

真空固相法合成 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 掺碳增容的对比

高 昆^{1,2}, 戴长松¹, 张 娟², 冯祥明³

(1. 哈尔滨工业大学 化学工程与技术博士后流动站, 150001 哈尔滨; 2. 山西师范大学 化学与材料科学学院, 041004 山西 临汾; 3. 河南环宇集团有限公司, 453002 河南 新乡)

摘 要: 为改善低电导率 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的电化学性能, 采用真空固相法制备了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合正极材料. 利用 X-射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、激光粒径分析技术 (LS) 对比分析了样品掺碳前后的物相和形貌特点. 结果表明: 除了轻微缩小的晶粒和增加的 Li_2SiO_3 杂质含量, 掺碳后产物的晶构和形态无其他显著变化. 恒流充放电和容量间歇滴定技术 (CITT) 结果表明: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料晶构转变需经多次循环 (至少大于 5 次) 完成; 随掺碳后锂离子传输性能的改善, 材料电化学性能有所提高, 但基于固相合成工艺的碳包覆效果并不理想.

关键词: 硅酸铁锂; 正极材料; 锂离子电池; 掺碳; 固相法

中图分类号: O641

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)10-0099-05

Contrastive studies of the effect of carbon doping on $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ based on the vacuum solid-state reaction

GAO Kun^{1,2}, DAI Chang-song¹, ZHANG Juan², FENG Xiang-ming³

(1. Postdoctoral Research Station of Chemical Engineering & Technology, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China;
2. School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, 041004 Linfen, Shanxi, China;
3. Henan Huanyu Group, 453002 Xinxiang, Henan, China)

Abstract: To improve the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ with low electric conductivity, the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite materials were synthesized by a vacuum solid-state method. Compared with $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, the carbon-doping samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and laser scattering technology (LS) respectively. There were no significant changes in the structure and morphology of the products before and after carbon doping, except for slight decrease of particle size and increase of Li_2SiO_3 impurity. The results of constant current charge-discharge and capacity intermittent titration technique (CITT) showed that the crystal structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ had been rearranged after several charge-discharge cycles (at least 5 cycles). Moreover, the improved Li^+ conductive capacity enhanced the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode. However, the effect of carbon-doping based on solid-state reaction on the quality needs to be further improved.

Key words: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; cathode materials; Li-ion battery; carbon doping; solid-state reaction

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料嵌脱锂电位适宜 (3.1V vs. Li^+/Li), 晶构稳定性好, 是有望代替 LiFePO_4 的新一代锂离子电池正极材料^[1-2]. 然而, 结构中聚阴

离子 (SiO_4^{4-}) 的分隔和阻碍作用导致的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 较低的室温电导率 ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ $6 \times 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, LiFePO_4 $1.0 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 成为其商业实用化的最大阻碍. 掺碳是解决正极材料低电导率问题的廉价而有效的常用手段. 研究表明: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料的性能往往受到合成工艺、掺碳方式、碳源类型以及掺杂含量的影响. R. Dominko 等^[3] 研究了不同的碳包覆工艺对材料表面形态的影响, 发现

收稿日期: 2012-02-08.

基金项目: 教育部博士点新教师联合基金项目(20101404120001);

中国博士后科学基金项目(20110491051).

作者简介: 高 昆(1977—), 男, 博士, 副教授.

通信作者: 戴长松, changsd@hit.edu.cn.

至少 1.5% ~ 2.0% (质量分数) 的碳包覆量才能达到均匀包覆并提高电导率的目的. K. C. Kam 等^[4]则对比了高能球磨和柠檬酸辅助技术制备 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料的性能, 前者放电比容量较高 (102 mAh/g), 而后者则表现了更稳定的循环性能. 李云松等^[5]利用溶胶-凝胶工艺, 以蔗糖为碳源, 制备的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料结晶良好, 晶粒尺寸为 50 ~ 200 nm, C/16 首次放电比容量为 153 mAh/g. 同样基于微波技术, T. Muraliganth 等^[6]制备的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料, 55 °C 首次放电比容量高达 204 mAh/g. 而彭忠东等^[7]以超导电碳黑为微波耦合剂, 得到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料 60 °C 首次放电比容量仅为 121.7 mAh/g. 此外, 葡萄糖、蔗糖、树脂等作为碳源^[8-9]合成 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 正极材料的电化学性能也存在着不小的差异. 显然上述工作中, 碳包覆效果、材料纳米化程度以及碳化成分等因素均在一定程度上影响材料的性能. 同时, 掺碳后对材料晶构的影响也不容忽视. R. Dominko 等^[10]采用水热法和 Pechini 法等制备了不同形态和粒径的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料, 不同工艺制得的材料晶构和电化学性能存在差异. 柠檬酸和乙二醇前驱体能够提高材料电化学性能, 但同时材料的纯度却有所下降.

本文基于目前工业化应用较广的高温固相法, 采用真空合成装置合成了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料. 重点对比相同合成条件下, 掺碳前后材料在结构、形貌、性能以及锂离子扩散系数等方面的变化, 为优化合成高质量 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的相关工作提供参考.

1 实 验

按目标产物 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 化学计量比称取所需的反应原料: 醋酸锂 (天津光复精细化工研究所)、草酸亚铁 (天津光复精细化工研究所)、 SiO_2 (河南环宇电源股份有限公司) 和占原料 8% (质量分数) 的葡萄糖 (天津科密欧化学试剂有限公司) 混合均匀, 置于真空管式炉中 (-0.1 MPa), 5 °C/min 升至 650 °C 煅烧 10 h, 升温与焙烧过程需专人监控, 保持合成所需的真空度. 自然冷却至室温, 得目标产物.

产物物相组成采用德国布鲁克 D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD, X-ray diffraction) 测试, 石墨单色器, Cu 靶, λ (Cu $K_{\alpha 1}$) = 0.154 06 nm, 扫描速度 2°/min, 扫描范围 10° ~ 80°. 粉体形貌由样品喷金后在日本电子 JSM-7500F 型扫描电子显微镜 (SEM, scanning electron

microscope) 下观察. 超声后的样品采用美国贝克曼库尔特 LS 230 型激光粒度分析仪评估粒径及其分布特征. 电化学性能测试实验由活性材料组装的扣式电池在 Land-CT2005A 电池测试系统 (武汉金诺电子有限公司) 室温恒流 10 mA/g (约为 0.06C) 进行, 充放电电压区间 2.0 ~ 3.8 V. 样品充放电容量以纯活性材料质量计算.

锂离子扩散系数 (D_{Li^+}) 测试采用容量间歇滴定技术 (CITT, capacity intermittent titration technique), 该技术只需知道材料颗粒半径这一辅助参数, 操作简单方便^[11], 具有装置简单、计算参数少、可以任意设定测试不同电压区间、不同循环的 Li^+ 扩散系数 (D_{Li^+}) 的优点. 以扣式待测电池得到的开路电压作为初始电压 (V_0), 0.1 V 作为测试间隔, 5 mA/g 恒流充电, 恒压充电至电流趋近于 0, 如此反复, 至 3.8 V 截至, 作为一个 CITT 测试过程; 然后, 以 5 mA/g 恒流放电至 2.0 V, 后续测试电压区间固定为 2.6 ~ 3.8 V.

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 1 显示了掺碳量分别为 0% 和 3.17% (质量分数) 的合成产物的 XRD 谱图. 可以看出, 掺碳前后产物的主要特征峰基本一致, 主相材料为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; 同时含有 $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ 等杂质相. 与不掺碳材料相比, 掺碳后的产物中多了明显的 Li_2SiO_3 杂质峰. 此外, 两个样品的 XRD 谱图衍射峰型尖锐, 说明样品结晶良好. 根据 Scherrer 公式: $D_{hkl} = K\lambda / (B_{0.5} \cos \theta)$, 其中: D 为晶粒尺寸; K 为 Scherrer 常数; $B_{0.5}$ 为积分半高宽; θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长, 计算掺碳前后产物的平均晶粒尺寸分别为 39.5 和 33.5 nm, 掺碳后产物晶粒缩小.

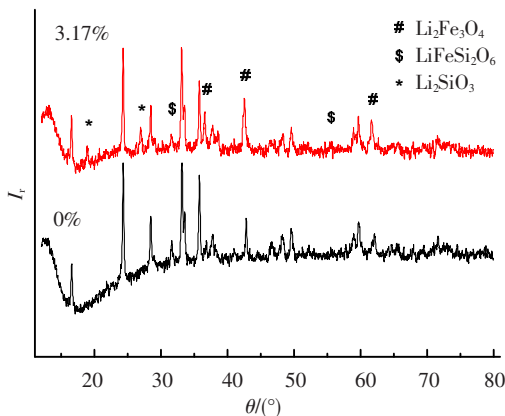


图 1 掺碳量为 0% 和 3.17% 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的 XRD 谱图

2.2 形貌特征

从 0% 和 3.17% 掺碳 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料的

SEM 图(图 2)可以看出:两种样品均呈现不规则的细小颗粒状且团聚趋势明显.值得注意的是:与 XRD 计算的晶粒尺寸(约 40 nm)相比,SEM 与粒径测试结果表明材料的颗粒尺寸较大(约 10 μm),说明固相法合成的材料存在较为严重的团聚.此外,与未掺碳材料相比,3.17% 掺碳样品的颗粒状更为明显,同时形态较为疏松,这可能与葡萄糖碳源在合成过程中的分解放气及其晶粒细化作用有关.两种产物的粒径分布曲线较为相似,均为双峰形状.表 1 的结果表明:两种材料的平均粒径分别为 9.961 (0%) 和 9.811 μm (3.17%),说明掺碳前后产物团聚程度相近;此外,掺碳量 0% 样品的粒径跨度值(ξ)较大,说明掺碳后产物粒径尺度分布趋于均匀.

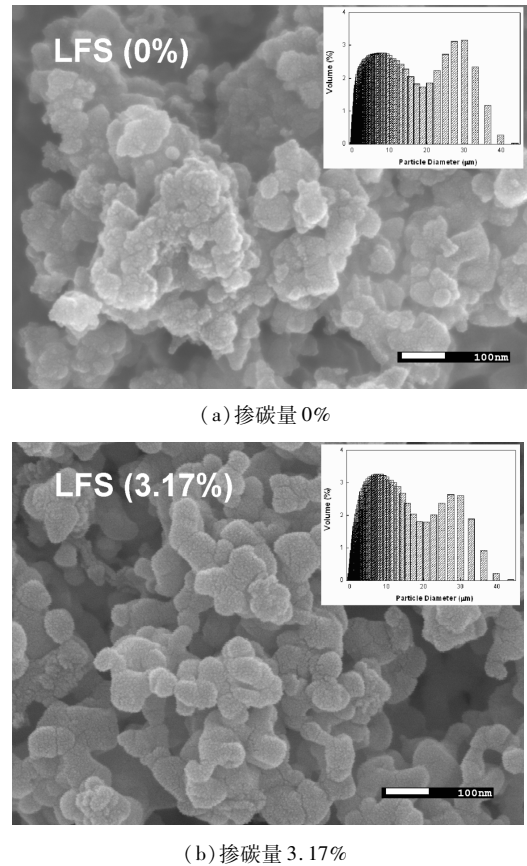


图 2 掺碳量为 0% 和 3.17% 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料电镜和粒径分析图

表 1 掺碳前后 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的粒径分析结果

样品	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	ξ	$D_{\text{mean}}/\mu\text{m}$
0% 掺碳量	1.164	5.934	27.48	4.434 78	9.961
3.17% 掺碳量	1.327	6.486	25.64	3.748 54	9.811

ξ (跨度) = $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$.

2.3 电池性能

图 3 为 0% 和 3.17% 掺碳量 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料的充放电曲线.其中,两个样品的首次充电电压平台都在 3.3 V 左右,明显高于后续循环,这可

归结于 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料在首次充放电过程中晶体结构发生的变化. A. Nytén 等^[12]通过原位 - XRD 技术对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的充放电过程进行了研究.发现首次充放电后,材料重新形成一种新的能量较低的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 相,结构变化表现为 4b 位点的 Li/Fe 比例的变化.而在后续充放电循环中,材料持续在新结构的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 与 LiFeSiO_4 之间转变,导致充电平台的变化.此外, P. Larsson 等^[13]运用密度泛函理论,假设体心立方晶胞的模型内,含有处于同一平面的 4 个 Li,当其中的两个 Li 脱去后,在 Li-FeSiO_4 晶胞内,余下的两个 Li 存在 3 种可能的位置组合,分别对应不同的电压平台 (2.66, 2.79, 2.88 V) 的能量结构.最高和最低的能量结构电压差为 0.22 V,与实验观察到的首次和二次电压平台差 (0.30 V) 比较接近.由此,实验首次循环的高电压符合在合成过程中形成的高能量的亚稳定态结构.

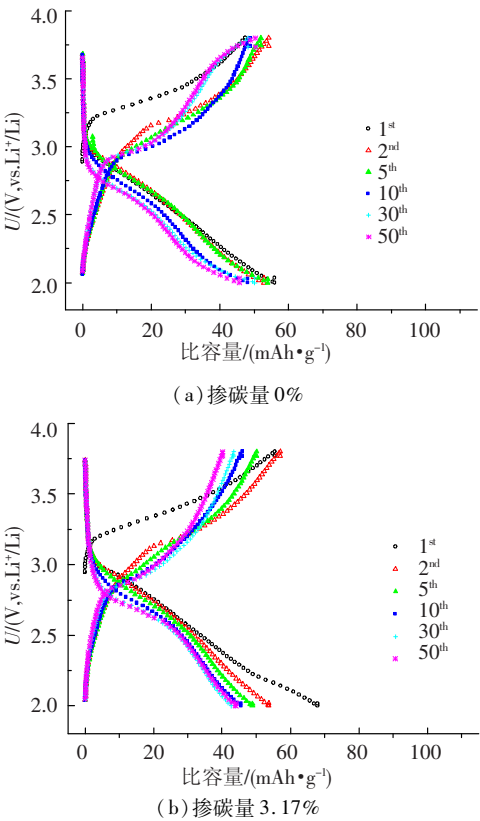


图 3 掺碳量 0% 和 3.17% 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的充放电曲线

经首次循环后,掺碳后样品的充放电曲线重复性更好,说明掺碳使 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料在锂嵌脱过程中具有更好的稳定性和可逆性.此外,材料放电比容量和循环性能也得到一定的提高.3.17% $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 样品的首次放电比容量为 68.1 mAh/g,明显高于 0% 样品的 55.7 mAh/g,50 次循环后,比

容量分别衰减为 44.3 和 46.2 mAh/g. 与文献[4 – 10]相比,本工作合成的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 比容量偏低. 这可能是真空固相合成方法中存在的原材料混合不理想、气氛保护不够等先天性缺点导致产物中杂质过多造成的.

从循环的差分容量曲线(图 4)可以得到样品充放电电压平台的精确信息. 两种样品中首次充放电平台均较高. 从第 2 次循环开始,平台存在着明显的过渡阶段,10 次以后较为稳定. 与未掺碳材料相比,3.17% 掺碳量样品的放电平台峰型明显. 充放电平台特征明显是电极材料具有稳定的晶构、较小的内部极化及较好锂离子传输特性的综合体现. 说明掺碳改善了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的离子传输性,提高了材料的性能. 在首次放电中,掺碳量为 3.17% 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 在 2.2 V 左右存在一平台,可能与残留的无定形碳有关. 同时,这一充放电平台的过渡现象说明, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 在充放电过程中的结构重排并不是嵌脱锂 1 次或几次完成的,而是需要一个明显的渐变过程(至少大于 5 次).

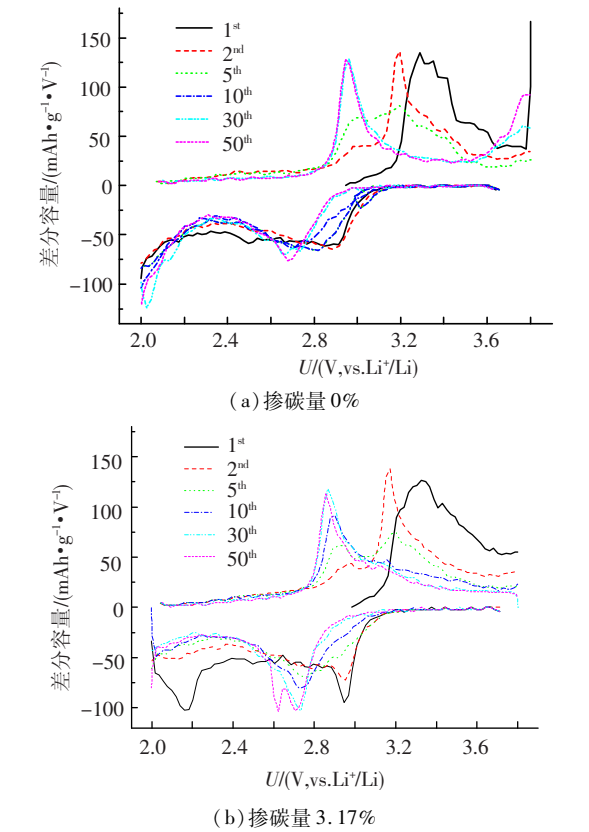


图 4 掺碳量 0% 和 3.17% 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料差分容量曲线

2.4 CITT 测试

图 5 显示了掺碳量 0% 和 3.17% $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料组装电池循环两次的 CITT 曲线. 根据曲线的恒压 – 恒流充电容量比 (q) 取值范围,由文献[14 – 15]给出的最小方差线性化匹配方程,结

合样品颗粒半径 R (由前面粒径测试结果得到) 可以计算得到相应的 Li^+ 扩散系数 (D_{Li^+}).

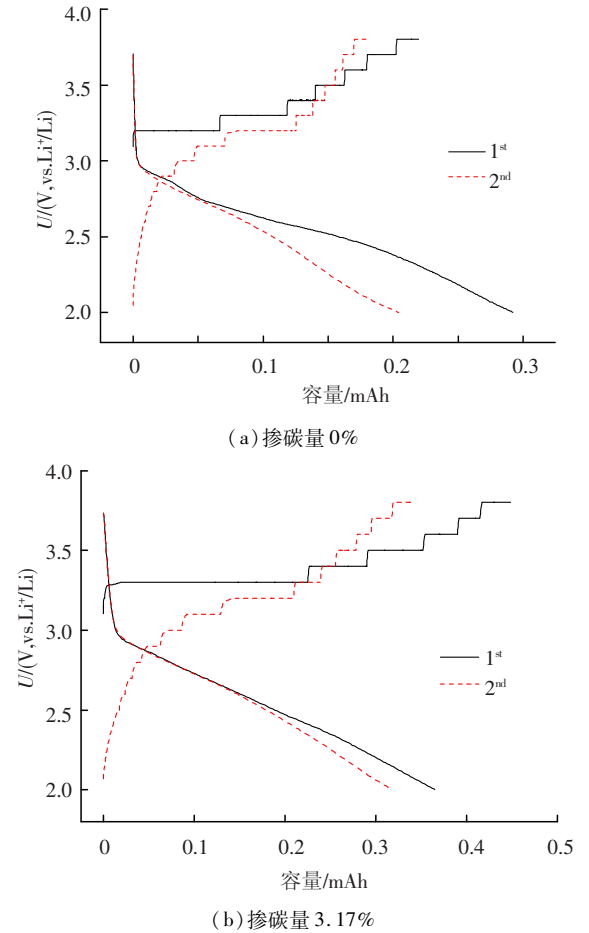


图 5 掺碳量 0% 和 3.17% 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料 CITT 曲线

图 6 显示了测试样品在 1、2 次充电过程中的不同容量间歇滴定时段对应的 $\lg D_{\text{Li}^+}$ 值,可以看出:掺碳后,随着活性材料传导环境的改善, D_{Li^+} 有所增大;特别是首次循环中在 3.2 V 起始处, D_{Li^+} 相差明显(相差 3 个数量级);无论是否掺碳,测试样品 2 次充电比首次充电同一电压时段的 D_{Li^+} 大,这与充电过程中 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 相结构变化^[16]有关;测试样品的 D_{Li^+} 在不同电压下的变化趋势相近,表现为先迅速减小(2.6 ~ 3.2 V)后缓慢增大(3.4 ~ 3.8 V). 初始阶段 D_{Li^+} 迅速减小与产物较大的团聚有关,在团聚颗粒的表面 Li^+ 传导速度较快,而内部颗粒传导较慢;这也是受固相合成方法的限制,导电碳源未能实现对活性材料均匀包覆的缘故. 而 3.4 ~ 3.8 V 电压区间峰值系数的出现与活性材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 特性有关,由于平台区(3.2 V 左右)大量 Li^+ 脱出后,活性 Li^+ 间的碰撞和排斥作用减弱,导致 Li^+ 在材料中的迁移速度增大;在充电末端(3.7 ~ 3.8 V),由于材料贫锂的原因,对锂离子束缚作用增大,导致 D_{Li^+} 缓慢减小.

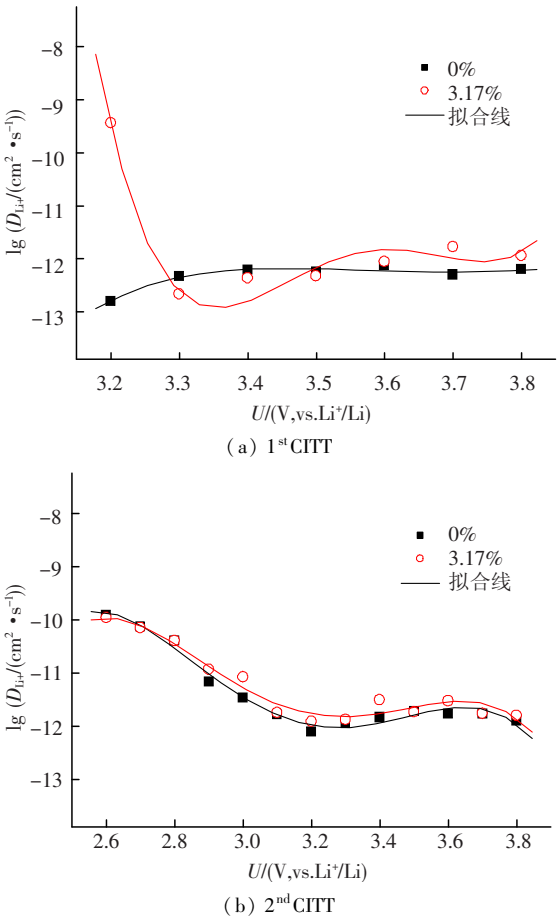


图 6 掺碳量 0% 和 3.17% $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的 $\lg D_{\text{Li}^+}$ 值

3 结 论

1) 通过真空固相法在 650 ℃ 制备的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料存在明显的 Li_2SiO_3 杂质, 形态相对疏松, 但是团聚较为严重。

2) 掺碳后, 材料的锂离子扩散系数 (D_{Li^+}) 增大, 电化学性能也得到改善。掺碳量 3.17% $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 首次放电比容量为 68.1 mAh/g, 明显高于掺碳 0% 样品, 循环性能也略有提高。但受限于固相法制备工艺, 碳包覆效果有待进一步提高。

参考文献:

[1] 吕东平, 王琳, 杨勇. 锂离子电池正硅酸盐正极材料研究进展[J]. 电化学, 2011, 17(2): 161 – 168.

[2] 张新龙, 胡国荣, 童汇. 正极材料锂铁(锰)硅氧化物的研究进展[J]. 电源技术, 2008, 2(32): 128 – 131.

[3] MOSKON J, DOMINKO R, CERC-KOROSSEC R. Morphology and electrical properties of conductive carbon coatings for cathode materials [J]. J Power Sources, 2007, 174: 683 – 688.

[4] 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: 356 – 359.

[5] 李云松, 傅儒生, 程璇, 等. 前驱体固相法制备硅酸铁锂正极材料[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(7): 1097 – 1101.

[6] MURALIGANTH T, STROUKOFF K R, MANTHIRAM A. Microwave-solvothermal synthesis of nanostructured $\text{Li}_2\text{MSiO}_4/\text{C}$ (M = Mn and Fe) cathodes for lithium-ion batteries [J]. Chem Mater, 2010, 22: 5754 – 5761.

[7] 彭忠东, 曹雁冰, 胡国荣, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的微波合成[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1449 – 1454.

[8] GUO Huajun, XIANG Kaixiong, CAO Xuan. Preparation and characteristics of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite for cathode of lithium ion batteries [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2009, 19: 166 – 169.

[9] HUANG X B, LI X, WANG H Y, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ as cathode material for lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2010, 181: 1451 – 1455.

[10] DOMINKO R, CONTE D E, HANZEL D. Impact of synthesis conditions on the structure and performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [J]. J Power Sources, 2008, 178: 842 – 847.

[11] 金乐, 唐新村, 潘春跃, 等. LiCoO_2 中锂离子固相扩散系数随循环次数的变化 [J]. 无机化学学报, 2007, 23(7): 1238 – 1241.

[12] NYTÉN A, ABOUIMRANE A, ARMAND M, et al. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material [J]. Electrochem Commun, 2005, 7: 156 – 160.

[13] LARSSON P, AHUJA R, NYTÉN A, et al. An ab initio study of the Li-ion battery cathode material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [J]. Electrochem Commun, 2006, 8: 797 – 800.

[14] 唐新村, 黄伯云, 贺跃辉. LiMn_2O_4 中锂离子扩散系数与充/放电次数的关系 [J]. 物理化学学报, 2005, 21(9): 957 – 960.

[15] 唐新村, 金乐, 刘畅. 基于容量参数的二次电池嵌入型电极材料固相扩散系数的测定方法 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1431 – 1435.

[16] SIRISOPANAPORN C, MASQUELIER C, BRUCE P G, et al. Dependence of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ electrochemistry on structure [J]. J Am Chem Soc, 2011, 133: 1263 – 1265.

(编辑 刘 彤)