

基于铁粉还原的 LiFePO_4/C 合成路径及其电化学性能研究

孟方礼¹, 章冬云¹, 常程康¹, 徐家跃¹, KAMZIN A S²

(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418; 2. Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg 194021, Russia)

摘要: 使用还原铁粉作为铁源, 通过超细球磨与喷雾干燥、高温煅烧技术制备了球形微纳米 LiFePO_4/C 复合材料。使用 DSC/TG 以及 XRD 对 LiFePO_4/C 复合材料的形成过程进行了分析; 使用 SEM、穆斯堡谱仪等手段对复合材料进行分析; 使用电化学工作站、容量测试仪对其充放电行为进行分析。研究发现, 使用该合成技术路线, 在 500~700℃ 下能够合成 LiFePO_4/C 复合材料。获得的 LiFePO_4/C 复合材料具有规则的球形外貌, 平均尺寸 4~5 μm 。该微米颗粒由 200 nm 左右细小颗粒组成, 颗粒间具有纳米尺寸微孔。穆斯堡谱仪测试结果表明, 复合材料中 Fe 处于 +2 价的价态。复合材料在 1C 倍率下表现出稳定的充放电行为, 平均比容量在 156 mAh/g, 300 次循环后, 容量保持率为 92.8%。该技术制备的 LiFePO_4/C 复合材料具有潜在的应用价值。

关键词: 磷酸铁锂; 超细球磨; 穆斯堡谱; 比容量; 循环性能

中图分类号: TQ73 文献标识码: A

Synthesis and Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Cathode Materials Using Fe Powder

MENG Fang-Li¹, ZHANG Dong-Yun¹, CHANG Cheng-Kang¹, XU Jia-Yue¹, KAMZIN A S²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg 194021, Russia)

Abstract: Using Fe source as starting material, the composite LiFePO_4/C material was obtained through a combined method of nano grinding, spray drying and high temperature calcinating. The as-prepared samples were verified by TG/DSC and XRD and characterized by SEM and Mossbauer spectrum. The electrochemical performances were studied by CV and cyclic tests. The results show that the LiFePO_4/C composite is successfully synthesized by calcinating the precursor at 500-700℃. The obtained LiFePO_4/C materials are spherical porous agglomerates with mean size of 4-5 μm , which are composed of 200 nm particles. According to Mössbauer data, all the iron ions are in +2 valence state. The spherical nano LiFePO_4/C composite shows great electrochemical performance as potential cathode material for lithium ion batteries, with a specific capacity of 156 mAh/g at 1C rate and capacity retention of 92.8% after 300 charge/discharge cycles.

Key words: LiFePO_4 ; nano grinding; Mossbauer spectrum; specific capacity; cyclic performance

近年来, 由于能源问题和环境问题的日趋严重, 磷酸铁锂(LiFePO_4)在动力电池方面得到了很好的应

收稿日期: 2015-11-30; 收到修改稿日期: 2016-02-25

基金项目: 国家自然科学基金(21203120); 上海市科委能力建设项目(14520503100); 上海市科委春笋计划(201310-JD-B2-009); 上海市教委科研创新项目(15ZZ095)

National Natural Science Foundation of China(21203120), Shanghai Committee of Science and Technology (14520503100, 201310-JD-B2-009); Shanghai Municipal Education Commission(15ZZ095)

作者简介: 孟方礼 (1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: mfl828@126.com

通讯作者: 章冬云, 讲师. E-mail: dyz@sit.edu.cn

用^[1]。磷酸铁锂晶体属于正交晶系, 在 *b* 轴方向上存在锂离子迁移的通道。Andersson 等^[2]与 Yamada 等^[3]的研究表明, LiFePO_4 充放电前后体积变化率仅为 6.81%, 说明 LiFePO_4 具有良好的循环稳定性。但是, LiFePO_4 存在电子电导率极低(室温下为 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S/cm}$)和锂离子扩散系数低($10^{-14} \sim 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$)^[4]等问题。合成粒径和形貌均一的微纳米尺寸 LiFePO_4 颗粒^[5], 有助于削弱极化, 提高锂离子迁移速率, 进一步提高磷酸铁锂正极材料的电化学性能, 所以微纳米磷酸铁锂正极材料的合成制备受到广泛关注。

目前微纳米 LiFePO_4 颗粒的制备方法主要有溶胶-凝胶法^[6]、水热合成法^[7]、共沉淀法^[8]、微波合成法^[9]、模板合成法^[10]等。Lee 等^[11]使用 CH_3COOLi 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 H_3PO_4 、己二酸为原料, 采用传统的溶胶-凝胶法制备出粒径为 50~100 nm 的纯 LiFePO_4 正极材料, 在 1C 和 30C 倍率下首次放电比容量达 150 和 59 mAh/g。王思敏等^[12]以 H_3PO_4 、 LiOH 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 制备的磷酸铁锂在 0.1C 倍率下的放电比容量可达 150 mAh/g, 所得的材料均表现出良好的循环稳定性。张俊喜等^[13]采用新的共沉淀法制备出晶粒尺寸为 20~70 nm 的 LiFePO_4 正极材料。Guo 等^[14]以 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和葡萄糖为原料, 混合后在微波炉里加热 4 min 制备了磷酸铁锂。Yang 等^[15]以 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 为原料制备的磷酸铁锂, 表现出较好的电化学性能, 在 0.2C 倍率放电容量为 113 mAh/g。

本工作设计了一条新颖的微纳米磷酸铁锂合成方案。采用还原铁粉作为铁源, 磷酸作为磷源, 氢氧化锂作为锂源, 使用蔗糖作为还原剂和碳源。使用喷雾干燥技术获得前驱体, 在 500~700℃ 下煅烧该前驱体可获得球形微纳米 LiFePO_4/C 复合材料, 并对获得材料的电化学性能进行了分析表征。

1 实验方法

1.1 球形微纳米 LiFePO_4/C 复合材料的合成

实验中使用还原铁粉作为铁源, 磷酸作为磷源, 水合氢氧化锂作为锂源, 蔗糖作为碳源合成球形微纳米 LiFePO_4/C 复合材料, 制备过程如下: 首先将 0.4 mol 分析纯磷酸溶解于 200 mL 去离子水中, 搅拌均匀后加入 6 g 蔗糖, 充分溶解后待用。将 0.4 mol 水合氢氧化锂溶解在 200 mL 去离子水中, 待用。然后将 0.4 mmol 还原铁粉缓慢加入上述磷酸溶液中, 搅拌均匀, 将该悬浊液加入超细球磨机中, 球磨 1~2 h 使得反应充分进行。保持球磨状态, 缓慢滴加

氢氧化锂溶液。球磨过程中每隔 20 min 取样测试颗粒粒径, 至平均粒径 D_{50} 小于 300 nm 时停止球磨。该悬浊液出料后进行喷雾干燥, 控制进料量和热风温度, 获得平均粒径为 4~5 μm 的球形前驱体。将该前驱体放入真空炉中, 700℃ 下进行煅烧, 获得 LiFePO_4/C 复合正极材料。使用 XRD 和 SEM 对产物进行物相分析和形貌观察。使用穆斯堡谱仪对制备的 LiFePO_4/C 复合材料中铁的价态进行分析表征。

1.2 球形微纳米 LiFePO_4/C 复合材料的电化学性能分析

采用通用的扣式电池方法, 对制备的 LiFePO_4/C 复合材料的电化学特性进行测试。合成的 LiFePO_4/C 复合粉末 0.8 g 与炭黑 0.1 g 混合均匀后, 加入黏结剂(PVDF)0.1 g 和溶剂(NMP)2.5 g, 然后将混合液置于磁力搅拌器上搅拌 30 min 左右, 得到黑色粘稠状混合液。取出裁好的合适尺寸的铝箔平整地置于电池涂片机的操作平台上, 打开真空泵, 使铝箔平整、无皱褶地吸于工作面上, 调节刮刀的高度, 用吸管吸取适量混合液置于刮刀内侧的铝箔上。按下开关用刮刀刮下 0.1 mm 厚度的膜, 然后再对膜进行缓慢烘干。把处理好的涂膜辊平, 使极片光滑致密平整, 最后轧制成 $\phi 12 \text{ mm}$ 圆形极片。

在无水和无氧的干燥氩气氛的常压手套箱中进行电池组装。电解液采用 1 mol/L 的 LiPF_6 溶液, 隔膜为微孔聚丙烯膜。按照底壳/电极片/电解液/隔膜/锂片/泡沫镍填充体/电解液/上壳体的顺序组装, 经手板压机压合, 即可获得测试用样品。使用电化学工作站和容量测试仪等测试电池的电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 微纳米 LiFePO_4/C 复合材料的形成过程

对前驱体的物相组成进行 XRD 物相分析, 结果如图 1(a)所示, 前驱体粉体具有特定的物质结构, 与 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 标准图谱 PDF 030-0662 高度一致, 表明前驱体由 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 物相组成。这一结果表明, 通过简单的化学反应和机械的球磨过程, 还不能获得目标产物磷酸铁锂。

前驱体放入高温电炉中会进一步合成磷酸铁锂, 整个合成过程是分步进行的: 第一步是铁粉和磷酸的反应, 该反应理论上获得是磷酸亚铁, 即 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 物相; 第二步过剩的原料磷酸与随后添加的氢氧化锂反应生成 Li_3PO_4 , 但该物相可能为无定型状态, 在 XRD 谱图中没有出现相应的衍射峰; 第三步的高温煅烧过程中, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与

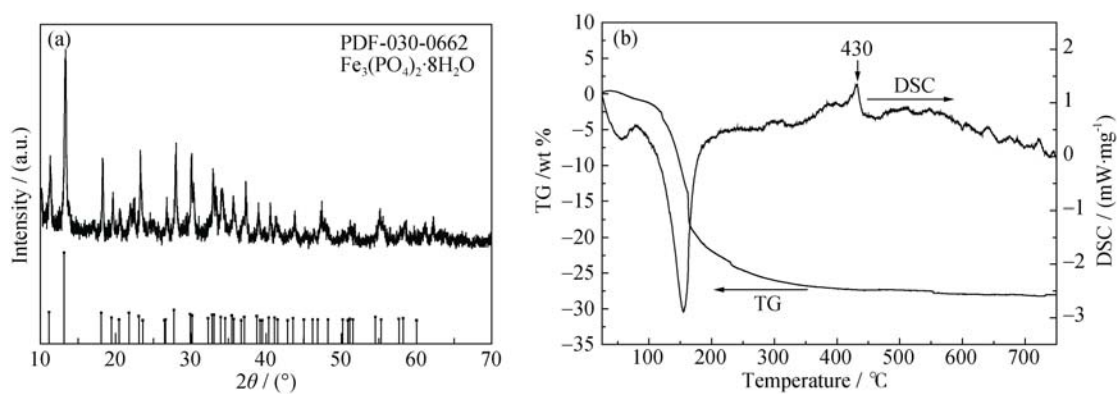
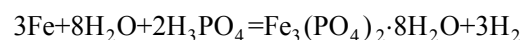


图 1 前驱体的(a)XRD 图谱以及(b)TG-DSC 曲线

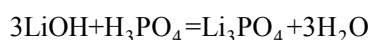
Fig. 1 XRD pattern (a) and TG-DSC curves (b) of the as-sprayed precursor

Li_3PO_4 反应生成最终产物磷酸铁锂。该一系列的反应过程如下:

铁粉与磷酸反应过程:



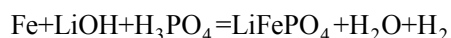
添加氢氧化锂时:



高温煅烧过程:

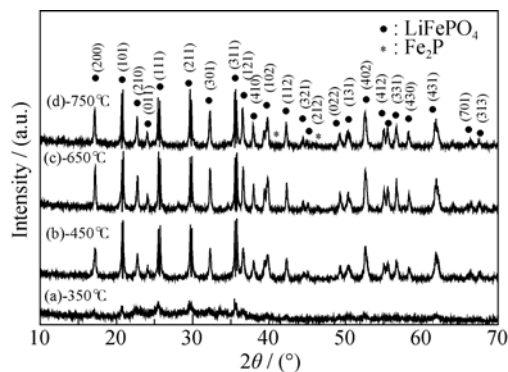


综合反应可以概括为:



使用 TG/DSC 和 XRD 测试手段对 LiFePO_4/C 复合材料的形成过程进行观察与分析。图 1(b)是喷雾干燥后获得的球形前驱体的 TG/DSC 曲线: 在 TG 曲线上, 100℃以后出现了明显的失重, 表明前驱体中的吸附水和结构水开始脱附。温度达到 300℃时, 不再有明显的失重, 表明这些水分的脱附基本完成, 继续加热开始生成磷酸铁锂物相; 在 DSC 曲线中, 出现三个明显的放热峰, 表明在这些温度附近, 前驱体在脱水后开始发生固相反应, 分别生成磷酸铁锂和其他物相。

根据 TG/DSC 测试结果, 分别在 350℃、450℃、650℃、750℃煅烧前驱体, 产物的 XRD 分析结果如图 2 所示, 在 450℃、650℃、750℃温度下煅烧产物的主要物相组成都为 LiFePO_4 , 可见采用的超细球磨与固相合成方法成功制备了 LiFePO_4 材料。图 2 曲线 a 为 350℃煅烧产物的 XRD 图谱, 其衍射峰不明显, 说明在此温度下前驱体刚完成脱水, 尚未开始进行固相反应。图 2 曲线 b 为 450℃煅烧产物的 XRD 图谱, 该产物具有明显的衍射峰, 与磷酸铁锂的标准卡片吻合, 表明在 450℃下煅烧可以合成磷酸铁锂物相, 这与 DSC 曲线上 430℃的放热峰对应, 表明 430℃左右磷酸铁锂开始生成。图 2 曲线 c 为 650℃煅烧产物的 XRD 图谱, 基本与图 2 曲线 b 相

图 2 不同煅烧温度下获得材料 LiFePO_4/C 的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of LiFePO_4/C composites calcined at different temperatures

同, 具有纯相磷酸铁锂的衍射图谱特征。DSC 曲线中 630℃的放热峰无法用 XRD 分析结果加以解释, 说明该体系固相合成过程的复杂性。图 2 曲线 d 为 750℃煅烧产物的 XRD 图谱, 出现了一些第二相的衍射峰, 对应 Fe_2P 物相^[16-18]。该结果表明, 合成磷酸铁锂有合适的温度区间, 温度过高会产生其他物相, 从而影响纳米材料的电化学性能。本研究的合适的煅烧温度区间为 600~700℃。

2.2 球形微纳米 LiFePO_4/C 复合材料的显微分析

煅烧获得的 LiFePO_4/C 复合材料外观黑色, 具有好的流动性。该材料的振实密度为 1.12 g/cm^3 , 粒径 D_{50} 为 $3.54 \mu\text{m}$ 。使用硫碳分析仪测得其碳含量为 1.46%, 使用气体吸附法测得其比表面积为 $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。使用 SEM 观察前驱体和 650℃煅烧获得的 LiFePO_4/C 复合材料的形貌, 如图 3 所示。对比图 3(a)、(b)可以发现, 在实验条件下, 前驱体的球形形貌特征被保持和继承下来, 获得了近乎球形的 LiFePO_4/C 复合材料。微球的尺寸在 4~5 μm , 微球表面放大形貌如图 3(c)、(d)所示, 球形前驱体由细小的具有纳米尺度的颗粒组成, 尺寸在 100~300 nm;

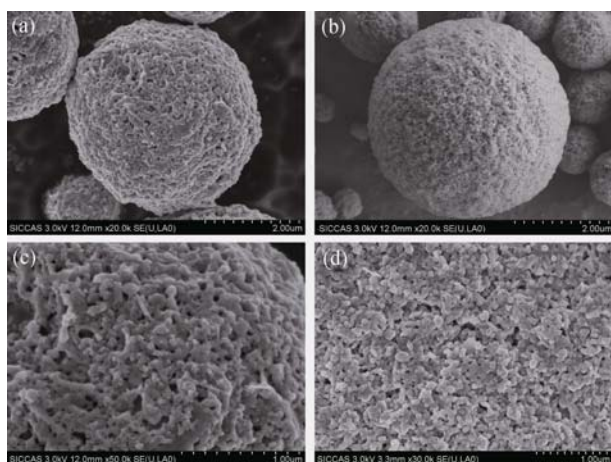


图 3 前驱体(a, c)和煅烧获得的 LiFePO₄/C(b, d)的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of precursor (a, c) and as-calcined LiFePO₄/C composite (b, d)

LiFePO₄/C 复合材料微球由细小的一次颗粒组成, 这些颗粒呈现规则的颗粒形貌, 粒径比较均匀, 尺寸在 200~300 nm, 比前驱体中的纳米颗粒稍微长大。在这些颗粒之间, 还存在细小的纳米尺度的孔隙。结果显示, LiFePO₄/C 复合材料微球是由纳米尺寸的 LiFePO₄ 晶粒和少量纳米孔隙构造而成。一般而言, 纳米尺寸的颗粒有利于锂离子的快速迁移, 而材料内部的纳米孔, 可以提供电解液储存空间, 增加晶粒与电解液接触面积, 有利于提高材料的比容量和循环性能。

使用穆斯堡谱仪对前驱体和煅烧所得 LiFePO₄/C 复合材料中的 Fe 价态进行分析。图 4(a)为前驱体的穆斯堡谱线, 使用软件对谱线进行拟合, 发现存在两种铁的价态(Fe²⁺和 Fe³⁺), 但不存在单质铁。计算得到 Fe²⁺含量为 97.8%, Fe³⁺含量为 2.2%。结果表明, 还原铁粉与磷酸反应后的铁处于+2 的价态。经过超细球磨和喷雾干燥, 大部分铁还是保持+2 价态, 仅有少量 Fe²⁺发生氧化, 转变成 Fe³⁺。这一结果, 与试验中预期的反应过程保持一致。图 4(b)是 650℃

煅烧获得的 LiFePO₄/C 复合材料的穆斯堡谱图, 经过拟合没有发现存在 Fe³⁺, Fe 全部以 Fe²⁺价态存在, 说明在煅烧过程中, 由于蔗糖的还原作用, 前驱体中少量 Fe³⁺被还原为 Fe²⁺, 这有助于提高 LiFePO₄/C 复合材料电化学性能^[19]。

2.3 球形微纳米 LiFePO₄/C 复合材料的电化学性能

采用半电池方法对 LiFePO₄/C 复合材料进行电化学性能评估。图 5(a)为 LiFePO₄/C 复合材料的循环伏安(CV)曲线, CV 曲线图呈现出典型的充电和放电过程, 对应充电电压为 3.54 V 和放电电压为 3.32 V, 体现了 Fe 在充放电过程中的价态变化。CV 曲线峰型较为尖锐, 表明实验获得的微纳米 LiFePO₄/C 复合材料具有较好的导电性。

图 5(b)是使用容量测试仪, 恒温 25℃下, 在不同的倍率下测定的电池充放电曲线。在 0.2C 倍率下, 设定截止电压 4.0 V/2.0 V 时, 首次充电容量接近 170 mAh/g, 放电容量为 168 mAh/g, 基本接近理论容量; 在 0.5C 倍率下, 电化学性能稍微有所衰减, 首次充电容量 165 mAh/g, 放电容量为 163 mAh/g; 在 1C 倍率充放电条件下, 首次充电容量 159 mAh/g, 放电容量为 157 mAh/g, 均表现出高的比容量。

实验中对球形微纳米 LiFePO₄/C 复合材料的循环性能进行了测试。使用容量测试仪, 在 0.2~1C 不同倍率下的循环测试结果如图 5(c)所示。300 次循环的结果表明, 虽然不同倍率下数据有所差异, 随着充放电倍率提高, 比容量有所下降, 但是在相同测试倍率下, 复合材料表现出稳定的电化学性能。在 1C 倍率的充放电条件下, 比容量维持在 156 mAh/g 水平; 300 次循环后, 容量保持率在 92.8%。与其他方法制备的微纳米磷酸铁锂材料相比, 本研究中获得球形微纳米 LiFePO₄/C 复合材料, 具有一定的优势, 有望通过后续研究获得实际应用。

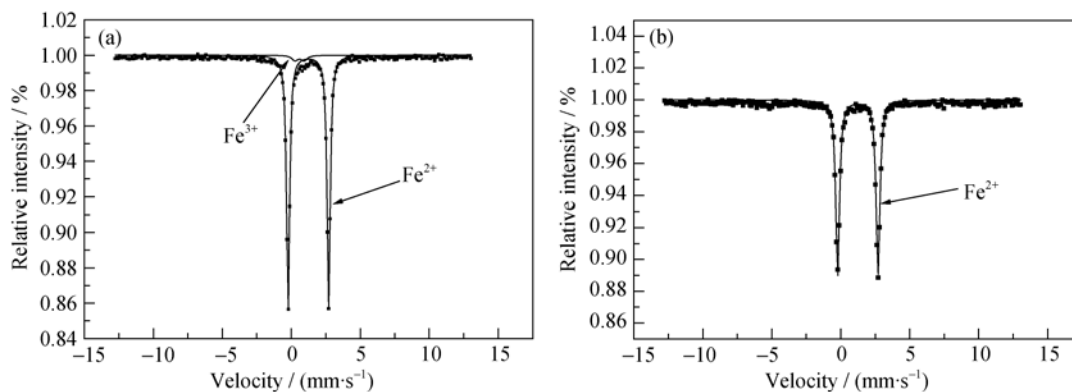


图 4 前驱体(a)和煅烧获得的 LiFePO₄/C 复合材料(b)的穆斯堡谱图

Fig. 4 Mössbauer spectra of precursor (a) and as-calcined LiFePO₄/C powder (b)

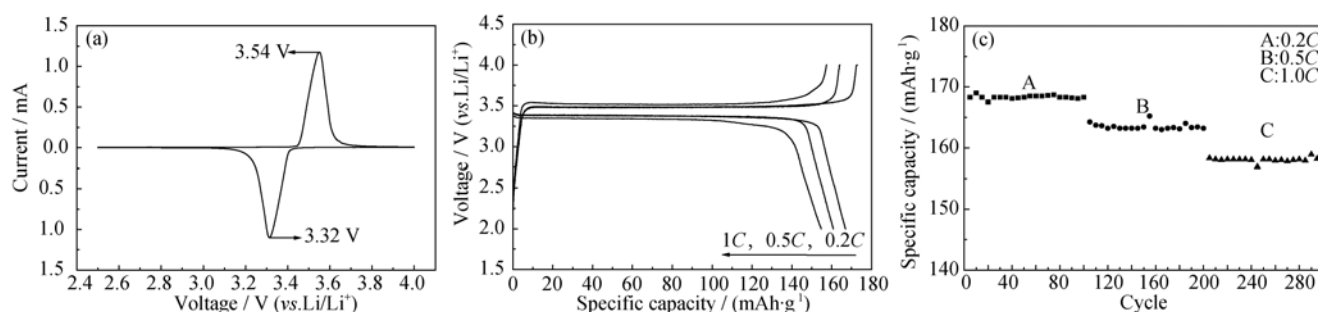


图 5 球形微纳米 LiFePO_4/C 复合材料的(a) CV 曲线, (b)不同倍率下首次充放电行为和(c)循环特性
Fig. 5 (a) CV curve, (b) first runs at different rates and (c) cyclic performances of LiFePO_4/C composite

3 结论

实验采用超细球磨流程来制备球形微纳米 LiFePO_4/C 复合材料, 使用还原铁粉作为铁源, 通过超细球磨技术和喷雾干燥技术获得前驱体, 再通过高温煅烧获得球形微纳米 LiFePO_4/C 复合材料。研究中发现, 使用该合成技术路线, 在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 下可以合成 LiFePO_4/C 复合材料。获得的 LiFePO_4/C 复合材料具有规则的球形外貌, 平均尺寸为 $4\sim 5\ \mu\text{m}$ 。该微米颗粒由 $200\ \text{nm}$ 左右细小颗粒组成, 颗粒间具有纳米尺寸微孔。穆斯堡谱仪测试结果表明, 复合材料中的 Fe 处于 +2 价的价态。电化学性能测试表明, 复合材料在 1C 倍率下表现出稳定的充放电行为, 平均比容量在 $156\ \text{mAh/g}$ 。300 次循环后, 容量保持率为 92.8%。该技术制备的 LiFePO_4/C 复合材料具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(4): 1188–1194.
- [2] ANDERSSON A S, KALSKA B, HAGGSTROM L, *et al.* Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics*, 2000, **130**(1/2): 41–52.
- [3] YAMADA A, CHUNG S C, HINOKUMA K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**(3): A224–A229.
- [4] YAMADA A, HOSOYA M, CHUNG S C, *et al.* Olivine-type cathodes achievements and problems. *J. Power Sources*, 2003, **119**: 232–238.
- [5] 王冠. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 制备及其性能研究. 上海: 复旦大学博士学位论文, 2006: 14–17.
- [6] JIN B, GU H B. Preparation and characterization of LiFePO_4 cathode materials by hydrothermal method. *Solid State Ionics*, 2008, **178**(37/38): 1907–1914.
- [7] WANG LI, SUN WENTING, TANG XIANYI. Nano particle LiFePO_4 prepared by solvothermal process. *J. Power Sources*, 2013, **244**: 94–100.
- [8] LIN YI-CHUAN, FEY GEORGE TING-KUO, WU PIN-JIUN. Synthesis and electrochemical properties of LiFePO_4 composites prepared by aqueous precipitation and carbothermal reduction. *J. Power Sources*, 2013, **244**: 63–71.
- [9] BRIDGES CRAIG A, HARRISON KATHARINE L, UNOCIC RAYMOND R. Defect chemistry of phospho-olivine nanoparticles synthesized by a microwave-assisted solvothermal process. *J. Solid state Chem.*, 2013, **205**: 197–204.
- [10] FAN QI, LEI LIXU, CHEN YANFENG. Biotemplated synthesis of LiFePO_4/C matrixes for the conductive agent-free cathode of lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, **244**: 702–706.
- [11] LEE S B, CHO S H, CHO S J, *et al.* Synthesis of LiFePO_4 material with improved cycling performance under harsh conditions. *Electrochem. Comm.*, 2008, **10**(9): 1219–1221.
- [12] WANG SI-MIN, ZHENG MING-SEN, DONG QUAN-FENG. The hydrothermal synthesis of nanoscale LiFePO_4 and its electrochemical performance. *Electro Chemist.*, 2008, **14**(4): 365–368.
- [13] ZHANG JUN-XI, CAO XIAO-WEI, XU NA, *et al.* A novel synthesis method for lithium iron phosphate cathode material. *Chinese Journal of Materials Research*, 2008, **22**(4): 439–443.
- [14] GUO X F, ZHAN H, ZHOU Y H. Rapid synthesis of LiFePO_4/C composite by microwave method. *Solid State Ionics*, 2009, **180**(4/5): 386–391.
- [15] YANG S T, ZHAO N H, DONG H Y, *et al.* Synthesis and characterization of LiFePO_4 cathode material dispersed with nanostructured carbon. *Electrochim. Acta*, 2005, **51**(1): 166–171.
- [16] RAHMAN M D MOKHLESUR, WANG JIAZHAO, ZENG RONG, *et al.* $\text{LiFePO}_4\text{-Fe}_2\text{P-C}$ composite cathode: an environmentally friendly promising electrode material for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2012, **206**: 259–266.
- [17] KIM CHEOL WOO, PARK JONG SUK, LEE KYUNG SUB. Effect of Fe_2P on the electron conductivity and electrochemical performance of LiFePO_4 synthesized by mechanical alloying using Fe^{3+} raw material. *J. Power Sources*, 2006, **163**(1): 144–150.
- [18] HU CHENGLIN, YI HUIHUA, FANG HAISHENG, *et al.* Suppressing Li_3PO_4 impurity formation in $\text{LiFePO}_4/\text{Fe}_2\text{P}$ by a non-stoichiometry synthesis and its effect on electrochemical properties. *Mater. Lett.*, 2011, **65**(9): 1323–1326.
- [19] HUANG XIAOJUN, YAN SHENGJIE, ZHAO HUIYING, *et al.* Electrochemical performance of LiFePO_4 nanorods obtained from hydrothermal process. *Mater. Charact.*, 2010, **61**(7): 720–725.