文章编号：1004-0609(2009)08-1449-06

锂离子电池正极材料 Li_2FeSiO_4/C 的微波合成

彭忠东，曹雁冰，胡国荣，杜 柯，蒋庆来

(中南大学 冶金科学与工程学院，长沙 410083)

摘 要：采用高能球磨结合微波合成工艺，以 Li_2CO_3、$FeC_2O_4·2H_2O$、纳米 SiO_2 和葡萄糖为原料合成锂离子电池正极材料 Li_2FeSiO_4/C。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和恒电流充放电测试等方法对该材料的结构、表观形貌及电化学性能进行表征。考察超导电碳黑的添加、微波处理时间以及微波加热温度等对 Li_2FeSiO_4/C 材料合成及其性能的影响。结果表明：以超导电碳黑为微波耦合剂，采用微波合成法在 650 ℃下处理 10 min 可快速制备具有正交结构的 Li_2FeSiO_4/C 材料；获得的 Li_2FeSiO_4/C 材料颗粒细小均匀，具有较好的电化学性能；在 60 ℃下以 *C*/20 对 Li_2FeSiO_4/C 材料进行充放电时，其首次放电容量为 121.7 mA·h/g，10 次循环后其放电容量仍保持为 119.2 mA·h/g。

关键词：Li_2FeSiO_4/C；锂离子电池；正极材料；微波合成

中图分类号：TM912.9 **文献标识码**： A

Microwave synthesis of Li_2FeSiO_4/C cathode materials for lithium ion battery

PENG Zhong-dong, CAO Yan-bing, HU Guo-rong, DU Ke, JIANG Qing-lai

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A novel synthetic method of ball milling and microwave synthesis was applied to synthesize Li_2FeSiO_4/C cathode materials using Li_2CO_3, $FeC_2O_4·2H_2O$-SiO_2 and sluwse as the raw material. The prepared samples were characterized by XRD, SEM, and galvanostatic charge-discharge test. The influences of addition of carbon powder, microwave irration time and irration temperature on the synthesis and properties of Li_2FeSiO_4/C materials were examined. The results show that, using super-P carbon as microwave absorber powder, with Li_2FeSiO_4/C olivine-phase material can be quickly synthesized by microwave processing at 650 ℃ for 10 min. The obtained materials exhibit uniform and fine particle sizes all has good electrochemical properties. The initial discharge capacity of the prepared Li_2FeSiO_4/C material is 121.7mA·h/g at 60 ℃, after 10 cycles, the discharge capacity maintains 119.2 mA·h/g.

Key words: Li_2FeSiO_4/C; Li-ion battery; cathode material; microwave synthesis

随着科学技术和信息化社会的发展，人类对高比能量和循环寿命长的二次电池的需求量越来越大。而制备安全性好、性能优越、价格便宜的正极材料是锂离子电池商业化进程中的关键因素。近年来，聚阴离子型正极材料以其价格低廉、资源丰富、安全性好和循环更稳定等优点而成为锂离子电池正极材料的研究热点[1−2]。在诸多聚阴离子型化合物中，锂离子正硅酸盐 Li_2FeSiO_4 具有与 $LiFePO_4$ 相似的化学结构和化学稳定性能，同时正硅酸盐具有比 $LiFePO_4$ 储量更丰富和环境更友好的特性，因此，对 Li_2FeSiO_4 材料的研究越来越多[3−4]。

LARSSON 等[5]通过密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算得出，Li_2FeSiO_4 的平均电压为 2.77 V(vs Li/Li^+)，能量密度为 1 200 W·h/L，比能

基金项目：国家科技支撑计划资助项目(2007BAE12B01-1)；湖南省科技计划资助项目(2008GK3015)
收稿日期：2008-12-29；**修订日期**：2009-05-15
通讯作者：胡国荣，教授，博士；电话：0731-88830474；E-mail: hgrhsj@263.net

量为 440 W·h/kg，基于一个锂离子脱嵌反应，Li_2FeSiO_4 的理论容量为 166 mA·h/g。如果用锰部分取代铁形成掺杂 $Li_2Mn_xFe_{1-x}SiO_4$，则可以利用 Mn 从+2 价氧化到+4 价，可进行多于 1 个电子的反应[6−8]，获得更高的理论容量。但与 $LiFePO_4$ 存在着相似的问题，Li_2FeSiO_4 具有较低的电子电导率和较小的锂离子扩散系数，且合成产物中容易出现杂质相。目前的研究主要采用高温固相法[3, 9−12]、溶胶−凝胶法及水热法[4, 7, 13]等来合成和改善硅酸亚铁锂材料。NYTE'N 等[3, 11−12]采用 $FeC_2O_4·2H_2O$ 和 Li_2SiO_3 为原料，在 CO/CO_2 的气氛中高温固相合成了正交结构的 Li_2FeSiO_4 材料，在 60 ℃下经过几次循环后充放容量稳定在 130 mA·h/g，具有良好的可逆性。DOMINKO 等[7, 13]通过溶胶−凝胶法获得了前驱体，在氩气气氛中于 700 ℃合成了 Li_2FeSiO_4，在室温下 *C*/30 首次放电容量实现了每个化学式 0.5 个 Li 的可逆嵌入，而 60 ℃下以 *C*/20 充放电首次容量为 100 mA·h/g，具有较好的循环性能。但这些工艺都需要很长的处理时间，能量消耗过大，而且大部分研究中所制备的材料含有杂质相。近年发展起来的微波合成方法为快速制备高性能的新材料提供了一个重要的技术手段，已经开始应用于锂离子电池正极材料的合成[14−16]。与常规加热合成相比，微波场中的加热合成具有快速性、整体性、选择性和非热效应的优势，从而微波使工艺过程有反应快、效率高、能耗低及环境友好等优点，有利于纯相物质的获得和细小晶粒的形成，以期改善材料的显微结构和电化学性能。

本文作者采用一种新型制备方法合成锂离子电池正极材料 Li_2FeSiO_4，在 Li_2FeSiO_4 合成中引入微波外场的作用，通过高能球磨结合微波加热制备 Li_2FeSiO_4/C 材料，考察了微波合成体系工艺条件对 Li_2FeSiO_4/C 材料制备及其性能的影响。

1 实验

1.1 Li_2FeSiO_4/C 正极材料的制备与表征

按化学计量比称取 Li_2CO_3、$FeC_2O_4·2H_2O$、纳米 SiO_2 以及 10%(质量分数)的葡萄糖，保持物料与玛瑙球质量比为 1:2.5，以丙酮为介质，以球磨速度为 300 r/min 高速球磨 6 h。球磨后的前驱体干燥后，取一定量分成两部分，其中一部分前驱体粉末中加入 2%(质量分数)的超导电碳黑混合均匀后压制成圆片，进行微波反应获得的产物记为 SC；另一部分直接压片，微波处理后获得的产物记为 NSC。设定微波处理温度和时间，采用氩气保护进行微波合成。加热结束后，控制以约 20 ℃/min 冷却速度冷却常温，得到 Li_2FeSiO_4/C 材料。实验用的微波合成没备为长沙隆泰科技公司设计，可精确地分段控温，主频率为 2.45 GHz。

采用日本 Rigaku 公司生产 Minflex 型的 X 射线自动衍射仪(XRD, D/max-*r* A type Cu $K_{\alpha 1}$, 40 kV, 300 mA, 10°~70°，日本)进行晶体结构分析；采用日本 JEOL 公司生产的 JSM−5600LV 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。

1.2 电池组装与电化学测试

将材料制作成 CR2025 型扣式电池进行充放电循环测试。采用涂膜法制备电极，以 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂，按质量比 75:15:10 分别称取活性物质、乙炔黑和 PVDF，混合均匀后，涂在预处理过的铝箔上，放入真空干燥箱中在 120 ℃干燥得到正极片。在充满氩气的手套箱中，以金属锂片为负极，以 0.8 mol/L 双草酸硼酸锂(LiBOB)/碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和碳酸甲乙酯(EMC) (体积比 1:1:3)为电解液，以 Celgard2400 多孔聚乙烯膜为隔膜，组装成扣式电池。电化学测试主要在高温(60 ℃)下进行，考虑到高温下与该材料的相容性，实验中选择 LiBOB 为电解质。以 LAND 电池测试系统对模型电池进行电化学测试，充电终止电压为 4.0 V，放电终止电压为 2.0 V。如没有特别说明，电化学测试都在 60 ℃下进行。

2 结果与讨论

2.1 超导电碳黑对合成 Li_2FeSiO_4/C 材料的影响

正硅酸盐 Li_2FeSiO_4/C 具有与低温 Li_3PO_4 相似的结构，属于正交晶系，空间群为 $Pmn2_1$。图 1 所示分别为前驱物中未加超导碳和添加超导碳后经过微波处理得到的产物的 XRD 谱。由图 1 可以看出，在超导碳存在下，经 700 ℃微波处理 6 min 就出现了具有正交结构 Li_2FeSiO_4/C 的衍射峰，10 min 后即获得结晶良好的 Li_2FeSiO_4/C 材料，各强衍射峰与 NYTEN 等[3]和 DOMINKO 等[13]报道的谱图十分吻合，属于 $Pmn2_1$ 空间群。与未添加超导碳相比，添加超导碳后合成时间缩短 2 min，而且升温时间大为缩短，整个加热体系温度平稳，波动不大，过程易于控制，残留的热解碳以无定形存在，未发现其对应的衍射峰。由于微波吸收剂超导碳的添加可以提高反应体系的热导率，增强离子扩散能力，对提高材料的反应活性有利，使反应均匀快速进行，从而使微波合成工艺更加快速方便，可在更短的时间内得到良好的结晶相。

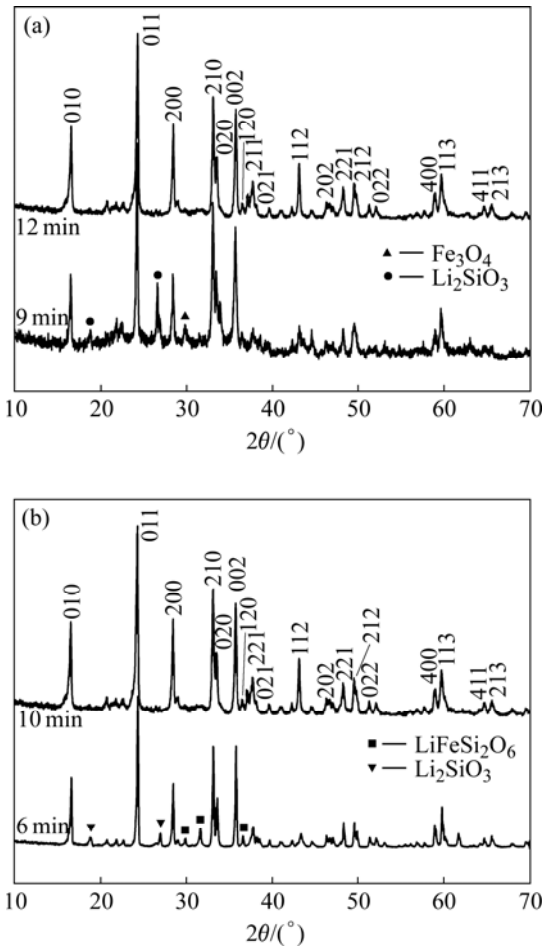

图 1　经 700 ℃微波处理不同时间后获得的 Li_2FeSiO_4/C 样品的 XRD 谱

Fig.1　XRD patterns of Li_2FeSiO_4/C samples prepared at 700 ℃ for different times: (a) NSC; (b) SC

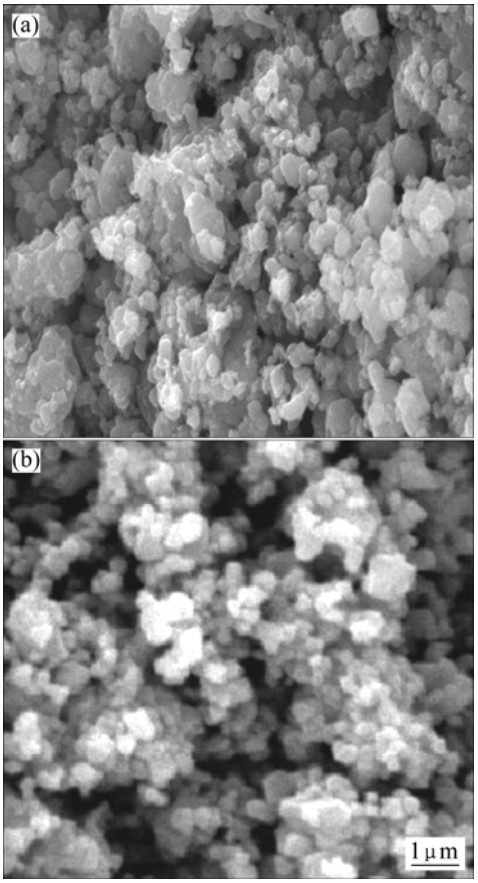

图 2　700 ℃时合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品的 SEM 像

Fig.2　SEM images of prepared Li_2FeSiO_4/C samples at 700 ℃: (a) NSC; (b) SC

图 2 所示为未加超导碳和添加超导碳时合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品的 SEM 像。从图 2 可以看出，添加超导碳的样品结合状态更松散，颗粒尺寸较小，分布更均匀，形貌更加规整。主要原因是加入的微波耦合剂将促进微波与材料相互作用，有利于合成反应对微波的吸收[16−17]，缩短材料的合成时间，可抑制 Li_2FeSiO_4/C 晶粒的生长，使颗粒分散较好。在超导碳作用下，采用微波合成法能够有效地控制加热过程中晶体的生长，其极高的加热速率和很短的处理时间使晶粒在来不及长大时便完成了合成过程，促使细小晶粒的形成，获得了均匀分散的产物颗粒。

图 3 所示为不同 Li_2FeSiO_4/C 样品的首次充放电曲线。由图 3 可以看出，添加超导碳后获得的 Li_2FeSiO_4/C 材料电化学性能更好，首次放电比容量为 119 mA·h/g；而未添加的样品首次放电比容量为 116.9 mA·h/g。这主要在于获得的 SC 产物具有较小的颗粒尺寸和较均匀的粒度分布，有效地缩短锂离子的扩散路径，这对

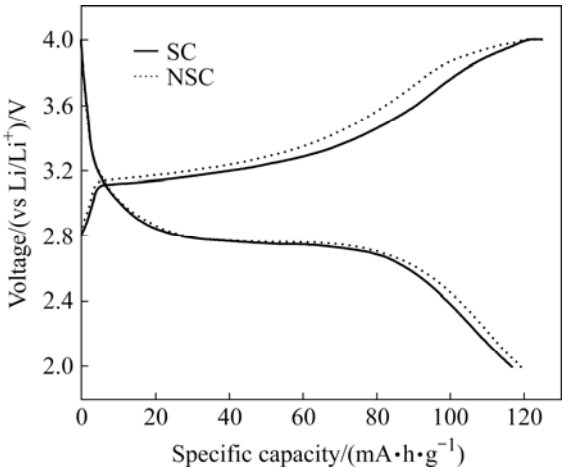

图 3　不同 Li_2FeSiO_4/C 样品(NSC, SC)首次充放电曲线

Fig.3　Initial charge-discharge curves of Li_2FeSiO_4/C samples

电化学过程受扩散控制的聚阴离子型电极材料 Li_2FeSiO_4/C 的性能改善十分有利。同时超导碳和葡萄糖裂解的碳一起形成更有效的导电通路，提高材料的

导电性能，从而改善了 Li_2FeSiO_4/C 材料的电化学容量。

2.2 处理温度对合成 Li_2FeSiO_4/C 材料的影响

在超导碳存在下，固定微波加热时间为 10 min，不同温度下合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品的 XRD 谱如图 4 所示。从图 4 可以看出，600 ℃下制备的样品衍射谱中存在杂质峰 Li_2SiO_3，衍射峰强度较弱；650 ℃下杂质峰已经消失，获得了晶型完整的产物，完整的晶体结构则有利于材料在循环过程中结构的稳定。随着处理温度的升高，衍射峰变得尖锐，衍射峰宽逐渐变小，表明所合成 Li_2FeSiO_4/C 材料随温度的升高结晶程度不断提高，晶体结构更加完善。

图 5 所示为不同温度合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品的首次放电曲线。由图 5 可看出在 600 ℃时，首次放电比容量较低为 93 mA·h/g，650 ℃时，首次放电比容量为 121.7 mA·h/g；700 ℃时，首次放电比容量为 119 mA·h/g，有所下降；750 ℃时，其比容量已降至 88 mA·h/g。Li_2FeSiO_4/C 材料的电化学性能与其结晶程度和粒径两个因素密切相关，而处理温度对合成材料的结晶程度以及微观结构有很大的影响，从而影响材料的电化学性能。处理温度偏低，结晶不完全，且存在杂质相，但温度偏高团聚趋势会增大。图 6 所示为不同温度下微波合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品的 SEM 像。由图 6 可知，600 ℃下制备的样品由于反应不够充分，

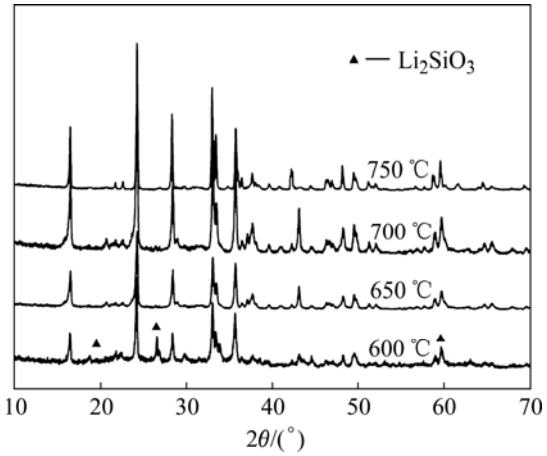

图 4 不同温度下合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of Li_2FeSiO_4/C samples prepared at different temperatures

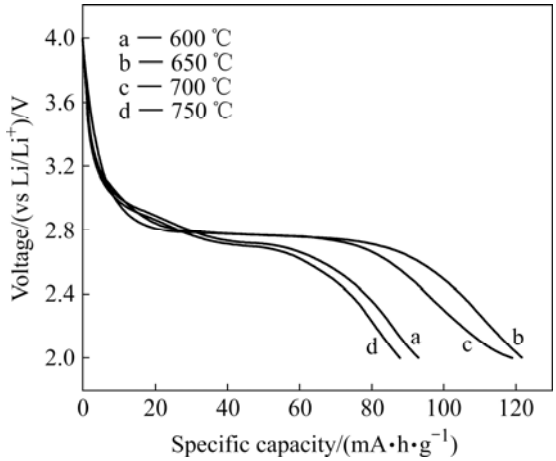

图 5 不同温度合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品的首次放电曲线

Fig.5 Initial discharge curves of Li_2FeSiO_4/C samples prepared at different temperatures

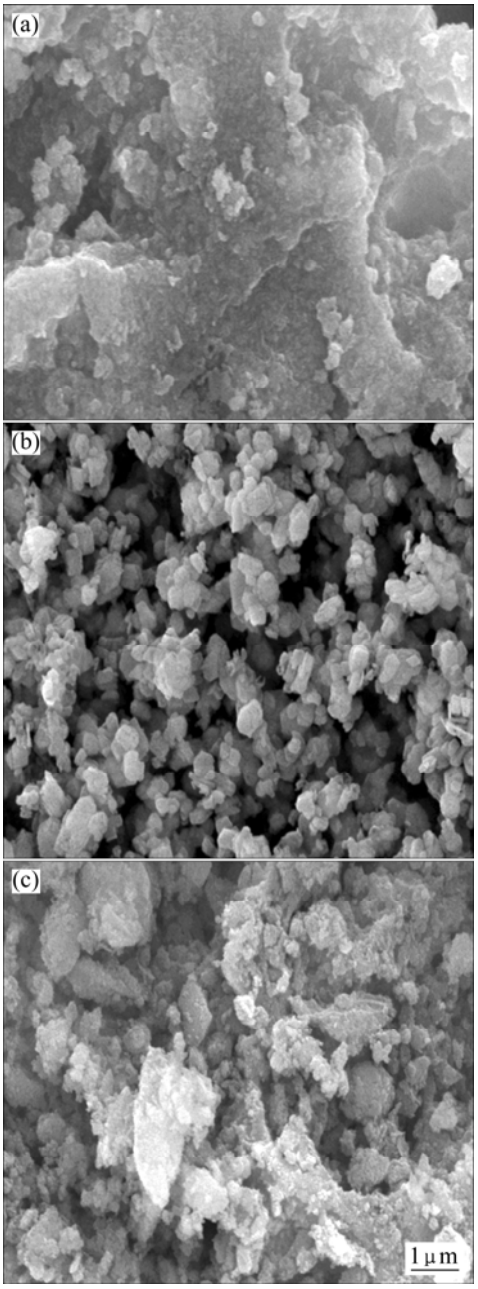

图 6 不同温度下微波合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品的 SEM 像

Fig.6 SEM images of Li_2FeSiO_4/C samples prepared at different temperatures: (a) 600 ℃; (b) 650 ℃; (a) 750 ℃

有大量细小的颗粒存在，颗粒整体分布不均匀；随着合成温度的升高，材料的结晶程度提高，生长完全。但温度升高会加速 Li_2FeSiO_4/C 颗粒的长大，使其粒子过度生长，750 ℃得到的样品出现明显团聚现象，分布不均匀，而且颗粒粗大将不利于锂离子在材料晶格中的扩散。相比之下，650 ℃得到的样品结晶完整，形貌规则，颗粒相对也较小，分散性较好。综合结晶度和粒径因素的影响，650 ℃合成的样品由于结晶良好，具有较小的颗粒尺寸且分布均匀，有利于锂离子脱嵌过程的进行，提高锂离子在粉体颗粒中的扩散速度，使得材料具有较好的电化学性能。

2.3　合成材料的电化学性能

在选用的微波合成体系下，经 650 ℃微波处理 10 min 合成的 Li_2FeSiO_4/C 材料的前 2 次充放电曲线如图 7 所示。由图 7 可以发现，首次充电过程中电压平台为 3.1 V 左右，而后续的充电过程中电压平台降为 2.8 V，放电电压平台没有发生偏移，这可能是因为 Li_2FeSiO_4/C 在首次充放电过程中发生结构重组，其中部分锂离子与铁离子进行了互换，形成更稳定的结构[3−11]。图 8 所示为 650 ℃合成 Li_2FeSiO_4/C 的正极材料的倍率循环性能曲线。由图 8 可以看出，所合成的 Li_2FeSiO_4/C 材料在 *C*/20 充放电倍率时，首次放电比容量为 121.7 mA·h/g，经过 10 次循环后，比容量衰减为 119.2 mA·h/g；在较高倍率下比容量保持也很好，在 *C*/2 倍率时，首次放电比容量 99.8 mA·h/g，经过 10 次循环后，比容量保持在 92.8 mA·h/g，表明合成的 Li_2FeSiO_4/C 材料具有良好的循环性能。同时对微波合成的正极材料的室温性能进行了测试(见图 9)。由图 9

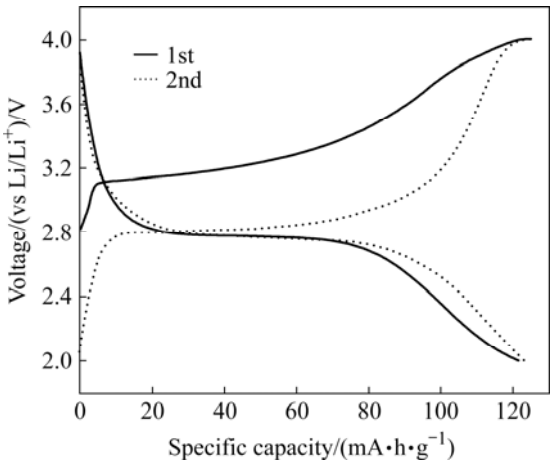

图 7　650 ℃时合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品前 2 次充放电曲线

Fig.7　Initial and second cycle curves of Li_2FeSiO_4/C samples prepared at 650 ℃

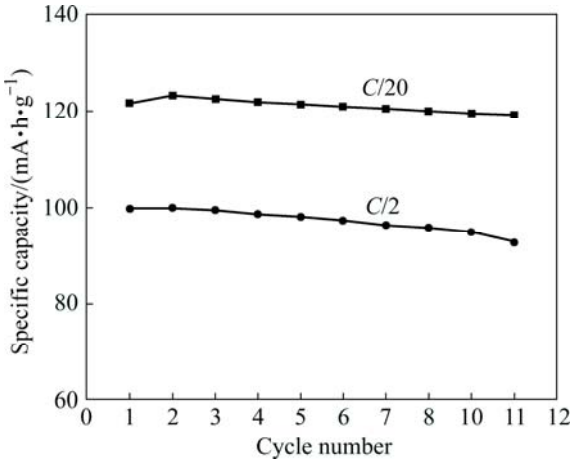

图 8　650 ℃合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品不同倍率时的放电循环性能

Fig.8　Cycle performance of Li_2FeSiO_4/C samples prepared at 650 ℃

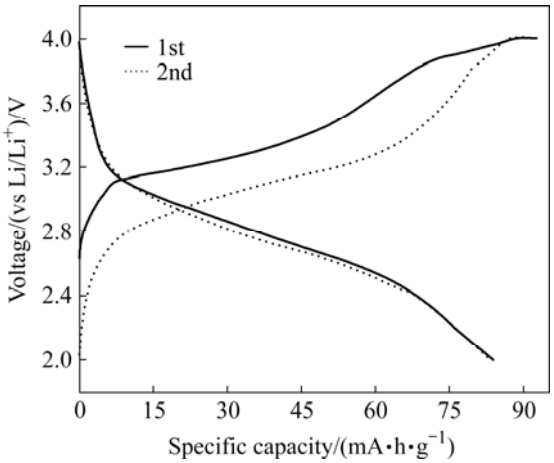

图 9　650 ℃合成的 Li_2FeSiO_4/C 样品室温下前 2 次充放电曲线

Fig.9　Initial and second cycle curves of Li_2FeSiO_4/C samples prepared at 650 ℃ at room temperature

可看出，*C*/20 充放电倍率下前 2 次放电容量分别为 84.1 和 83.2 mA·h/g。与在 650 ℃下循环的充放电曲线相似，但充放电过程极化偏大，容量相差较大，这主要是因为 Li_2FeSiO_4/C 材料的电子电导率较低，受环境温度影响较明显，相对较低的温度对受扩散控制的聚阴离子型材料的电化学性能不利[7]。对于 Li_2FeSiO_4/C 材料，采用微波合成法快速合成了纯度高、结晶好的 Li_2FeSiO_4/C 材料，产物具有分布均匀、颗粒尺寸较小，且超导碳和葡萄糖裂解的碳一起形成良好的导电通路，提高了正极材料的导电性能，从而使该材料具有良好的循环稳定性能。

3 结论

1) 以超导电碳黑为微波耦合剂，采用微波合成法在 650 ℃微波处理 10 min 就可制备得到晶型完整的 Li_2FeSiO_4/C 产物，产物颗粒细小均匀、分散性好，且该工艺快速、简便、高效。

2) 在优化的微波合成体系下获得的 Li_2FeSiO_4/C 材料显示出良好的电化学性能。650 ℃下以 *C*/20 进行充放电，其首次放电容量为 121.7 mA·h/g，10 次循环后为 119.2 mA·h/g；在 *C*/2 下，首次放电比容量 99.8 mA·h/g，10 次循环后，首次充放电容量保持在 92.8 mA·h/g，具有较好的循环稳定性。

REFERENCES

[1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188−1194.

[2] SHIN H C, CHO W, JANG H. Electrochemical properties of carbon-coated $LiFePO_4$ cathode using graphite, carbon black, and acetylene black[J]. Electrochim Acta, 2006, 52(4): 1472−1476.

[3] NYTÉN A, ABOUIMRANE A, ARMAND M, GUSTAFSSON T, THOMAS J O. Electrochemical performance of Li_2FeSiO_4 as a new Li-battery cathode material[J]. Electrochem Commun, 2005, 7(2): 156−160.

[4] GONG Z L, LI Y X, HE G N, YANG Y. Nanostructured Li_2FeSiO_4 electrode material synthesized through hydrothermal-assisted sol-gel process[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2008, 11(5): A60−A63.

[5] LARSSON P, AHUJA R, NYTÉN A, THOMAS J O. An ab initio study of the Li-ion battery cathode material Li_2FeSiO_4[J]. Electrochem Commun, 2006, 8(5): 797−800.

[6] GONG Z L, LI Y X, YANG Y. Synthesis and characterization of $Li_2Mn_xFe_{1-x}SiO_4$ as a cathode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2006, 9(12): A542−A544.

[7] DOMINKO R, BELE M, GABERŠČEK M, MEDEN A, REMŠKAR M, JAMNIK J. Structure and electrochemical performance of Li_2MnSiO_4 and Li_2FeSiO_4 as potential Li-battery cathode materials[J]. Electrochem Commun, 2006, 8(2): 217−222.

[8] 杨 勇, 方海升, 李莉萍, 闫国丰, 李广社. Li_2MnSiO_4/C 复合正极材料的合成及电化学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(6): 1085−1088.
YANG Yong, FANG Hai-sheng, LI Li-ping, YAN Guo-feng, LI Guang-she. Synthesis and electrochemical performance of Li_2MnSiO_4/C composite cathode materials[J]. Rare Metals Materials and Engineering, 2008, 37(6): 1085−1088.

[9] ZAGHIB K, SALAH A A, RAVET N, MAUGER A, GENDRON F, JULIEN C M. Structural, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate[J]. J Power Sources, 2006, 160(2): 1381−1386.

[10] 向楷雄, 郭华军, 李新海, 王志兴, 罗文斌, 李黎明. 合成温度对 Li_2FeSiO_4/C 电化学性能的影响[J]. 功能材料, 2008, 39(9): 1455−1457.
XIANG Kai-xiong, GUO Hua-jun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing LUO Wen-bin, LI Li-ming. Effect of synthesis temperature on the electrochemical performance of Li_2FeSiO_4/C[J]. Functional Materials, 2008, 39(9): 1455−1457.

[11] NYTÉN A, KAMALI S, HÄGGSTRÖM L, GUSTAFSSON T, THOMAS J O. The lithium extraction/insertion mechanism in Li_2FeSiO_4[J]. J Mater Chem, 2006, 16(6): 2266−2272.

[12] NYTÉN A, STJERNDAHL M, RENSMO H, SIEGBAHN H, ARMAND M, GUSTAFSSON T, EDSTRÖM K, THOMAS J O. Surface characterization and stability phenomena in Li_2FeSiO_4 studied by PES/XPS[J]. J Mater Chem, 2006, 16(6): 3483−3488.

[13] DOMINKO R, CONTE D E, HANZEL D, GABERŠČEK M, JAMNIK J. Impact of synthesis conditions on the structure and performance of Li_2FeSiO_4[J]. J Power Sources, 2008, 178(2): 842−847.

[14] HU Guo-rong, LIAO Gang, PENG Zhong-dong, XIAO Jin, ZHANG Xin-long, YU Xiao-yuan. Structure and electrochemical properties of $LiCoO_2$ synthesized by microwave heating[J]. J Cent South Univ Technol, 2004, 11(3): 261−264.

[15] HIGUCHI M, KATAYAMA K, AZUMA Y, YUKAWA M, SUHARA M. Synthesis of $LiFePO_4$ cathode material by microwave processing[J]. J Power Sources, 2003, 119/121: 258−261.

[16] UEMATSU K, OCHIAI A, TODA K, SATO M. Solid chemical reaction by microwave heating for the synthesis of $LiFePO_4$ cathode material[J]. J Ceram Soc Jap, 2007, 115(1343): 450−454.

[17] LIU Han-xing, HU Chen, ZHU Xian-jun, HAO Hua, LUO Ji-run, ZHOU Jian, OUYANG Shi-xi. Solid chemical reaction in microwave and millimeter-wave fields for the syntheses of $LiMn_2O_4$ compound[J]. Mater Chem Phys, 2004, 88(2/3): 290−294.

(编辑 龙怀中)