$LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO 四元复合材料的制备与电化学性能研究

刘家伟 于洪珺 张玉环 陈均青 卑凤利*

(南京理工大学化工学院,南京 210094)

摘 要 采用水热法、化学沉积法、有机溶剂还原法,逐步合成了择优生长、石墨烯基复合材料包覆改性的锂离子电池四元复合正极材料 $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO。分别采用 XRD、TEM 和循环充放电等手段对材料进行性能表征。结果表明,包覆后的 $LiFePO_4$ 呈橄榄石型结构,包覆材料未对 $LiFePO_4$ 结构和晶型产生影响。所制备的材料呈现择优生长的棒状结构,石墨烯基复合材料将 $LiFePO_4$ 包覆,构成稳定的导电网络。电化学性能测试表明,改性后的复合材料在 0.2C 倍率下首次充放电比容量最高达到 166mA·h/g。即使在 50C 高倍率下首次放电比容量依然达到 87.9mA·h/g,表现出优良的的倍率和循环稳定性。

关键词 锂离子电池,$LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO,包覆改性,正极材料

Synthesis and electrochemical performance of $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO anode material

Liu Jiawei Yu Hongjun Zhang Yuhuan Chen Junqing Bei Fengli

(Institute of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract Quaternary composite anode material $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO for lithium ion battery coated by graphene matrix composite was gradually synthesized by the hydrothermal, chemical precipitation and organic solvent reduction methods. The properties of products were characterized by XRD, TEM and charge-discharge cycle performance. The results indicated that these materials were highly crystallized with olivine-related structure, and the cladding materials did not affect its structure. The material presented rodlike structure and graphene matrix composites coating $LiFePO_4$ forming a stable conductive network. The initial discharge special capacity was 166mA·h/g at 0.2C and even under higher rate of 50C, the discharge specific capacity still reached 87.9mA·h/g, showing excellent electrochemical properties.

Key words lithium ion battery, $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO, coating modification, anode material

近年来电动汽车的发展如火如荼,然而,作为电动汽车关键部件的电池,一直是制约电动汽车续航能力的瓶颈。在动力电池领域,人们迫切需要寻求一种稳定高效、容量大、体积小、循环性能好的动力电池。1997 年被 Goodenough 团队发现的橄榄石型材料 $LiFePO_4$[1],因其高温性能好、容量大、无记忆效应、环保、重量轻、可大电流快速充放电等优势受到人们的广泛关注,被公认为最具潜力的新一代动力电池。目前 $LiFePO_4$ 还没有大规模应用到电动汽车、电动工具等动力电池材料中来,主要是因为它还存在着很多亟待解决的问题,比如,低温性能差,限制了它所能使用的外部环境条件;振实密度较小(1.0g/cm^3),给 $LiFePO_4$ 电池小型化提出了挑战;较低的电子传导率(10^{-7}~10^{-9} S·cm)和较小的锂离子扩散速率[1.8×10^{-16}~2.2×10^{-14}/(cm^2·s)],导致其在充放电过程中电子不能及时转移,锂离子脱嵌滞后,从而降低 $LiFeO_4$ 的充放电容量和倍率性能[2-3]。另外,$LiFePO_4$ 作为正极材料,在使用过程中部分材料会被有机电解液侵蚀溶解从而影响电池的容量和稳定性[4]。

为改善 $LiFePO_4$ 作为正极材料的电化学性能,尤其是提高锂离子在材料中的迁移速率和电子电导率,必须对其进行改性。目前采取的主要改性手段有:通过不同的合成手段和工艺条件控制材料的形

作者简介:刘家伟(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池正极材料。

联 系 人:卑凤利(1973-),男,副教授,主要研究方向为纳米材料与电化学。

貌和颗粒尺寸，将其纳米化[5-6]；通过离子掺杂技术在 $LiFePO_4$ 晶格中掺杂异种金属阳离子以提高材料的本征电导率[7-8]；表面沉积金属纳米粒子如 Ag[9]、Au[10]、Cu[11] 等以及包覆碳材料如碳化碳膜[12]、碳纳米管[13]、石墨烯[14-15]等来提高材料的导电性；此外，还可以表面包覆惰性金属氧化物如 CuO[16]、ZnO[17]等在 $LiFePO_4$ 表面形成一层表面稳定剂，提高材料的结构稳定性从而改善电池的循环和倍率性能。孟立君等[18] 以 LiOH、$FeSO_4$、H_3PO_4 和还原石墨烯为原料，水热法合成了结晶良好的 $LiFePO_4$/0.5%石墨烯复合材料，石墨烯的介入减小了颗粒尺寸，提高了电极材料的电导率，较好的改善了材料的高倍率充放电性能，2.5C 下比容量达 130.5mA·h/g 容量保持率为85.6%。Park 等[19] 先利用共沉淀法合成 $LiFePO_4$，然后加入硝酸银和还原剂抗坏血酸，得到表面 Ag 包覆量 1%(wt，质量分数)的 $LiFePO_4$/(C+Ag)复合材料，提高了电池在大电流充放电条件下的比容量。Yang 等[20] 合成了包覆有金属氧化物 CdO 的 $LiFePO_4$ 复合材料，提高了材料结构稳定性，降低了电荷转移电阻，提升了电池电化学性能。由此可见，通过碳材料、金属纳米粒子以及金属氧化物包覆等改性手段能明显改善 $LiFePO_4$ 作为锂离子电池正极材料的电化学性能。

本研究针对 $LiFePO_4$ 固有缺点，通过简便的手段，合成了具有择优生长、长径比较大、形貌规则均一的棒状 $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO 四元复合材料。较大纵横比的棒状结构缩短了离子迁移路径，$LiFePO_4$ 表面沉积的 CuO 起到了表面稳定剂的作用，同时防止电解液对电极材料的侵蚀。利用颗粒 Ag 纳米粒子对材料表面的空穴进行填充，同时结合石墨烯具有的单原子厚度和极高的电导率极大地提高了材料整体的电导率。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

氢氧化锂、七水合硫酸亚铁、磷酸、石墨烯(RGO)、抗坏血酸、葡萄糖、氯化铜、硫酸、氢氧化钠、硝酸银、*N*，*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、乙醇，均为化学纯。所有试剂直接使用，没有经过进一步处理。实验用水均为去离子水。

1.2 $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO 复合正极材料的制备

水热法制备单方向择优生长的 $LiFePO_4$：按照摩尔比 1∶1∶3分别称取磷酸、七水合硫酸亚铁、氢氧化锂，与适量蔗糖和抗坏血酸配制成水溶液。按照先磷酸、接着滴加氢氧化锂、最后滴加七水合硫酸亚铁和碳源的顺序加入到三口烧瓶中，滴加过程中不断通入氮气以排出溶解的氧气。快速搅拌 15min，并将所得的悬浊液迅速转移到反应釜中，于马弗炉中 200℃水热反应 15h，过滤，洗涤，真空干燥箱中 110℃干燥过夜。

化学沉淀法结合高温处理合成 $LiFePO_4$/CuO 复合材料：取上步合成的 $LiFePO_4$ 分散于乙醇中，超声分散。滴加两滴稀硫酸在 $LiFePO_4$ 表面形成活性位点，搅拌条件下先后逐滴加入 0.2mol/L 的氯化铜和化学计量比的氢氧化钠水溶液形成 $Cu(OH)_2$ 沉淀，混合物继续搅拌 12h。将沉淀过滤，用去离子水洗涤至过滤液 pH=7，60℃下真空干燥 4h，之后在含有 5% H_2 的 Ar 中 450℃高温处理 2h，即可得到表面沉积 CuO 的复合材料 $LiFePO_4$/CuO。

有机溶剂还原法合成四元复合正极材料 $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO：先将一定配比的 RGO 与硝酸银分散于有机溶剂 DMF 形成悬浊液，超声处理 2h。DMF 不但作为溶剂和分散剂，还对硝酸银具有还原作用。然后将有机溶剂 DMF 蒸发去除，再将混合物超声分散在丙酮溶剂中 2.5h，以达到均匀稳定的分散，最后再将有机溶剂在 60℃条件下烘干，即可得到 $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO 四元复合材料。

1.3 测试与表征

XRD 采用德国布鲁克公司生产的 D8 Advance-X 射线衍射仪，扫描速率 10°/min，2θ 角范围 10～80°。TEM 采用 FEI Tecnai F30 透射电子显微镜进行测试。利用武汉蓝博测试设备有限公司的 BT2013A 型电池测试系统对电池进行充放电测试。

1.4 电池组装与电化学性能测试

将原料按 *m*(正极材料)∶*m*(乙炔黑)∶*m*(PVDF)=8∶1∶1的比例，先将 PVDF 加入到一定量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中，磁力搅拌至完全溶解。先后加入干燥的乙炔黑和正极材料，继续磁力搅拌至形成浆料，均匀涂在铝箔上，在 80℃下鼓风干燥 12h，压片冲片后即得正极片。正极片经真空干燥，在手套箱中进行扣式电池的组装，以锂片作为对电极，电解液采用 1mol/L 的 $LiPF_6$(EC+DEC，体积比为 1∶1)，隔膜为 Celgard2400 型，组装成 CR2032 型扣式电池。组装完成后于手套箱中陈化 12h 以上待测。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

图 1 为 3 种材料的 XRD 谱图。对照标准 PDF 卡(PDF No. 40-1499)，根据特征峰可以推断出所制备的 $LiFePO_4$ 及其复合材料在 $LiFePO_4$ 理想晶体特征峰位置出峰明显，衍射峰尖锐，且无副产物杂峰出现，证明所制备的材料均具有完整的橄榄石型晶体结构且结晶性能良好。$LiFePO_4$/CuO、$LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO 复合材料 XRD 衍射峰中并没有发现 RGO、Ag、CuO 等改性材料的衍射峰，可能是因为其负载量较少，并没有引起材料晶型的改变。XRD 的对比图可以发现，包覆有 CuO 和 RGO 基复合材料后的产物特征峰衍射强度更大，峰型比未包覆的更加尖锐，这是因为 $LiFePO_4$ 包覆 CuO 后的高温烧结处理提高了材料的结晶度。

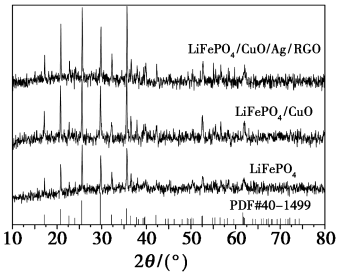

图 1　3 种材料的 XRD 谱图

2.2　形貌分析

图 2 为 3 种材料的 TEM 图。由图 2(a)可以发现，按照上述实验水热法合成的 $LiFePO_4$ 正极材料呈择优生长的棒状结构，长径比 5～8，表面光滑、分散均匀、大小均一。纳米尺度的结构可以有效缩短锂离子的扩散路径，提高锂离子的传输效率。图 2(b)是通过化学沉积法结合高温烧结得到的 $LiFePO_4$/CuO 复合正极材料，和表面光滑的图 2(a)相比，$LiFePO_4$/CuO 表面均匀沉积了一层 CuO 颗粒，同时，有一些团聚体出现，这可能是由于在烧结过程中，部分片层状的 $LiFePO_4$ 发生了团聚堆积现象。图 2(c)为目标产物 $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO 复合材料的 TEM 图，$LiFePO_4$ 颗粒被 RGO 片层覆盖，RGO 片将颗粒全部包覆或者半包覆，构成稳定的导电网络，CuO 沉积在 $LiFePO_4$ 表面，Ag 纳米粒子均匀的分布在 RGO 表面以及 $LiFePO_4$ 片层之间，组成了稳定、错综复杂的导电网络。在 $LiFePO_4$ 表面沉积 CuO 以及包覆 RGO 基复合材料的量较少，一方面有利于提高有效活性物质的含量比；另一方面由于 RGO 材料的振实密度低于 $LiFePO_4$，这也间接提高了电极材料的振实密度。

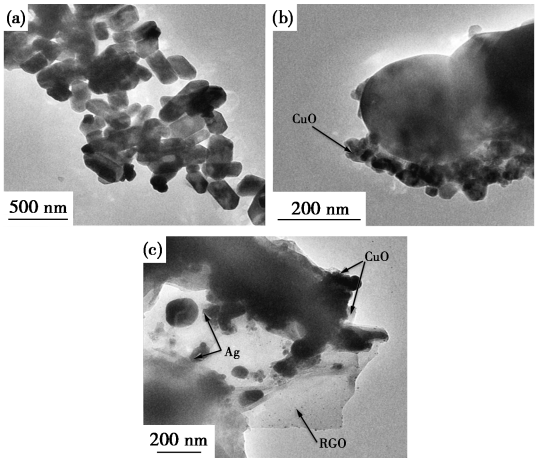

图 2　3 种材料的 TEM 图

[(a)$LiFePO_4$；(b)$LiFePO_4$/CuO；(c)$LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO]

2.3　电化学性能分析

图 3 为 3 种材料的首次充放电数据对比图。由图中数据可知，未包覆任何材料的 $LiFePO_4$ 首次充放电比容量只有 148mAh/g，包覆有 CuO 的 $LiFePO_4$ 也只有 154.6mA·h/g，包覆 CuO 对材料比容量的提高影响有限。而 RGO 基复合材料的加入，使得材料的放电比容量得到了较大的提高，$LiFePO_4$/CuO/(RGO＋Ag)复合材料首次充放电最高达到了 166mA·h/g(理论比容量为 170mA·h/g)，且放电平台平稳，放电曲线更为光滑，证明了锂离子的嵌入嵌出变得更加高效且顺畅。这是由于 RGO 基复合材料的介入，一方面为材料充放电过程中提供了更为规整且高效的电子通道，从而使得材料的电导率得到很大提高；另外一方面 RGO 基复合材料包覆后，抑制了材料的团聚，缩短了锂离子的传输距离，从而提高了锂离子的迁移效率。充放电曲线之间的电压差△E 也变得更小，极化率减小。这也从另一个方面证明了 RGO 基复合材料的加入，对于提高材料电导率具有积极作用。

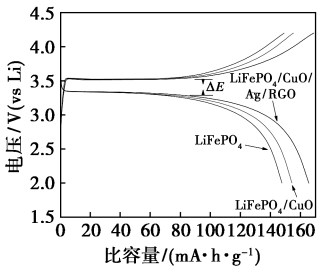

图 3　3 种材料的首次充放电曲线图

对 $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO 在 0.2～50C 倍率

下进行测试，结果见图 4。0.2～5C 倍率下小电流充放电时，随着倍率的增加，材料的比容量一定程度地下降，但是始终保持了较为平顺稳定的放电平台，且充放电曲线之间的电压差也较为稳定，材料的极化较小，证明材料在中等电流充放电条件下同样保持较为稳定的结构。随着电流密度增大，在 10C、20C 倍率时，材料的比容量虽然发生了比较明显地下降，但仍保持在 100mA·h/g 以上，分别达到 122.8mA·h/g、103.2mA·h/g，且在 20C 倍率电流条件下，材料依然保持了相对平滑稳定的放电平台。电压差逐渐增大，这是由于大电流导致电池内部损耗提高，电极极化现象也变得严重。在 50C 倍率大电流时，材料的放电平台变得不是很明显，内部损耗变得巨大。

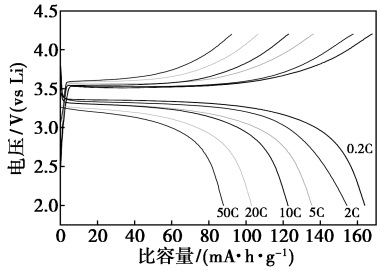

图 4 $LiFePO_4$/CuO/Ag/RGO 在不同倍率下首次充放电曲线图

图 5(a)为 3 种材料在 0.2C 倍率下循环充放电 100 次的容量衰减图。由图可知，包覆 CuO 的 $LiFePO_4$ 和 RGO 基包覆的复合材料循环 100 次比容量达到 145.4mA·h/g、157.9mA·h/g，容量保持率分别为 94.4%和 95.2%，且后续放电稳定，而无任何改性处理的 $LiFePO_4$ 容量保持率仅为 89.6%。这是因为 CuO 作为惰性金属氧化物，能够抑制电解液对电极材料的侵蚀，维持材料的结构稳定，起到表面稳定剂的作用。图 5(b)为 3 种材料的倍率循环性能图。在 0.2C、2C、5C、10C、20C、50C 倍率下各充放电 10 次再回到初始倍率 0.2C，容量保持率分别为 79.4%、88.5%和 89.8%。由此，所得改性材料在大倍率充放电条件下仍然能够保持结构的完整性，从而保证了电池的循环性能。

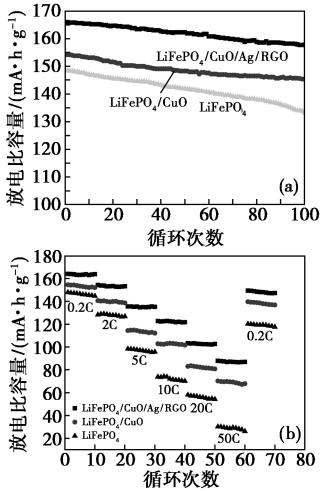

图 5 3 种材料的循环充放电性能图

[(a)0.2C 倍率；(b)倍率循环性能图]

3 结论

简单三步法合成了 RGO 基材料包覆、CuO 沉积表面的棒状 $LiFePO_4$ 四元复合材料。由 XRD、TEM 等表征手段显示，所制备材料具有完美的橄榄石型结构，无杂质峰，材料形貌规整。RGO 基复合材料片层将 $LiFePO_4$ 全包覆或半包覆，形成复杂稳定的导电网络。电化学性能测试显示，所制备的材料均具有稳定的放电平台，复合材料的结构稳定性、倍率性能和循环性能得到大幅提升。

参考文献

[1] Padhi A K, Goodenough J B, Nanjundaswamy K S. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.

[2] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.

[3] Franger S, Cras F L, Bourbon C. $LiFePO_4$ synthesis routes for enhanced electrochemical performance [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2002, 5(10): A231-A233.

[4] Ahn C W, Ha M G, Hong K S, et al. Improvement of the electrochemical properties in nano-sized Al_2O_3 and AlF_3-coated $LiFePO_4$ cathode materials[C]. Defect & Diffusion Forum, 2010: 906-911.

[5] Huang X, Yan S, Zhao H, et al. Electrochemical performance of $LiFePO_4$, nanorods obtained from hydrothermal process [J]. Materials Characterization, 2010, 61(7): 720-725.

[6] Sun C, Rajasekhara S, Goodenough J B, et al. Monodisperse porous $LiFePO_4$ microspheres for a high power Li-ion battery cathode[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 133(7): 2132-2135.

[7] Harrison K L, Bridges C A, Paranthaman M P, et al. Temperature dependence of aliovalent-vanadium doping in $LiFePO_4$ cathodes[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(5): 768-781.

[8] Naik A, Zhou J, Gao C, et al. Rapid and facile synthesis of Mn doped porous $LiFePO_4$/C from iron carbonyl complex[J]. Journal of the Energy Institute, 2016, 89(1): 21-29.

[9] Shao D, Wang J, Dong X, et al. Coaxial electrospinning fabrication and electrochemical properties of $LiFePO_4$/C/Ag composite hollow nanofibers[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(12): 4718-4724.

(下转第 124 页)