

正四棱柱状 $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{RGO}$ 三元复合材料的制备

陈均青^{1,2} 陈俊辉^{1,2} 余毛省^{1,2} 侯晶晶^{1,2} 卑凤利^{1,2*}

(1.南京理工大学化工学院,南京 210000;2.功能材料和软化学重点实验室,南京 210000)

摘 要 以乙二醇作溶剂,采用溶剂热法,调节不同 pH,合成了不同形貌的磷酸铁锂(LiFePO_4)纳米材料。对其进行银(Ag)/氧化石墨烯(GO)的复合,制得正四棱柱状 $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{RGO}$ 三元复合材料,并对其进行了测试。结果表明,在不同 pH 条件下合成的 $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{RGO}$ 三元复合材料均为橄榄石晶型 LiFePO_4 ,在 $\text{pH}=10$,0.2C 倍率放电条件下, $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{RGO}$ 三元复合材料的放电比容量达到 154.06mAh/g,1C 条件下 50 次循环容量保持率在 96% 以上。

关键词 调节 pH,磷酸铁锂,电化学性能,恒电流充放电技术,银/氧化石墨烯的复合

Preparation of regular-square-prism $\text{LiFePO}_4/\text{RGO}/\text{Ag}$ ternary composite material

Chen Junqing^{1,2} Chen Junhui^{1,2} Yu Maosheng^{1,2} Hou Jingjing^{1,2} Bei Fengli^{1,2}

(1.School of Chemistry Engineering,Nanjing University of Science and Technology,Nanjing 210000;2.Key Laboratory of Functional Materials and Soft Chemistry,Nanjing 210000)

Abstract By adjusting different pH, Lithium iron phosphate (LiFePO_4) nanomaterials with different morphologies were synthesized by solvothermal method using ethylene glycol as solvent. A prepared tetragonal $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{RGO}$ ternary composites compound with silver (Ag)/graphene oxide (GO) was tested. The results showed that the $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{RGO}$ ternary composites synthesized under different pH conditions were olivine crystal LiFePO_4 . The discharge specific capacity of $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{RGO}$ ternary composites reached 154.06mAh/g at 0.2C discharge rate, and the retention rate of 50 cycles at 1C was above 96%.

Key words regulating pH, lithium iron phosphate, electrochemical performance, composite of Ag/GO

近年来,国家政策大力推行新能源汽车,电动汽车行业的发展迅猛。锂离子电池电化学性能优异,单体锂离子电池的工作电压高达 3.7~3.8V,是镍氢、镍镉电池的 3 倍。商业化产品能量密度达到 150mAh/g 以上,已接近其理论值的 90%,功率密度达到 160Wh/kg 左右。循环寿命平均可达到 500 次以上,磷酸铁锂材料甚至可以达到 2000 次以上。

磷酸铁锂(LiFePO_4)作为锂离子电池电极材料起源于 1997 Goodenough 等首次将橄榄石型的 LiFePO_4 引入锂离子电池正极材料的研究中^[1]。 LiFePO_4 被广泛认为是大电流锂离子可充放电池中极具前景的材料。 LiFePO_4 的优势在于理论容量为 170mAh/g,优异的循环使用寿命(7~8 年),充电速度快,(1.5C 条件下 30min 左右就可以充满),耐高温(350~

500℃),良好的结构稳定性,原料来源广泛,价格便宜,环境友好等。然而 LiFePO_4 内部锂离子(Li^+)扩散速率慢($10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{S}$)和低的电子电导率($10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S/cm}$)内部电化学反应速率,很大程度降低了其导电性,对其大规模的商业化应用也是极大的阻碍。

大多数的改性都是围绕减小 LiFePO_4 尺寸,导电材料包覆和掺杂。Sun 等^[2]采用软模板一锅法制备了介孔碳包覆 LiFePO_4 ,在 10C 的大电流条件下,依然有很高的比容量。但是过程复杂,煅烧消耗了大量能量。Kiani 等^[3]采用高温固相法合成了钴掺杂碳包覆磷酸铁锂,在 0.1C 条件下,放电比容量达到了理论容量的 93%。但是材料形貌不均匀,粒径分布宽,材料结构较不稳定。

基金项目:国家自然科学基金(51472119,21474053)

作者简介:陈均青(1993-),男,硕士,主要从事锂离子电池研究。

联系人:卑凤利(1973-),男,博士,主要从事纳米材料研究。

文献报道的 LiFePO_4 大多是类球状^[4]和短棒状^[5]的,本研究采用简单的溶剂热法和 pH 调控,合成规则的正四棱柱状 LiFePO_4 ,并与石墨烯(GO)和银(Ag)进行复合,得到了电化学性能较优的正四棱柱状 $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{GO}$ 材料。对其形貌和电化学性能进行探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

浓硫酸(H_2SO_4 , 95%~98%)、鳞片石墨、硝酸钠(NaNO_3)、高锰酸钾、硝酸银(AgNO_3 , $\geq 99.995\%$)、柠檬酸钠($\geq 99\%$)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$)、一水合氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\geq 95.0\%$)、抗坏血酸、聚吡咯烷酮(NMP),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;双氧水(H_2O_2 , 30%)、盐酸(HCl , 36%~38%),均为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;磷酸(H_3PO_4 , $\geq 85\%$)、醋酸($\geq 99.5\%$),均为分析纯,南京化学试剂有限公司;乙二醇($\geq 95.0\%$, 分析纯),上海中试化工总公司;乙炔黑、聚乙烯隔膜(Celgard 2400)、铝箔,均为电池级,太原力之源有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF, 电池级),阿拉丁化学试剂有限公司。

数显恒温水油浴锅(HH-2 型),国华电器有限公司;真空干燥箱(DZF-6500 型),南京天煌机械有限公司;聚四氟乙烯内胆不锈钢水热釜(80mL 型),无锡金达化机械设备厂;马弗炉(MXQ1000-90 型),上海微行炉业有限公司;高速离心机(LG10-2.4A 型),北京京立离心机有限公司;真空管式炉(OTF-1200X 型),合肥科晶材料技术有限公司;恒温超声清洗仪(JP-100 型),深圳市洁盟清洗设备有限公司;真空手套箱(Lab2000 型),伊特克斯惰性气体系统有限公司;X 射线衍射仪(XRD, D8-advance 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM, SU-70 型),日本日立公司;透射电子显微镜(TEM, JEM1200EXII 型),日本 JEOL 公司;拉曼光谱仪(LabRam 型),Dilor 公司;电池测试系统(3000-1 型),武汉蓝电测试设备有限公司;电化学工作站(CHI660C 型),上海辰华仪器有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 GO 的制备

采用改进的 Hummers 法制备 GO^[6]。采用数显恒温水油浴锅(HH-2 型,国华电器有限公司)在冰水浴中固定 250mL 烧瓶,加入浓硫酸(80mL),在搅拌条件下加入鳞片石墨(2g)和硝酸钠(2g),再分

3 次加入高锰酸钾(18g),控制反应温度低于 20°C ,反应一段时间,然后逐渐升温至 35°C 左右,保持搅拌 30min。再缓慢加入一定量的去离子水,继续搅拌 20min,并加入适量双氧水(10mL)还原残留的氧化剂,使溶液变为亮黄色。趁热过滤,并用 5% 盐酸(200mL)溶液和去离子水洗涤直到滤液中无硫酸根被检测出为止。最后将滤饼采用真空干燥箱(DZF-6500 型,南京天煌机械有限公司) 60°C 条件下充分干燥,即制得 GO,保存备用。

1.2.2 Ag 纳米溶胶的制备

采用改进的 Lee-Meisel 法合成 Ag 纳米溶胶^[7]。称取硝酸银(0.37mmol, 0.063g),配制成 30mg/L 的溶液,加入到 300mL 去离子水中,采用数显恒温水油浴锅(HH-2 型,国华电器有限公司) 120°C 加热至溶液沸腾,缓慢滴加 5mL 1% (wt, 质量分数,下同)配制柠檬酸钠(0.17mmol, 0.05g)溶液,继续搅拌,控制溶液温度在 100°C 保持 10min,然后降温至 90°C 保持 10min,再降温至 80°C 保持 50min,即制得浅灰色的 Ag 纳米溶胶,保鲜膜封口待用。

1.2.3 $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{GO}$ 三元复合材料的制备

按照质量配合比为 1:1:3,称取磷酸(0.0254mol, 3g)、七水合硫酸亚铁(0.0254mol, 7.06g)、一水合氢氧化锂(0.00762mol, 3.2g),称取 0.3g 抗坏血酸,均溶于去离子水中,采用数显恒温水油浴锅(HH-2 型,国华电器有限公司)进行搅拌,形成白色沉淀物,保持搅拌条件,白色沉淀物初始 pH 高于 13,采用醋酸调节白色沉淀物的 pH,白色沉淀物的 pH 分别调节为 7、8、9、10、11、12、13。称取 50mL 乙二醇分别逐滴滴加入至上述溶液共混在一起,立即出现沉淀。将上述溶液分别采用聚四氟乙烯内胆不锈钢水热釜(80mL 型,锡金达化机械设备厂),采用马弗炉(MXQ1000-90 型,上海微行炉业有限公司) 180°C 加热 15h。冷却至室温后,采用高速离心机(LG10-2.4A 型,北京京立离心机有限公司)离心干燥,然后采用真空干燥箱(DZF-6500 型,南京天煌机械有限公司) 80°C 干燥 24h。将所得到的 pH 分别为 7、8、9、10、11、12、13 的样品采用真空管式炉(OTF-1200X 型,合肥科晶材料技术有限公司) N_2 氛围中,高温 600°C 煅烧 5h,得到的样品分别标记为 LFPA-7、LFPA-8、LFPB-9、LFPB-10、LFPB-11、LFPC-12、LFPC-13。

称取为样品 LFPB-10 质量的 5% (wt, 质量分数,下同)的 GO 分散在乙醇中,采用恒温超声清洗

仪(JP-100 型,深圳市洁盟清洗设备有限公司)超声 60min,称取为样品 LFPB-10 质量的 1%(wt,质量分数,下同)的 Ag 纳米溶胶加入到分散液中,继续超声 30min。在上述分散液中加入 LFPB-10 样品,保持搅拌 2h,然后采用真空干燥箱(DZF-6500 型,合肥科晶材料技术有限公司)60℃干燥 5h,即制得 $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{GO}$ 三元复合材料,记为 LFPB-10/ Ag/GO 三元复合材料。

1.2.4 电池的组装

将正极活性材料(0.3g)、导电剂乙炔黑(0.0375g)和粘结剂聚偏氟乙烯(0.0375g),按照质量配合比为 8:1:1 均匀混合,加入适量的聚吡咯烷酮(3mL),搅拌形成黑色黏稠浆液,均匀地涂覆在铝箔上,采用真空干燥箱(DZF-6500 型,南京天煌机械有限公司)80℃真空干燥 24h。将正极片裁剪成厚 0.3mm,16mm 直径的小圆片,金属锂片用作对电极,电解液为 1mol 的 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)(体积配合比为 1:1)的混合溶液。聚乙烯隔膜作为隔膜。在充满氩气的真空手套箱(Lab2000 型,伊特克斯惰性气体系统有限公司)中组装 CR2016 型扣式电池。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8-advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,SU-70 型,日本日立公司)和透射电子显微镜(TEM,JEM1200EXII 型,日本 JEOL 公司)观察样品的形貌。采用拉曼光谱仪(Raman,LabRam 型,Dilor 公司)测试样品特征峰。采用充放电测试系统(3000-1 型,武汉蓝电测试设备有限公司)对电池进行充放电测试。采用电化学工作站(CHI660C 型,上海辰华公司有限公司)对样品进行阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

LFPB-10/ Ag/GO 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,合成的 LFPB-10/ Ag/GO 的峰均与 LiFePO_4 的 PDF 标准卡片一一对应,且没有明显的杂峰,说明合成的材料均为橄榄石晶型的 LiFePO_4 。并且峰型较尖锐,特征峰较明显,要使 LiFePO_4 电化学性能优异,(010)和(001)晶面必须促进生长,这是 Li^+ 脱嵌孔道,在 2θ 等于 17°和 50°左右峰有所增加,表明在 pH 增大的过程中这 2 个晶面生长具有选择性,生长得到了促进,LFPB-10/ Ag/GO 中的 Ag 和 GO 并未改变 LiFePO_4 的晶型,Ag、GO 与

LiFePO_4 复合仅仅是表面的修饰并未改变 LiFePO_4 的晶体结构。

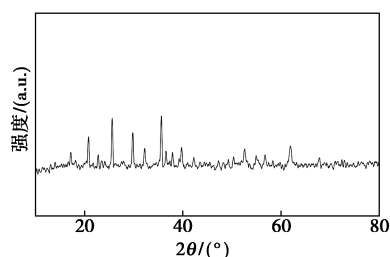


图 1 LFPB-10/ Ag/GO 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

LFPB-10/ Ag/GO 的 SEM 图见图 2。从图可以看出,LFPB-10/ Ag/GO 为正四棱柱状,长 1 μm ,宽 200~300nm,在烧结过后粒径大大增加,且团聚现象严重, Li^+ 的脱嵌通道距离大大增加,离子扩散阻力增大,这对 Li^+ 的脱嵌是不利的,但是结晶度大大提升,材料稳定性变好。

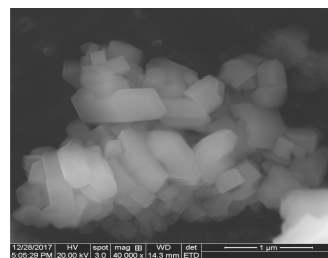


图 2 LFPB-10/ Ag/GO 的 SEM 图

2.3 TEM 分析

LFPB-10/ Ag/GO 的 TEM 图见图 3。从图可以看出,pH 在 9~11 条件下合成的 LiFePO_4 是正四棱柱状的,长 1000nm 左右,宽约 300nm,不同的 pH 得到的 LiFePO_4 形貌有较大的差别,这主要是 pH 的增大使其(010)和(001)方向晶面有了一定的生长,控制了 LiFePO_4 的形貌,Ag 纳米颗粒的粒径为 60~70nm 的均匀球型,且均匀分散在 GO 和 LiFePO_4 表面,薄薄的 GO 片层为 Ag 纳米颗粒提供了负载平台,在 LiFePO_4 材料间共同形成了导电网络,大大提高了材料的导电性。

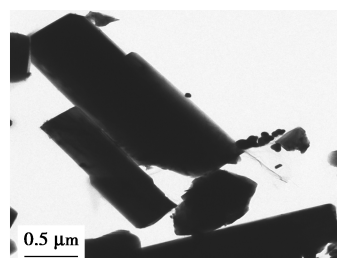


图 3 LFPB-10/ Ag/GO 的 TEM 图

2.4 拉曼分析

LFPB-10/Ag/GO 的拉曼谱图见图 4。从图可以看出, LFPB-10/Ag/GO 有明显的 D 峰和 G 峰, 分别位于 1330cm^{-1} 和 1590cm^{-1} 处, 其中 D 峰的强弱是代表结晶结构紊乱程度, D 峰是晶体的缺陷和空位, 是 SP^3 杂化, 而 G 峰的强弱是代表石墨化程度, 是 SP^2 杂化, D/G 的值越大说明晶体的石墨化程度越低, 无序度越高, 反之表明其石墨化程度越高, 图中 $I_D/I_G = 0.95$, 说明合成的 GO 结晶度较好, GO 是完整的薄层, 石墨烯边缘化出现的缺陷和空位很少。

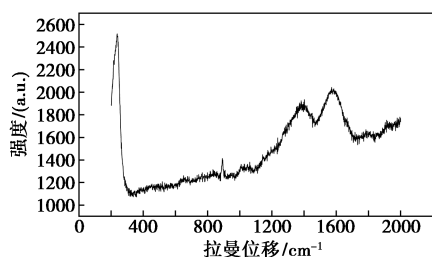


图 4 LFPB-10/Ag/GO 的拉曼谱图

2.5 充放电性能分析

LFPB-10/Ag/GO 在 25°C , 0.2C 电流条件下, LFPB-10/Ag/GO 首次放电曲线见图 5。从图可以看出, 在 25°C , 0.2C 电流条件下, LFPB-10/Ag/GO 首次放电电压平台为 3.4V , 是 LiFePO_4 特征放电平台, LFPB-10/Ag/GO 放电比容量 154.06mAh/g , 由于 LFPB-10 在烧结过程中粒径大大增大, 并且团聚严重, 这对 Li^+ 在充放电过程中的脱出和嵌入都是阻碍, 但是材料稳定性得到提高, LFPB-10/Ag/GO 在 LFPB 的基础上添加了纳米 Ag 这一导电性能优异材料, 且与 GO 形成了导电网络, 大大提高了材料的导电性, 比容量最大, 其放电平台更平表明极化更小, 材料的结构在导电网络的限制下也更稳定。

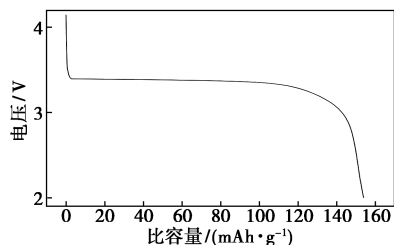


图 5 LFPB-10/Ag/GO 首次放电曲线图

2.6 倍率性能分析

在 1C 条件下, LFPB-10/Ag/GO 循环后的放电比容量图见图 6。从图可以看出, 在 1C 条件下, LFPB/Ag/GO 经过 50 次循环后放电比容量基本保

持在一致水平, 容量保持率在 96% 以上, 这是由于 Ag/GO 导电网络抑制了材料在 Li^+ 脱嵌过程中发生结构变化, 同时正四棱柱状磷酸铁锂的结构稳定性较优。

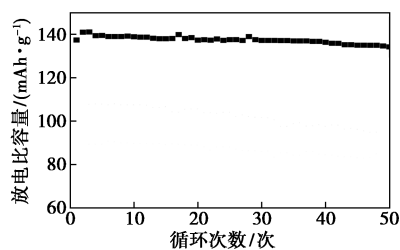


图 6 LFPB-10/Ag/GO 循环后的放电比容量图

2.7 阻抗性能分析

LFPB 和 LFPB-10/Ag/GO 的交流阻抗谱图见图 7。从图可以看出, LFPB 和 LFPB-10/Ag/GO 的交流阻抗谱都是半圆和斜线, 其中半圆代表的是高频区, 直线代表的是低频区, 半圆是电荷转移阻抗即 Li^+ 在通过 SEI 膜和电解液过程中所受到的阻抗, 这是主要影响材料内电阻的因素; 从图中半圆的延长线可以看出, LFPB 和 LFPB-10/Ag/GO 的电阻分别是 140Ω 和 210Ω , 可见 LFPB 的电荷转移阻抗很低, 是由于材料本身的正四棱柱状结构决定的, 有利于 Li^+ 的脱嵌, 而 LFPB-10/Ag/GO 由于存在外部的复杂的导电网络, 材料外部电子转移更快, 大大提高了 LFPB-10/Ag/GO 的导电性能。

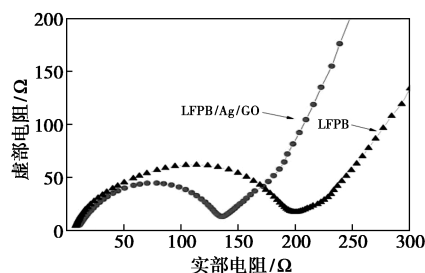


图 7 LFPB 和 LFPB-10/Ag/GO 的交流阻抗谱图

3 结论

采用简单溶剂热法, 调节 pH, 合成了正四棱柱状 LiFePO_4 , 以 Ag/GO 作为负载物材料, 成功制得正四棱柱状 $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{GO}$ 三元复合材料。制得的 $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{GO}$ 三元复合材料循环性能优良, 容量保持率较高, 虽然材料整体比容量不高, 但是在 Ag/GO 作为负载物形成了复杂的导电网络后, 大大增加了材料的导电性能, 在 $\text{pH}=10$, 0.2C 倍率放电条件下, $\text{LiFePO}_4/\text{Ag}/\text{RGO}$ 三元复合材

(下转第 124 页)