

节省锂资源的磷酸铁锂水热合成路径

李 林¹ 刘振新² 徐 蓓² 李晶晶² 吴德鹏² 李鸿阳² 张 晓²
姚纪伟² 邵 晨² 贾巧娟² 方少明² 王力臻² 邢 宇^{2*}

(1.新乡市质量技术监督检验测试中心,新乡 453000;

2.郑州轻工业学院材料与化学工程学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘 要 水热晶化工艺可以显著减轻产物颗粒团聚的不利影响。以硫酸亚铁为铁源的磷酸铁锂水热合成法,所耗氢氧化锂达到化学计量的 3 倍,严重浪费锂资源。研究发现以碳酸亚铁为铁源,在合适的酸度条件下,可以通过水热晶化工艺制备出颗粒团聚轻微的磷酸铁锂正极材料,与硫酸亚铁水热法相比能有效节省 2/3 的锂源,在 0.1C 条件下,包覆 3%(wt,质量分数)碳制得的磷酸铁锂正极材料具有较高的放电比容量,达到 161mAh/g。

关键词 磷酸铁锂,锂离子电池,碳酸亚铁,水热晶化

Lithium saving route for hydrothermal synthesis of LiFePO_4

Li Lin¹ Liu Zhenxin² Xu Bei² Li Jingjing² Wu Depeng² Li Hongyang² Zhang Xiao²
Yao Jiwei² Shao Chen² Jia Qiaojuan² Fang Shaoming² Wang Lizhen² Xing Yu²

(1.Xingxiang Bureau of Quality and Technical Supervision,Xinxian 453000;

2.Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science,School of Materials and Chemical Engineering,Zhengzhou University of Light Industry,Zhengzhou 450002)

Abstract Hydrothermal crystallization may significantly alleviate the negative effects due to aggregation of product particles.The hydrothermal synthesis of LiFePO_4 using ferrous sulfate as the iron source consumed lithium hydroxide to three times of its stoichiometric amount,which wasted lithium resource. LiFePO_4 with less-aggregated particles may be hydrothermally synthesized at suitable acidity using ferrous carbonate as the iron source was found,which effectively saved 2/3 of the lithium source compared with the hydrothermal method using ferrous sulfate.The lithium iron phosphate coated with 3wt% carbon exhibitd a high discharge capacity of 161mAh/g at 0.1C.

Key words lithium iron phosphate,lithium-ion battery,ferrous carbonate,hydrothermal crystallization

在二次电池正极材料中,磷酸铁锂具有安全性高、资源丰富和环境友好的核心竞争力^[1-2],在电动工具、电动自行车和电动客车等领域应用广泛^[3-7]。纯相磷酸铁锂的电导率较低,施加一定的碳包覆层是增加其电导率、改善其充放电性能的最重要途径^[8-14]。水热晶化工艺可以显著减轻产物颗粒团聚的不利影响^[15]。以硫酸亚铁为铁源的磷酸铁锂水热合成法,所耗氢氧化锂达到化学计量的 3 倍,严重浪费锂资源^[16]。曾有使用碳酸亚铁以固相烧结法制备磷酸铁锂的报道^[17],但使用碳酸亚铁以水热晶化法制备磷酸铁锂的研究鲜见报道。本研究以碳酸

亚铁为铁源,在合适的酸度条件下,通过水热晶化工艺制备出颗粒团聚轻微的磷酸铁锂正极材料,与硫酸亚铁传统水热法相比能够节约 2/3 的锂源。

1 实验部分

1.1 样品制备

铁(Fe)、磷(P)、锂(Li)源分别来自碳酸亚铁($\text{FeCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、磷酸(H_3PO_4)、氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)。样品的原料配合比与水热晶化合成条件见表 1。将 Fe、P、Li 源按照一定摩尔配合比加入加厚型不锈钢水热反应釜(采用加厚型进口聚四氟材质

基金项目:国家自然科学基金(U1204202);河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(#2013GGJS-112);郑州轻工业学院第五批大学生创新实验项目(#5-49);郑州轻工业学院第十一批教改与研究项目(#11-13)

作者简介:李林(1973-),男,高级工程师,主要研究方向为电化学。

联系人:邢宇。

衬里),加入适量去离子水并强力搅拌,然后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)水热晶化。水热反应后先行冷却,然后过滤、洗涤、再采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)真空干燥,即制得无碳型磷酸铁锂材料,分别记为 M1、M2 和 M3。

表 1 样品的原料配合比与水热晶化合成条件

样品代码	FeCO ₃ :H ₃ PO ₄ :LiOH(摩尔配合比)	水热晶化工艺
M1	1:1:1	220℃, 72h
M2	1:1:1	280℃, 72h
M3	1:1.35:1	220℃, 72h

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2500 型, 日本 Rigaku 公司)对样品进行测试, 辐射源为 Cu K α ($\lambda = 0.15406\text{nm}$), 管电压 40.0kV, 管电流 40mA, 扫描速率 2°/min, 扫描范围为 $2\theta = 5 \sim 95^\circ$ 。采用表面积与孔径分析仪(NOVA1000 型, Quantachrome 公司)测量样品的孔结构。采用场发射电子显微镜(FE-SEM, SM-7001F 型, 日本 JEOL 公司)观察样品的形貌。采用元素分析仪(Vario EL III 型, Elementar 公司)对样品碳包覆的含碳量进行测定。

1.3 正极片制作和扣式电池装配

将磷酸铁锂粉体材料(M3)与碳源(抗坏血酸)和无水乙醇混合研磨 1h, 真空干燥后在氩气气氛下于 800℃煅烧 2h, 制得碳包覆磷酸铁锂(LiFePO₄/C)复合正极材料。LiFePO₄/C 复合正极材料中碳的含量为 3%(wt, 质量分数, 下同)。正极组成为碳包覆磷酸铁锂粉末: Super P 碳黑: 聚偏氟乙烯(PVDF)(质量配合比为 80:15:5), 加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 均匀涂覆在铝箔上, 干燥后冲片、冷压、称量, 制得正极片。采用手套箱(GBL-1 型, 长沙天创粉末技术有限公司)在氩气气氛条件下装配 CR2016 型扣式磷酸铁锂电池。金属锂片为负极。隔膜型号为 Celgard 2400。电解液为 1mol/L 六氟磷酸锂(LiPF₆)溶液[碳酸乙烯酯(EC):碳酸二乙酯(DEC):碳酸二甲酯(DMC)=1:1:1, 体积配合比]。

1.4 充放电测试

采用自动充放电测试仪(NEWARE CT-3008W 型, 深圳市新威尔电子有限公司)对扣式电池进行充放电测试, 25℃。充电方法(0.1C 充电):先以 0.1C 的电流恒流充电至 4.3V, 然后在 4.3V 恒压充电至电流降至 0.05C 为止。放电方法(0.1C 放电):以 0.1C 的电流恒流放电至电压降至 2.5V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

样品的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, 图中柱状线“R0”代表磷酸铁锂的标准 XRD 谱线(Triphylite, JCPDS No. 83—2092), “F0”是 FeCO₃·H₂O 原料的 XRD 谱线, 其最强峰位于 2θ 为 32.0°处, 该衍射峰与磷酸铁锂位于 2θ 为 32.2°处的衍射峰较为临近; 在磷酸铁锂位于 20.8°、29.7°、35.6°处的衍射峰附近, FeCO₃·H₂O 原料(“F0”)则均无衍射峰; M1 合成的原料中 FeCO₃ 与 H₃PO₄ 的摩尔配合比为 1:1, 在 220℃水热晶化 72h 后, 滤液酸度即 pH=6, 这说明样品 M1 由磷酸铁锂相和碳酸亚铁相共同组成, 表明在长达 72h 的 220℃水热反应之后碳酸亚铁原料未能完全转化; 样品 M2 合成原料中 FeCO₃ 与 H₃PO₄ 的摩尔配合比仍保持为 1:1, 在 280℃的更高温度下水热晶化 72h 后, 滤液酸度即 pH 仍为 6, 表明样品 M2 由磷酸铁锂相和碳酸亚铁相共同组成, 在 280℃的更高温度下的水热反应之后, 碳酸亚铁原料仍旧未能完全转化; 样品 M3 合成的原料中 FeCO₃ 与 H₃PO₄ 的摩尔配合比为 1:1.35, 在 220℃水热晶化 72h 后, 滤液酸度即 pH=4, 表明样品 M3 由磷酸铁锂单相组成, 说明在更低酸度的水热反应之后, 碳酸亚铁原料能够完全转化为目的产物磷酸铁锂, 而且在 220℃的较低温度下即可反应完全。

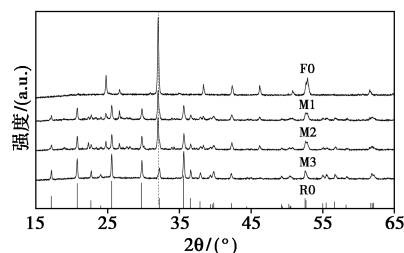


图 1 样品的 XRD 谱图

2.2 孔结构分析

样品 M3 包覆 3% 碳的 N₂ 吸附/脱附等温线见图 2。从图可以看出, 样品 M3 包覆 3% 碳的 N₂ 吸附/脱附等温线符合 IUPAC 规定的第 IV 型(type IV)等温线, 等温线上的“滞后环”属于 IUPAC 规定的第 H3 型滞后环, 说明样品 M3 中的颗粒堆砌出了狭缝状孔结构^[18]。样品 M3 碳包覆型磷酸铁锂的布鲁诺-埃麦特-泰勒(BET)比表面积为 10.2m²/g, 符合国家标准(GB-T 30835—2014)关于碳包覆型磷酸铁锂比表面积应低于 30.0m²/g 的要求, 也符合

有色金属行业标准(YS/T 1027—2015)关于碳包覆型磷酸铁锂比表面积应不大于 $20.0\text{ m}^2/\text{g}$ 的要求。

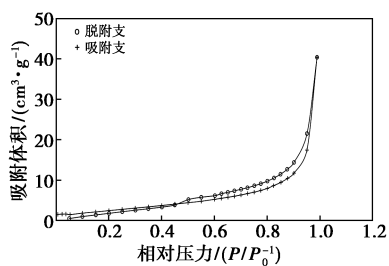


图2 样品 M3 包覆 3% 碳后的 N_2 吸附/脱附等温线

样品 M3 包覆 3% 碳的介孔分布见图 3。从图可以看出,样品 M3 碳包覆磷酸铁锂的孔径主要分布于 $4\sim 6\text{ nm}$ 的介孔区间。

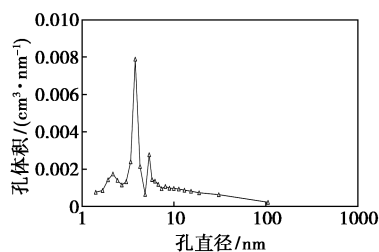


图3 样品 M3 包覆 3% 碳的介孔分布

2.3 FE-SEM 分析

样品 M3 的 FE-SEM 图见图 4。从图可以看出,经过水热晶化工艺制得的样品 M3 与沉淀法制得的磷酸铁锂的形貌存在严重颗粒团聚现象不同,不存在颗粒严重团聚的现象,而具有颗粒较为离散的形貌,这也是水热晶化工艺的一个优点所在,样品 M3 的颗粒呈棒状,长 $2\sim 6\mu\text{m}$,宽 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。

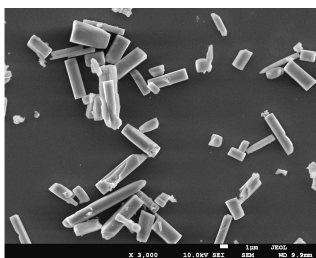


图4 样品 M3 的 FE-SEM 图

2.4 电化学性能分析

磷酸铁锂纯相的理论最大放电比容量为 170 mAh/g 。含碳量 3% 的碳包覆型磷酸铁锂的理论最大放电比容量为 165 mAh/g 。

将样品 M3 制成扣式电池的形式测量其充放电性能。样品 M3 包覆 3% 碳的 0.1C 充放电曲线见图 5。从图可以看出,样品 M3 的 0.1C 放电比容量高达 161 mAh/g ,接近理论最大放电比容量,说明碳

酸亚铁为铁源制得的磷酸铁锂正极材料具有较高的 0.1C 放电比容量。

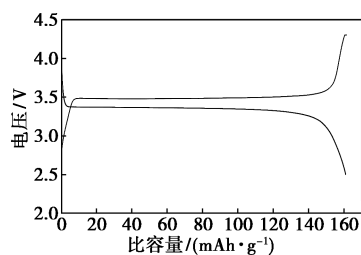


图5 样品 M3 包覆 3% 碳的 0.1C 充放电曲线

3 结论

以碳酸亚铁为铁源,在合适的酸度条件下,可以通过水热晶化工艺制得磷酸铁锂正极材料。与以硫酸亚铁为铁源的水热法相比,碳酸亚铁水热法无需使用过量的氢氧化锂,可以有效节省 $2/3$ 的锂源,包覆 3% 碳制得的磷酸铁锂正极材料具有较高的 0.1C 放电比容量,达到 161 mAh/g 。

纯相磷酸铁锂的电导率较低,施加一定的碳包覆层是增加其电导率、改善其充放电性能的最重要途径。

参考文献

- [1] Qin X, Yang G, Gao J, et al. LiFePO_4/C cathode material modified by polyacrylamide[J]. J Inorg Mater, 2016, 31(5): 517-522.
- [2] Major K, Veilleux J, Brisard G. Lithium iron phosphate powders and coatings obtained by means of inductively coupled thermal plasma[J]. J Therm Spray Technol, 2016, 25(1/2): 357-364.
- [3] Ha S, Ramani V, Lu W, et al. Optimization of inactive material content in lithium iron phosphate electrodes for high power applications[J]. Electrochim Acta, 2016, 191: 173-182.
- [4] Lee J, Shen H, Li C. Three-phase inductive-coupled structures for contactless PHEV charging system[J]. Int J Electron, 2016, 103(7): 1083-1097.
- [5] 刘曰锋. 中低速磁浮列车锂电池的选型分析[J]. 科技经济导刊, 2016(6): 108-108.
- [6] 聂小勇, 蒋兴, 陈波波, 等. 并联磷酸铁锂电池在 110kV 变电站的应用研究[J]. 电源技术, 2016, 40(5): 979-981.
- [7] Wang J, Sun X. Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO_4 cathode materials for lithium ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(1): 5163-5185.
- [8] Liu Z, Xu B, Xing Y, et al. Determination of the relationship between particle size and electrochemical performance of uncoated LiFePO_4 materials[J]. J Nanopart Res, 2015, 17(3): 1-12.

(下转第 193 页)