度为 $120^\circ C$,纳米颗粒开始出现团聚. 当温度升至 $\geq 130^\circ C$,颗粒开始团聚成规整的球形. 当温度从 $130^\circ C$ 升至 $200^\circ C$,球形颗粒的体积略微缩小. 当水热反应温度为 $130\sim 160^\circ C$,前驱体表面平整光滑. 当温度为 $180\sim 200^\circ C$,颗粒表面粗糙,可以观察到明显的孔道结构.

上述实验表明, $LiFePO_4$ 的水热球化温度可以降低至 $130^\circ C$. 因此,我们研究了 $130^\circ C$ 时不同水热反应时间对 $LiFePO_4$ 的形貌影响. 如图 2 所示,当反

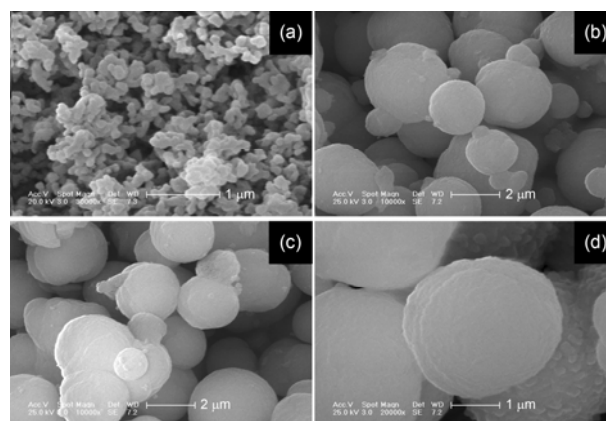


图 2 $130^\circ C$ 下不同反应时间合成 $LiFePO_4$ 的 SEM 图片
(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 6 h

应时间为 1 h 时, 颗粒为不规则的纳米颗粒. 当反应时间延长至 2 h, 纳米颗粒开始聚集为规整的球形. 随着反应时间进一步延长, 颗粒逐渐长大并呈现多孔结构, 微球粒径更加均一.

从水热反应的 LiFePO_4 前驱体颗粒大小与形貌可以看出, 水热反应是一个溶解-重结晶的过程^[28,29]. 在水热反应初期, FePO_4 和 Li_3PO_4 达到饱和浓度, 聚集形成不规则的纳米颗粒. 为了降低表面能, 这些纳米颗粒聚集起来形成微球. 随着反应的继续进行, 在水热反应的温度与压力下, 较小的微球和纳米颗粒将逐步溶解并在大颗粒表面重新结晶, 同时形成具有孔道结构的微球形貌. 因此, 实验证明在 130°C 低温下通过水热反应即可快速合成多孔微球 LiFePO_4 .

为了解反应物浓度对产物形貌的影响, 控制水热反应的温度为 130°C , 将反应物的浓度从 0.1 变化到 0.8 mol/L, 我们发现只有当反应物浓度 >0.4 mol/L 时, 才能形成球形产物. 过低的反应浓度不利于反应物达到饱和浓度而沉积, 从而无法得到预期产物.

2.2 结构表征

为提高材料的电子导电性, 我们将水热反应得到的球形前驱体浸入蔗糖溶液, 烘干后进行高温煅烧(650°C , 10 h)得到碳包覆的球形 LiFePO_4 . 图 3 比较了由 130°C 水热合成所得微球前驱体经高温煅烧所得产品(C/LFP-130)和 180°C 所得微球前驱体经高温煅烧所得产品(C/LFP-180)的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 两种样品的衍射谱线与 LiFePO_4 标准谱图数据(JCPDF 数据库, 卡号: 40-1499)基本一致, 均符合正交晶系 D_{2h} , $Pmnb$ 空间群的特征, 即表现为特征的橄榄石型晶体结构. 可见, 由不同水热温度下所获得前驱体均可得到纯的橄榄石型 LiFePO_4 . 通过 Debye-Scherrer 公式计算, C/LFP-130 和 C/LFP-180 产品的晶粒尺寸均约为 80 nm, 与上述 SEM 观察相同.

图 4 为 180°C 水热反应 6 h 得到碳包覆 LiFePO_4 颗粒的 TEM 照片. 可以看出, C/ LiFePO_4 由许多微小的纳米晶粒组成, 晶粒的尺寸为 60~80 nm, 与 XRD 计算所得一致. 从单个晶粒的高分辨 TEM(图 4(b))可以看到, LiFePO_4 晶粒表面包覆了一层厚约 30 nm 的碳, 而内层的晶格条纹则清楚表明内核为 LiFePO_4 晶体.

热重数据表明, C/LFP-130 和 C/LFP-180 的含碳量分别为 14.24% 和 5.79%. BET 的比表面测试显示,

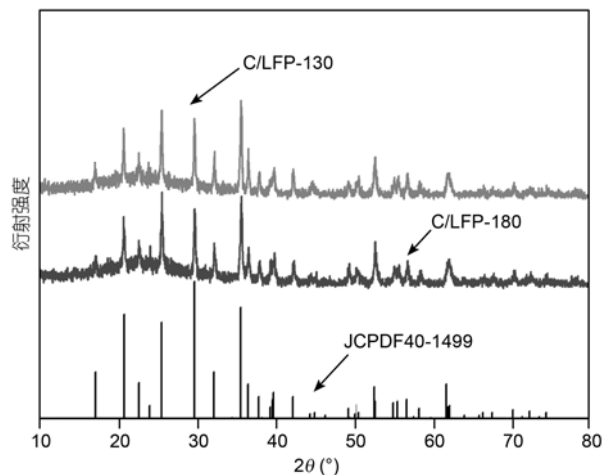


图 3 130°C 和 180°C 水热 6 h 所得前驱体分别经高温煅烧所得 LiFePO_4/C 产品的 XRD 衍射图谱
 130°C , C/LFP-130; 180°C , C/LFP-180

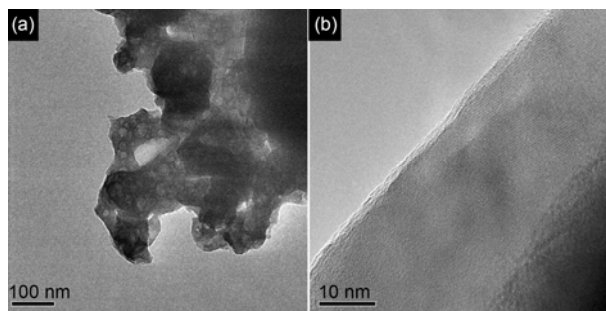


图 4 LiFePO_4/C 的 TEM 图片(a)和 LiFePO_4 的 HR-TEM 图片(180°C , 6 h) (b)

纯 LiFePO_4 (180°C , 6 h) 的吸附等温线呈现明显的 III 型, 表明颗粒的孔径为大孔. 而 C/LFP-130 和 C/LFP-180 的脱附等温线呈现 IV 型, 且在相对压力为 0.4~0.9 之间有明显的滞后环, 显示明显的介孔特征. LFP, C/LFP-130 和 C/LFP-180 材料的比表面分别为 8.4, 33.4 和 $40.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. 这显示通过碳包覆热解过程, 材料的比表面明显增大. 大的表面积和特殊介孔微球的结构将有利于电解液的渗透以及传输, 使材料有望获得高的电化学性能.

2.3 电化学表征

图 5 给出了 LiFePO_4/C 介孔微球的充放电性能. 在 0.3 C (50 mA g^{-1}) 的电流密度下, LFP-C130 与 LFP-C180 的放电容量分别达到 155 和 150 mAh g^{-1} . 即使在 1 C 的电流密度下, C/LFP-130 的放电容量仍然可

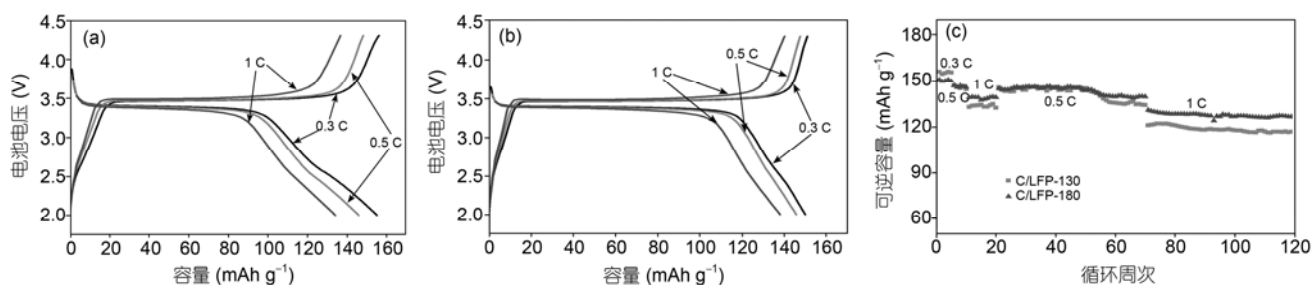


图5 LFP-C130 (a)和 LFP-C180 (b)分别在 0.3, 0.5 和 1 C 电流密度下的充放电曲线; LFP-C130 与 LFP-C180 在不同电流密度下的循环图(c)

以达到~135 mAh g⁻¹, LFP-C180 的容量可以达到 140 mAh g⁻¹(87%的理论容量), 均明显高于普通的无定型 LiFePO₄ 纳米颗粒^[21,22]. 图 5(c)给出了 LFP-C130 与 LFP-C180 的循环性能图, 由图可见, 两种材料在 0.3~1 C 均表现出非常稳定的循环性能, 120 周循环没有观察到明显的容量衰减. 不过在>0.5 C 电流密度下, LFP-C180 可以释放出更高的放电容量, 这可能得益于较高的比表面积.

此外, 通过水热反应合成的介孔微球 LiFePO₄/C(130°C, 6 h)材料的振实密度为 1.4 g cm⁻³, 比普通纳米颗粒高 40%左右^[20-23]. 虽然现在报道的 LiFePO₄ 微米颗粒振实密度可达到 1.6 g cm⁻³^[25,30], 但电化学

性能明显低于纳米颗粒的 LiFePO₄. 本文合成由纳米颗粒聚集形成、具有介孔通道的微球 LiFePO₄ 不仅具有相当高的振实密度, 而且表现出良好的电化学性能.

3 结论

本文在 130°C 条件下, 采用廉价的 LiOH, Fe(NO₃)₃ 和 NH₄H₂PO₄ 为原料, 通过水热法合成了由纳米颗粒聚集形成的 LiFePO₄ 微球, 并经高温煅烧形成介孔通道的 LiFePO₄/C 微球. 这种特殊结构的材料同时表现出高的比表面积和振实密度, 从而使材料可获得优异的电化学性能, 显示了良好的应用前景.

参考文献

- 1 Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1188–1194
- 2 Wang Y, Cao G. Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2008, 20: 2251–2269
- 3 Yuan L, Wang Z, Zhang W, et al. Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2010, 4: 269–284
- 4 Kang B, Ceder G. Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature*, 2009, 458: 190–193
- 5 Wang Y, He P, Zhou H. Olivine LiFePO₄: Development and future. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 815–817
- 6 Gaberscek M, Dominko R, Jamnik J. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 2778–2783
- 7 Wang Y, Hosono E, Wang K, et al. The design of a LiFePO₄/carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an *in-situ* polymerization restriction method. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 7461–7465
- 8 Ravet N, Goodenough J B, Besner S. In the 196th Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, 1999
- 9 Huang Y H, Goodenough J B. High-rate LiFePO₄ lithium rechargeable battery promoted by electrochemically active polymers. *Chem Mater*, 2008, 20: 7237–7241
- 10 Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat Mater*, 2002, 1: 123–128
- 11 Ellis B, Kan W H, Makahnouk W R M, et al. Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO₄. *J Mater Chem*, 2007, 17: 3248–3254
- 12 Subramanya H, Ellis B, Coombs N, et al. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nat Mater*, 2004, 3: 147–152

- 13 曾令杰, 龚强, 廖小珍, 等. 微量 Mn 掺杂 LiFePO₄/C 材料的低温电化学性能. 科学通报, 2010, 55: 2748–2752
- 14 Chung S Y, Choi S Y, Yamamoto T, et al. Orientation-dependent arrangement of antisite defects in lithium iron (II) phosphate crystals. *Angew Chem*, 2009, 48: 543–546
- 15 Hong J, Wang C S, Chen X, et al. Vanadium modified LiFePO₄ cathode for Li-ion batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2009, 12: A33–A38
- 16 Islam M S, Driscoll D J, Fiske C A J, et al. Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO₄ olivine-type battery material. *Chem Mater*, 2005, 17: 5085–5092
- 17 Hu Y S, Guo Y G, Dominko R, et al. Improved electrode performance of porous LiFePO₄ using RuO₂ as an oxidic nanoscale interconnect. *Adv Mater*, 2007, 19: 1963–1966
- 18 Dominko R, Bele M, Gaberscek M. Porous olivine composites synthesized by sol-gel technique. *J Power Sources*, 2006, 153: 274–280
- 19 Yu F, Zhang J J, Yang Y F, et al. Up-scalable synthesis, structure and charge storage properties of porous microspheres of LiFePO₄/C nanocomposites. *J Mater Chem*, 2009, 19: 9121–9125
- 20 Chen J, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 855–858
- 21 Dokko K, Koizumi S, Shiraishi K, et al. Electrochemical properties of LiFePO₄ prepared by hydrothermal route. *J Power Sources*, 2007, 165: 656–659
- 22 Recham N, Dupont L, Courty M. Ionothermal synthesis of tailor-made LiFePO₄ powders for Li-ion battery applications. *Chem Mater*, 2009, 21: 1096–1107
- 23 Saravanan K, Balaya P, Reddy M V, et al. Morphology controlled synthesis of LiFePO₄/C nanoplates for Li-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 457–464
- 24 He X, Li J, Cai Y, et al. Preparation of co-doped spherical spinel LiMn₂O₄ cathode materials for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2005, 150: 216–222
- 25 Xie H M, Wang R S, Ying J R. Optimized LiFePO₄-polyacene cathode material for lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2006, 18: 2609–2613
- 26 Ying J, Lei M, Jiang C. Preparation and characterization of high-density spherical Li_{0.97}Cr_{0.01}FePO₄/C cathode material for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2006, 158: 543–549
- 27 Yang M R, Teng T H, Wu S H. LiFePO₄/carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J Power Sources*, 2006, 159: 307–311
- 28 Qian J F, Zhou M, Cao Y L, et al. Template-free hydrothermal synthesis of nanoembossed mesoporous LiFePO₄ microspheres for high-performance lithium-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 3477–3482
- 29 Qin X, Wang X, Xiang H J. Mechanism for hydrothermal synthesis of LiFePO₄ platelets as cathode material for lithium-ion batteries. *Phys Chem C*, 2010, 114: 16806–16812
- 30 Hamelet S, Gibot P, Casas-Cabanas M C. The effects of moderate thermal treatments under air on LiFePO₄-based nano powders. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3979–3991