

PEG 辅助溶剂热合成锂离子电池 纳米正极材料磷酸铁锂的研究

陈慧慧 王 娟* 许云华

(西安建筑科技大学机电工程学院陕西省纳米材料与技术重点实验室,西安 710055)

摘 要 在一元溶剂的基础上,以不同分子量的聚乙二醇(PEG)-水作为共溶剂,采用溶剂热法制备磷酸铁锂(LiFePO_4),并制得锂离子电池纳米正极材料,并对产物的结构、形貌和电化学性能进行了研究。研究表明:溶剂 PEG 的引入具有对材料颗粒细化的作用,有效的减小锂离子的扩散和迁移途径,在 PEG 分子量为 600 制得的锂离子电池纳米正极材料的颗粒尺寸最小,在 0.1C 倍率条件下,放电比容量达 147.1mAh/g,经过 50 次循环后容量保持率为 92.5%,且电荷转移阻抗最小为 125 Ω 。

关键词 磷酸铁锂,溶剂热,共溶剂,纳米粒子,PEG

Study on polyethylene glycol-assisted solvothermal synthesis of lithium iron phosphate nanoparticle for lithium-ion battery

Chen Huihui Wang Juan Xu Yunhua

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Shaanxi Key Laboratory of Nano Materials and Technology, Xi'an 710055)

Abstract Based on the study of one dimension solvent, the nano- LiFePO_4 for Li-ion battery anode was prepared via solvothermal method using polyethylene glycol (PEG) with different molecular weight in a water-polyethylene glycol (PEG) binary solvent. Research indicated: the introduction of solvent PEG had the effect of refining the material particles, effectively reducing the diffusion and migration pathway of Li ions. When PEG molecular weight was 600, the particle size was the smallest. At 0.1C rate, the specific discharge capacity was 147.1mAh/g. After 50 cycles, the capacity retention rate was 92.5%. Charge transfer resistance was 125 Ω .

Key words lithium iron phosphate, solvothermal synthesis, co-solvent, nanoparticle, PEG

磷酸铁锂(LiFePO_4)作为一种已经得到大规模应用的锂离子电池正极材料,由于其性能优异而在诸如电动汽车^[1]、便携式移动设备电源和储能电源等领域发挥着重要的作用。 LiFePO_4 具有原料来源广泛、价格低廉、热稳定性好、比能量高、循环性能好、安全性能突出及对环境无污染的特点。其理论容量为 170mAh/g,工作电压为 3.45V 左右,是最具潜力的正极材料之一^[2]。由于其电子电导率低、锂离子扩散系数较小以及振实密度不高的缺陷,在实际应用中受到了很大的限制^[3]。

科研人员对 LiFePO_4 的缺陷进行改性,包括减小粒径^[4]、表面包覆导电材料^[5]以及掺杂^[6]等。合成 LiFePO_4 的方法有很多,但主要采用高温固相法、溶胶凝胶法、水热法(溶剂热法)^[7]、喷雾热解法^[8]和微波合成法^[9]等。在这些方法中,溶剂热法可制得形貌规则、分散性较好和粒度较小的材料,并且还具有耗能低及溶剂选择多样性的特点,因而溶剂热法受到广泛研究。采用溶剂热法,溶剂的性质能够对反应物的溶解程度、产物晶相的形成和生长、晶体形貌和粒径的大小产生很大的影响^[10]。Sun

基金项目:国家自然科学基金(51202179);教育部科学技术研究重点项目(212174);陕西省自然科学基金(2013KJXX-57);陕西省教育厅自然科学基金项目(14JS047,14JS048,16JS058);国家国际科技合作专项资助(2015DFR50350);金川-西安建筑科技大学预研究项目(X06071)

作者简介:陈慧慧(1990-),女,硕士,从事锂离子电池正极材料的研究。

联系人:王娟(1978-),女,教授,硕士研究生导师,研究方向为锂离子电池、太阳能电池材料、纳米材料。

等^[11]采用溶剂热法合成了由纳米颗粒组成的单分散多孔球形 LiFePO_4 , 其电化学性能优异, 并且振实密度达到 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。根据 Hossein 的实验, 采用水和乙二醇混合溶剂合成了颗粒尺寸较小及形貌较好的样品, 证明了混合溶剂对 LiFePO_4 的形貌、尺寸和电化学有很大的影响^[12]。Tajimi 等^[13]采用水热法加入聚乙二醇(PEG), 发现其对防止颗粒团聚和减小尺寸具有重要作用。本研究以 PEG 和水为共溶剂系统, 采用了溶剂热法, 探讨了不同分子量的 PEG 作为混合溶剂对材料结构、形貌的影响, 同时比较了产物充放电容量、循环性能等的结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

一水合氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)、七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸、PEG, 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$, 分析纯), 天津市天力化学试剂有限公司; 炭黑(电池级), 北京特保导电粉体材料发展中心; 聚偏氟乙烯(电池级), 常熟市宝隆化工贸易有限公司; *N*-氮甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、氮甲基吡咯烷酮, 均为分析纯, 光明化工有限公司; 电解液(六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯+碳酸二乙酯, 电池级), 北京化学试剂研究所。

磁力搅拌器(JB-3 型), 江苏澳华有限公司; 聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型), 上海凌科实业发展有限公司; 数显电热恒温干燥箱(101-1S 型), 上海昕仪仪器仪表有限公司; 低速离心机(TGL-16G 型), 上海安亭科学仪器厂; 真空管式炉(BTF-1500C 型), 安徽贝意克设备技术有限公司; X 射线衍射仪(XRD, Empyrean 型), 荷兰 PANalytical 公司; 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-6700F 型), 日本电子株式会社; 手套箱(GBL-1 型), 长沙天创粉末技术有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 锂离子电池纳米正极材料的制备

按照锂(Li): 磷(P): 铁(Fe)化学计量配合比为 3: 1: 1, 称取 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸, 将一定体积配合比(1: 1)的 PEG(分子量分别为 200、400、600, 分别记为 PEG200、PEG400、PEG600)和去离子水混合溶液采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)剧烈搅拌, 直至充分混合均匀, 然后加入 LiOH 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 最

后将 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸缓慢加入到上述混合溶液中继续搅拌形成浅绿色透明溶液, 柠檬酸作为保护剂防止 Fe^{2+} 氧化, 然后转移到密封的聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型, 上海凌科实业发展有限公司)中, 采用数显电热恒温干燥箱(101-1S 型, 上海昕仪仪器仪表有限公司) 180°C 保持 12h, 然后冷却至室温, 用蒸馏水和酒精洗涤, 采用低速离心机(TGL-16G 型, 上海安亭科学仪器厂)离心分离得到浅绿色的沉淀物, 然后采用数显电热恒温干燥箱(101-1S 型, 上海昕仪仪器仪表有限公司) 80°C 干燥 24h 后, 在氩气保护下采用真空管式炉(BTF-1500C 型, 安徽贝意克设备技术有限公司) 700°C , 煅烧 6h, 冷却至室温取出研磨后, 即制得锂离子电池纳米正极材料。以纯水、PEG200-水、PEG400-水和 PEG600-水为溶剂制备锂离子电池纳米正极材料, 分别标记为样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D。

1.2.2 纽扣式电池的制备

称取 LiFePO_4 : 炭黑: 聚偏氟乙烯为 8: 5: 5(质量配合比)混合研磨后, 加入适量 NMP, 采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)搅拌呈糊状, 然后均匀涂覆于铝箔上, 将涂覆后的铝箔采用数显电热恒温干燥箱(101-1S 型, 上海昕仪仪器仪表有限公司) 120°C 真空干燥 10h 后取出, 冲压成直径 16mm, 厚 0.5mm 的平整圆片。以金属锂片为负极, 将隔膜冲成 $\phi 18\text{mm}$ 的圆片。采用金属锂片为负极, 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (体积配合比 1: 1)为电解液, 按照正极材料-隔膜-锂片-垫片-弹簧片顺序依次叠放, 在氩气气氛条件下, 采用手套箱(GBL-1 型, 长沙天创粉末技术有限公司)中制成纽扣式电池。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean 型, 荷兰 PANalytical 公司)对样品的结构进行测试, Cu 靶, 管电压 40kV, 扫描范围 $10\sim 70^\circ$, 扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$ 。室温条件下, 采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-6700F 型, 日本电子株式会社)观察样品粒子的颗粒尺寸、形貌以及均匀程度。采用电池测试系统(CT2001A 型, 武汉胜蓝电子科技有限公司)对制得的纽扣式电池进行充放电性能测试, 电压范围 2.5~4.2V。采用电化学工作站(CHI660A 型, 上海辰华公司)对制得的纽扣式电池进行循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试, CV 的扫描速率为 0.1mV/s, 扫描电压为 2.5~4.2V, EIS 测试的频率范围为 10MHz~100kHz。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

锂离子电池纳米正极材料的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, 4 个锂离子电池纳米正极材料的谱线主要特征衍射峰位置与 JCPDS(83—2092) 的特征衍射峰基本一致, 没有出现明显的杂峰, 说明上述方法均可获得纯相的锂离子电池纳米正极材料, 说明采用不同分子量的 PEG 作为溶剂对材料的晶型结构没有影响; 另外样品 D 的衍射峰尖锐, 且峰强度高, 背底较平整, 说明样品 D 在相同的反应条件下合成的纯度和结晶度比其他样品要高。

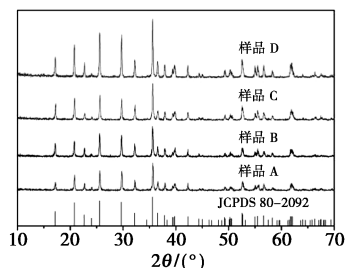


图 1 锂离子电池纳米正极材料的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

样品 D 的 SEM 图见图 2。从图可以看出, 当溶剂 PEG 分子量为 600 条件下, 制备得的锂离子电池纳米正极材料的离子尺寸在 200~500nm 之间, 粒径最小, 分散性较好。这是由于在前驱体溶液制备过程中, 水热合成阶段 PEG 可起到表面活性剂的作用, 水热结晶过程中, PEG 分子中 C—O—C 嵌段中亲水性氧原子非常容易与 LiFePO_4 颗粒表面的自由羟基以氢键结合, 吸附在 LiFePO_4 晶粒表面, 形成一层保护膜, 包覆于颗粒表面产生的空间位阻效应可以防止颗粒间团聚并能有效限制颗粒进一步长大^[14]; 在锂离子脱嵌过程, 粒子尺寸较大不利于锂离子扩散, 颗粒细化可以有效的减小锂离子的扩散和迁移途径, 有助于提高扩散速率, 改善材料的电化学性能。

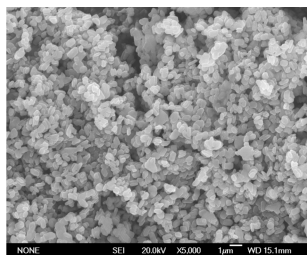


图 2 样品 D 的 SEM 图

2.3 充放电性能分析

锂离子电池纳米正极材料的充放电曲线见图 3。从图可以看出, 在 0.1C 倍率条件下, 4 个锂离子电池纳米正极材料的充放电平台电压在 3.4V 左右, 说明 4 个锂离子电池纳米正极材料都具有锂离子嵌入 FePO_4 相的典型电化学特征, 样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D 的首次充放电的比容量依次为 101.8、114.3、133.8 和 147.1 mAh/g; 采用混合溶剂为 PEG600-水合成的锂离子电池纳米正极材料相对于其他的样品具有较好的放电平台, 说明合成的锂离子电池纳米正极材料的动力学性能较好, 同时样品 D 的充放电曲线间极化较小, 且具有最高的放电比容量, 这说明 PEG600 的加入提高了 LiFePO_4 的导电性和反应可逆性^[15], 这是由于粒径的减小增大了 LiFePO_4 颗粒与电解液的接触面积, 更有利于锂离子的脱嵌, 减小了电极极化, 使放电比容量得到提高。

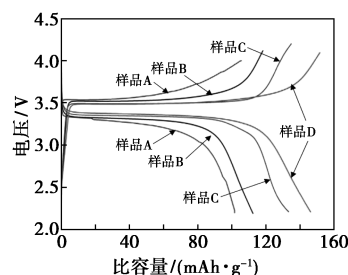


图 3 锂离子电池纳米正极材料的充放电曲线图

2.4 循环性能分析

锂离子电池纳米正极材料的循环性能曲线见图 4。从图可以看出, 在 0.1C 倍率条件下, 50 次充放电循环后, 样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D 的比容量衰减率分别为 26.2%、19.1%、13.8% 和 7.5%, 以纯水作为溶剂的样品 A 的容量保持率最低, 仅为 73.8%, 随着 PEG 分子量的增加, 样品的容量保持率越来越高, 在混合溶剂为 PEG600 条件下, 制得的锂离子电池纳米正极材料(样品 D)的容

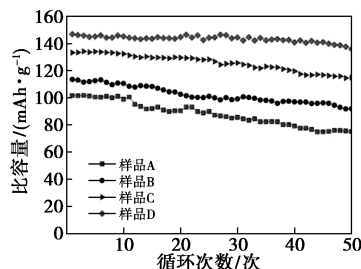


图 4 锂离子电池纳米正极材料的循环性能曲线图

量保持率最高达 92.5%，究其原因可能是 LiFePO_4 颗粒尺寸减小和分散均匀缩短了锂离子的传输距离，加速了离子和电子传导使其具有更好的循环性能。

2.5 交流阻抗分析

锂离子电池纳米正极材料的交流阻抗曲线见图 5。从图可以看出，在 0.1C 倍率，恒流充放电 3 次条件下，由纯水（样品 A）和溶剂为 PEG600 和水制备的（样品 D）对应的电荷转移电阻分别是 235Ω 、 125Ω ，样品 D 具有较好的导电性。研究结果表明：PEG 的引入使锂离子电池纳米正极材料的界面电荷传输得到了很大的改善，从而提高了导电性。

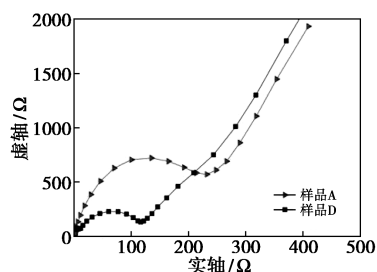


图 5 锂离子电池纳米正极材料的交流阻抗曲线图

3 结论

以不同分子量的 PEG 和水组成的共溶剂系统，采用溶剂热法成功制得了颗粒较为细小及单分散性较好的锂离子电池纳米正极材料。在溶剂 PEG 分子量为 600 制得的锂离子电池纳米正极材料颗粒尺寸最小，在 0.1C 倍率条件下，放电比容量达 147.1mAh/g ，经过 50 次循环后容量保持率为 92.5%，且电荷转移阻抗最小为 125Ω 。PEG 的加入能够有效地控制 LiFePO_4 材料的形态特征及粒径大小，使其分布更为均匀，锂离子电池纳米正极材料的电化学性得到明显的提高。

参考文献

[1] Park O K, Cho Y, Lee S, et al. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(5): 1621-1633.

[2] Bewlay S L, Konstantinov K, Wang G X, et al. Conductivity improvements to spray-produced LiFePO_4 by addition of a carbon source[J]. Materials Letters, 2004, 58: 1788-1791.

[3] Srinivasan V, Newman J. Existence of path-dependence in the LiFePO_4 electrode[J]. Electrochemical and Solid-State Let-

ters, 2006, 9(3): A110-A114.

- [4] Gabersce K, Dominko R, Jamnik J. Is small particle size more important than carbon coating: an example study on LiFePO_4 cathodes[J]. Electrochem Soc, 2007, 9(12): 2778-2783.
- [5] Franger S, Benott C, Bouron C, et al. Chemistry and electrochemistry of composite LiFePO_4 materials for secondary lithium batteries[J]. Phys Chem Solids, 2006, 67 (5/6): 1338-1342.
- [6] Kim C W, Park J S, Lee K S. Effect of Fe_2P on the electron conductivity and electrochemical performance of LiFePO_4 synthesized by mechanical alloying using Fe^{3+} raw material[J]. J Power Sources, 2006, 163(1): 144-150.
- [7] Zhou N, Wang H Y, Uchaker E, et al. Additive-free solvothermal synthesis and Li-ion intercalation properties of dumbbell-shaped LiFePO_4/C mesocrystals [J]. Journal of Power Sources, 2013, 239(10): 103-110.
- [8] Konarova M, Taniguchi I. Preparation of carbon coated LiFePO_4 by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties[J]. Powder Technology, 2009, 191(1/2): 111-116.
- [9] Bhattacharyya S, Gedanken A. Microwave-assisted insertion of silver nanoparticles into 3-D mesoporous zinc oxide nanocomposites and nanorods[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(3): 659-665.
- [10] 尚怀芳. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 的表面结构及电化学性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2013.
- [11] 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, 2011, 133(7): 2132-2135.
- [12] Ghafarian-Zahmatkesh H, Javanbakht M, Ghaemi M. Ethylene glycol-assisted hydrothermal synthesis and characterization of bow-tie-like lithium iron phosphate nanocrystals for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 284(1): 339-348.
- [13] Tajimi S, Ikeda Y, Uematsu K, et al. Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4 prepared by hydrothermal reaction[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1/4): 287-290.
- [14] 程菲, 孙蓓, 陆安慧, 等. 溶剂热法制备锂离子电池正极材料磷酸铁锂[J]. 电源技术, 2013, 37(5): 744-746.
- [15] Ni J, Morishita M, Kawabe Y, et al. Hydrothermal preparation of LiFePO_4 nanocrystals mediated by organic acid[J]. J Power Sources, 2010, 195(9): 2877-2882.

收稿日期: 2017-06-14

修稿日期: 2018-07-24