

LiFeBO₃/LBO 复合材料的制备及其电化学性能

申洁, 唐安平, 贺冬华, 刘立华, 徐国荣

(湖南科技大学 化学化工学院, 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了单斜结构的 LiFeBO₃/LBO 复合材料(C2/c 空间群)。通过 XRD, SEM, 充放电测试、循环伏安、交流阻抗等手段分别对结构、形貌和电化学性能进行了研究。结果表明, 与不含 LBO 的 LiFeBO₃ 相比, 复合材料具有较高的放电比容量和良好的循环性能, 尤其是当复合材料中含有 15.1% LBO 时, 该材料在 C/20 倍率下获得了 194.6 mAh/g 的首次放电比容量, 100 次循环后放电比容量仍维持在 137.0 mAh/g。循环伏安和交流阻抗测试结果也表明, LBO 含量为 15.1% 的复合材料中 LiFeBO₃ 粒子之间的导电性明显得到改善。

关键词: 正极材料; 硼酸铁锂; 溶胶-凝胶法; 锂离子电池

中图分类号: O646.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2015)01-0110-06

Synthesis and electrochemical performance of LiFeBO₃/LBO composite materials

Shen Jie, Tang Anping, He Donghua, Liu Lihua, Xu Guorong

(Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Function Molecule, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

Abstract: LiFeBO₃/lithium boron oxide (LBO) composites with single monoclinic phase (C2/c space group) were synthesized by sol-gel method. Structure and morphology of the samples were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The electrochemical characteristics of samples were evaluated by means of the constant current charge-discharge, cyclic voltammetry (CV) and alternating current (AC) impedance. It is demonstrated that composites with LBO show higher discharge specific capacities and better cycling performance than bare LiFeBO₃, especially the sample with 15.1% LBO, which delivers an initial discharge specific capacity of 194.6 mAh/g and a discharge specific capacity of 137.0 mAh/g at the 100th cycle with a rate of C/20, respectively. The observation of CV and AC impedance also indicates that the composite with 15.1% LBO evidently increases the conductivity between LiFeBO₃ particles.

Keywords: cathode material; lithium iron borate; sol-gel method; lithium ion batteries

随着能源与环境问题的日益突出以及现代科技的高速发展, 循环性能好、工作电压高、绿色环保的锂离子电池作为一种可重复使用的资源, 逐渐进入人们的视野, 成为人们关注的焦点, 被研发用以缓解能源紧张和环保问题, 并被广泛应用于便携式电子设备、储能设备以及电动车的驱动中。而锂离子电池电极材料的发展并不均衡, 其中正极材料的发展相对滞后, 成为制约锂离子电池整体性能进一步提高的关键因素之一。近年来报道的以橄榄石型 LiFePO₄ 为代表的聚阴离子型锂离子电池正极材料具有良好的性能, 因而引起了人们的广泛关注^[1]。到目前为止, 大部分研究聚焦在由 SO₄²⁻, PO₄³⁻ 或 SiO₄⁴⁻ 等聚阴离子组成的正极材料的电化学性能。最近, LiMBO₃ (M = Mn, Fe, Co) 硼酸盐作为锂离子电池正极材料也吸引了一定的

注意力^[2-11].

与 SO₄²⁻, PO₄³⁻ 或 SiO₄⁴⁻ 等聚阴离子相比, BO₃³⁻ 的优点是摩尔质量小 (58.8 g/mol). 因此, LiMBO₃ 可能具有更高的比容量, 例如 LiFeBO₃ 的理论比容量高达 220 mAh/g, 比 LiFePO₄ 约高出 50 mAh/g. 这表明 LiMBO₃ 有可能发展成为高比容量的锂离子电池新型正极材料. 其次, 它还有 2 个比 LiFePO₄ 更优良的性能, 即更小的体积变化率和较高的电子电导率^[12]. 再加上其热稳定性和安全性能方面的优势, 在锂离子电池动力电池中具有巨大的应用前景. 因此, 尽管 LiFeBO₃ 的平均电压比 LiFePO₄ 低 0.4 V, 但由于其理论比容量高, 理论能量密度比 LiFePO₄ 仍高出 10%. 这些优点使得 LiFeBO₃ 作为新一代的锂离子电池正极材料逐步进入研究者的视野. 不过, 与 LiFePO₄ 相似, 制约 LiFeBO₃ 性能发挥的主要瓶颈是它的低锂离子扩散系数 (~ 10⁻¹¹ cm²/s) 与低电子电导率 (3.9 × 10⁻⁷ S/cm)^[12-13]. 所以, 表面混合或包覆导电碳材料、降低材料颗粒尺寸等改性方法也被应用于改善 LiFeBO₃ 的电化学活性^[12, 14-16]. 如 Aravindan 等^[14] 制备的 LiFeBO₃ 正极材料, 以 C/20 倍率、在 1.25 ~ 4.8 V 的电压区间进行充放电, 其首次放电比容量只有 47 mAh/g, 碳包覆后首次放电比容量上升到 93 mAh/g. Yamada 等^[12] 制备的 LiFeBO₃/C 复合纳米材料具有优良的电化学性能, 在严格的实验条件下以及 C/20 倍率下, 可获得高达 190 mAh/g 的首次放电比容量.

另外, 最近有报道指出包覆锂快离子导体也是改善正极材料电化学性能的一种有效途径^[17-25]. 如张晓萍等^[17] 发现包覆快离子导体 Li₃V₂(PO₄)₃ 后, LiFePO₄ 的交换电流密度和锂离子扩散系数均提高了 5 个数量级, 其倍率性能及循环性能都得到显著改善. 罗绍华等^[19] 合成的快离子导体 LiAlO₂ - LiFePO₄ 复合材料具有较高的循环容量、良好的循环稳定性和高倍率充放电性能. 王洪等^[18] 进行了快离子导体 La_{2/3-x}Li_xTiO₃ 包覆 LiFePO₄ 的研究. 其结果表明包覆后的 LiFePO₄ 具有较好的循环稳定性、高倍率放电性能以及较高的锂离子扩散速度. Ying 等^[22] 合成的快离子导体锂硼氧化物 (Lithium boron oxide, LBO) 包覆的 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 正极材料显示出更好的综合电化学性能. Chan 等^[23] 研究了 LBO 包覆对 LiMn₂O₄ 性能的影响, 发现包覆后材料的首次放电比容量较未包覆样品提高了约 24 mAh/g, 而且首次循环后容量没有明显的衰减.

本研究在碳掺杂的基础上采用溶胶 - 凝胶法合成 LiFeBO₃/LBO 复合材料, 尝试利用锂快离子导体 LBO 的高锂离子导电性, 在 LiFeBO₃ 颗粒之间形成锂离子快速传输通道网络以改善材料的电性能, 并对产物进行了结构形貌和电化学性能的考察.

1 实验

1.1 样品的制备

实验采用溶胶 - 凝胶法制备复合材料. 具体过程如下: 将柠檬酸铁 (分析纯)、氢氧化锂 (分析纯)、硼酸 (分析纯) 按表 1 所给的物质的量之比配料并溶解在去离子水中, 进行水浴加热直至形成溶胶. 烘干研磨后, 将前驱体置于管式炉中在 N₂ 气氛中 400 °C 预烧 2 h, 650 °C 灼烧 10 h, 最后得到 4 个不同 LBO 含量的复合材料. 本文以下分别用 S1, S2, S3 和 S4 表示 LBO 的质量含量为 0, 8.4%, 15.1%, 20.6% 的复合材料.

表 1 各复合材料的原料配比

样品编号	S1	S2	S3	S4
$n(\text{柠檬酸铁}): n(\text{LiOH}): n(\text{H}_3\text{BO}_3)$	1: 1: 1	1: 1.25: 1.25	1: 1.5: 1.5	1: 2: 2

1.2 样品表征

复合材料的物相分析在德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 使用 Cu K α 辐射源, 靶电流 40 mA, 靶电压 40 kV, 扫描范围 10 ° ~ 80 °, 扫描速度 5 °/min, 步长 0.01 °. 采用日本电子公司 JSM - 6380LV 型扫描电子显微镜观察样品形貌. 采用酸溶法测定复合材料中的碳含量, 具体方法为: 将适量的复合材料在热的浓盐酸溶液中搅拌, 然后对溶液和悬浮碳组成的混合物进行抽滤、洗涤, 干燥后称量不溶物的质量.

1.3 电化学测试

将复合材料与适量的乙炔黑球磨 1 h 后, 采用涂膜法制备电极, 以 N - 甲基吡咯烷酮为溶剂, 将原料

按质量比 LiFeBO_3 :乙炔黑:聚偏氟乙烯 = 75:15:10 的比例混合,制成正极浆液,将浆液涂在铝箔上,经充分干燥、冲片、压片后得到正极片.以金属锂为对电极,Celgard 2400 为隔膜,1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ (体积比为 1:1) 为电解液,在充满氩气的手套箱(米开罗那有限公司)中组装 2025 型钮扣电池.采用 NEWARE BTS 多通道电池程控测试仪,在室温下以不同充放电倍率进行恒流充放电测试,电压区间为 1.5 ~ 4.5 V.采用 CHI760C 测试仪进行循环伏安测试,扫描速度为 0.05 mV/s,电压区间为 1.5 ~ 4.5 V.交流阻抗测试在 CHI760C 测试仪上进行,频率范围在 100 kHz ~ 0.01 Hz 之间.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

复合材料的物相通过 XRD 进行表征,并将所得衍射图谱利用 MDI Jade 5 软件进行处理,结果分别如图 1 和表 2 所示.从图 1 可以看到,每个样品均具有良好的结晶性,不过样品中存在微量的杂质峰.类似的杂质峰在 Aravindan 和 Dong 等^[15-16]的结果中也存在.含 LBO 的 3 个样品衍射峰的位置与 S1 样品高度吻合.经 MDI Jade 5 软件分析发现,除微量的杂质峰外,所有的衍射峰均可以归属到单斜的 LiFeBO_3 (C2/c 空间群),说明制备的产物是单一的 LiFeBO_3 相.除 S1 样品外,另 3 个样品均含有 LBO,然而它们的衍射峰与 S1 样品几乎没有差异. Amatuccia 等^[26]观察到类似的实验现象.他们在 800 °C 下用 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 锂硼氧化物包覆 LiMn_2O_4 实验中,发现包覆样品的 XRD 图谱中只有 LiMn_2O_4 的衍射峰,没有出现其它物相.这表明样品中的 LBO 具有非晶态性质.

表 2 为根据 XRD 数据,利用 MDI Jade 5.0 计算的晶胞参数.从中可以看出,c 轴参数稍微减小,而 a, b 轴基本没有变化,可以认为晶胞参数没有随着 LBO 含量的升高而呈现出明显的变化,说明 LBO 的加入没有引起 LiFeBO_3 结构变化.

表 2 不同 LBO 含量样品的晶胞参数

样品	a/nm	b/nm	c/nm
S1	0.517 3	0.892 0	1.014 7
S2	0.517 6	0.891 7	1.016 9
S3	0.516 6	0.893 1	1.017 3
S4	0.516 5	0.891 5	1.016 8
Aravindan 等报道的结果 ^[14]	0.516 9	0.892 4	1.018 3

2.2 形貌分析

图 2 为各样品的扫描电镜照片.可以看出,样品 S2, S3, S4 与 S1 的形貌不同,样品 S1 的颗粒尺寸较大,且有明显团聚现象;S2 和 S4 这 2 个样品的颗粒尺寸较小,单颗粒在 1 ~ 2 μm 左右;S3 样品的颗粒尺寸最小,大部分颗粒尺寸小于 1 μm ,且粒度分布较均匀.上述结果表明 LBO 在一定程度上抑制了产物颗粒的长大.

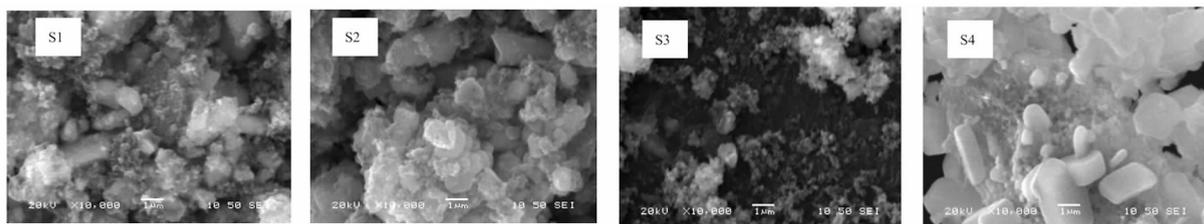


图 2 不同 LBO 含量样品的 SEM 图

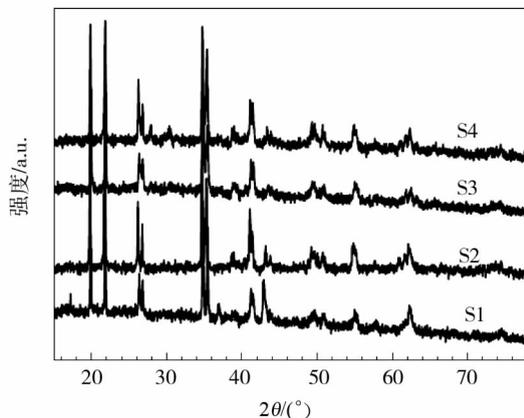


图 1 不同 LBO 含量的样品 XRD 图

2.3 电化学性能测试与分析

将各复合材料加工成正极片后组装成 2025 型纽扣式电池,并对电池分别在 C/20 和 C/10 倍率下进行充放电性能测试.各复合材料的首次及第 20 周放电比容量如表 3 所示.从表 3 可以看出,与 LiFeBO₃ 样品 S1 相比,随着 LBO 含量的增大,复合材料的放电比容量与循环容量明显增加,尤其是样品 S3 的性能最好,所以对样品 S3 进行了进一步的研究.

表 3 不同 LBO 含量样品在不同倍率下的首次及第 20 次的放电比容量

样品/(mAh/g)	S1	S2	S3	S4
首次放电比容量 (C/20)	102.5	113.3	194.6	146.0
第 20 周放电比容量 (C/20)	61.4	75.6	144.1	138.0
首次放电比容量 (C/10)	106.9	91.8	186.4	112.8
第 20 周放电比容量 (C/10)	57.2	54.4	132.5	96.7

图 3 为样品 S3 在 1.5 ~ 4.5 V 电压区间以 C/20 倍率进行充放电的前四周循环的比容量随电压变化曲线图.可以看出,首次循环后充电电压曲线发生了显著变化.首次循环的平均充电电压高达 4 V 左右,而且充电比容量较小,这与材料和空气、水分接触而被污染有关^[12];但经过首次循环后,平均充电电压下降至 3.1 V 附近,充电比容量也大幅度增加,放电比容量衰减幅度随着循环次数的增加而减缓.另外,在充放电曲线上均出现 2 个电压平缓区间,这与 Dong, Aravindan 等^[15, 14]的实验结果相一致.Bo 等^[27]认为较低电压区间的容量可能来自于 Fe 的化学转化反应(+2 价铁被还原为铁单质),而不是嵌入反应;此外,这种现象也可能与材料在充电过程中或者由于空气污染而形成的无序结构的锂化有关.

图 4 为样品 S3 在 1.5 ~ 4.5 V 电压区间分别以 C/20, C/10, C/5 倍率进行充放电的循环性能曲线.可以看出,不同倍率下前 3 周循环的放电比容量衰减严重,不过自第 4 周以后放电比容量几乎保持稳定,循环 100 次后,3 个倍率下的放电比容量分别保持在 137.0 mAh/g, 128.7 mAh/g, 62.6 mAh/g.

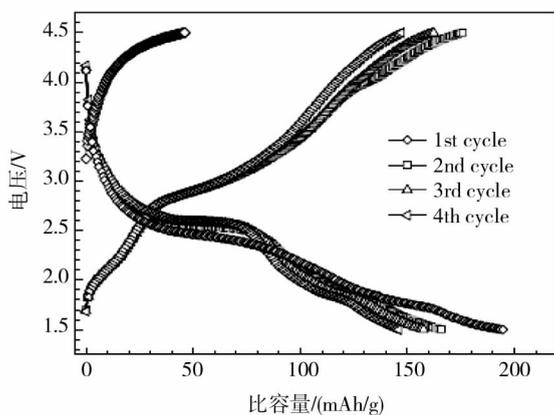


图 3 样品 S3 的充放电曲线

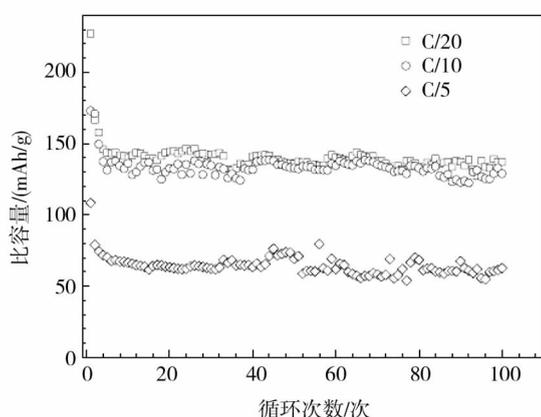


图 4 样品 S3 在不同倍率下的循环性能曲线

图 5 为样品 S3 与不含 LBO 的 LiFeBO₃ 样品 S1 在 1.5 ~ 4.5 V 电压区间以 0.05 mV/s 扫描速度进行的循环伏安测试结果.从图 5 中可以注意到在 2 个样品的 CV 曲线上均出现 2 对间隔明显的氧化-还原峰,与充放电曲线(图 3)上的 2 个电压平缓区基本吻合.与低电势氧化或还原峰相比,高电势氧化或还原峰较尖锐,对称性较好,峰面积也较大.其中复合材料 S3 和样品 S1 的高电势氧化峰分别出现在 2.89 V 和 3.07 V,相应的还原峰在 2.50 V 和 2.37 V,因此样品 S3 的氧化-还原峰之间的峰间隔(0.39 V)要明显地小于样品 S1 (0.70 V),表明 LBO 掺杂具有提高 LiFeBO₃ 导电性能、减小充放电过程中电极极化的作用.

图 6 为样品 S3 和 S1 交流阻抗图谱.从图中可以看出,2 种样品的阻抗图谱均由低频部分的斜线和高频部分的半圆组成.低频区域的斜线对应锂离子扩散阻抗,与锂离子的固态扩散过程有关;高频区域的半圆对应电荷在电极材料界面的传递过程,与电化学反应过程中的电荷转移阻抗有关.样品 S3 的半圆半径明显小于样品 S1 的半圆半径,表明样品 S3 的电荷转移阻抗较小,进一步说明 LBO 的加入有利于改善复合材料的导电性.

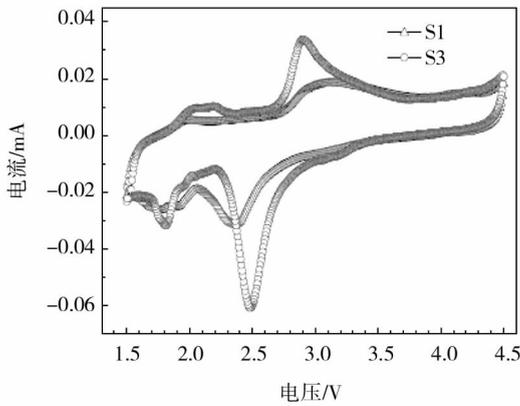


图5 样品 S3 和 S1 循环伏安曲线

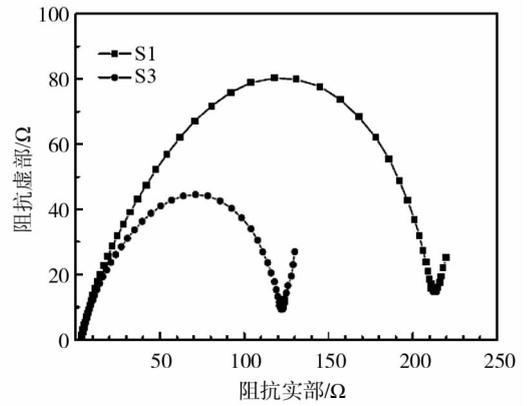


图6 样品 S3 和 S1 交流阻抗图谱

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了 LiFeBO_3 和 $\text{LiFeBO}_3/\text{LBO}$ 复合材料. XRD 结果显示所有的衍射峰均可以归属到单斜的 LiFeBO_3 ($C2/c$ 空间群), 说明 LBO 的加入没有引起 LiFeBO_3 结构的变化. 充放电测试表明, 复合材料中的 LBO 可以提高 LiFeBO_3 的放电比容量, 尤其是 LBO 含量为 15.1% 的复合材料在 C/20 倍率下获得 194.6 mAh/g 的首次放电比容量, 且 100 周循环后放电比容量仍维持在 137.0 mAh/g. CV 和交流阻抗谱测试结果说明, LBO 的加入能够提高复合材料的导电性, 有利于改善材料的电化学性能.

参考文献:

- [1] Padhi A K, Najundaswamy K S, Goodenough J B. Phospholivines as positive - electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4):1188 - 1194.
- [2] Kim J C, Moore C J, Kang B, et al. Synthesis and electrochemical properties of monoclinic LiMnBO_3 as a Li intercalation material[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158:A309 - A315.
- [3] Liu G Q, Wu Q Y, Ma B Y. Study of the electrochemical properties of H - LiMnBO_3 compound[J]. Advances in Materials Research, 2011, 197/198:526 - 530.
- [4] Legagneur V, An Y, Mosbah A, et al. LiMBO_3 (M = Mn, Fe, Co): synthesis, crystal structure and lithium deinsertion/insertion properties[J]. Solid State Ionics, 2001, 139 (1/2):37 - 46.
- [5] Yasunobu Y, Prabeer B, Yuki Y, et al. Demonstration of $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ electrochemical activity in LiCoBO_3 cathode at 4.0 V [J]. ECS Electrochemistry Letters, 2013, 2(8): A75 - A77.
- [6] Tang A P, He D H, He Z Q, et al. Electrochemical performance of LiMnBO_3/C composite synthesized by a combination of impregnation and precipitation followed by annealing[J]. Journal of Power Sources, 2015, 275:888 - 892.
- [7] Afyon S, Kundu D, Krumeich F, et al. Nano LiMnBO_3 , a high - capacity cathode material for Li - ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224:145 - 151.
- [8] Afyon S, Mensing C, Krumeich F, et al. The electrochemical activity for nano - LiCoBO_3 as a cathode material for Li - ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2014, 256:103 - 108.
- [9] Tao L, Rouse G, Chotard J N, et al. Preparation, structure and electrochemistry of LiFeBO_3 : a cathode material for Li - ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2:2060 - 2070.
- [10] Lee Y S, Lee H. Structure and electrochemical behavior of LiMnBO_3 synthesized at various temperatures[J]. Electronics Materials Letters, 2014, 10:253 - 258.
- [11] Lee Y S, Lee H. Improved lithium storage capacities of LiMnBO_3/C via simple high - energy milling[J]. Materials Letters, 2014, 132:401 - 404.
- [12] Yamada A, Iwane N, Harada Y. Lithium iron borates as high - capacity battery electrodes[J]. Advanced Materials, 2010, 22,3583 - 3587.
- [13] Janssen Y, Middlemiss D S, Hang B S. Structural modulation in the high capacity battery cathode material LiFeBO_3 [J].

Journal of the American Chemical Society, 2012,134:12516 – 12527.

- [14] Aravindan V, Umadevi M. Synthesis and characterization of novel LiFeBO₃/C cathodes for lithium batteries[J]. Ionics, 2012,18:27 – 30.
- [15] Dong Y Z, Zhao Y M, Fu P, et al. Phase relations of Li₂O – Fe – B₂O₃ ternary system and electrochemical properties of LiFeBO₃ compound[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008,461:585 – 590.
- [16] Dong Y Z, Zhao Y M, Shi Z D. The structure and electrochemical performance of LiFeBO₃ as a novel Li – battery cathode material[J]. Electrochimica Acta, 2008,53,2339 – 2345.
- [17] 张晓萍, 郭华军, 李新海, 等. 快离子导体 Li₃V₂(PO₄)₃ 包覆 LiFePO₄ 的结构和性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33:236 – 242.
- [18] 王洪, 杨驰, 郭春泰. La₂O₃/Li₂O/TiO₂(La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃) 包覆对 LiFePO₄ 电化学性能影响[J]. 电源技术, 2013,3:351 – 353.
- [19] 罗绍华, 田勇, 李辉, 等. LiFePO₄/LiAlO₂ 纳米介孔复合电极材料合成与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2011,40: 275 – 278.
- [20] Eddrief M, Dzwonkowski P, Julien C, et al. The ac conductivity in B₂O₃ – Li₂O films[J]. Solid State Ionics,1991,45:77 – 82.
- [21] Soppe W, Aldenkamp F, Hartog H W. The structure and conductivity of binary and ternary glasses (B₂O₃)_{1-x-y}(Li₂O)_x(Li₂Cl₂)_y[J]. Journal of Non – Crystalline Solids, 1987,91: 351 – 374.
- [22] Ying J R, Wan C R, Jiang C Y. Surface treatment of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001,102:162 – 166.
- [23] Chan H W, Duha J G, Sheen S R. Electrochemical performance of LBO – coated spinel lithium manganese oxide as cathode material for Li – ion battery[J]. Surface and Coatings Technology, 2004,188/189: 116 – 119.
- [24] Seung H C, Jung H K, You N K, et al. Electrochemical properties of boron – doped LiMn₂O₄ nanoparticles covered with glass material prepared by high – temperature flame spray pyrolysis[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013,8:1146 – 1162.
- [25] Sahan H, Göktepe H, Patat S, et al. The effect of LBO coating method on electrochemical performance of LiMn₂O₄ cathode material[J]. Solid State Ionics, 2008,178:1837 – 1842.
- [26] Amatuccia G G, Blyr A, Sigala C, et al. Surface treatments of spinels for improved elevated temperature performance[J]. Solid State Ionics, 1997, 104:13 – 25.
- [27] Bo S H, Wang F, Janssen Y, et al. Degradation and (de)lithiation processes in the high capacity battery material LiFeBO₃ [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22:8799 – 8809.