

以 Li_2SiO_3 纳米棒-微米球为前驱体合成的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料及其电性能的研究

马晓玲¹ 赵业军^{1*} 吴小珍² 张友祥¹

(1.武汉东湖学院生命科学化学学院,武汉 430212;2.武汉大学化学与分子科学学院,武汉 430073)

摘要 含聚阴离子基团的锂离子电池正极材料硅酸亚铁锂($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$)因其稳定的循环性能和优异的安全性、且材料廉价、对环境友好得到了人们的广泛重视和研究。以硅酸锂(Li_2SiO_3)纳米棒-微米空球(Li_2SiO_3 NR-MS)为前驱体,使用流变相合成法成功合成了纯相的硅酸铁锂($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$)。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料进行了表征,并用恒电流充放电测试了其作为锂离子电池正极材料的电化学性能。研究表明: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 能继承前驱体的微球形貌,在室温,0.1C条件下, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 首圈的充电比容量为142.2mAh/g,放电比容量为141.8mAh/g,库伦效率高达99.7%;循环40圈后放电比容量为136.5mAh/g,放电比容量损失率为3.8%。

关键词 锂离子电池, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$,电化学性能

Synthesis and electrochemical property of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ used Li_2SiO_3 nanorod and micrometer sphere as precursor

Ma Xiaoling¹ Zhao Yejun¹ Wu Xiaozhen² Zhang Youxiang²

(1.College of Life Science and Chemistry,Wuhan Donghu University,Wuhan 430212;

2.Department of Chemistry,Wuhan University,Wuhan 430073)

Abstract $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ anode material of lithium ion batteries containing poly (anionic group) has attracted extensive attention and research because of its stable cycle and excellent safety performance, and its low cost and friendly environment. Li_2SiO_3 nanorods (Li_2SiO_3 NR-MS-micron hollow spheres) as a precursor for the first time using rheological phase reaction method, lithium iron silicate phase pure $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ was successfully synthesized. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ materials were characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM). by constant current charge discharge test, its electrochemical performance as anode material for lithium ion battery was studied. The results show that $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ synthesized with Li_2SiO_3 nanorods and micrometer spheres can inherit the microsphere morphology of precursor. Under 0.1C current density, the first cycle charge capacity was 142.2 mAh/g, and discharge capacity was 141.8 mAh/g, the coulomb efficiency was up to 99.7%. After 40 cycles, the stable discharge specific capacity of 136.5mAh/g can be obtained, the loss ratio of discharge capacity was 3.8%.

Key words lithium battery, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, electrochemical property

传统化石燃料的消耗和伴随的环境污染,促使了人们对绿色新能源技术的迫切追求。由于高比容量和高功率,电化学二次电池被认为是高效的能源存储和转换装置^[1-3]。作为化学电源的一种形式,锂离子电池由于能量密度高、安全性好、循环寿命长、在非工作状态时自放电慢以及对环境无污染等优

点,已占据了电子信息时代各种小型移动设备中便携式能源的主流地位^[4-5]。

在锂离子电池各组成部分中,相对于高比容量的负极材料来说,正极材料的性能是决定电池容量密度、循环性能和安全性等的关键因素。改善和提升正极材料的性能以及探索开发新型的正极材料一

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2014CKC526)

作者简介:马晓玲(1979-),女,博士,副教授,研究方向为材料化学。

联系人:赵业军(1972-),男,硕士,副教授,研究方向为化工新产品与新工艺开发。

直是锂离子电池研究领域的主要方向之一^[6-7]。硅酸盐作为多阴离子化合物中的一类材料,自 2005 年被报道以来,因成本低廉、来源丰富、环境友好、高比容量和良好的热稳定性等优点得到广泛而深入的研究^[8]。本研究探索以硅酸锂(Li_2SiO_3)纳米棒-微米空球(Li_2SiO_3 NR-MS)为前驱体,首次使用流变相合成法成功合成纯相的硅酸铁锂($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$)材料,并对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料进行了表征,采用恒电流充放电测试其作为锂离子电池正极材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸四乙酯[TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]、硝酸、二水乙酸锂、葡萄糖、氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷[(Pluoric F127, $\text{EO}_{126}\text{PO}_{70}\text{EO}_{126}$), 平均分子量 12600], 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 阿拉丁化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型), 德国 IKA 公司; 水热反应釜(PTHW-50mL 型), 郑州华瑞仪器有限公司; 真空干燥箱(DZF-6210 型), 上海一恒科技有限公司; 管式炉(KTL-1400 型), 南京大学仪器厂; 双辊开炼机(LX-A 型), 宝轮精密检测仪器有限公司; X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance 型), 德国布鲁克公司; 扫描电子显微镜(SEM, SIRION 型), 荷兰 FEI 公司; 透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型), 日本电子 JEOL 公司; 手套箱(GBL-1 型), 长沙天创粉末技术有限公司; 电池测试系统(CT2001A 型), 武汉胜蓝电子科技有限公司。

1.2 样品的制备

(1)称取一定质量的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶解于体积配合比为 3:7 的乙醇:水的溶液中,加入计量配合比的 TEOS,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌得到白色的悬浊液,采用水热反应釜(PTHW-50mL 型,郑州华瑞仪器有限公司)100℃ 反应 20h。抽滤,得到白色沉淀物,水洗,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干,即制得前驱体 Li_2SiO_3 纳米棒-微米球,备用。

(2)将制得的 Li_2SiO_3 按计量配合比与硝酸铁和一定质量的 F127 混合,滴加少量去离子水分散研磨,将体系调成流变态,移入方舟后,采用管式炉(KTL-1400 型,南京大学仪器厂)在氩气气氛条件下,于一定温度焙烧 10h,即制得黑色蓬松的

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 。

1.3 样品的测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,Cu 靶,Ni 滤波片滤波,配备石墨单色器,管电压 40kV,管电流 40mA,扫描范围:10~80°,步长 0.02°,扫描速率 4/°min。采用扫描电子显微镜(SEM, SIRION 型,荷兰 FEI 公司)对样品的颗粒形貌进行观察。采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型,日本电子 JEOL 公司)对样品的微结构进行观察,工作电压为 200kV,测试时将材料粉末超声分散于乙醇溶液中再用微栅捞取干燥后进行观察。

扣式电池组装和样品电化学性能测试如下:称取粉体材料、乙炔黑、胶粘剂 PTFE 按质量配合比 75:20:5 混合,加入异丙醇作为分散溶剂,于研钵中调磨成糊状,采用双辊开炼机(LX-A 型,宝轮精密检测仪器有限公司)压制成膜,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃ 真空干燥烘 24h,烘干之后的膜切成直径约 1cm 厚 0.3mm 的小圆片,轧在不锈钢网上制成电池的正极,采用手套箱(GBL-1 型,长沙天创粉末技术有限公司)中制作 CR2016 扣式电池,以 Li 片为负极,Celgard 2300 微孔膜为隔膜,将 1mol/L 六氟磷酸锂(LiPF_6)溶于碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)(EC:DMC 的体积配合比为 1:1)作为电解液,电池经封口机封口之后,采用电池测试系统(CT2001A 型,武汉胜蓝电子科技有限公司)对电池以不同的电流密度进行恒流充放电测试,电势窗口为 1.5~4.8V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的主相为单斜相 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$,无碳衍射峰,表明 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 中的碳呈无定形态,另外还有少许未反应完全的 Li_2SiO_3 以及杂质 Fe_3O_4 ,说明反应不够完全,需进一步优化合成条件。

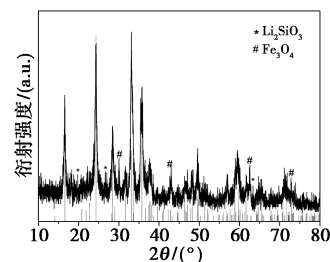


图 1 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的 XRD 谱图

2.2 SEM 和 TEM 分析

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的 SEM 图(a)和 TEM(b)图见图 2。从图 2(a)可以看出,采用流变相反应得到的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 有烧结在一起的趋势,但整体仍有微球的趋势。从图 2(b)可以看出, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的微球是由许多尺寸在 30nm 的小颗粒组成的,且一次小粒子之间有明显的碳网络连接,确保了一次粒子之间的电子传导,为获得较好的电化学性能提供了可能。

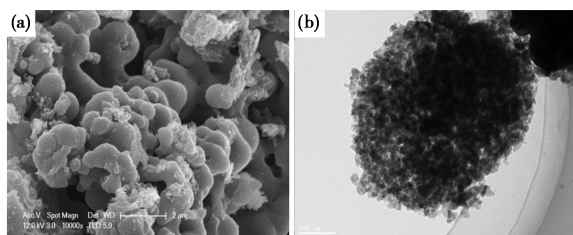


图 2 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的 SEM 图(a)和 TEM(b)图

2.3 电化学性能分析

在室温, 0.1C 条件下, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 前 3 圈充放电曲线见图 3。从图可以看出,在室温, 0.1C 条件下, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的首圈充电在 3.2V 处有明显的电压平台,在随后的循环中降至 2.8V 左右,首圈的充电比容量为 142.2mAh/g, 放电比容量为 141.8mAh/g, 库伦效率高达 99.7%。

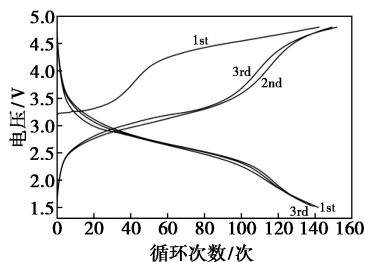


图 3 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 前 3 圈充放电曲线图

在室温, 0.1C 条件下, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 循环 40 圈后的比容量和库伦效率图见图 4。从图可以看出,在室温, 0.1C 条件下, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 循环 40 圈后充、放电比容量分别为 140.2mAh/g 和 136.5mAh/g,

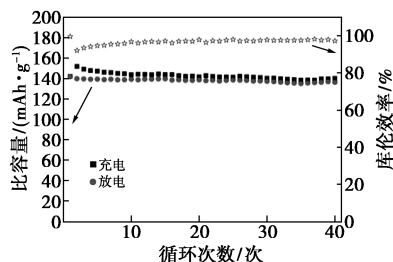


图 4 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 循环 40 圈后的比容量和库伦效率图

放电比容量损失率为 3.8%, 整体循环稳定性较好。

3 结论

以 Li_2SiO_3 NR-MS 为前驱体,采用流变相合成法成功制得纯相的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 。研究结果表明:在室温, 0.1C 条件下, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 首圈的充、放电比容量分别为 142.2mAh/g、141.8mAh/g, 库伦效率高达 99.7%; 循环 40 圈后放电比容量为 136.5mAh/g, 放电比容量损失率为 3.8%, 循环稳定性较好, 具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Xiang J, Chang C, Zhang F, et al. Rheological phase synthesis and electrochemical properties of Mg-doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(7): A520-A525.
- [2] Ren H, Wang Y, Li D, et al. Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium battery by the rheological phase method[J]. Journal of Power Sources, 2008, 178(1): 439-444.
- [3] Lou X M, Zhang Y X. Synthesis of LiFePO_4/C cathode materials with both high-rate capability and high tap density for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(12): 4156-4160.
- [4] Wang M, Yang Y, Zhang Y. Synthesis of micro-nano hierarchical structured LiFePO_4/C composite with both superior high-rate performance and high tap density[J]. Nanoscale, 2011, 3(10): 4434-4439.
- [5] Wang M, Xue Y, Zhang K, et al. Synthesis of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanoplates and their usage for fabricating superior high-rate performance LiFePO_4 [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11): 4294-4298.
- [6] Li Y S, Cheng X, Zhang Y. Achieving high capacity by vanadium substitution into $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(9): A69-A74.
- [7] Choi S, Kim S J, Yun Y J, et al. Controlled shape with enhanced electrochemical performance of various ions doped $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode nanoparticles[J]. Materials Letters, 2013, 105(5): 113-116.
- [8] Zhang S, Deng C, Fu B L, et al. Doping effects of magnesium on the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ for lithium ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010, 644(2): 150-154.

收稿日期: 2017-06-23

修稿日期: 2018-08-20