

高电压正极材料 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 的制备及其性能研究

李志义, 孙 赫, 孙海礼, 魏 炜, 刘凤霞, 刘志军*

(大连理工大学流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024)

摘要:磷酸镍锂 (LiNiPO_4) 是一种具有 5.1 V 高电压平台的橄榄石类锂离子电池正极材料, 由于较低的电导率和实际放电比容量限制了其实际应用。为了制备纯相 LiNiPO_4 , 考察了不同摩尔比表面活性剂油胺对 LiNiPO_4 的影响, 油胺添加摩尔比 $[n(\text{油胺}):n(\text{金属})]$ 为 10:1 制备的材料结晶度最佳, 经过煅烧工艺参数优化成功获得纯相 LiNiPO_4 。为了改善 LiNiPO_4 的电化学性能, 首次采用乙基纤维素为碳源制备的掺有 Fe 摩尔分数为 6% 的 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 并将其电化学性能与纯相 LiNiPO_4 进行比较, 结果表明, 采用乙基纤维素制备的 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 具有更大的初始放电比容量、更小的电荷转移电阻, 其中 10% 乙基纤维素添加量的样品电化学性能最佳。

关键词:磷酸镍锂; 油胺; 乙基纤维素; 碳包覆; 电化学性能

中图分类号: TH131.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)01-0184-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.032

Synthesis and performance evaluation of $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ high voltage cathode material

LI Zhi-yi, SUN He, SUN Hai-li, WEI Wei, LIU Feng-xia, LIU Zhi-jun*

(Research & Design Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Lithium nickel phosphate (LiNiPO_4) is an olivine-based lithium-ion battery cathode material with a high voltage platform of 5.1 V, but its practical application is limited by its lower conductivity and practical discharge specific capacity. In order to prepare pure-phase LiNiPO_4 , the influences of different molar ratios of oleylamine surfactant on LiNiPO_4 are explored. It is found that the material prepared when $n(\text{oleylamine}):n(\text{metal})$ is 10:1 has the optimal crystallinity, which can generate pure-phase LiNiPO_4 through calcination under the optimized process parameters. In order to improve the electrochemical performance of LiNiPO_4 , $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ is prepared by using ethyl cellulose as the carbon source for the first time, and its electrochemical performance is compared with that of pure phase LiNiPO_4 . The results from the electrochemical performance tests show that $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ prepared from ethyl cellulose has a larger discharge specific capacity and smaller electrochemical impedance. Among them, the sample with 10wt% ethyl cellulose has the best electrochemical performance.

Key words: lithium nickel phosphate; oleylamine; ethyl cellulose; carbon coating; electrochemical performances

1980 年 Goodenough 首次报道了可以进行锂离子插层的 LiCoO_2 正极材料, 1996 年又发现另一种聚阴离子橄榄石型 LiMnPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ 和 Ni) 正极材料, 锂电池经历了多次的更新换代^[1-2]。聚阴离子橄榄石型锂电池凭借着较高的工作电压和良好的安全性受到科研人员的广泛关注^[3], 其中 LiNiPO_4 具有最高的放电电压 (5.1 V vs Li/Li^+) 和能量密度 (250.2 Wh/kg), 能够满足今后电动设备对于高电压、高容量的需求^[4]。然而不同的合成方式和工艺参数对 LiNiPO_4 影响极大, 纯相合成困难, 反应机理

尚不明确, 材料产生的杂相种类众多, 使 LiNiPO_4 的实际应用面临着巨大的挑战^[5]。

目前合成 LiNiPO_4 的方法有超临界法^[6-7]、多元醇法^[8-9]、溶胶凝胶法^[10-11]和溶剂热法^[12-13]、固相法^[14]等, 合成的 LiNiPO_4 杂相残留、材料形貌不可控和电化学性能差等因素一直阻碍着该材料科研探索。其中, 溶剂热法在较低温度下即能获得颗粒均匀的纳米颗粒, 表面活性剂的加入更是能大幅度抑制晶体的生长和杂相的生成, 较小的晶格体积有助于 Li^+ 的嵌入与脱出并减少 Li^+ 迁移势垒, 通过该

收稿日期: 2024-03-13; 修回日期: 2024-10-31

作者简介: 李志义 (1959-), 男, 博士, 教授, 研究方向为超临界流体过程, lizy@dlut.edu.cn; 刘志军 (1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工与环境流体特殊流动技术与装备, liuzj@dlut.edu.cn。

方法制备的 LiNiPO_4 有望表现出更佳的循环性能^[15-16]。通过进一步控制表面活性剂的用量可以有效地控制颗粒的形貌及材料的性能,油胺的还原性可以保证金属离子在反应过程中不会被氧化变价,故以油胺为表面活性剂的乙醇热法制备橄榄石正极材料得到广泛地应用^[17]。

目前报道的无改性的 LiNiPO_4 最高容量为 22.5 mAh/g,倍率性能和循环寿命亟待提高,且循环伏安图无明显氧化还原峰预示着纯 LNP 较低的循环可逆性^[5]。为了克服上述问题,通常采用碳涂层^[18-20]、金属离子掺杂^[21-24]、金属氧化物包覆^[25-26] 3 种方法提升材料的导电性、减少合成期间的副反应、降低电荷转移电阻,从而改善 LiNiPO_4 的电化学性能。因此,笔者采用溶剂热法系统地研究了乙基纤维素对 LNP 合成、形貌及电化学性能的影响,并通过 Fe 离子掺杂进一步改善 LiNiPO_4 的电化学性能,以期让 LiNiPO_4 距离实际应用更进一步。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器

无水乙醇,天津市富宇化学试剂有限公司生产;油胺,博诺试剂厂生产;无水醋酸锂(纯度为 99%)、磷酸($\geq 99\%$ 结晶),阿拉丁试剂公司生产;六水氯化亚镍(纯度为 98%)、四水氯化亚铁(纯度为 98%)、乙基纤维素(3~7 MPa·s, 5% 甲苯/异丙醇 80:20),麦克林试剂公司生产。

反应装置有水热反应釜和管式炉等。

1.2 试验方法

通过乙醇热法合成油胺包覆的 LiNiPO_4 前驱体,将等摩尔比无水醋酸锂、六水氯化亚镍、四水氯化亚铁和磷酸分别溶解在乙醇中,无水醋酸锂在乙醇中溶解速度较慢,需要在 50℃ 下加热溶解。分别将无水醋酸锂溶液、六水氯化亚镍溶液、四水氯化亚铁溶液依次倒入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,再将表面活性剂油胺加入溶液并搅拌,最后向反应釜中添加磷酸。合成条件为 10℃/min 的升温速率加热至 200℃ 并恒温 6 h,反应结束后通过风冷降温至室温。取出的反应液自然沉降分层为上层浊液和下层黄绿色沉淀,经离心机以 3 000 r/min 反复离心 3 次以去除未反应的原料。离心后,将固体在 80℃ 下干燥 10 h,干燥后研磨成粉末以备进一步处理。最后将粉末置于管式炉中煅烧处理,升温速度为 10℃/min,恒温 700℃ 下保持 6 h,等待管式炉自然降至室温。

1.3 材料的表征

1.3.1 形貌表征

利用日本理学公司生产的 SmartLab 9KW 智能 X 射线衍射仪对材料进行测试,铜靶,扫描角度为 10~70°,扫描速度为 10°/min,扫描步长为 0.02°。利用美国 ThermoFisher 公司生产的红外光谱仪对材料进行红外测试,测试范围为 500~4 000 cm^{-1} 。利用美国 ThermoFisher NOVA NanoSEM 450 场发射扫描电镜(SEM)并在 3~15 kV 电压范围内观测材料表观形貌。

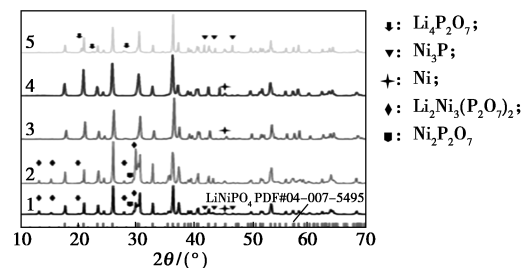
1.3.2 电化学表征

分别将 80% 活性材料、10% 导电炭黑和 10% 聚偏四氟乙烯溶解在氮甲基吡咯烷酮中,用刮刀法将浆料均匀刮涂在铝箔上,放入真空烘箱在 120℃、-0.1 MPa 条件下干燥 10 h。将覆有正极材料的铝箔切为 15.4 mm 的极片,以锂片为负极,隔膜采用聚丙烯,电解液为电池级 1.0 mol/L LiPF_6 溶解在体积比为 2%:6%:2% FEC/HFE/FEM, 组装半电池 CR2032 静置 24 h 后进行电化学测试

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂添加量对正极材料的影响

磷酸镍锂纯相难以制备的主要原因为锂离子难以进相以及镍较强的催化性能,在溶剂热合成过程中使用表面活性剂有助于合成特定形貌的纳米级 LiNiPO_4 。表面活性剂油胺的还原性避免了材料中镍元素的氧化,氨基的存在使得油胺兼具有络合剂的作用,结合镍的同时分散固体颗粒增大锂离子结合机率。首先考察了不同比例的油胺添加量对材料的合成及结晶度的影响,其 XRD 测试结果如图 1 所示。通过与橄榄石结构 LiNiPO_4 标准卡片(PNMA, PDF#04-007-5495)对比发现,当油胺金属摩尔比为 10:1 时杂相最少、结晶度最高。从图 1 中可以看出,杂相的产生与油胺添加比例密切相关,当油胺比



1—1:1; 2—3:1; 3—5:1; 4—10:1; 5—15:1

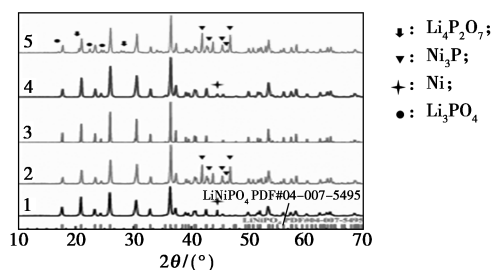
图 1 添加不同比例油胺制备的 LiNiPO_4/C 样品的 XRD 图谱

剂过低时(1:1~3:1),合成过程中的磷酸未能及时参加反应,导致加热过程中分解为焦磷酸根而产生焦磷酸镍锂,与此同时伴随着缺锂相焦磷酸镍;当油胺比例适当(5:1~10:1)时,产物为含有单质镍高纯相磷酸镍锂,10:1比例的油胺材料的 XRD 峰值强度更高、峰宽更窄、材料结晶度更高;当油胺比例过高(15:1)时,由于油胺较强的还原性使得部分磷酸镍锂分解产生焦磷酸锂和磷化镍。

2.2 煅烧氛围对正极材料的影响

2.2.1 煅烧氛围对正极材料合成的影响

最佳油胺比例制备的材料中仍残存着难以去除的杂相单质镍,合成中需要该比例的油胺抑制磷酸根的分解,然而在合成反应后部分油胺残留包覆在 LiNiPO_4 颗粒表面,在煅烧过程中其还原性使得镍离子被还原为单质。为了减少因油胺碳化过程中产生的单质镍,采用控制氮氧体积比的方式获得了不同煅烧氛围下材料的 XRD 图谱,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,通入氮气及未通入气体时油胺均保持较高的还原性,分别产生了还原产物单质镍和磷化镍,随着氧气比例的提升残留的油胺逐渐被氧化,当氮氧体积比为 10:1 时成功地制备了纯相 LiNiPO_4 ,当氧气含量超过此比例时磷酸镍锂结晶度急剧下降,产物中还出现了焦磷酸锂、磷酸锂、磷化镍等分解产物。XRD 测试结果表明,通过增加氧气量氧化油胺来减少还原性杂质的析出是有效果的,为了确保主产物 LiNiPO_4 不受影响,氧气的比例需要严加控制避免出现新的杂相对材料的形貌及电化学性能产生影响。



1—氮气;2—未通入气体;3—氮氧体积比 10:1;
4—混合空气;5—氧气

图 2 不同煅烧氛围下制备的样品的 XRD 图谱

2.2.2 煅烧氛围对正极材料形貌的影响

通过扫描电子显微镜对不同煅烧氛围下制备的样品进行表征,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,通入氮气制备的样品粒径分布较为集中且均为纳米级颗粒在油胺的包裹下没有发生团聚现象;而未通入氮气制备的样品主要为粒状和块状颗粒,粒

径分布区间较宽且有一定的团聚现象;氮氧体积比 10:1 条件下制备的纯相 LiNiPO_4 粒径分布较为集中且颗粒大小整体偏小,在无杂相时也未出现团聚现象。油胺的存在可以在晶核表面形成一层油膜,改变纳米颗粒表面状态,减少晶体因范德华力引起的团聚现象。随着氧气比例的增加,油胺被大量消耗且存在一定量的大颗粒磷化镍,在煅烧结晶过程中缺乏油胺保护的 LiNiPO_4 颗粒更易在范德华力的作用下附着在磷化镍表面生成附聚体,当氧气比例达到一定数值后油胺被消耗殆尽,没有油胺束缚的颗粒出现了不同程度的晶体生长,由于平均颗粒较大范德华力减弱团聚现象也随之消失。

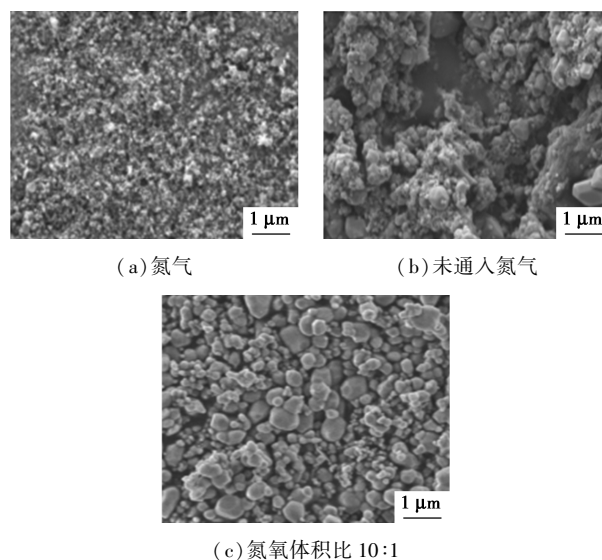
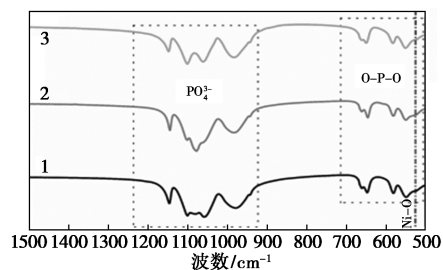


图 3 不同煅烧氛围下制备样品的 SEM 图

2.2.3 煅烧氛围对正极材料化学键的影响

不同煅烧氛围下制备样品的红外光谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,样品中 $500 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 的 O—P—O 伸缩振动、弯曲振动和 $900 \sim 1\ 200 \text{ cm}^{-1}$ 的 PO_4^{3-} 的伸缩振动共同证实了 3 种样品中磷酸根的存在。其中指纹区 525 cm^{-1} 处吸收峰是 Ni—O 八面体内的 Ni—O 键伸缩振动,由于磷化镍杂质的存在使得原本存在于 $1\ 000 \sim 1\ 100 \text{ cm}^{-1}$ 区域的 P=O 不



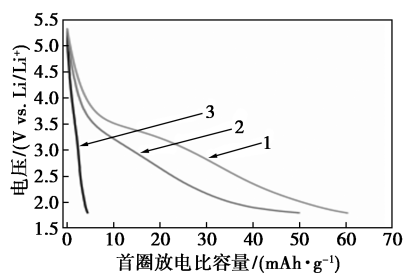
1—氮气;2—未通入氮气;3—氮氧体积比 10:1

图 4 不同煅烧氛围下制备样品的红外光谱图

对称伸缩振动峰受到 P—Ni 键影响而增强,而单质镍的存在影响了 P=O 的偶极矩使得 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 部分吸收峰减弱。通过红外光谱对比发现,杂相的存在对 LiNiPO_4 的价键有一定的影响,其中单质镍对于材料价键及形貌影响相对较小,磷化镍对 P=O 所处的化学环境影响较大,这将进一步影响材料的结构稳定性,进而影响电化学性能。

2.2.4 煅烧氛围对正极材料电化学性能的影响

在 0.1 C 倍率下测试了样品的电化学性能,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,不同煅烧氛围下制备的样品首次放电比容量分别为 60.28、49.88、4.38 mAh/g,氮气氛围下制备的样品颗粒更小且有油胺包覆,具有最佳的首次放电比容量,未通入氮气制备样品有少量油胺包覆电化学性能较好,氮氧体积比 10:1 条件下制备的无包覆的纯相 LiNiPO_4 几乎无放电能力。随着碳含量的降低,材料的放电能力显著下降, LiNiPO_4 的放电能力需要导电碳包覆才能展现,这与其较低的电导率有关。



1—氮气;2—未通入氮气;3—氮氧体积比 10:1

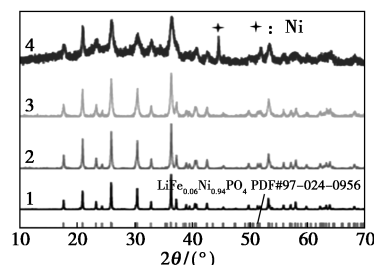
图 5 不同煅烧氛围下制备样品的首圈放电比容量

2.3 乙基纤维素包覆改性对正极材料的影响

2.3.1 乙基纤维素包覆改性对正极材料合成的影响

为了让高压正极材料 LiNiPO_4 具有实际应用价值,以 6% Fe 掺杂 LiNiPO_4 为核 ($\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4$),采用不同比例的乙基纤维素包覆的方式制备了 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$,通过 Fe 离子掺杂提高材料的电导率和乙基纤维素碳化包覆材料限制晶核生长的同时碳化成壳提升材料的导电能力。不同比例乙基纤维素包覆材料的 XRD 图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,不同乙基纤维素添加比例的 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 均与 $\text{LiFe}_{0.34}\text{Ni}_{0.66}\text{PO}_4$ 标准卡片 (PNMA, PDF#97-024-0966) 符合,25% 的乙基纤维素包覆样品存在杂相单质镍,且出现由于晶粒细化引起的峰展宽增加的现象,5%、10%、15% 的乙基纤维素制备 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品结晶度高,所有材料中均未

出现碳衍射峰,说明乙基纤维素以非结晶碳形式包覆在材料表面。5%、10%、15%、25% 的乙基纤维素制备的 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 分别记为 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-5$ 、 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-10$ 、 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-15$ 和 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-25$ 。



1— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-5$;2— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-10$;
3— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-15$;4— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-25$

图 6 不同比例乙基纤维素制备的 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品的 XRD 图谱

2.3.2 乙基纤维素包覆改性对正极材料形貌的影响

不同比例乙基纤维素制备的 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 SEM 图如图 7 所示。从图 7 中可以看出, $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-5$ 、 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-10$ 、 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-15$ 样品颗粒均为椭圆状,而 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-25$ 样品颗粒为针状,相比于低质量分数的样品晶粒更加细小狭长,这与图 6 中的 XRD 曲线相对应。添加乙基纤维素样品的粒径均为纳米级且颗粒粒径分布集中,随着乙基纤维素添加量的增多引起作用力强的凝聚体增多,当添加量达到一定值时会引起颗粒形状转变,与此同时团聚

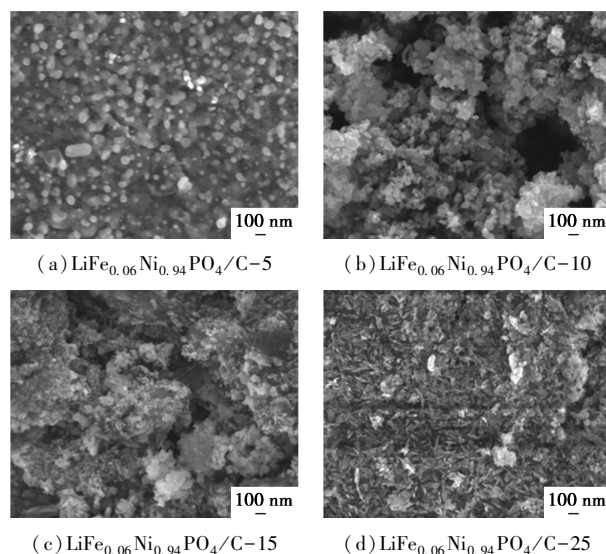
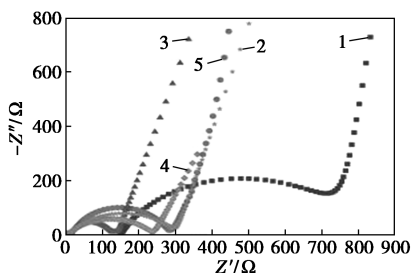


图 7 不同质量分数乙基纤维素制备的 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品的 SEM 图

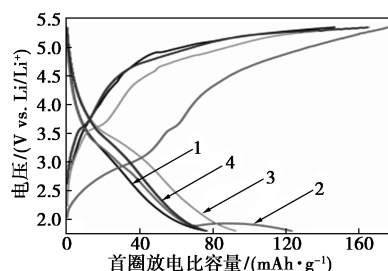
现象也被减弱,控制乙基纤维素的添加量可以有效地控制凝聚体的比例及材料的形状。

2.3.3 乙基纤维素包覆改性对正极材料电化学性能的影响

测试并对比了不同比例乙基纤维素制备的 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 电化学性能。将正极材料制备成纽扣半电池,以 0.2 mV/s 的扫描速率对电池进行电化学阻抗谱分析,结果如图 8(a) 所示。能奎斯特图显示了正极材料之间的阻抗差异,通过等效电路可以区分不同电池单元部分对总阻抗的贡献,主要包括欧姆电阻 (R_s)、电荷转移电阻 (R_{ct})。从图 8(a) 中可以看出,与煅烧氛围为氮氧体积比 10:1 条件下制备的纯相 LiNiPO_4 相比, $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 的转移电阻均有所减少,其中纯相 LiNiPO_4 的 R_{ct} 为 $643.2\ \Omega$, $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 R_{ct} 分别为 314.2 、 112.8 、 237.1 、 $300.1\ \Omega$ 。综上所述,添加一定量的乙基纤维素使其在材料表面碳化可以增强材料的导电能力,材料的形貌及稳定性也是影响导电能力的因素。后续在 0.1 C 倍率下测试了 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的放电能力,结果如图 8(b) 所示。从图 8(b) 中可以看出, $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 首圈放电比容量分别为 76.44 、 123.10 、 92.32 mAh/g 和 75.83 mAh/g , $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-10$ 具有最佳的首圈放电比容量,而 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-25$ 首圈放电比容量最低,这与乙基纤维素过量引起形貌改变导致材料表面积减少及稳定性下降有关。纯相 LiNiPO_4 和 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-10$ 的循环伏安图分别如图 8(c)、图 8(d) 所示。从图 8(c) 中可以看出,纯相 LiNiPO_4 仅有 4.88 V 一个 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化峰且强度偏弱没有还原峰,表明材料的可逆性差、导电能力差。从图 8(d) 中可以看出, $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-10$ 具有明显且较强的 3.69 V 和 3.46 V 处的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原峰和 5.04 V 处的 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化峰,材料的可逆性通过铁的掺杂改性有所改善,导电能力得到了明显提高。

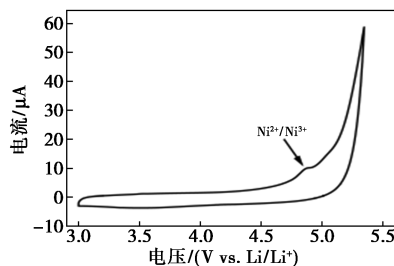


1— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-5$; 2— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-10$;
3— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-15$; 4— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-25$
(a) LiNiPO_4 和 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品电化学阻抗图谱

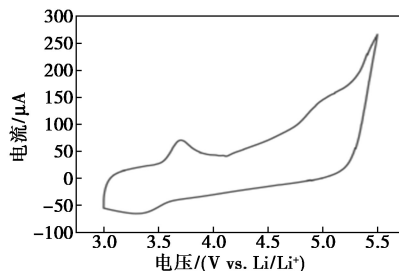


1— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-5$; 2— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-10$;
3— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-15$; 4— $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-25$
(b) 添加不同比例乙基纤维素制备的 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$

样品首圈放电性能



(c) 纯相 LiNiPO_4



(d) $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-10$ 的循环伏安曲线

图 8 不同质量分数的乙基纤维素制备的 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 电化学性能

3 结论

通过确定表面活性剂的比例、煅烧氛围以及乙基纤维素包覆质量分数提升 LiNiPO_4 的导电能力及实际放电比容量,制备出了乙基纤维素包覆的纯相 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$ 高压正极材料。结果表明:

(1) 表面活性剂对溶剂热法有着重要作用,在 LiNiPO_4 合成中选用油胺金属比 10:1 条件合成的材料具有更好的结晶度、最少的杂质。

(2) 调控煅烧氛围可以有效地减少杂质的产生和减弱颗粒的团聚,当氮氧体积比为 10:1 时成功制备了颗粒粒径分布均匀的纯相 LiNiPO_4 。

(3) 以乙基纤维素为碳源制备了纯相 $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}$,当乙基纤维素添加质量分数为 10% 时,材料因碳包覆具有一定的凝聚结构,从而提升了材料的稳定性。与 LiNiPO_4 相比, $\text{LiFe}_{0.06}\text{Ni}_{0.94}\text{PO}_4/\text{C}-$

10 具有更佳的电化学性能;具有更小的电荷转移电阻 112.8Ω ,首次放电比容量提高至 123.10 mAh/g 。

参考文献

- [1] Goodenough J B, Mizushima K, Jones P C, *et al.* Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density [J]. *Solid State Ionics*, 1981, (3/4): 171-174.
- [2] Goodenough J B, Akshaya Padhi, Nanjundaswamy K S. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144 (4): 1188-1194.
- [3] 闫琦, 兰元其, 姚文娇, 等. 聚阴离子型二次离子电池正极材料研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(3): 872-886.
- [4] Howard W F, Spotnitz R M. Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2): 887-891.
- [5] Raafat L, Thorimbert F, Diem A M, *et al.* Insight into the synthesis and tuning of uncoated, core-shell structured lithium nickel phosphate [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 17923-17935.
- [6] Kempaiah M D, Duc Q T, Hiroshi H, *et al.* Synthesis, characterization and observation of antisite defects in LiNiPO_4 nanomaterials [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 11041.
- [7] Devaraju K M, Truong D Q, Honma I. One pot synthesis of in situ Au decorated LiNiPO_4 nanoplates for Li-ion batteries [J]. *Applied Materials Today*, 2015, 1(2): 95-99.
- [8] Karthickprabhu S, Vikraman D, Kathalingam A, *et al.* Electrochemical and cycling performance of neodymium (Nd^{3+}) doped LiNiPO_4 cathode materials for high voltage lithium-ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 224-227.
- [9] Karthickprabhu S, Hirankumar G, Thanikaikarasan S, *et al.* Structural, thermal and electrical conduction studies on $\text{LiNiPO}_4 : \text{RE}$ (RE=La, Nd) prepared by polyol method [J]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2014, 17(3): 159-166.
- [10] Tao Y, Yi D, Zhu B. Synthesis of LiNiPO_4 via citrate sol-gel route [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, 87(1): 240-244.
- [11] Rajammal K, Sivakumar D, Duraisamy N, *et al.* Influences of sintering temperatures and crystallite sizes on electrochemical properties of LiNiPO_4 as cathode materials via sol-gel route for lithium ion batteries [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, 83(1): 12-18.
- [12] Zhang Y, Pan Y, Liu J, *et al.* Synthesis and electrochemical studies of carbon-modified LiNiPO_4 as the cathode material of Li-ion batteries [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2015, 31(1): 117-122.
- [13] Pavithra S, Priya A, Jayachandran M, *et al.* Influence of aloe-vera gel mediated CuO coated LiNiPO_4 cathode material in rechargeable battery applications [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 125: 108459.
- [14] 黄映恒, 童张法, 廖森, 等. LiNiPO_4 前驱体固相反应合成动力学及电容性能 [J]. *北京理工大学学报*, 2011, 31(7): 6.
- [15] Rangappa D, Sone K, Kudo T, *et al.* Directed growth of nanoarchitectured LiFePO_4 electrode by solvothermal synthesis and their cathode properties [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 95(18): 6167-6171.
- [16] Sun H, Li Z, Wei W, *et al.* Oleylamine-assisted synthesis and regulation of the carbon layer of LiCoPO_4/C and its influence on electrochemical performance for high-voltage lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(16): 26440-26449.
- [17] Mourdikoudis S, Liz-Marzan M L. Oleylamine in nanoparticle synthesis [J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society*, 2013, 25(9): 1465-1476.
- [18] Janjua N. Electrochemical performance of carbon modified LiNiPO_4 as Li-ion battery cathode: A combined experimental and theoretical study [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(13): 130526.
- [19] Rommel S M, Rothballer J, Schall N, *et al.* Characterization of the carbon-coated $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ solid solution synthesized by a non-aqueous sol-gel route [J]. *Ionics*, 2014, 21(2): 325-333.
- [20] Örnek A, Kazancioglu Z M. A novel and effective strategy for producing core-shell LiNiPO_4/C cathode material for excellent electrochemical stability using a long-time and low-level microwave approach [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 122: 45-49.
- [21] Kubaya K, Taddesse P. Mn^{2+} - and Fe^{2+} -doped LiNiPO_4 cathode materials: Structural, electrical, dielectric, and electrochemical properties [J]. *Applied Physics A*, 2022, 128: 619.
- [22] Feng Y, Zhang H, Fang L, *et al.* Designed synthesis of a unique single-crystal Fe-doped LiNiPO_4 nanomesh as an enhanced cathode for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(31): 15969-15976.
- [23] Tao Y, Zhu B. Yttrium ion doping effect on electrochemical performance of LiNiPO_4 materials [J]. *Ionics*, 2021, 27(7): 1-6.
- [24] Örnek A, Bulut E, Can M. Influence of gradual cobalt substitution on lithium nickel phosphate nano-scale composites for high voltage applications [J]. *Materials Characterization*, 2015, 106: 152-162.
- [25] Ornek A. The synthesis of novel LiNiPO_4 core and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ shell materials by combining them with hard-template and solvothermal routes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 504.
- [26] Pavithra S, Priya A, Jayachandran M, *et al.* Influence of aloe-vera gel mediated CuO coated LiNiPO_4 cathode material in rechargeable battery applications [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 125: 108459. ■