

水热法制备高密度超细磷酸铁锂多晶粉

吴林君¹, 张家新¹, 管道安¹, 李 婕², 钱琼丽²

(1. 中国船舶重工集团公司第712研究所, 湖北 武汉 430064;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:分别采用两种不同锂盐与自制的磷酸亚铁铵($\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)反应,通过水热法制备了高密度超细磷酸铁锂(LiFePO_4)多晶粉,使用X射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)和扫描电子显微镜(SEM)表征了磷酸亚铁铵和磷酸铁锂多晶粉,磷酸铁锂晶粒分别呈立方状和六方柱状,粒径约为0.2和0.3 μm ,振实密度都在1.70 g/cm^3 以上,采用0.1C进行充放电,比容量分别达到144.8 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 和142.3 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$,并且具有较好的循环性能。

关键词:磷酸铁锂;磷酸亚铁铵;水热法;正极材料

中图分类号:O614.111

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.09.007

0 引 言

作为锂离子电池的正极材料的磷酸铁锂(LiFePO_4),原料来源广泛,价格低廉,无毒,是新一代绿色环保锂离子电池正极材料。磷酸铁锂的制备可采用固相合成法、喷雾干燥法、共沉淀法、溶胶凝胶法、水热法和微波法等方法,其中水热法以其制备工艺简单、产品成本较低和质量可控等优点受到广泛关注。

水热法合成磷酸铁锂是以可溶性亚铁盐、锂盐和磷酸为原料在水热的条件下直接合成磷酸铁锂的一种方法。水热合成方法可以直接得到磷酸铁锂产物的晶型,粒径易于控制,但是水热合成法需要耐较高温度的压力釜,工业化生产设备投资费用高。目前,水热法合成磷酸铁锂取得了较快的技术进展。例如,P. P. Prosini等^[1]以可溶性的二价铁盐、 LiOH 和 H_3PO_4 为原料,采用水热法合成出平均粒径为3 μm 的磷酸铁锂。其放电容量为100 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。李会林等^[2]采用改进的水热法,在水热反应中添加PVA分散剂,制得颗粒小且粒径分布均匀的磷酸铁锂前驱体,并在煅烧处理时加入葡萄糖使磷酸铁锂颗粒表面形成包覆碳,从而提高材料的导电性;另有一些研究者^[3-5]也报道了采用 FeSO_4 或 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 二价铁盐水热法制备磷酸铁锂,反应温度为120至220 $^\circ\text{C}$ 。上述水热法合成磷酸铁锂主要缺点是很难获得较高振实密度的纯净产品,而且产品晶粒尺寸和形貌较难控

制。例如, Lee等人^[6]采用上述方法还发现反应温度低于120 $^\circ\text{C}$ 时,得到的是八水合磷酸亚铁($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)与磷酸铁锂的混合物,只有反应温度达到300 $^\circ\text{C}$ 时才能得到纯净的磷酸铁锂。庄大高等人^[7]发现随反应温度的提高和反应时间的延长,磷酸铁锂晶粒从不规则的纳米颗粒团聚体逐渐生长为厚0.2 μm 、长0.8 μm 左右的规则矩形薄片,难以获得高振实密度磷酸铁锂粉体。

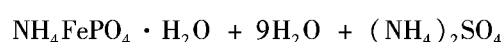
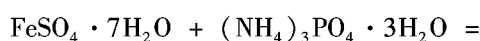
笔者针对上述问题,选择不同的合成路线,采用自制的磷酸亚铁铵作为前驱体与锂盐反应,通过水热法制备了高密度超细磷酸铁锂多晶粉。该方法可以避免 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等杂质生成,从而可以在相对更低的反应温度条件下获得纯净的磷酸铁锂多晶粉,且磷酸铁锂晶粒尺寸形貌均匀可控,获得振实密度较大的产物,电化学性能优异。

1 实验部分

1.1 试 剂

实验试剂包括七水硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、四水氯化亚铁 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、三水合磷酸三铵 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、氯化锂 LiCl 、二水乙酸锂以及 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等,都是分析纯试剂。

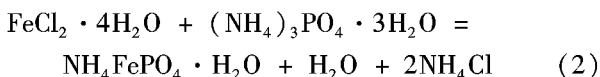
1.2 磷酸亚铁铵和磷酸铁锂的制备



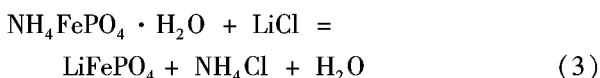
(1)

收稿日期:2012-07-31

作者简介:吴林君(1979-),女,湖北荆州人,工程师。研究方向:化学工程与工艺。



制备磷酸亚铁铵前驱体的化学反应式如式(1)~(2)所示. 按化学计量相等摩尔比精确称取 74.39 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、53.19 g 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 54.50 g 的 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分别在 250 mL 水中溶解, 然后在 1 000 mL 试剂瓶中混合, 并在 80 °C 下恒温 5 h, 再经过抽滤、洗涤, 放入干燥箱中, 于 80 °C 干燥 24 h, 即得 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前驱体分别为 48.96 g (样品名 P1) 和 47.13 g (样品名 P2), 产率分别为 97.9% 和 94.3%.



制备磷酸铁锂多晶粉的化学反应式如式(3)~(4)所示. 按化学计量相等摩尔比精确称取 15 g 前驱体 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、3.41 g 的 LiCl 或 8.20 g 的 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 置于约 100 mL 水热反应釜中, 并加入适量水溶解和分散使之混合均匀, 密封之后置于恒温干燥箱中, 在 160~240 °C 温度范围内反应 5~24 h. 按反应式(3), 以 P1 为前驱体, 分别于 160 °C 和 240 °C 恒温 5 h 以后取出反应物, 经过高速离心分离和水洗, 放入干燥箱中, 于 80 °C 干燥 24 h 即得到黑色 LiFePO_4 粉末样品 S1 和 S2 分别为 12.01 g 和 11.92 g, 经计算得到实际产率分别为 94.8% 和 94.1%; 按反应式(4), 以 P2 为前驱体, 在 240 °C 下恒温 5 h 反应得到产物样品 S3 为 12.04 g, 产率为 95.1%. S1、S2 和 S3 粉末样品振实密度分别为 1.71 g/cm³、1.83 g/cm³ 和 1.79 g/cm³.

1.3 样品的表征与电化学性能测试

采用日本岛津公司生产的 XD-5A 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的物相, 用 Cu-K α 作放射源 ($\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$), 测试时管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 前驱体扫描范围为 5~75°, 扫描速度 8(°)/min; 磷酸亚铁铵前驱体样品扫描范围为 5~70°, 磷酸铁锂多晶粉扫描范围为 10~80°, 扫描速度 8(°)/min. 采用美国 Impact 420 型红外光谱仪对前驱体及产物的红外扫描, 对在特定线数区间的吸收峰进行分析确定样品的成分, 分辨率为 1 cm⁻¹, 波数范围为 400~4 000 cm⁻¹. 采用日本 JSM-5510LV 扫描电镜观察样品颗粒的形貌, 颗粒大小和粒度分布情况. 将上述制备的磷酸铁锂作为电极的活性材料. 按照质量比为磷酸铁锂: 石墨粉导电剂: 聚四氟乙烯悬浮液粘结剂 = 80: 15: 5 进行配制, 混合均匀后涂在镍网上压制成极片, 在

真空干燥箱中于 90 °C 下烘干 24 h, 然后在干燥的空气手套箱中进行电池的组装, 采用扣式电池在 EC500 电化学综合测试仪上进行测试, 研究电极的面积为 2.0 cm², 负极采用锂片, 使用 Celgard 2300 微孔隔膜制成电池进行 0.1C 放电率充放电测试, 充电和放电终止电压分别是 4.5 和 2.0 V, 测试温度为 25 °C.

2 结果与讨论

图 1 是磷酸亚铁铵前驱体样品的 XRD 衍射图. 图中 P1、P2 样品分别为从反应式(1)和(2)得到的产物. 图中衍射峰的 d 值在 0.880 62、0.486 94、0.427 11、0.340 24、0.284 02 和 0.230 89 nm 处, 分别对应于 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 (010)、(110)、(011)、(111)、(121)、(131) 晶面. 从图 1 可见, 样品有尖锐的衍射峰, 没有杂质峰, 与 JCPDF 卡片 # 86-0580 相符, 表明产物为正交晶系 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

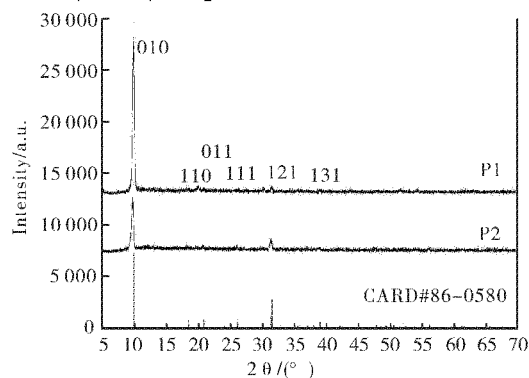


图 1 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the precursor $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

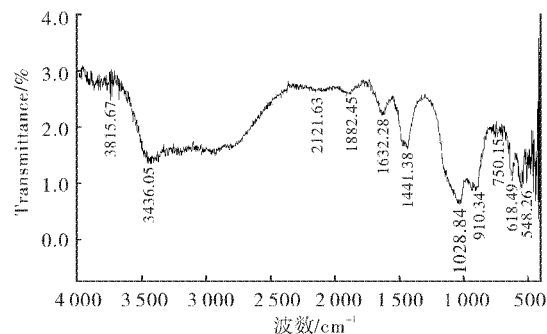


图 2 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of the precursor $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

图 2 给出了上述 P1 样品的 FTIR 谱图, 表明了典型的磷酸亚铁铵前驱体样品的红外吸收特征. 图中在 3 815.67 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 NH_4^+ 的伸缩振动, 1 632.28 cm⁻¹ 处为 NH_4^+ 的反对称伸缩振动峰, 1 441.38 cm⁻¹ 和 750.15 cm⁻¹ 处的吸收可归属为 N-H 的振动, 在 1 028.84 cm⁻¹

处的吸收为磷氧四面体的振动谱带,在 618.49 cm^{-1} 和 548.26 cm^{-1} 处则可归属于骨架中铁氧四面体的振动, 3436.05 cm^{-1} 为羟基吸收峰,说明存在结晶水。

图 3 为 P1 样品典型的前驱物 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 照片,图中标尺长度为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。从照片可见,所获得的 $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 呈片状颗粒,晶粒尺寸范围为 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$,平均粒径约为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 。

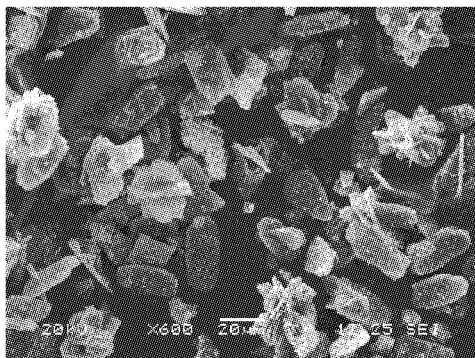


图 3 前驱物磷酸亚铁铵的 SEM 照片,图中标尺长度为 $20\text{ }\mu\text{m}$

Fig. 3 SEM image of the precursor $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, scale bar $20\text{ }\mu\text{m}$

图 4 是用前驱体水热法制备 LiFePO_4 多晶粉的 XRD 谱图,图中的 S1 和 S2 样品是采用前驱体 P1 与 LiCl 分别在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 5 h 得到的样品(反应式 3); S3 样品是采用前驱体 P2 与 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 5 h 得到的样品(反应式 4)。图中衍射峰的 d 值在 0.51721 、 0.42871 、 0.38712 、 0.30173 、 0.24672 、 0.17402 和 0.15082 nm 处分别对应于正交相磷酸铁锂的(200)、(101)、(210)、(211)、(121)、(222)、(123)晶面,与 JCPDF 卡片#83-2092 相符。采用不同来源的前驱体和不同锂源而得到的磷酸铁锂衍射花样没有明显差别。没有出现反应残余物、副产物和杂质峰。

图 5 是用前驱体水热法合成的 LiFePO_4 多晶粉的 FTIR 谱图,来自于 S2 样品,给出了磷酸铁锂典型的红外吸收特征,其吸收峰位置与文献[8-9]报道的一致,其中磷酸盐的光谱活性主要由 PO_4^{3-} 基团引起,磷酸铁锂的吸收峰主要位于 $400\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 之间,由两个谱带组成,一个是 $1900\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 的强吸收,另一个是 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 之间的中强吸收。其中 1632.28 cm^{-1} 为 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动峰,羟基的存在表明存在吸附水, 1077.12 cm^{-1} 吸收峰归于 $\text{P}-\text{O}$ 键的反对称伸缩振动,而 960.81 、 633.86 cm^{-1} 吸收峰则归属于 $\text{P}-\text{O}$ 键的对称伸缩振动。 465.45 、 554.85 、 589.97 cm^{-1} 的吸收峰与 PO_4^{3-} 基团的弯曲振动有

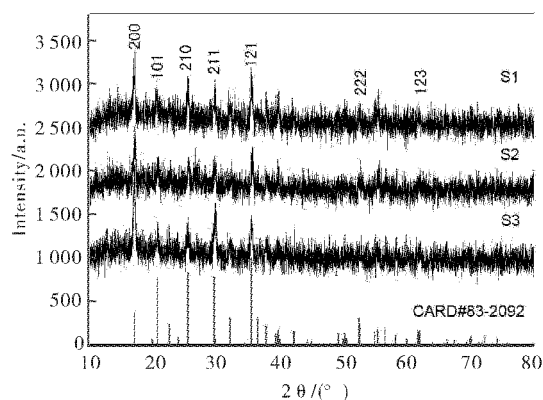


图 4 用前驱体水热法制备的 LiFePO_4 多晶粉的 XRD 衍射图

Fig. 4 XRD patterns of the as-prepared polycrystalline LiFePO_4

关,其中 465.45 、 554.85 cm^{-1} 吸收峰归属于 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 的对称弯曲振动, 589.97 cm^{-1} 吸收峰属于 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 的不对称弯曲振动。

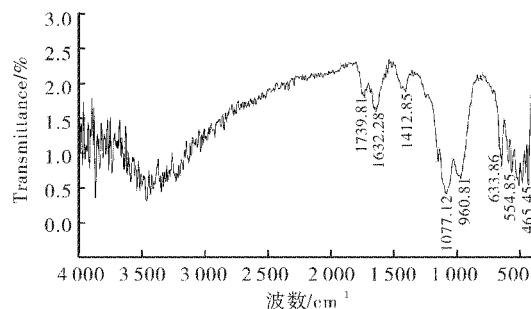


图 5 用前驱体水热法合成的 LiFePO_4 多晶粉的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of the as-prepared polycrystalline LiFePO_4

图 6 是用前驱体水热法合成的磷酸铁锂多晶粉的 SEM 照片,图中标尺长度为 $1\text{ }\mu\text{m}$,分别是上述 S1、S2 和 S3 三个样品有代表性的照片。图中 S1 和 S2 样品都是以 LiCl 为锂源水热合成的产物为立方体晶粒,其中 S1 样品多晶粉是在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 这个较低温度下反应和生长得到的,粒径分布较宽,但仍还有少量颗粒发生团聚,晶粒尺寸在 $100\sim 300\text{ nm}$ 之间,平均尺寸约为 200 nm 。S2 样品是在反应和生长温度提高到 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 得到的,其多晶粒子则为六方柱形状,颗粒大小较均匀,没有明显团聚现象,晶粒平均尺寸约为 300 nm 。图中 S3 样品是以乙酸锂为锂源分别在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 反应和生长 5 h 得到的多晶粉,粒子形状和尺寸与 S2 很相似,平均尺寸约为 310 nm 。上述结果表明前驱体来源、产物的合成反应路线对多晶颗粒形状尺寸没有明显的影响,但反应和晶粒生长的温度、时间是主要影响因素,由此可见,这种现象可能是前驱体水热法制备

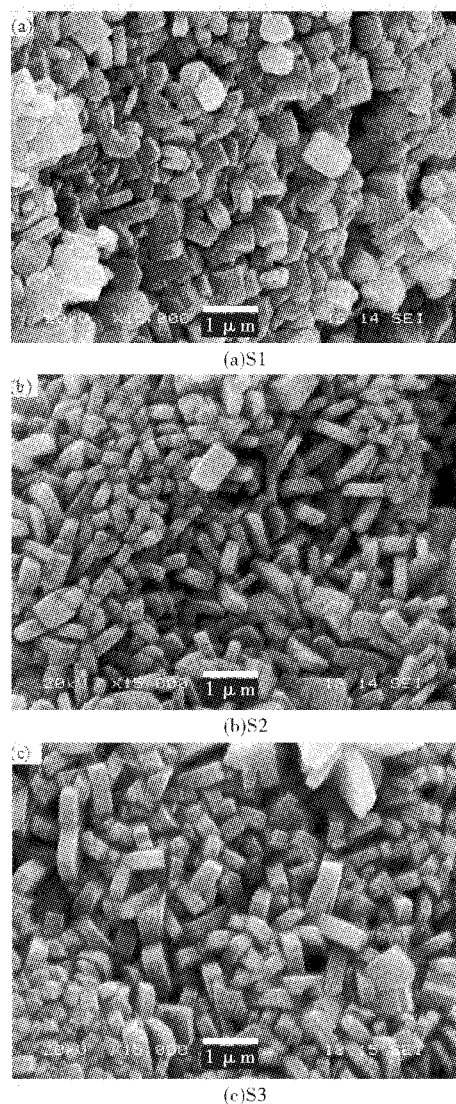


图6 用前驱体水热法制备的磷酸铁锂多晶粉的SEM照片

Fig.6 SEM images of the as-prepared polycrystalline LiFePO_4

磷酸铁锂的固有特征,原因在于,在用磷酸亚铁铵前驱体水热法合成的磷酸铁锂多晶粉过程中,与锂源反应物相比,磷酸亚铁铵前驱体在水中溶解性较差,成为反应速度和晶粒生长的一个控制环节.所以当提高反应温度时,前驱体溶解度增大,可能导致晶粒成核和生长较快,使晶粒更均匀、团聚较少,并能够获得生长发育良好的晶粒形貌.

上述磷酸铁锂复合材料在0.1C倍率下的首次充放电,S2和S3样品具有最大的放电容量,分别达到 $144.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 和 $142.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,而S1样品具有较小的放电比容量,达到 $120.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$.在循环180次后,放电容量分别下降为 $140.1 \text{ mA} \cdot \text{h}$ 、 $137.2 \text{ mA} \cdot \text{h}$ 和 $102.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,分别是初始值的96.5%、96.4%和85.4%.电化学性能测试结果进一步说明了水热法制备的上述磷

酸铁锂的具有较大的比容量和较好的循环性能.

3 结 语

用前驱体水热法合成磷酸铁锂多晶粉,合成和表征了磷酸亚铁铵前驱体和磷酸铁锂多晶粉,并进行电化学性能试验.合成反应在 $160 \sim 240^\circ\text{C}$ 下恒温5h即可制备出纯净的磷酸铁锂多晶粉,产率不小于94%;XRD和FTIR分析表明产品为正交相磷酸铁锂多晶粉,没有发现反应残余物、副产物和其他杂质;SEM分析结果表明产品晶粒呈立方状和六方柱状,平均粒径分别约为0.2和0.3 μm ;电化学性能试验表明所制备的磷酸铁锂具有较高的振实密度和优异的电化学性能.磷酸亚铁铵前驱体的制备路线、磷酸铁锂合成反应路线对产物多晶颗粒形状和尺寸没有明显的影响.本文可为水热法制磷酸铁锂正极材料的工艺控制提供有益的参考.

参考文献:

- [1] Prosini P P, Carewska M, Silvera S, et al. A new synthesis route for preparing LiFePO_4 with enhanced electrochemical performance[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(7): 886-890.
- [2] 李会林,詹晖,周运鸿.分散剂PVA对水热反应制备 LiFePO_4 性能的影响[J].电化学,2006,12(3): 262-265.
- [3] Shoufeng Yang, Peter Y. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. Electrochem Commu, 2001(3):505-508.
- [4] Arnold G, Garche J, Hemmer R, et al. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique[J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 247-251.
- [5] 张静,刘素琴,黄可龙,等. LiFePO_4 :水热合成及性能研究[J].无机化学学报,2005,21:433-434.
- [6] Prosini P P, Carewska M, Silvera S, et al. Long-term cyclability of nanostructured LiFePO_4 [J]. Electrochemical Acta. 2003, 48:4205-4211.
- [7] 庄大高,赵新兵,曹高劭,等.水热法合成 LiFePO_4 的形貌和反应机理[J].中国有色金属学报,2005,15:2034-2035.
- [8] Yang Shuting, Zhao Nahong, Dong Hongyu, et al. PAM templating mechanism for synthesis of a novel LiFePO_4 cathode material[J]. Chem Res Chinese U, 2005, 21:312.
- [9] 张自禄,卢嘉春,黄萍,等. FTIR研究 LiFePO_4 的充放电过程[J].分析测试学报,2006,25:91-92.

(下转第33页)