

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.05.026

# 基于 $\text{TiO}_2$ 纳米管的三维 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料的制备及其电化学性能

牛文骁<sup>1</sup>, 劳远侠<sup>1</sup>, 刘中清<sup>2</sup>, 汪 渊<sup>1</sup>

(1. 四川大学原子核科学技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064;

2. 四川大学化学工程学院, 成都 610064)

**摘要:** 本文用  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列作为薄膜锂离子电池的三维模板, 通过磁控溅射在  $\text{TiO}_2$  纳米管上沉积  $\text{LiFePO}_4$  薄膜, 制备出了具有三维结构的  $\text{LiFePO}_4$  薄膜。结果表明, 这种结构的电池不仅增大了  $\text{LiFePO}_4$  与电解质的接触面积、提高了正极材料的利用率, 还有效地缩短了锂离子的迁移路径、弥补了锂离子扩散率低的缺陷, 从而改善了电极材料的动力学性能。

**关键词:** 三维模板;  $\text{TiO}_2$  纳米管;  $\text{LiFePO}_4$ ; 磁控溅射

**中图分类号:** O646.21; O484.1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2018)05-1078-05

## Preparation and electrochemical performance of 3-D $\text{LiFePO}_4$ cathode materials based on $\text{TiO}_2$ nanotubes

NIU Wen-Xiao<sup>1</sup>, LAO Yuan-Xia<sup>1</sup>, LIU Zhong-Qing<sup>2</sup>, WANG Yuan<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology, Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** In this paper, the  $\text{LiFePO}_4$  thin films based on three-dimensional (3-D)  $\text{TiO}_2$  nanotubes were prepared by radio frequency (RF) magnetron sputtering method. The results show that the contact area between  $\text{LiFePO}_4$  film and the electrolyte and the utilization efficiency of the cathode material increase with the help of this 3-D structure. Meanwhile, it can also effectively shorten the migration path of lithium ions, and make up for the deficiency of the low lithium ion diffusion rate. Therefore, the dynamics properties of the electrode materials could be enhanced.

**Keywords:** Three-dimensional template;  $\text{TiO}_2$  nanotube;  $\text{LiFePO}_4$ ; Magnetron sputtering

## 1 引言

三维(3-D)全固态薄膜锂离子电池通过独特的构架设计提升了电池活性物质间接触面积, 从而提高了电池的能量密度, 同时 3-D 构架也使锂离子在正负极之间传导距离变短, 有效地提升了

电池的电化学性能<sup>[1]</sup>, 是当前微机电系统、可穿戴智能设备等微型系统电源的首选<sup>[2-5]</sup>. 3-D 构架有多种类型, 如 Wang 等<sup>[6]</sup>以烟草花叶病毒(TMV)作为模板, 在其上涂覆多层电极材料, 实现了自组装且电极电化学性能良好. 但生物模板对制备技术要求较高, 多层膜结构的电极在模板上沉积

收稿日期: 2017-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(51171124, 11505121); 国家国际科技合作专项(2014DFR50710); 四川省科技支撑计划(2014GZ0004)

作者简介: 牛文骁(1990-), 男, 甘肃庆阳人, 硕士, 主要研究方向为功能薄膜. E-mail: niuwenx@qq.com

通讯作者: 汪渊. E-mail: wyuan@scu.edu.cn

的难度也较大. Perre 等人<sup>[7]</sup>采用多孔模板法,沉积了铜/铝纳米线/纳米棒作为3-D结构的集电极,随后采用溶胶凝胶法在集电极上堆垛电池结构,制备出了3-D全固态薄膜电池. 该方法有效地提高了电极的表面积,但纳米棒/微米棒脆弱易碎,在电极脱锂嵌锂过程中阵列结构会被破坏,导致循环性能下降. 与上述方法不同的是, Sun 等人<sup>[8]</sup>利用3D打印将钛酸锂和磷酸铁锂错开排列成回形针状,并堆垛至多层实现三维架构. 该微电池拥有较好的电化学性能,但制作工艺复杂,成本过高,难以大规模生产.

正极材料是另一个影响薄膜锂离子电池性能的关键因素. 橄榄石结构的LiFePO<sub>4</sub>以其优良的循环稳定性、热稳定性以及理论比容量高、可逆性能好等优势,被视为可以取代LiCoO<sub>2</sub>成为动力锂离子电池的正极材料<sup>[9, 10]</sup>. 但LiFePO<sub>4</sub>的本征电导率和锂离子扩散率较低,高倍率性能较差<sup>[11, 12]</sup>. 为了解决上述问题,本文利用快速简易的阳极氧化法制备TiO<sub>2</sub>纳米管阵列作为3-D模板<sup>[13]</sup>,通过射频磁控溅射法沿管内壁沉积LiFePO<sub>4</sub>电极材料,制备3-D薄膜电极,试图通过电极的3-D结构改善LiFePO<sub>4</sub>的电化学性能. 用阳极氧化法制备的二氧化钛纳米管,可实现对纳米管的管径、管长、管壁的控制,生产周期短,并且3-D结构稳定不易坍塌,有利于后续的LiFePO<sub>4</sub>薄膜电极的沉积.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

制备TiO<sub>2</sub>纳米管阵列模板时,所用的阳极氧化阳极是经抛光清洗后的高纯钛片,阴极为高纯石墨片电极,电解液成分是0.2 wt% HF, 0.5 wt% NH<sub>4</sub>F, 2 vol% H<sub>2</sub>O的乙二醇溶液,氧化电压为60 V,第一次氧化时间为1 h,氧化之后的钛片用去离子水震荡清洗,去除表面的氧化物,第二次阳极氧化时间为2 h,氧化得到的钛片经过500 °C、2 h退火后得到可用作微电池三维模板的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列.

将得到的纳米管阵列置于磁控溅射设备真空中,真空室本底真空气压小于 $1.0 \times 10^{-3}$  Pa,薄膜溅射时气压保持为1 Pa. 为提高电极活性材料和纳米管间的结合强度,先在纳米管模板上直流溅射沉积金属缓冲层Ti,所用靶材为纯度为99.999%的金属Ti靶,溅射功率150 W,溅射时

长1 min. 金属Ti膜能起到构筑核壳结构,以及阻止TiO<sub>2</sub>参与电极电化学反应的作用,同时金属Ti还能起到增强多层膜粘附性和导电性的作用.

最后通过射频磁控溅射沉积LiFePO<sub>4</sub>薄膜. 所用溅射靶材为纯度不低于99.95 wt%的LiFePO<sub>4</sub>靶,溅射功率60 W. 采用不同的平均沉积速率制备四组样品,分别编号为S1-S4,然后使用同样溅射工艺参数在Ti片上沉积二维(2-D)薄膜样品S5. 溅射完成后,所有样品均置于高真空退火炉中退火,退火温度450 °C,真空炉气压低于 $9.0 \times 10^{-4}$  Pa,退火时间2 h. 退火完成后,随炉冷却、出炉.

为测试电极材料的电化学性能,所有样品均在真空烘烤箱中进行200 °C、20 h的烘干,然后在高纯氩气保护的(DELLIX LS800S)手套箱中组装成纽扣电池(CR2032). 组装时以镀有LiFePO<sub>4</sub>的样品作正极,钛基底作集电极,金属锂片为负极,隔膜采用以微孔聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)的复合膜,电解液采用以1M LiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)体积比为1:1的有机溶液.

### 2.2 样品的表征

用X射线衍射仪(日本理学D/Max-3A, Cu靶K $\alpha$ 射线, 40 kV, 50 mA)确定薄膜的晶体结构. 采用高精度微量天平(Mettler Toledo, XS105)称量样品. 用场发射扫描电镜(FESEM, 岛津S-4800)分析样品表面形貌. 电池充放电测试在常温下于锂离子电池测试仪(新威尔CT-3008W)上进行.

## 3 结果与讨论

### 3.1 3-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的晶体结构

为了确定薄膜电极的晶体结构,分别对3-D模板和薄膜电极做XRD分析. 如图1a所示,所得到的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列,经500 °C退火处理后出现了(101)、(004)、(200)、(116)等典型的锐钛矿晶型特征衍射峰,但也同时在40°和53°左右出现了板钛矿晶型的TiO<sub>2</sub>(B)的峰. 图1b所示为500 °C, 2 h退火后的样品S2(3-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub>薄膜)的XRD图谱,图中三角形所标示的晶向指数为LiFePO<sub>4</sub>材料的特征衍射峰位置,与标准图谱(PDF 40-1499)卡片结果大体相符,说明LiFePO<sub>4</sub>薄膜在退火处理后由非晶态基本转变为正交晶系橄榄石型结构.

### 3.2 3-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的表面形貌

图 2 是  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列形貌图, 其中图 2a 是通过一次阳极氧化得到的  $\text{TiO}_2$  形貌, 图 2b 为二次阳极氧化得到的  $\text{TiO}_2$  形貌. 从图 2 中可看出二次阳极氧化的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列有序度更高, 管口开放无堵塞物. 有研究表明<sup>[14]</sup>, 第一次阳极氧化过的样品表面形成排列有序的微坑印迹, 而第二次阳极氧化恰好是从这些微坑开始的, 这样便有利于纳米管形成初期在微坑处的电场聚集, 从而使形成纳米管的反应更加顺畅的进行, 最终得到的纳米管阵列相比于第一次阳极氧化得到纳米管阵列管壁更加光滑平整.

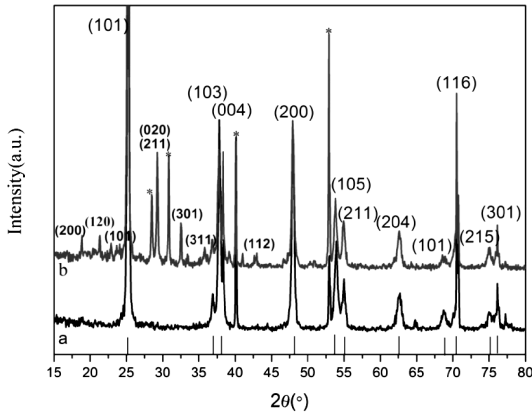


图 1 3-D  $\text{LiFePO}_4/\text{Ti}/\text{TiO}_2$  薄膜电极的 XRD 图谱 (a)  $\text{TiO}_2$  纳米管; (b)  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h 退火的 3-D  $\text{LiFePO}_4/\text{Ti}/\text{TiO}_2$  薄膜电极

Fig. 1 XRD patterns of 3-D  $\text{LiFePO}_4/\text{Ti}/\text{TiO}_2$  thin film electrodes

(a) the  $\text{TiO}_2$  nanotubes; (b) the annealed 3-D  $\text{LiFePO}_4/\text{Ti}/\text{TiO}_2$  thin film electrodes at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h

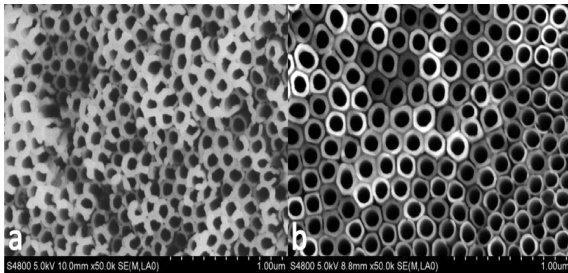


图 2  $\text{TiO}_2$  阵列表面形貌

(a) 一次阳极氧化得到的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列表面形貌; (b) 二次氧化后得到的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列表面形貌

Fig. 2 Surface topographies of  $\text{TiO}_2$  array

(a) surface morphology of the  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays through first-step anodization; (b) surface morphology of the  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays through two-step anodization

图 3 为 3-D  $\text{LiFePO}_4/\text{Ti}/\text{TiO}_2$  薄膜电极样品的表面形貌. 其中, 图 3a 为样品 S1, 可看出纳米管口未堵塞, 管径有所变小. 但从形貌观察可看到沉积在纳米管上的  $\text{LiFePO}_4$  较薄, 这是由于薄

膜平均沉积速率过低, 沉积时未形成稳定的等离子体, 从而使得溅射产额较低, 溅射效率不高造成的. 当平均沉积速率增加时, 可看出纳米管口均匀沉积了一圈电极材料, 管口无堵塞且  $\text{LiFePO}_4$  的量也较多(如图 3b 所示). 但当平均速率进一步增加时, 所沉积的电极活性物质  $\text{LiFePO}_4$  不均匀, 管口会出现轻微堵塞(图 3c)和严重堵塞(图 3d)的状态, 这主要是由于溅射粒子迁移率较低以及溅射阴影效应共同造成的. 一般来说, 薄膜的结构与形貌易受原子自身能量和衬底状态的影响<sup>[15]</sup>, 当入射粒子能量和基底温度较低时, 沉积原子的扩散能力有限, 临界核尺寸较小, 在纳米管顶端处就会先形成晶核或岛状区域, 从而容易接受溅射原子而优先生长, 由于阴影效应的作用, 在纳米管顶端处的溅射原子会连成片状, 较低的纳米管位置处接受到的溅射原子会越来越少, 薄膜涂覆的均匀性大幅下降. 若此时平均沉积速率过大, 纳米管顶端处的优先生长会更为明显, 更趋向于形成 2-D 薄膜. 只有当平均沉积速率适当时, 溅射原子才会有时间沿纳米管进行纵向扩散迁移, 使得薄膜更趋向形成均匀涂覆的 3-D 结构. 由本文实验可知, 如图 3b 所示, 样品 S2 的平均沉积速率较适当, 3-D 的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列上涂覆了较多的电极活性物质.

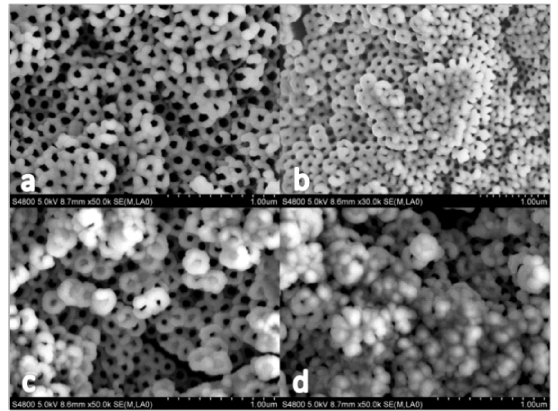


图 3 3-D  $\text{LiFePO}_4/\text{Ti}/\text{TiO}_2$  薄膜电极的表面形貌 (a) 样品 S1; (b) 样品 S2; (c) 样品 S3; (d) 样品 S4

Fig. 3 Surface morphologies of 3-D  $\text{LiFePO}_4/\text{Ti}/\text{TiO}_2$  electrodes

(a) sample S1; (b) sample S2; (c) sample S3; (d) sample S4

### 3.3 3-D $\text{LiFePO}_4/\text{Ti}/\text{TiO}_2$ 薄膜电极的电化学性能

为探究薄膜电极材料的电化学性能, 对样品 S2 (3-D  $\text{LiFePO}_4/\text{Ti}/\text{TiO}_2$ ) 以及样品 S5 (2-D

LiFePO<sub>4</sub>/Ti), 进行的恒流充放电测试, 图4是两个样品在0.1 C倍率下的充放电测试结果. 从图中可看出, 样品S2具有118 mAh/g的放电容量, 而样品S5的放电容量仅为45 mAh/g, 3-D结构提高了放电容量, 这是因为沉积在纳米管上的电极活性物质不但增大了与电解液接触的面积, 同时也缩短了锂离子迁移的路径, 使锂离子能更容易地参加电池电化学反应.

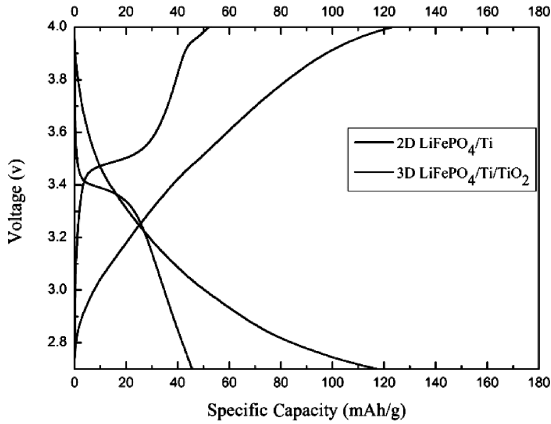


图4 3-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub> 薄膜电极在0.1 C倍率下的充放电曲线

Fig. 4 Charge/discharge curves of 3-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub> thin film electrodes at 0.1 C

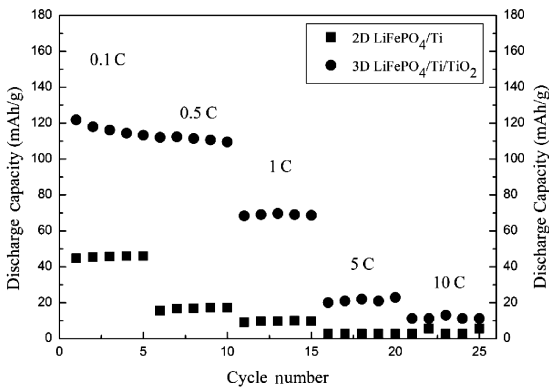


图5 3-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub> 薄膜电极在不同倍率下的放电性能图

Fig. 5 Discharge capacity profiles of 3-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub> thin film electrodes at different C-rates

为了进一步研究结构对薄膜电极材料的动力学性能的影响, 分别在0.1、0.5、1、5和10 C倍率下对样品S2(3-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub>)和样品S5(2-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti)进行了倍率性能测试, 图5为LiFePO<sub>4</sub>薄膜电极在不同倍率下的放电性能图. 由图可见样品S5在0.1 C下的放电容量为45 mAh/g, 仅为样品S2在0.1 C下放电容量的

38%, 同时样品S5从0.1 C到0.5 C的容量保持率仅为37%, 而样品S2从0.1到0.5 C的容量保持率为95%, 远远超过2-D薄膜电极. 若进一步考察薄膜电极在1、5和10 C等倍率下的放电比容量值, 发现样品S2的容量衰减相对样品S5也明显较慢, 且具有较高的容量保持率. 在5 C放电倍率下, 样品S2的放电容量是样品S5的近10倍. 这可能是由于纳米管模板提供的3-D结构增加了LiFePO<sub>4</sub>的比表面积让更多的Li<sup>+</sup>参与电池反应, 纳米管结构的TiO<sub>2</sub>在充放电过程中, 能够有效地降低Li<sup>+</sup>嵌入能垒, 有利于Li<sup>+</sup>的扩散, 从而改善动力学性能<sup>[16]</sup>, 因此上3-D薄膜电极在保持高放电容量的同时具有低的容量衰减率.

## 4 结论

本文通过阳极氧化的方法制备出TiO<sub>2</sub>纳米管阵列作为3-D电极模板, 然后使用磁控溅射在3-D模板上沉积LiFePO<sub>4</sub>制备3-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub>薄膜电极. 通过XRD、SEM检测, 结合电化学性能测试表征, 对比分析了2-D和3-D结构的LiFePO<sub>4</sub>薄膜电极的性能, 得到以下结论: (1) 可以通过磁控溅射在TiO<sub>2</sub>纳米管上沉积电极材料; (2) TiO<sub>2</sub>纳米管3-D模板的结构有利于增加电极材料的比表面积, 提高活性材料的利用率, 缩短锂离子和电子的迁移路径, 从而提高了薄膜电极的电化学性能; (3) 3-D LiFePO<sub>4</sub>/Ti/TiO<sub>2</sub>薄膜电极具有相对较高的容量保持率. 该制备方法成本低廉、生产周期较短, 有望实现大规模工业化生产, 从而使3-D薄膜锂离子电池的使用更为广泛.

## 参考文献:

- [1] Ferrari S, Loveridge M, Beattie S D, *et al.* Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries [J]. *J Power Sources*, 2015, 286: 25.
- [2] Jones S D, Akridge J R. A thin film solid state microbattery [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 53: 628.
- [3] Koeneman P B, Busch-Vishniac I J, Wood K L. Feasibility of micro power supplies for MEMS [J]. *J Microelectromech S*, 1997, 6: 355.
- [4] Oudenhoven J F M, Baggetto L, Notten P H L. All-solid-state lithium-ion microbatteries: a review of various three-dimensional concepts [J]. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 10.
- [5] Neudecker B J, Zuhr R A, Bates J B. Lithium sili-

- con tin oxynitride (Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>ON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics [J]. *J Power Sources*, 1999, 81: 27.
- [6] Liu Y H, Zhang W, Zhu Y J, *et al.* Architecturing hierarchical function layers on self-Assembled viral templates as 3D nano-array electrodes for integrated Li-Ion microbatteries [J]. *Nano Lett*, 2012, 13: 293.
- [7] Perre E, Nyholm L, Gustafsson T, *et al.* Direct electrodeposition of aluminium nano-rods [J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1467.
- [8] Sun K, Wei T S, Ahn B Y, *et al.* 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures [J]. *Adv Mater*, 2013, 25: 4539.
- [9] 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: 1188.
- [10] Shukla A K, Kumar T P. Materials for next-generation lithium batteries [J]. *Curr Sci India*, 2008, 94: 314.
- [11] Gao F, Tang Z Y. Kinetic behavior of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 5071.
- [12] Churikov A V, Ivanishchev A V, Ivanishcheva I A, *et al.* Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO<sub>4</sub> electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques [J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2939.
- [13] Lamberti A, Garinoa N, Sacco A, *et al.* Vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotube array for high rate Li-based micro-battery anodes with improved durability [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 102: 233.
- [14] 王青尧. 二氧化钛纳米管阵列的改性及光电化学性能的研究 [D]. 上海: 同济大学, 2013.
- [15] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [16] Song B, Liu S W, Jian J K, *et al.* Electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> hollow microspheres from a template-free and green wet-chemical route [J]. *J Power Sources*, 2008, 180: 869.

#### 引用本文格式:

中文: 牛文骁, 劳远侠, 刘中清, 等. 基于 TiO<sub>2</sub> 纳米管的三维 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料的制备及其电化学性能[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1078.

英文: Niu W X, Lao Y X, Liu Z Q, *et al.* Preparation and electrochemical performance of 3-DLiFePO<sub>4</sub> cathode materials based on TiO<sub>2</sub> nanotubes [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1078.