

DOI: 10.13208/j.electrochem.130352

文章编号:1006-3471(2013)06-0575-04

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 正极材料的固相合成及电化学性能

孙姣丽¹, 陈志娇¹, 李益孝², 程 琥^{1*}

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州 贵阳 550001; 2. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 以偏硅酸锂、草酸亚铁为原料, 通过机械球磨-固相烧结法制得了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 正极材料. 用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 表征观察材料的结构和形貌. 恒流充放电测试电极电化学性能. 结果表明, 30 °C 下 1.5 ~ 4.8 V 电位范围, 于 10 mA·g⁻¹ 电流密度恒流充放电测试, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 电极首次放电容量达 167 mAh·g⁻¹, 有良好的电化学性能.

关键词: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; 正极材料; 锂离子电池

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

锂离子电池以其高比能量和高电压的优点已广泛应用于如手机、笔记本电脑、相机等便携式电子产品, 电动车的发展将为锂离子电池带来更大的需求. 制备价廉、安全、无污染且高比容量的正极材料是锂离子电池商业化进程中的关键因素. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正硅酸盐是近年发展的一种聚阴离子型正极材料, 具有与 LiFePO_4 相似的化学结构和化学稳定性能, 但理论容量更高、储量更丰富^[1]. 因此, 对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的研究越来越多^[2-4].

采用 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料作为锂离子电池正极材料最早来源于 2000 年 Armand 等的专利^[5], 而材料本身锂离子扩散速率及电导率均较低, 极大地限制其应用. 目前主要采用高温固相法^[2,6-9]、溶胶-凝胶法^[4,10-13]、水热法^[14-15]及微波法^[16]等合成, 并试图改善 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的性能. Nyttén 等^[2]用草酸亚铁和偏硅酸锂为原料, 以碳凝胶作为碳源, 在还原气氛下高温固相合成了正交结构的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料, 60 °C、8 周期循环, 其放电容量维持于 130 mAh·g⁻¹. 杨勇等^[11]以乙酸锂、草酸亚铁、正硅酸四乙酯为原料, 通过溶胶-凝胶法得到前驱体, 以蔗糖作为碳源, 在惰性气氛中 600 °C 合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料, 其首次放电容量为 137 mAh·g⁻¹, 20 周期循环后其容量基本没有衰减. 随后, 采用溶于乙醇的乙酸亚铁作为铁源, 通过水热辅助溶胶凝胶法制备了在分子水平均匀混合的前驱体, 其材料的首次放电容量

达到 160 mAh·g⁻¹, 50 周期循环后其容量几乎无衰减, 有良好的高倍率充放电性能. 胡国荣等^[16]采用微波法快速制备了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料, 60 °C 首次放电容量为 119 mAh·g⁻¹. 然而, 上述工艺均较复杂, 原材料昂贵或电化学性能还有待提高.

本文采用球磨活化辅助固相法合成锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, 并研究了合成工艺对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料制备及其性能的影响.

1 实 验

1.1 样品制备

采用高温固相法制备 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料, 按化学计量比分别称取 0.02 mol 偏硅酸锂 (Li_2SiO_3 , 99.5%) 和 0.02 mol 草酸亚铁 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 加入适量丙酮, 580 r·min⁻¹ 球磨 12 h, 该混合物在鼓风干燥箱 (60 °C) 充分干燥, 研磨、压片, 在高纯氮气保护的管式炉中 850 °C 煅烧 15 h, 冷却、研磨, 并加入蔗糖和丙酮, 用 0.5 mm 氧化锆珠球磨, 烘干、压片, 在高纯氮气保护管式炉中 600 °C 热处理 6 h, 即得目标产物 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

1.2 分析表征

使用荷兰 Panalytical X' pert PRO 型粉末 X 射线衍射仪分析样品的物相组成, $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, 扫描范围 10° ~ 80°, 扫描步长 0.0167°, 每步停留 10 s, 管电流 30 mA, 管电压 40 kV. 使用 LEO

1530 型场发射扫描电子显微镜 (英国 Oxford Instrument 公司) 观察样品表面形貌, 加速电压 15 kV. 使用 EA/MA 1110 元素分析仪 (意大利卡劳尔巴公司) 测定碳含量.

1.3 电化学性能测试

将 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 活性物质、乙炔黑导电剂和聚偏氟乙烯 (PVDF) 黏结剂以质量比 80:10:10 混合, 以 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为分散剂, 球磨混浆, 涂布于铝集流体上, 120 °C 烘干即得正极极片. 与金属锂片负极, 聚丙烯多孔隔膜 (Celgard 2400) 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6/EC (碳酸乙烯酯)+DMC (碳酸二甲酯) (1:1, by volume) 电解液, 在氩气气氛手套箱装配成 CR2025 扣式模拟电池. 使用 Land-CT2001A 全自动电池程控测试仪测试恒流充放电曲线, 电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $80 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电压范围 1.5 ~ 4.8 V, 测试温度 30 °C.

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

图 1 为在 850 °C 煅烧 15 h 碳包覆前后 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的 XRD 谱图. 可以看出, 高温固相合成的原始材料 (a) 具有相当高的结晶度, 晶粒生长完善, 衍射峰均与文献^[9]报道一致, 属于正交结构, 空间群 $Pmn2_1$. 原始材料含有少量 Li_2SiO_3 杂相, 这可能由于原料混合不均匀或管式炉气氛控制有关, Fe_xO_y 结晶性差或含量少致使谱线 a 未发现其类似的衍射峰. 球磨活化并在 600 °C 热处理 6 h 碳包覆 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的 XRD 谱图显示, 碳包覆材料 XRD 谱线 b 的主要衍射峰位置与谱线 a 基本相同, 而其强度大幅下降甚至消失, 谱峰明显宽化, 球磨活化后, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

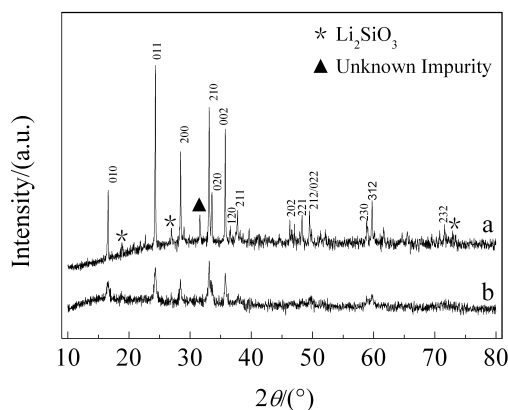


图 1 碳包覆前(a)、后(b) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ composites before (a) and after (b) carbon coating

材料有较小的粒径, 与采用溶胶-凝胶法合成的材料谱图一致. 碳元素分析结果给出碳包覆量约 10% (by mass), 而谱线 b 无显示碳衍射峰, 这可能由于包覆材料表面的碳为非晶态.

图 2 为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料的 SEM 形貌照片. 可以看出, 在较小倍率下 (A), 材料颗粒分布均匀, 粒径约 1 ~ 3 μm ; 在较高倍率下 (B), 可以看出其微米级颗粒均由粒径均匀的纳米粒子团聚而成, 一次粒子粒径约 30 ~ 50 nm. 材料表面均匀包覆着一层非晶碳, 碳与碳之间紧密接触, 将材料颗粒交联. 球磨活化包碳后, 其材料颗粒尺寸大幅降低, 缩短了锂离子的传输路径, 并提供良好的电子传输.

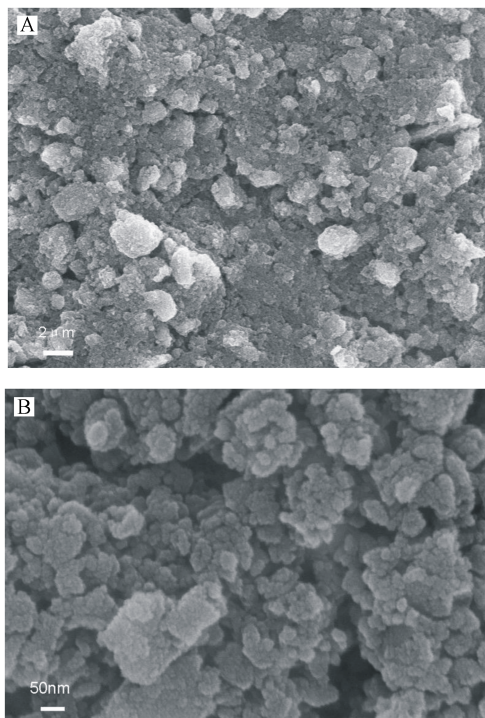
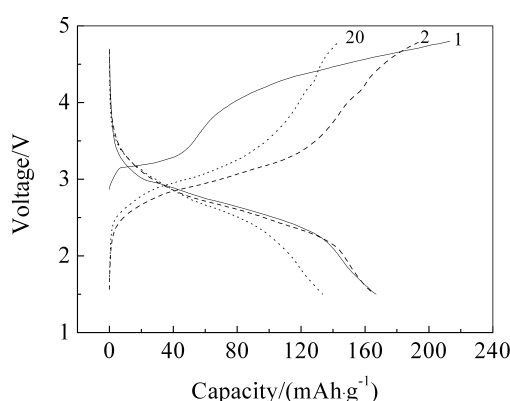


图 2 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的 SEM 照片 (A. 低倍率; B. 高倍率)

Fig. 2 SEM images of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ (A. low magnification; B. high magnification)

2.2 电化学性能

图 3 为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的充放电曲线. 由图 3 可知, 1.5 ~ 4.8 V 电位区间, $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度, 该电极首圈放电容量达 $167 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 接近一个锂离子的可逆脱嵌, 曲线上有较明显的两个充电平台, 其电位分别在 3.2 V 和 4.2 V 左右. 第二周期循环, 3.2 V 充电平台下降至 2.8 V 左右, 相应的充电容量却增加近一倍, 其放电平台电位 2.6 V, 其后循环

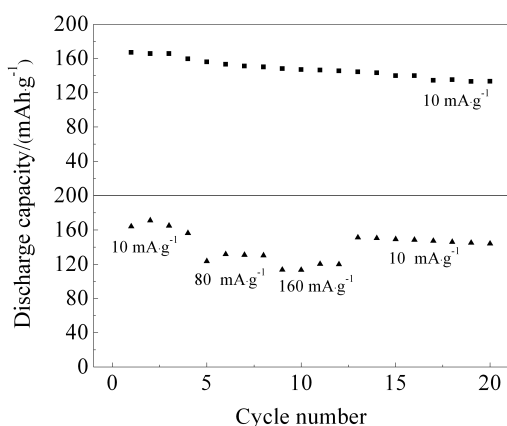
图3 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 电极的充放电性能曲线Fig. 3 Charge/discharge curves of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composites

基本不变. 这与文献报道一致^[2], $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 电极首次充放电过程中发生了相变, 生成更加稳定的结构, 这有利于提高电极循环寿命.

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 电极在不同电流密度的循环寿命如图4所示. 在 $10\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $80\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $160\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度, 该电极放电容量分别保持于 $160\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $130\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $120\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 前几周期循环, 其放电容量随循环次数增加稍有提高, 这可能归因于电极化成的效果, 该电极被活化, 使放电容量增加. 当电流密度再调回至 $10\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 电极的放电容量仍可保持于 $150\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 20 周期循环, 其放电容量为 $133\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 电极活性颗粒易团聚而影响锂离子的扩散使容量有所下降.

3 结 论

以偏硅酸锂、草酸亚铁为原料, 采用机械球磨-固

图4 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 电极不同倍率的循环寿命曲线Fig. 4 Cycle performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composites at various charge-discharge rates

相烧结法制备得纳米级 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料, 一次粒子粒径平均分布 $30 \sim 50\text{ nm}$. $1.5 \sim 4.8\text{ V}$ 电位范围, $10\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度, 其首次放电容量达 $167\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

参考文献(References):

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] Nyten A, Abouimrane A, Armand M. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(2): 156-160.
- [3] Arroyo-de Dompablo M E, Armand M, Tarascon J M. On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: An exploration of the Li_2MSiO_4 system ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$)[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(8): 1292-1298.
- [4] Dominko R, Bele M, Gaberscek M. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(2): 217-222.
- [5] Armand M, Michot C, Ravet N, et al. Lithium insertion electrode material based on orthosilicate derives: US, 6085015[P]. 2000-07-04.
- [6] Zaghbi K, Salah A A, Ravet N, et al. Structure, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 1381-1386.
- [7] Kam K C, Gustafsson T, Thomas J O. Synthesis and electrochemical properties of nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material for Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192(S1): 356-359.
- [8] Guo H J, Xiang K X, Cao X, et al. Preparation and characteristics of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite for cathode of lithium ion batteries[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(1): 166-169.
- [9] Nyten A, Kamali S, Gustafsson T, et al. The lithium extraction/insertion mechanism in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(23): 2266-2272.
- [10] Dominko R. Li_2MSiO_4 ($M = \text{Fe}$ and/ or Mn) cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(2): 462-468.
- [11] Gong Z L, Li Y X, He G N, et al. Nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ electrode material synthesized through hydrothermal-assisted sol-gel process[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11(5): A60-A63.
- [12] Deng C, Zhang S, Fu B L, et al. Characterization of

- $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials synthesized via a citric acid assisted sol-gel method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120(1): 14-17.
- [13] Lv D P, Wen W, Yang Y, et al. A novel $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite: Synthesis, characterization and high storage capacity[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(26): 9506-9512.
- [14] Dominko R, Conte D E, Hanzel D, et al. Impact of synthesis conditions on the structure and performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178 (2): 842-847.
- [15] Yabuuchi N, Yamakawa Y, Yoshii K, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as positive electrode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochemistry*, 2010, 78(5): 363-366.
- [16] Peng Z D, Cao Y B, Hu G R, et al. Microwave synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 20(8): 1000-1004.

Synthesis and Electrochemical Property of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ Cathode Material by Solid State Method

SUN Jiao-li¹, CHEN Zhi-jiao¹, LI Yi-xiao², CHENG Hu^{1*}

(1. *School of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China*; 2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material was synthesized using Li_2SiO_3 and FeC_2O_4 as raw materials by solid state method. The structure and morphology of the material were characterized by XRD and SEM. The electrochemical properties of the material were studied by constant-current cyclic testing. The results show that $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ has a good electrochemical performance. The first discharge capacity of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material at 30 °C reached $167 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ when cycled at $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ between 1.5 and 4.8 V.

Key words: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; cathode material; lithium ion battery