

具有特殊形貌的纳米级磷酸铁锂 正极材料的合成及研究进展

蒋阳梅,刘全兵,罗传喜,廖世军

(华南理工大学化学与化工学院,广东 广州 510641)

摘要:特殊形貌的纳米级磷酸铁锂正极材料在锂离子电池的改进研究中具有重要作用,其合成研究受到了越来越广泛的关注。笔者介绍了几种不同形貌的纳米级磷酸铁锂正极材料的主要合成方法及其特点,并着重介绍近几年来国内外在此方面的重要研究成果及进展。

关键词:磷酸铁锂;纳米材料;合成;特殊形貌

中图分类号: O611.6; TM911

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2012)01-0023-07

Progress in synthesis of nanosized lithium iron phosphate cathode materials with special morphologies

JIANG Yang-mei, LIU Quan-bing, LUO Chuan-xi, LIAO Shi-jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The synthesis of nanosized lithium iron phosphate cathode materials with special morphologies has drawn increasing attentions for the importance in improving the performance of lithium ion battery. The main synthesis methods of lithium iron phosphate nanomaterials with several different shapes and characteristics of these methods are briefly introduced. In particular, the main progress in this field in recent years both at home and abroad is focused.

Key words: lithium iron phosphate; nanomaterials; synthesis; special morphology

作为锂离子电池正极材料,磷酸铁锂(LiFePO_4)与传统的过渡金属氧化物型(LiMO_x)正极材料相比,具有电压平台平坦、比容量高、原料廉价、结构稳定和环境友好等优点^[1-3],因而受到广泛关注,被认为是最有前途的一种正极材料。但是,其电子电导率低以及锂离子扩散系数小使得 LiFePO_4 正极材料不能得到大规模的应用。目前的研究中主要通过包覆、掺杂和纳米化3种途径来克服 LiFePO_4 的这些缺点^[1,4]:包覆碳或金属粉末,掺杂金属离子以及制备粒径和形貌均一的纳米级颗粒。碳包覆虽然可以改善电导率并抑制活性颗粒的长大,但是过多的碳量会大大降低 LiFePO_4/C 复合正极材料的比能量^[3,5]。掺杂金属离子可以有效地提高电导率,且对 LiFePO_4 的晶体结构不产生影响,但是会降低材料的理论容量。减小颗粒尺寸可以减小锂离子的迁移路径和电荷的移动距离^[5-6],纳米化的 LiFePO_4 材料具有高的比表面积,可以增大反应界面和提供更多扩散通道,因此可以改善电子电导率和锂离子扩散系数^[1,7-8]。

LiFePO_4 的晶体取向对电化学反应过程有重要影响。在充放电过程中,正交晶系 LiFePO_4 (空间

群: Pnma)晶体中,锂离子的扩散是沿着 b 轴方向进行的,而电子转移(锂离子嵌入和脱嵌)主要发生在 ac 平面^[9]。可以通过控制材料的形貌,使 ac 面暴露得更多,这样有助于 Li 离子的嵌入与脱嵌,从而提高其扩散系数。另外,材料的特殊形貌有助于形成导电网络,对其导电性能的提高有着十分重要的影响^[10]。一维结构的材料相互交织形成了类似网状的结构,可以更好地吸收电解液,增加与电解液的有效接触面积,有利于锂离子的嵌入与脱出,提高锂离子的传输速率。通过低温合成方法可以控制颗粒的形貌与结构,从而可以提高电导率^[2]。

笔者将介绍具有特殊形貌的纳米 LiFePO_4 正极材料的几类主要合成方法,归类不同形貌 LiFePO_4 纳米粒子的各种合成方法,评述各方法的特点,并着重介绍近年来国内外在此方面的重要研究成果。

1 合成方法

目前合成具有特殊形貌 LiFePO_4 正极材料的方法主要有水热法、溶剂热法、溶胶-凝胶法、液相共沉淀法、微波合成法、共沉淀法及模板法等。此外,人们还尝试了其他新的方法,并获得了可观的成果。

收稿日期:2011-08-05

作者简介:蒋阳梅(1988-),女,硕士生;廖世军(1958-),男,博士,教授,主要从事燃料电池催化剂研究,通讯联系人,020-87113586, chsjiao@scut.edu.cn。

这里主要总结分析了不同形貌的 LiFePO_4 纳米粒子的合成方法。

1.1 球形 LiFePO_4 纳米粒子的合成

球形 LiFePO_4 纳米颗粒由于相互间的接触面小,不易出现团聚和架桥现象,具有界面自由能较低,体积能量密度较高,流动性能较好,振实密度高等优点,合成球形纳米材料可以满足高比能量锂电池对正极材料的要求^[11-15],因而成为了研究热点。球形 LiFePO_4 纳米粒子制备方法比较多,如共沉淀法、机械活化法、喷雾干燥/热解法、控制结晶法等。

1.1.1 共沉淀法

共沉淀法具有易于控制形貌,原材料成本低,易于大规模生产和工业化等优点。不足之处为不同组分的沉淀速度不同,因而会使材料组成发生偏离,出现不均匀现象^[1]。Wang 等^[16]通过共沉淀与原位聚合 2 种方法联用合成了碳包覆的纳米尺寸的 LiFePO_4 正极材料。所得到的 LiFePO_4 由 40 ~ 50 nm 的主要颗粒与 100 ~ 110 nm 的次要颗粒构成。每个颗粒都呈球形,且均匀地包覆有厚度为 3 ~ 5 nm 的无定形碳层。在共沉淀过程中,苯胺单体发生聚合,覆盖到每一个新形成的 FePO_4 颗粒表面,从而阻碍了核的进一步生长。即使 LiFePO_4 在 650°C 下煅烧 15 h,主要的颗粒尺寸也在 40 ~ 50 nm 范围之内,并有连续的碳包覆层。合成的 LiFePO_4 在 1 C 下初始放电容量为 150 (mA·h)/g,且有优良的容量保持能力与循环稳定性能。

1.1.2 喷雾干燥/热解法

喷雾干燥/热解法利用载气将前驱体溶液、溶胶或悬浊液带入高温的干燥器中,由于液体的表面张力自动收缩形成球形液滴,在瞬间实现溶剂蒸发、溶质沉淀、颗粒干燥、颗粒预分解和烧结程序等一系列过程。若改变溶剂体系或添加辅助模板剂还可以制备出具有特殊的二级结构的球形 LiFePO_4 ,该方法还极容易实现工业化。

Gómez 等^[15]采用氩气作为载气将前驱体溶液带到高温石英管式炉中热解得到均匀球形材料。在高倍透射电镜下显示该球形颗粒是由 15 ~ 30 nm 左右的一次颗粒团聚成的。虽然该方法制备的材料形貌漂亮但是不纯,可能是由于作者使用悬浊液作前驱体,载气将前驱体载入的过程中成分发生了偏析。

Yu 等^[11,17-18]以溶液或溶胶作为前驱体,采用喷雾干燥技术制备了多孔球形 LiFePO_4/C 。通过聚焦离子束(FIB)测试表明该球形颗粒是由 30 nm 小颗粒组成的,该材料不仅具有比表面积大,流动性和

分散性优异,易于涂片等物理性能,而且充放电测试表明该材料具有优异的电化学性能。Konarova 等^[19]联合采用喷雾干燥法和湿球磨法合成了几何平均直径为 58 nm 的 LiFePO_4 纳米颗粒,样品在 0.1 C 和 10 C 充放电速率下的首次放电容量分别为 164 (mA·h)/g 和 100 (mA·h)/g。

1.1.3 其他方法

除以上 3 种方法之外,Ying 等^[20]采用“控制结晶”的方法制备振实密度高达 1.8 g/cm³ Cr 掺杂的球形 $\text{Li}_{0.97}\text{Cr}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$,该材料在 0.05 C 和 1.0 C 下放电容量分别为 151 (mA·h)/g 和 110 (mA·h)/g。该方法制备的材料虽然振实密度高但是颗粒粒径太大,容易在充放电过程中形成“死角”。Kim 等^[21-23]用机械活化法合成了近球形的纳米级 LiFePO_4 与 LiFePO_4/C 正极材料。采用喷雾干燥-碳热还原法有利于制备多级结构的球形 LiFePO_4/C 正极材料,碳热还原的还原气氛有利于还原 Fe^{3+} ,多余的碳作为导电电极包覆在 LiFePO_4 周围有利于提高材料的电导率和阻止颗粒的长大。笔者所在课题组利用该方法制备出一次纳米颗粒团聚的介孔球形 LiFePO_4/C ,该材料不仅电化学性能优良而且振实密度高。

1.2 LiFePO_4 纳米棒的合成

目前, LiFePO_4 纳米棒的合成也得到了广泛的关注和研究^[24]。

由于电子传输的距离较短,且离子在电极材料中的扩散被限制在纳米棒的径向范围内,所以含 LiFePO_4 纳米棒的电极具有较好的比放电容量。棒状结构的颗粒在循环及高倍率放电下可以表现出良好的性能^[25]。主要采用水热法、溶剂热法、微波辅助法及其他方法来合成棒状 LiFePO_4 纳米材料。

1.2.1 水热法

水热法是合成细小颗粒的一种简单、节能、有效的方法。与其余几种方法相比,水热法具有简易,颗粒尺寸分布均匀,电化学性能更好,循环寿命更长,形貌可控及成本低等优点。通过水热法可以制备非球形的特殊形貌纳米粒子,如纳米棒、纳米线、纳米管等。Huang 等^[24]用水热法合成了直径约 100 nm、长度约 500 nm 的纯的结晶良好的 LiFePO_4 纳米棒。他们将合成的 LiFePO_4 做成电池在 0.5 C 流速、2.5 ~ 4.2 V 电压范围内进行充/放电测试,充电平台在 3.5 ~ 3.7 V,放电平台在 3.3 ~ 3.5 V 处,经过 20 次循环后,电极容量保持平稳,平均为 132 (mA·h)/g,这与商业化的锂离子电池十分接

近。作者猜想也许是纳米棒的形貌导致了这么好的电化学性能,因为晶体尺寸减小可以使锂离子迁移和电子传输的路径缩短。

Uchiyama 等^[26]在水热条件下用两步法合成了由纳米棒组成的 LiFePO_4 介观晶体。首先,从含 Fe^{2+} 和 PO_4^{3-} 的水溶液中得到 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$ 作为前驱相,接着在溶有 LiOH 和抗坏血酸的水溶液里通过水热处理前驱相,则会有 LiFePO_4 纳米棒的平行生长。增加有机添加剂的浓度能减小单元尺寸,并得到由 LiFePO_4 纳米棒组成的高结晶度、多孔的束状介晶。

Teng 等^[27]在水热法的条件下,用乙二醇/水这一新体系代替水,合成出了 LiFePO_4 纳米枝晶。探讨了水热温度对合成 LiFePO_4 纳米枝晶的影响,发现在 160°C 以上形成的才是单相的 LiFePO_4 ,且随温度的升高,晶体尺寸越大。 160°C 时合成的样品具有层次结构,而 160°C 以上得到的为无规则形貌,由此得出 160°C 是合成 LiFePO_4 纳米枝晶的适合温度。6 h 是最佳反应时间,超过此时间后,对晶体生长和形貌的影响都很微弱。反应介质组成对结果的相组成与形貌也十分重要,乙二醇与水的比例过大或过小都不行。若乙二醇含量增加,前驱物在混合溶剂中的溶解度会降低,而形成合适的 LiFePO_4 晶体结构需要一个足够高的前驱物溶解度,因此乙二醇量不能太多。且乙二醇黏度比水大,过高含量的乙二醇会导致离子在介质中的迁移和反应很慢。另外,作者还对表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的量对实验的影响进行了探索,发现 SDBS 的存在在纳米棒形成与自组装过程中都起到了重要作用,SDBS 的量是控制层次结构的关键因素。最后电化学测试发现在 0.1 C 下, LiFePO_4 纳米枝晶的首次循环放电容量高达 $154\text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$ 。纳米枝晶具有大的比表面积($32.6\text{ m}^2/\text{g}$),有利于其与电解液充分接触,增大 Li 离子的迁移率,减小电荷转移的阻力,故电化学性能会如此优异。

1.2.2 溶剂热法

多元醇法合成 LiFePO_4 是由 Julien 等^[28]最先提出来的,得到了平均宽 20 nm 、长 50 nm 的棒状结构。与水热法一样,多元醇法使低温下合成 LiFePO_4 成为可能。这种方法的优点是多元醇介质不仅只作为溶剂,它还充当了还原剂和稳定剂的角色。

Rangappa 等^[29]采用快速一锅溶剂热法在很短的反应时间($4\sim 10\text{ min}$)内合成了 LiFePO_4 层次结

构纳米棒和花状微观结构,反应温度为 $300\sim 400^\circ\text{C}$,且不需要高温退火处理。乙二醇作溶剂,正己烷为共溶剂,油酸作表面活性剂。共溶剂与表面活性剂的添加对 LiFePO_4 纳米晶体的形貌和微结构的控制起了重要作用。样品在 0.5 C 下显示出 90% 的比容量与良好的循环性能。

1.2.3 微波辅助法

微波辅助合成法可以大幅度缩短反应时间,效率高,从而可以达到一个很好的节能效果。只是过程控制较难,设备投入也较大,不易于工业化。有报道指出微波-共沉淀法、微波-溶剂热法、微波-水热法等都可以合成纳米级 LiFePO_4 材料。Murugan 等^[30-31]用微波-溶剂热法和微波-水热法合成了结晶度很高的 LiFePO_4 纳米棒,且反应时间很短,只需要 $5\sim 15\text{ min}$,温度低于 300°C 。用微波-溶剂热法所合成的 LiFePO_4 为具有较小尺寸的纳米棒[宽 $(25\pm 6)\text{ nm}$,长达 100 nm];而用微波-水热法合成的 LiFePO_4 纳米棒尺寸相对大些[宽 $(225\pm 6)\text{ nm}$,长达 300 nm]。为了提高电导率,对用微波-溶剂热法所合成的 LiFePO_4 进行了非原位的碳包覆,对用微波-水热法合成的 LiFePO_4 进行了原位碳包覆。用微波-溶剂热法所合成的 LiFePO_4/C 纳米复合材料要比用微波-水热法所得的 LiFePO_4/C 纳米复合材料具有更高的初始放电容量。

Muraliganth 等^[32]用快速微波-溶剂热法在 5 min 之内合成了尺寸可控的 LiFePO_4 纳米棒,反应温度在 300°C 以下,且不需要任何的后期退火处理。随后,他们用导电性的多壁碳纳米管(MWCNT)与 LiFePO_4 纳米棒联成网络,以克服 LiFePO_4 低电导率的缺陷。原始的 LiFePO_4 纳米棒放电容量为 $146\text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$,而 $\text{LiFePO}_4\text{-MWCNT}$ 复合材料的放电容量则由于碳管提供了导电性的纳米级网络而得到了增加,达 $161\text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$,并有良好的容量保留能力和功率容量。

1.2.4 其他方法

很早以前就确定了在反胶束过程中表面活性剂分子可以自组装形成各种纳米尺度有序结构。Hwang 等^[33]利用免模板反胶束方法(template-free reverse micelle process)合成了棒状的 LiFePO_4 锂离子电池正极材料。合成过程是在水-油混合物中进行的,用 Tween 80 作表面剂。在反胶束系统中,水滴分别分散到一个连续的油相当中,并充当形成纳米颗粒的纳米反应器,以阻止团聚现象的发生。颗粒的尺寸由水滴的大小决定。由于合成过程被限制

在水滴当中,所以反胶束方法合成的纳米材料的形貌大多为球形、正方形或多面体形。而 Hwang 等通过控制反应条件合成了棒状的 LiFePO_4/C 复合材料,并且其电化学性能也较好,有较高的初始容量和良好的比容量。

Liu 等^[34]用一种新异的方法合成了一维纳米棒结构的 LiFePO_4 正极材料。他们先用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液同时加入到 H_3PO_4 中,经过过滤、洗涤、沉淀和煅烧之后得到 FePO_4 纳米棒,再加入 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 PEG,通 N_2 情况下于 700°C 下煅烧 8 h,空气冷却后即可得到产物。所得 LiFePO_4 纳米棒直径大概在 50 nm。由于电子传输的距离较短,且离子在电极材料中的扩散被限制在纳米棒的半径范围内,所以含 LiFePO_4 纳米棒的电极具有较好的比放电容量,另外,经多次循环后电池稳定性也较好。

1.3 LiFePO_4 纳米盘/纳米片的合成

纳米盘/纳米片也是目前研究的热点形貌之一^[35-36],因为可以通过减小纳米粒子 b 轴方向的厚度来缩短 Li^+ 的扩散路径,优化 Li^+ 的嵌入/脱嵌过程,从而提高锂离子电池的电化学性能。合成 LiFePO_4 纳米盘/纳米片的方法主要有水热法和溶剂热法。

1.3.1 水热法

2007年,Dokko 等^[9]用水热法在 443 K 下合成了空间群为 Pnma 的 LiFePO_4 。前驱溶液 pH 系统地从 2.5 增大到 9.5。所得颗粒的形貌、晶体取向和电化学反应活性随 Li 的浓度及前驱的 pH 改变。在 pH 约为 3.5 时合成的为针状颗粒,当 pH 在 4~6.5 时得到的是盘状晶粒,而一旦 pH 大于 7.2 时则是无定形颗粒。在合成的样品中,盘状颗粒具有最高的电化学反应活性,电流密度为 17 mA/g 下测得放电容量为 163 (mA·h)/g。

Ellis 等^[35]用 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、LiOH 及抗坏血酸通过水热法合成出了具有独特片状形貌的基本尺寸约 200 nm、厚 100 nm 的单相 LiFePO_4 。如果增加前驱物的总浓度,可以获得更小的纳米晶体,尺寸为 50 nm 左右。笔者还对反应机制、影响晶体尺寸和纯度等因素进行了探索分析。

Qin 等^[37]研究了水热条件下片状 LiFePO_4 的形成机理,他们根据 3 个实验观察结果,前驱物的溶解, LiFePO_4 的快速水热形成以及向反应体系中加入醇类和碳黑后颗粒尺寸的急剧减小,推断出水热法中 LiFePO_4 的合成是按溶解-沉淀机制进行的。

其中形貌的演变过程为:前驱物从初始的团聚结构变为由不规则薄片组成的聚合物,最终变成纳米叶形状的 LiFePO_4 前驱体,直至所有的前驱物转变成片状的 LiFePO_4 粉末。 LiFePO_4 的形成可以分为前驱体的溶解、成核和核的生长 3 个阶段。

1.3.2 溶剂热法

尽管水热法是合成 LiFePO_4 正极材料非常前景的一种方法,但是很难在水相中或在无表面活性剂的情况下制备 LiFePO_4 纳米盘。溶剂热法则可以通过使用有机溶剂如乙二醇、苯甲醇、四甘醇等合成 LiFePO_4 纳米颗粒和纳米盘。

Saravanan 等^[36]采用溶剂热法合成了含均匀包覆了 5 nm 厚的无定形碳层的 LiFePO_4 纳米盘紧密排列形成的花状层次结构。可以看出,所得纳米盘在 b 轴方向的厚度为 30~40 nm。他们采用乙二醇作溶剂,在早期反应阶段,乙二醇起模板作用,通过形成氢键诱导纳米粒子生长成为纳米盘结构。这样的形貌缩短了锂离子的扩散路径,而外层包覆的导电性的碳层则为电子扩散提供了很好的连通性,因此具有非常良好的电化学性能。研究还发现,若增加纳米盘的厚度,储锂性能会降低。

Yang 等^[38]用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作表面活性剂,在苯甲醇体系里合成了由纳米盘自组装成的 LiFePO_4 层次结构的材料。所得哑铃状微结构实为二维的纳米盘(约 300 nm 长,50 nm 厚)有序地肩并肩而构成。其中,苯甲醇和 LiI 都充当还原剂,以促进 LiFePO_4 的形成。PVP 在构建层次结构自组装微结构的过程中起重要作用。

Yang 等^[39]用 H_3PO_4 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作前驱物,通过溶剂热法在水-乙二醇二元溶剂中选择性合成了 LiFePO_4 纳米棒(尺寸约 50 nm)、纳米盘(厚 100 nm、宽 800 nm)及微米盘(厚 300 nm、宽 3 μm)。颗粒的形貌和尺寸与实验参数紧密相关,如乙二醇与水的体积比、温度、浓度及物料加入顺序等。研究发现碳包覆的纳米颗粒、纳米盘与微米盘相比,具有更高的锂离子扩散系数和放电容量,并有良好的比容量和循环性能。

1.4 LiFePO_4 纳米线的合成

纳米线因其直径较小,因而锂离子的扩散路径也较短,从而可以使锂离子电池正极材料具有良好的电化学性能。目前研究者通过水热法、模板法以及电纺法合成出了线状的 LiFePO_4 纳米材料^[40]。

1.4.1 水热法

Wang 等^[40]用水热法合成了一维的 LiFePO_4 纳

米线。在所得产物中,大多为 LiFePO_4 纳米线,只有很小一部分呈粉末状,说明水热法是制备 LiFePO_4 纳米线的一种有效方法。循环伏安测试出在以 Li/Li^+ 为参比电极下, LiFePO_4 纳米线的还原峰在 3.34 V 处,氧化峰在 3.52 V 处,且经过 50 次循环后,氧化还原峰的强度和形状皆无多大变化,这表明锂离子的嵌入与脱嵌具有较好的可逆性。电池在 0.1 C 速率下,2.75 ~ 4.20 V 电压范围内做了恒电流充/放电测试,从充/放电曲线可以看出,充电平台在 3.51 V,放电平台在 3.33 V 处,这与循环伏安结果很吻合;其初始放电容量为 150 (mA·h)/g,经过 60 次循环后,电极容量仍然可达 138 (mA·h)/g。这些结果表明,产物 LiFePO_4 纳米线作为锂离子电池正极材料具有良好的电化学性能,原因可能是一维纳米线为锂离子扩散提供了一个较短的路径。

1.4.2 模板法

模板法目前在合成特定形貌纳米晶体中被广泛采用,是一种十分有效的方法。模板法利用模板特有的形状使晶体在其中一些方向上的生长受到约束,从而只在特定方向上生长,以此来合成特定形状的纳米晶体^[41]。

Lim 等^[42]用硬模板 KIT-6 和 SBA-15 合成 LiFePO_4 纳米线和空心结构 LiFePO_4 介孔材料。二维六边形的对称度为 P6 mm 的 SBA-15 二氧化硅模板被用来作含六角对称的平行圆柱孔的模板,以使合成的纳米线呈平行束状。对称度为 Ia3d 的 KIT-6 硅片中孔呈三维立方排列,产生含介孔的空心结构 LiFePO_4 材料。

1.4.3 电纺法

电纺技术 (Electrospinning method) 可以很容易地合成纳米线,因而引起了科学界的广泛关注。电纺法是通过把聚合物溶液放在针尖上,当电势达到一个临界值的时候,静电力使溶液喷溅(其中包括聚合物长链)到目标物上,通过在针尖与目标物之间的电纺过程中干燥溶剂,从而产生干燥的纳米线。由于聚合物在还原性或惰性气氛中加热易转换成无定形碳,所以用含有 Li、Fe、P 源的聚合物溶液通过电纺技术可以得到 LiFePO_4/C 的复合纳米线。Hosono 等^[43]用电纺技术成功地合成出了三维结构的 C/ LiFePO_4 /MCNT 纳米线,此纳米线包括一个多壁碳纳米管(气相生长碳纤维)的核芯柱与一个无定形碳的外层壳的结构。碳纳米管核沿着纳米线方向的取向在充放电过程中对电子的传导起了很重要的作用,而外层的无定形碳壳层则抑制了 Fe^{2+} 的

氧化。

1.5 其他形状 LiFePO_4 纳米粒子的合成

有少数文章报道了其他一些形状的 LiFePO_4 纳米粒子的合成,如针状、管状及薄膜状等。溶胶-凝胶法也是合成 LiFePO_4 纳米粒子的一种常见方法。柠檬酸根离子降解过程产生的气体使得溶胶-凝胶法合成的 LiFePO_4 材料呈多孔状,材料内部有大的孔隙。但是单用溶胶-凝胶法合成的 LiFePO_4 颗粒多为微米级^[44]。Liu 等^[45]用溶胶-凝胶法以多孔阳极氧化铝为模板成功地合成了 LiFePO_4 纳米管。溶胶前驱包括硝酸锂、硫酸亚铁和磷酸二氢铵。在烧结过程中,柠檬酸作络合剂和碳源。制备的 LiFePO_4 纳米管为单分散高度有序的阵列,且为纯的橄榄石结构^[45]。

脉冲激光沉积(PLD)技术是 20 世纪 80 年代发展起来的一种制膜技术,具有较高的沉积速率和较好的再现性能。Lu 等^[46]利用 PLD 技术制备了 LiFePO_4-C 的复合薄膜。在实验中用聚乙烯醇作为碳源和黏合剂,在获得高度致密的 LiFePO_4-C 目标产物后,使用 PLD 技术将 LiFePO_4-C 复合薄膜沉积到了 Si/SiO₂/Ti/Pt 基质上,得到厚度大约为 200 nm 的 LiFePO_4-C 膜^[46]。其中,共沉淀的碳均匀地分布到了 LiFePO_4 膜上。当碳摩尔分数为 2% 时具有最大容量。后期沉淀退火处理可以提高库仑效率及脉冲激光沉积的 LiFePO_4-C 复合薄膜的比容量。

Sun 等^[47]也用 PLD 法制备了 LiFePO_4 薄膜,在 Si 和 Ti 基质上得到了无定形的、针状的以及结晶颗粒状的薄膜。在 5 Pa 的氩气氛下,Si(100) 基质上可得到 LiFePO_4 薄膜,其中室温下制备的膜呈无定形态,而在 500℃ 和 700℃ 下制得的膜呈结晶态。其中,500℃ 下制备了不同厚度的薄膜,35 nm 厚的 LiFePO_4 薄膜可以看作是颗粒状的,具有粗糙的表面,在颗粒的表面形成了针状的微结构。当样品厚度超过 100 nm 时,薄膜具有针状结构^[47]。其中,结晶度高的 LiFePO_4 薄膜在充放电曲线中具有电压平台,而结晶度低的 LiFePO_4 薄膜在充放电曲线中则为很明显的斜线。

2 结语

具有特殊形貌的纳米级磷酸铁锂电池正极材料的合成有重要的理论价值和应用前景,正在成为锂离子电池研究领域的一个重要方向。近几年来,经过研究人员的努力,具有特殊形貌的磷酸铁锂纳

米材料的研究取得了一定的成绩,合成方法愈发丰富,合成出来的形貌越来越多、越来越漂亮,并且所表现出来的电化学性能也都很好。但是目前在该领域研究中仍存在一些问题:

(1) 纳米级的 LiFePO_4 材料在电化学过程中会发生团聚。

(2) 磷酸铁锂电池的振实密度有待提高。

(3) 纳米尺度的电极材料的结晶化程度不够高,导致电池工作电压不稳定。

(4) 形貌控制的机理仍不是很明确,难以设计并制备某种具有特定形貌结构的 LiFePO_4 纳米正极材料。

(5) 多数方法目前成本较高,产品质量稳定性不够,难以实现批量化生产和工业化。笔者所在课题组采用有机物辅助喷雾干燥-碳热还原法制备了由一次纳米颗粒团聚成的介孔球形 LiFePO_4/C 正极材料,该材料不仅电化学性能优异而且振实密度高,该制备工艺适合大规模工业化生产,为解决上述问题提供了一个很好的思路。

总之,逐步解决锂离子电池在发展过程中遇到的问题,进一步探明特殊形貌形成机理,不断开发或简化纳米级磷酸铁锂正极材料的合成工艺,必将在锂离子电池的发展与应用方面具有积极的推进作用。

参考文献

- [1] 倪聪,莫祥银,俞琛捷,等. 纳米磷酸铁锂的研究进展[J]. 化工新型材料,2010,38(5):1-4.
- [2] Jugovic D, Uskokovic D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders[J]. J Power Sources,2009,190:538-44.
- [3] 梁风,戴永年,易惠华,等. 纳米级锂离子电池正极材料 LiFePO_4 [J]. 化学进展,2008,20:6.
- [4] Zhou Y, Wang J, Hu Y, et al. A porous LiFePO_4 and carbon nanotube composite[J]. Chem Comm,2010,46:7151-7153.
- [5] 惠乐,唐子龙,罗绍华,等. 溶胶-凝胶法制备 LiFePO_4 正极材料[J]. 化学进展,2007,19(10):1460-1466.
- [6] Cheng F Y, Liang J, Tao Z L, et al. Functional Materials for Rechargeable Batteries [J]. Advanced Materials, 2011; 23 (15): 1695-1715.
- [7] 唐开枚,陈立宝,林晓园,等. 锂离子电池正极材料纳米 LiFePO_4 [J]. 微纳电子技术,2009,46(2):84-90.
- [8] Wang Y, Cao G Z. Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries [J]. Adv Mater, 2008,20:2251-69.
- [9] Dokko K, Koizumi S, Nakano H, et al. Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of LiFePO_4 synthesized by the hydrothermal method at 443 K [J]. Journal of Materials Chemistry,2007,17:4803-4810.
- [10] 白立朋,李秋红,陈立宝,等. 形貌对 LiFePO_4 性能影响的研究进展[J]. 微纳电子技术,2010,47(3):152-156.
- [11] Yu F, Zhang J, Yang Y, et al. Porous micro-spherical aggregates of LiFePO_4/C nanocomposites: A novel and simple template-free concept and synthesis via sol-gel-spray drying method [J]. J Power Sources,2010,195:6873-6878.
- [12] 于锋,张敬杰,杨岩峰,等. 正极材料球形 LiFePO_4 的制备方法综述[J]. 电池,2009,39(3):170-172.
- [13] Xie H M, Wang R S, Ying J R, et al. Optimized LiFePO_4 -polyacene cathode material for Lithium-Ion batteries [J]. Advanced Materials, 2006,18:2609-13.
- [14] 应皆荣,高剑,姜长印,等. 控制结晶法制备球形锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 无机材料学报,2006,21:291-297.
- [15] Gómez L S, Meaza I D, Martín M I, et al. Morphological, structural and electrochemical properties of lithium iron phosphates synthesized by Spray Pyrolysis [J]. Electrochim Acta,2010,55:2805-2809.
- [16] Wang Y, Sun B, Park J, et al. Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO_4 cathode material synthesized by co-precipitation combined with in situ polymerization [J]. Journal of Alloys and Compounds,2011,509:1040-1044.
- [17] Yu F, Zhang J J, Yang Y F, et al. Preparation and characterization of mesoporous LiFePO_4/C microsphere by spray drying assisted template method [J]. J Power Sources,2009,189:794-797.
- [18] Yu F, Zhang J J, Yang Y F, et al. Up-scalable synthesis, structure and charge storage properties of porous microspheres of LiFePO_4/C nanocomposites [J]. J Mater Chem,2009,19:9121-9125.
- [19] Konarova M, Taniguchi I. Physical and electrochemical properties of LiFePO_4 nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with wet ball-milling [J]. J Power Sources,2009,194:1029-1035.
- [20] Ying J R, Lei M, Jiang C Y, et al. Preparation and characterization of high-density spherical $\text{Li}_{0.97}\text{Cr}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium ion batteries [J]. J Power Sources,2006,158:543-549.
- [21] Kim J K, Cheruvally G, Choi J W, et al. Effect of mechanical activation process parameters on the properties of LiFePO_4 cathode material [J]. Journal of Power Sources,2007,166:211-218.
- [22] Kim J K, Choi J W, Cheruvally G, et al. A modified mechanical activation synthesis for carbon-coated LiFePO_4 cathode in lithium batteries [J]. Mater Lett,2007,61:3822-3825.
- [23] Kim J K, Cheruvally G, Ahn J H. Electrochemical properties of LiFePO_4/C synthesized by mechanical activation using sucrose as carbon source [J]. J Solid State Electr,2008,12:799-805.
- [24] Huang X J, Yan S J, Zhao H Y, et al. Electrochemical performance of LiFePO_4 nanorods obtained from hydrothermal process [J]. Materials Characterization,2010,61:720-725.
- [25] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries [J]. J Power Sources,2010,195:939-954.
- [26] Uchiyama H, Imai H. Preparation of LiFePO_4 mesocrystals consisting of nanorods through organic-Mediated parallel growth from a

- precursor phase [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10: 1777 - 1781.
- [27] Teng F, Santhanagopalan S, Asthana A, *et al.* Self-assembly of LiFePO₄ nanodendrites in a novel system of ethylene glycol-water [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312: 3493 - 3502.
- [28] Julien C M, Mauger A, Zaghib K. Surface effects on electrochemical properties of nano-sized LiFePO₄ [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 9955 - 9968.
- [29] Rangappa D, Sone K, Kudo T, *et al.* Directed growth of nanoarchitectured LiFePO₄ electrode by solvothermal synthesis and their cathode properties [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 6167 - 6171.
- [30] Murugan A V, Muraliganth T, Manthiram A. Comparison of microwave assisted solvothermal and hydrothermal syntheses of LiFePO₄/C nanocomposite cathodes for lithium ion batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 14665 - 14671.
- [31] Murugan A V, Muraliganth T, Manthiram A. Rapid microwave-solvothermal synthesis of phospho-olivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10: 903 - 906.
- [32] Muraliganth T, Murugan A V, Manthiram A. Nanoscale networking of LiFePO₄ nanorods synthesized by a microwave-solvothermal route with carbon nanotubes for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18: 5661 - 5668.
- [33] Hwang B J, Hsu K F, Hu S K, *et al.* Template-free reverse micelle process for the synthesis of a rod-like LiFePO₄/C composite cathode material for lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194: 515 - 519.
- [34] Liu H W, Yang H M, Li J L. A novel method for preparing LiFePO₄ nanorods as a cathode material for lithium-ion power batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 1626 - 1629.
- [35] Ellis B, Kan W H, Makahnouk W R M, *et al.* Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO₄ [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17: 3248 - 3254.
- [36] Saravanan K, Reddy M V, Balaya P, *et al.* Storage performance of LiFePO₄ nanoplates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 605 - 610.
- [37] Qin X, Wang X, Xiang H, *et al.* Mechanism for hydrothermal synthesis of LiFePO₄ platelets as cathode material for lithium-ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 16806 - 16812.
- [38] Yang H, Wu X L, Cao M H, *et al.* Solvothermal synthesis of LiFePO₄ hierarchically dumbbell-like microstructures by nanoplate self-assembly and their application as a cathode material in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 3345 - 3351.
- [39] Yang S, Zhou X, Zhang J, *et al.* Morphology-controlled solvothermal synthesis of LiFePO₄ as a cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 8086 - 8091.
- [40] Wang G, Shen X, Yao J. One-dimensional nanostructures as electrode materials for lithium-ion batteries with improved electrochemical performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189: 543 - 546.
- [41] 李浩, 宋慧宇, 廖世军. 具有特殊形状钴纳米晶的合成研究进展 [J]. *材料导报*, 2007, 21(4): 122 - 125.
- [42] Lim S, Yoon C S, Cho J. Synthesis of nanowire and hollow LiFePO₄ cathodes for high-performance lithium batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 4560 - 4564.
- [43] Hosono E, Wang Y, Kida N, *et al.* Synthesis of triaxial LiFePO₄ nanowire with a VGCF core column and a carbon shell through the electrospinning method [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 2: 212 - 218.
- [44] Dominko R, Bele M, Goupil J M, *et al.* Wired porous cathode materials: A novel concept for synthesis of LiFePO₄ [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19: 2960 - 2969.
- [45] Liu X H, Wang J Q, Zhang J Y, *et al.* Fabrication and characterization of LiFePO₄ nanotubes by a sol-gel-AAO template process [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2006, 19: 5.
- [46] Lu Z G, Lo M F, Chung C Y. Pulse laser deposition and electrochemical characterization of LiFePO₄-C composite thin films [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 7069 - 7078.
- [47] Sun J P, Tang K, Yu X Q, *et al.* Needle-like LiFePO₄ thin films prepared by an off-axis pulsed laser deposition technique [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 2618 - 2622. ■

坚守承诺, 泰科流体控制开启在华发展新篇章

泰科国际(NYSE:TYC)旗下子公司泰科流体控制有限公司(下简称“泰科流体控制”),2011年12月15日宣布一座拥有先进设备的新工厂在中国发展最快的城市之一、四川省省会成都全新开幕。泰科流体控制公司全球总裁戴佩德先生携泰科高层主持了开业庆典,政府领导和来自日本、东南亚、欧洲、美国以及中国各地的客户共同参加了此次庆典活动。成都新工厂是泰科对中国为期3年、总额达1亿美元(约合6.5亿人民币)投资计划的一部分,其他投资项目包括位于上海的中国工程研发中心以及上海青浦工厂高性能蒸汽排量试验装置。

泰科流体控制旗下泰科阀门与控制业务全球总裁邓达理先生表示:“中国市场是公司全球增长战略的一个重要部分。成都工厂的开业是我们对中国市场长期承诺的一部

分。泰科流体控制的产品和服务在对中国发展举足轻重的基础设施建设项目中扮演着重要角色。我们很高兴能成为 中国创建未来发展计划的一部分。”

成都新厂占地面积达40 000 m²,是泰科流体控制目前在全球制造面积最大的球阀生产基地,将生产泰科旗下全球知名的KTM等品牌的球阀产品,帮助全世界的客户提升业务效率,并将风险降至最低。

泰科阀门与控制副总裁兼全球流程业务总经理梁百亮先生表示:“成都工厂极大地拓展了泰科在中国这个高速增长市场的战略布局和制造能力,是公司落实‘中国制造,本地供应’策略的一个重要里程碑。新工厂的开幕亦是泰科响应中国政府加速西部化工、石化、电力、冶金以及石油天然气等行业发展目标的重要体现。”(崔蓓莉)