

文章编号:1674-2869(2014)01-0001-04

磷酸铁的湿法磷酸制备及其对合成的磷酸铁锂性能的影响

丁一刚^{1,2,3},李鹏涛^{1,2,3},刘东^{1,2,3},梁蕾⁴,龙秉文^{1,2,3},邓伏礼^{1,2,3},戴峻^{1,2,3},刘生鹏^{1,2,3},杨昌炎^{1,2,3}

[1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北武汉430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),湖北武汉430074;

3. 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北武汉430074;

4. 湖北祥云(集团)化工股份有限公司,湖北武穴435405]

摘要:以湿法磷酸和硫酸亚铁分别为磷源和铁源,通过合成、沉淀过程制备磷酸铁,研究了不同摩尔投料比对合成磷酸铁质量的影响,并以制备的磷酸铁为磷源和铁源采用溶胶凝胶法制备了磷酸铁锂材料.采用了X射线衍射、扫描电子显微镜等手段对合成的磷酸铁锂材料结构和微观形貌进行表征,同时考察了其电化学性能.结果表明:在湿法磷酸和硫酸亚铁摩尔比为1:1时合成出的磷酸铁中磷质量分数为16.38%,铁质量分数为29.30%,得到的产物最为接近二水磷酸铁;用该磷酸铁制备的磷酸铁锂正极材料在0.1C倍率下充放电,其首次放电容量达144.4 mAh/g,40次充放电循环后放电容量能达到141.6 mAh/g,衰减率为1.94%,循环倍率性能优良.

关键词:湿法磷酸;磷酸铁;磷酸铁锂;电化学性能

中图分类号:TQ126.3⁵

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.01.001

0 引言

自从1997年橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO₄)被报道其高达170 mAh/g理论容量以来^[1],由于其安全性能好,循环稳定性高,环境友好,成本低等优点,而成为当前锂离子电池正极材料的研究热点之一^[2].

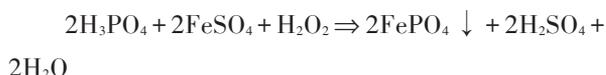
磷酸铁作为合成磷酸铁锂的重要原料^[3-5],通常的制备方法是采用三价、二价铁盐和磷酸、磷酸盐来制备,为进一步拓展湿法磷酸的应用领域,降低磷酸铁锂的生产成本,本研究探讨了从湿法磷酸中合成磷酸铁,并研究了由其合成的磷酸铁锂的形态和电化学性能,以期优化磷酸铁锂的合成工艺提供理论指导.

1 实验部分

1.1 磷酸铁的制备

将湿法磷酸与硫酸亚铁同时加入到恒温水浴的三口烧瓶中,控制搅拌速率,保持一定的反应温度和反应时间,加入过量的双氧水^[6],用氨水调节pH至出现大量白色沉淀,并搅拌、沉降冷却至室温,过滤,洗涤后干燥,得到浅黄色磷酸铁粉末(FePO₄·2H₂O).

反应方程式如下:



1.2 正极材料LiFePO₄/C的制备

将上述制备的磷酸铁与氢氧化锂和草酸按一定的摩尔比溶解于去离子水中,加入一定量的葡萄糖,水浴加热搅拌下反应.将凝胶于真空下干燥,球磨后装入温控管式炉在高纯N₂保护下,经350℃预烧后球磨,在高纯N₂气氛的温控管式炉中550℃焙烧,冷却到室温后得到LiFePO₄/C正极复合材料^[7].

1.3 材料的表征

采用日本Rigaku Rotaflex D/MAX-RC型多晶转靶X-射线衍射(CuK α 辐射, $K=0.154\ 06\ \text{nm}$,石墨单色器)对合成产物进行晶相分析,扫描范围15~45°,扫描速度8°/min. FePO₄中Fe³⁺的浓度采用化学分析法(KI-淀粉-Na₂S₂O₃容量法)测定, Fe²⁺浓度检测采用在酸性条件下KMnO₄滴定法测定,磷浓度采用GB10512-1989重量法测定.采用美国热电尼高公司Nicolet 4700红外光谱仪进行样品的IR检测,通过SEM(LEO 1530 Field Emission SEM, Oxford Instrument)观察合成产物的形貌和微观结构.

1.4 充放电性能测试

将LiFePO₄/C复合材料、导电乙炔黑、PTFE按

收稿日期:2013-12-08

基金项目:煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室项目(2009WKDM05)

作者简介:丁一刚(1963-),男,湖北黄冈人,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:化学工程与技术.

8:1:1的质量比搅拌均匀后,在对辊机上压成0.15 mm的正极片,120 ℃真空干燥12 h,隔膜材料选用Celgard2400PE,电解液为1 mol/L LiPF_6 (EC+DMC,体积比为1:1),在氩气的手套箱中装配成CR2032型扣式电池.用武汉蓝电生产的CT2001A型高精度电池性能测试系统对组装好的锂离子扣式电池进行充放电测试,电压区间为2.0~4.2 V.

2 结果与讨论

2.1 不同投料比对合成 FePO_4 的影响

表1 不同摩尔投料比下所得产物的元素质量分数及元素摩尔比

Table 1 The element content and mole ratio of product obtained at different ratio

磷、铁投料比	Fe/%	P/%	铁、磷摩尔比	放电比容量/(mAh/g)
0.9:1	29.42	15.51	1.05	139.5
1:1	29.30	16.38	0.98	144.4
2:1	26.25	17.85	0.81	123.2
3:1	25.13	18.40	0.75	83.5
4:1	23.94	18.96	0.70	65.4

2.2 湿法磷酸合成的 FePO_4 及产物 LiFePO_4 的检测

湿法磷酸合成的磷酸铁的红外图谱如图1所示. $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱特征峰主要由 PO_4^{3-} 基团吸收峰、结合水的吸收峰和Fe的特征吸收峰组成^[8]. 图1为上述1:1投料下合成产物的红外光谱图,其中 3381 cm^{-1} 和 1647 cm^{-1} 分别是样品所带结合水(或者游离水)的弯曲振动(δ_{OH})及伸缩振动(ν_{OH}); PO_4^{3-} 基团的PO反对称伸缩振动和PO对称伸缩振动分别是 1058 cm^{-1} 和 998 cm^{-1} 的吸收峰; PO_4^{3-} 的 PO_2 反对称弯曲振动强吸收峰在 589 cm^{-1} 处; 787 cm^{-1} 和 1157 cm^{-1} 为 PO_4 基团中的两个参与成键的桥氧离子的伸缩振动^[9], 而Fe—O基团的吸收峰为 489 cm^{-1} 处的不对称伸缩振动.

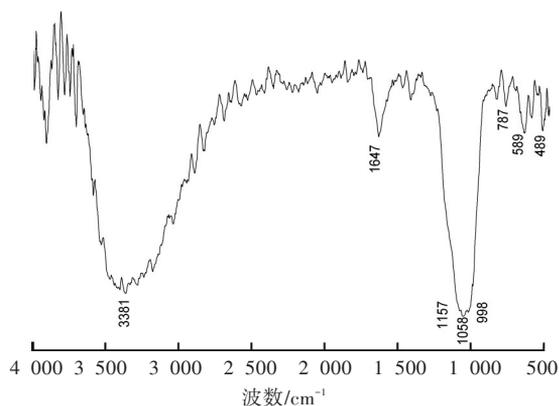


图1 实验合成的二水磷酸铁的红外图谱

Fig.1 Graph of IR of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表1为湿法磷酸与硫酸亚铁在不同摩尔比下合成磷酸铁中铁、磷元素质量分数变化情况. 随着磷源与铁源投料比的增加,产物中铁质量分数有减小的趋势,而产品中磷含量变化正好相反. 用不同投料比下制得的磷酸铁合成磷酸铁锂正极材料装配电池首次充电比容量如表1所示,投料比为1:1时充电比容量为144.4 mAh/g最高. 投料比为1:1时 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中磷、铁质量分数分别为16.57%和29.89%,可知1:1投料合成的磷酸铁为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

用上述1.2方法制备的磷酸铁锂的XRD图谱如图2所示.

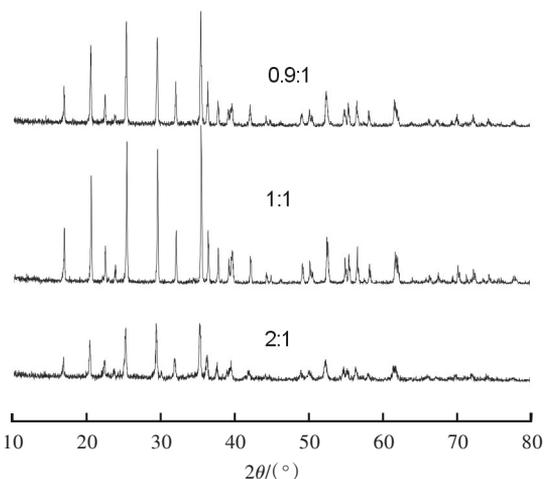


图2 以合成的 FePO_4 制备的 LiFePO_4 的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of LiFePO_4

如图2所示,在投料比为0.9:1、1:1、2:1条件下制备的磷酸铁对合成磷酸铁锂的XRD图谱. 三个样品都有良好的晶型,特征峰与 LiFePO_4 标准卡片83~2092相吻合. 通过对比可以发现在1:1条件下合成的磷酸铁锂衍射峰尖锐,强度高,基本上没有杂峰的存在,说明合成出的磷酸铁锂纯度较高,结晶度高,且晶形完整. 计算出合成的磷酸铁锂结晶参数为 $a=1.0303\text{ nm}$, $b=0.5988\text{ nm}$, $c=0.4679\text{ nm}$. 由图2检测结果可得磷酸铁中铁、磷摩尔含量比的改变对合成磷酸铁锂正极材料的晶

型有影响,当磷、铁含量过高或过低时使得制备的 LiFePO_4 晶型不完整,衍射峰比较弱,同时杂峰出现.当比例为1:1时制备的磷酸铁锂结晶度最好,过高或过低都会使磷酸铁锂的结晶度降低.

对1:1条件下合成磷酸铁锂的扫描电镜形貌图如图3所示.从图3中可知,磷酸铁锂材料颗粒大小均匀,未出现团聚,粒度分布比较均匀.

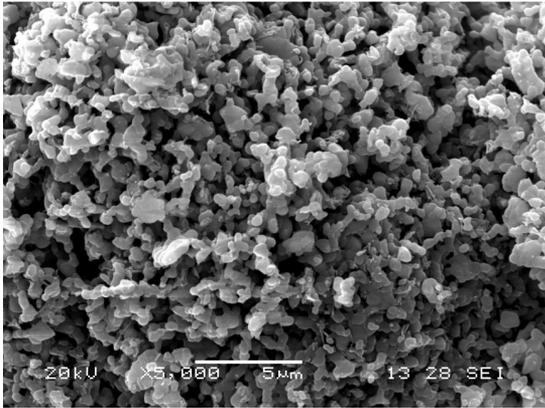


图3 LiFePO_4 的SEM图

Fig.3 SEM pictures of LiFePO_4

2.3 LiFePO_4/C 的电化学性能测试

图4为不同投料的磷酸铁合成 LiFePO_4/C 正极材料在0.1 C首次充放电特性曲线.从图中可知,在0.9:1、1:1、2:1、3:1、4:1下合成磷酸铁锂首次放电比容量分别为139.5、144.4、123.2、83.5、65.4 mAh/g,在1:1条件下放电比容量最高,达到144.4 mAh/g⁻¹.充电平台在3.5 V左右,放电平台在3.4 V左右,有稳定的充放电电压平台.磷酸铁中铁、磷摩尔含量比的高低是影响磷酸铁锂电化学性能的重要因素,这些问题的出现与磷酸铁锂内

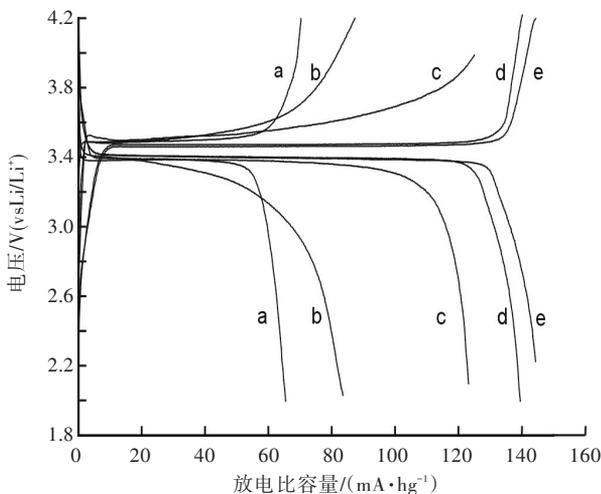


图4 0.1 C倍率充放电曲线

Fig. 4 Charge/discharge profiles of LiFePO_4 at 0.1 C

注:(a)4:1 FePO_4 合成 LiFePO_4 样品;(b)3:1 FePO_4 合成 LiFePO_4 样品(c)2:1 FePO_4 合成 LiFePO_4 样品;(d)0.9:1 FePO_4 合成 LiFePO_4 样品(e)1:1 FePO_4 合成 LiFePO_4 样品.

部的结构有关,磷含量的减少直接减弱了大阴离子 PO_4^{3-} 强共价键作用,抑制氧空缺的能力减弱,氧的流失增加使得 LiFePO_4 的电化学性能降低.在接近1:1时为最优,过高或过低都会使磷酸铁锂正极材料的充放电性能降低.

图5为充放电循环测试,由图可知,在40次循环充放电后0.9:1、1:1、2:1的放电容量分别为129.9、141.6、114.5 mAh/g,衰减率分别为4.25%、7.06%和1.94%.对比可得在1:1条件下电池容量平稳,40次后放电容量仅下降至141.6 mAh/g材料的循环性能良好.

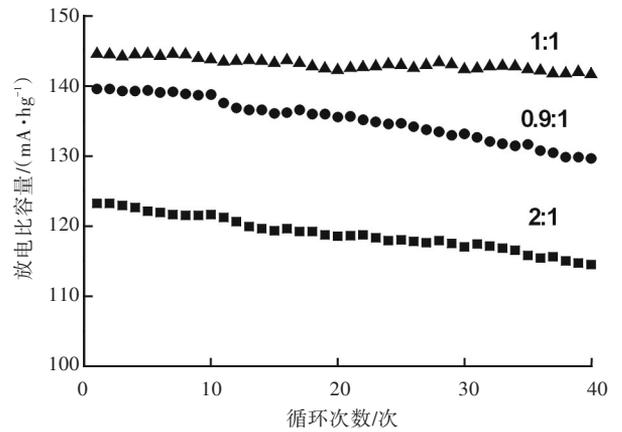


图5 LiFePO_4 的循环性能图

Fig. 5 Cycling performance of LiFePO_4

3 结 语

a. 采用湿法磷酸直接与硫酸亚铁反应的合成方法,在投料比为1:1时得到的产物最接近 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,用该磷酸铁制备的磷酸铁锂正极材料结晶度良好,粒度均匀且无团聚现象.

b. 用该方法制备的原料合成的磷酸铁锂正极材料装备电池,室温下0.1 C首次放电达到144.4 mAh/g,且充放电平台平稳,40次充放电循环后放电容量仍为141.6 mAh/g,材料的循环稳定性较好.

c. 该工艺具有原料廉价,操作简单,合成时间短和能耗小等优点,是一种节能且经济的新方法.

致 谢

本文产品检测得到了武汉工程大学分析检测中心的支持与帮助,在此表示衷心的感谢!

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]. J Electrochem Soc,

- 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] 李传玲, 康雪雅, 吐尔迪, 等. 前驱体 pH 值对 LiFePO_4 形貌和电化学性能的影响[J]. 材料与结构, 2011, 48(8): 499-528.
- LI Chuan-ling, KANG Xue-ya, TU Er-di, et al. Precursor effect of pH values on the morphology and electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. Materials and Structures, 2011, 48(8): 499-528. (in Chinese)
- [3] 陈亦可, 冈田重人, 山木准一, 等. FePO_4 的制备及其在锂电池中的应用[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2002, 23(4): 407-411.
- ZHANG Yi-ke, GANG Tian Z R, SHAN Mu W Y, et al. Preparation of FePO_4 and its application in lithium-ion batteries [J]. Journal of Huaqiao University: Natural Science, 2002, 23(4): 407-411. (in Chinese)
- [4] ZHAO B, JIANG Y, ZHANG H J, et al. Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO_4 cathode materials [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 462-466.
- [5] SON D, EUNJUN K, KIM T, et al. Nanoparticle iron-phosphate anode material for Li ion battery [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(24): 5875-5877.
- [6] 彭爱国, 贺周初, 余长艳, 等. 电池级超微细磷酸铁的制备[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(7): 1-5.
- PENG Ai-guo, HE Zhou-chu, YU Chang-yan, et al. Preparation of Battery-grade Ultra Fine Iron Phosphates [J]. J Wuhan Inst Tech, 2013, 35(7): 1-5. (in Chinese)
- [7] 沈琼璐, 李鹏涛, 丁一刚, 等. 溶胶-凝胶法合成磷酸铁锂正极材料[J]. 化工新型材料, 2013, 41(5): 68-70.
- SHEN Qing-lu, LI Peng-tao, DING Yi-gang, et al. Preparation of lithium iron phosphate anode material by sol-gel technique [J]. New Chemical Materials, 2013, 41(5): 68-70. (in Chinese)
- [8] 易均辉. 磷酸铁和磷酸铁锂的制备、表征及电化学性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2010.
- YI Yun-hui, Study on preparation, characterization and electrochemical properties of iron phosphate and lithium iron phosphate [D]. Nanning: Guangxi University, 2010. (in Chinese)
- [9] 吴锋, 吴川. 新型锂离子电池正极材料 LiMP_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) 的谱学和电化学研究[J]. 光散射学报, 2004, 15(4): 231-236.
- WU Feng, WU Chuan. Lithium ion battery cathode material LiMP_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) spectroscopic and Electrochemical Studies [J]. Chinese Journal of Light Scattering, 2004, 15(4): 231-236. (in Chinese)

Wet-process phosphoric acid for preparation of iron phosphate and its influence on performance of lithium iron phosphate synthesis

DING Yi-gang¹, LI Peng-tao¹, LIU Dong¹, LIANG Lei¹, LONG Bing-wen¹, DENG Fu-li¹, JI Jun¹,
LIU Sheng-peng¹, YANG Chang-yan¹

[1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3. Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

4. Hubei Xiangyun (Group) Chemical Co., Ltd., Wuxue 435405, China]

Abstract: Iron phosphate was prepared using wet-process phosphoric acid as phosphorus source and ferrous sulfate as iron source through the synthesis and precipitation process. The influence of different molar weight ratio on the quality of synthetic iron phosphate was studied, and lithium iron phosphate anode material prepared using iron phosphate as the phosphorus source and iron source through the method of sor-gel. Structure and microstructure of the lithium iron phosphate material were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope, and its electrochemical properties also were investigated. The results show that the phosphorus content of the prepared iron phosphate is 16.38% and iron content is 29.30% when the molar ratio of wet-process phosphoric acid and ferrous sulfate is 1:1, the product closing to two water's iron phosphate. The lithium iron phosphate anode material prepared using the iron phosphate was charged-discharged under 0.1C ratio, its first specific discharge capacity reaching up to 144.4 mAh/g. Finally the discharge capacity reaches to 141.6 mAh/g. and the attenuation rate is 1.94% after 40 times charge-discharge cycle, which demonstrates a excellent performance circulating rate.

Key words: wet- process phosphoric acid; iron phosphate; lithium iron phosphate; electrochemistry properties