

制备过程 pH 值对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 LiFePO_4 性能的影响

郑俊超, 李新海, 王志兴, 郭华军, 王丹琴

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , H_2O_2 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料合成 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体, 考察制备过程溶液 pH 值对合成 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体性能的影响; 将 Li_2CO_3 , $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和乙炔黑球磨混合, 通过低温固相反应合成 LiFePO_4 。用 X 射线衍射和扫描电镜对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 LiFePO_4 进行结构和表面形貌表征, 研究不同 pH 值条件下合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体为原料对制备的 LiFePO_4 电化学性能的影响。结果表明: 溶液 pH 值 1.5 时制备的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中含有少量 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ 杂质, 当 pH 分别为 2、3、4 和 5 时, 合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 均为纯相。pH 值为 2 左右合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体制备出的 LiFePO_4 具有良好的电化学性能; 其振实密度达 1.11 g/cm^3 。

关键词: 锂离子电池; LiFePO_4 ; $\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 电化学性能

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Effect of pH value on performance of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and LiFePO_4 in synthesis process

ZHENG Jun-chao, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, WANG Dan-qin

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ precursor was synthesized from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , H_2O_2 and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ under various pH value. LiFePO_4 cathode material was then synthesized by low temperature sintering of the homogeneous mixture of Li_2CO_3 , acetylene black and $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The effect of the solution pH on the performance of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was characterized. The structures of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and LiFePO_4 were characterized by XRD and SEM. The effect of the solution pH on the electrochemical performance of LiFePO_4 was discussed. The results show that no impurities exist in the $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ synthesized at pH value ranging in 2 and 5. LiFePO_4 made from $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ precursor synthesized under the condition that the solution pH is about 2 show excellent electrochemical performance, and the tap density reaches 1.11 g/cm^3 .

Key words: lithium ion batteries; LiFePO_4 ; $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; electrochemical performance

橄榄石型锂离子电池正极材料 LiFePO_4 具有资源丰富、环境友好以及优越的安全性^[1], 被认为是新一代锂离子电池的首选正极材料^[2-3]。

合成 LiFePO_4 的方法众多, 如高温固相反应^[4], 水热合成^[5], 溶胶-凝胶法^[6], 共沉淀法^[7-8], 微波烧结法^[9], 碳热还原法^[10]。其中最常用的是高温固相法, 一般采用 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Li_2CO_3 或 LiOH 为反应物, 均匀混合

后在惰性气氛或还原性气氛下经高温煅烧一段时间合成 LiFePO_4 。

DELACOURT^[11]在低温合成磷酸盐系列锂离子电池材料时, 探讨过制备过程中 pH 值对合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构的影响; 朱柄权等^[12]曾用共沉淀法制备 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体, 然后与乙炔黑混合, 在惰性气氛保护下, 利用碳热还原反应法制备 LiFePO_4 。然而, 他们并没有考虑溶液 pH 值对合成 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

前驱体的性能的影响, 以及对合成 LiFePO_4 的电化学性能的研究。

1 实验

1.1 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的制备

配制浓度均为 0.1 mol/L 的 FeSO_4 溶液和 H_3PO_4 溶液, 以一定的流速同时加入烧杯中, 并强烈搅拌, 将烧杯置于恒温水浴中, 温度保持 60 °C。反应 5 min 后, 加入过量 H_2O_2 (浓度为 30%), 用氨水 (浓度为 30%) 调节 pH 值, 溶液中出现大量白色沉淀。搅拌 15 min, 过滤洗涤, 在 120 °C 烘 12 h, 得到浅黄色粉末。

1.2 LiFePO_4/C 的制备

将烘干后的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与 Li_2CO_3 按摩尔比 1:0.5 混合, 并加入过量的 10% 乙炔黑, 充分球磨后, 装入管式炉中。在氩气保护下, 于 650 °C 煅烧 12 h, 得到 LiFePO_4/C 。采用碳硫分析法测得其碳含量为 10% 左右。

1.3 材料表征

采用 CS800 红外碳硫检测仪 (Eltar 公司, 德国) 对合成材料中的碳含量进行分析。用 X 射线衍射仪 (Rint-2000, Rigaku) 和扫描电镜 (JEOL, JSM-5612LV) 研究样品的晶体结构和表面形貌。粒度分析仪由 Malvern Instruments Ltd 生产。比表面采用北京汇海宏纳米科技有限公司生产的 3H-2000 全自动氮吸附比表面积测试仪测试。振实密度的测定: 将 20 g 样品置入 50 mL 量筒中并振实至体积不再有明显变化, 则其振实密度 $\rho = 20/V$ (g/cm^3), 其中 V 为样品振实后的体积 (cm^3)。

1.4 电池组装和测试

实验电池正极片由合成的 LiFePO_4 、导电剂乙炔黑与粘结剂 PVDF 按质量比 8:1:1 混合, 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 均匀涂覆在铝箔上, 于 60 °C 的真空干燥箱中干燥 4 h。负极为金属锂, 电解液为 1 mol/L LiPF_6 的 EC+DEC (1:1) 溶液, 隔膜为 Celgard 2400 膜, 在氩气保护的手套箱内装配成 CR2025 型扣式电池。充放电测试在 Neware 公司生产的充放电测试仪上完成, 测试的温度为常温, 充放电电压范围为 2.5~4.1 V。

2 结果讨论

2.1 pH 值对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 性能的影响

2.1.1 pH 值对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 物相的影响

根据 DELACOUR^[11] 建立的溶解性曲线可以看出, 当溶液 pH 值为 2~8 之间时, $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 可以稳定存在。为了研究不同 pH 值对合成 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的性能的影响, 本研究控制 pH 值分别为 1.5, 2, 3, 4 和 5 进行研究。图 1 所示为不同 pH 值条件下合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 经过 620 °C, 20 h 热处理后转化为晶态的 FePO_4 的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 除 pH=1.5 时 XRD 谱中有明显的 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ 杂质峰外, 其他 pH 值如 2, 3, 4 和 5 时的衍射峰与纯相 FePO_4 (JCPDS 29-715) 谱吻合, 说明合成的 FePO_4 均为纯相, 并且为六方层状结构^[13]。

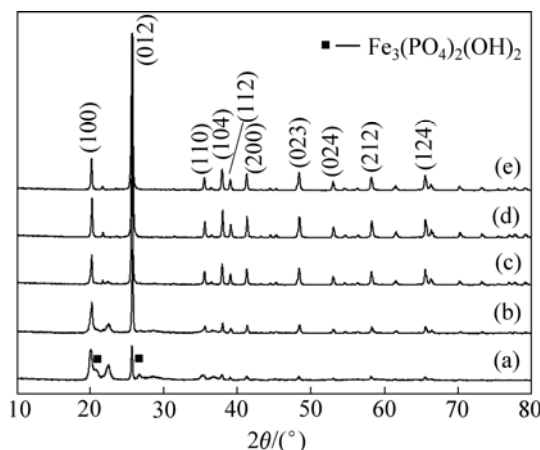


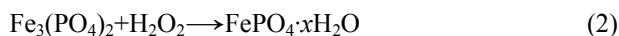
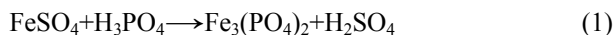
图 1 pH 值不同时合成的 FePO_4 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of FePO_4 prepared at different pH values: (a) pH=1.5; (b) pH=2; (c) pH=3; (d) pH=4; (e) pH=5

2.1.2 pH 值对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 形貌的影响

图 2 所示为不同 pH 条件下合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的扫描电镜图。由图 2 可知, 所合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 颗粒细小, 粒径分布较均匀, 且随着 pH 值的升高, 合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的颗粒粒径呈减小的趋势。

$\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的具体形成反应过程如下:



随着氨水的加入, 反应 (1) 生成的 H_2SO_4 被迅速中和, 溶液 pH 值升高, 反应迅速向右移动, 并生成更多的 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, 这势必会增加 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 的过饱和度, 同样也会增加 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的过饱和度。根据胶

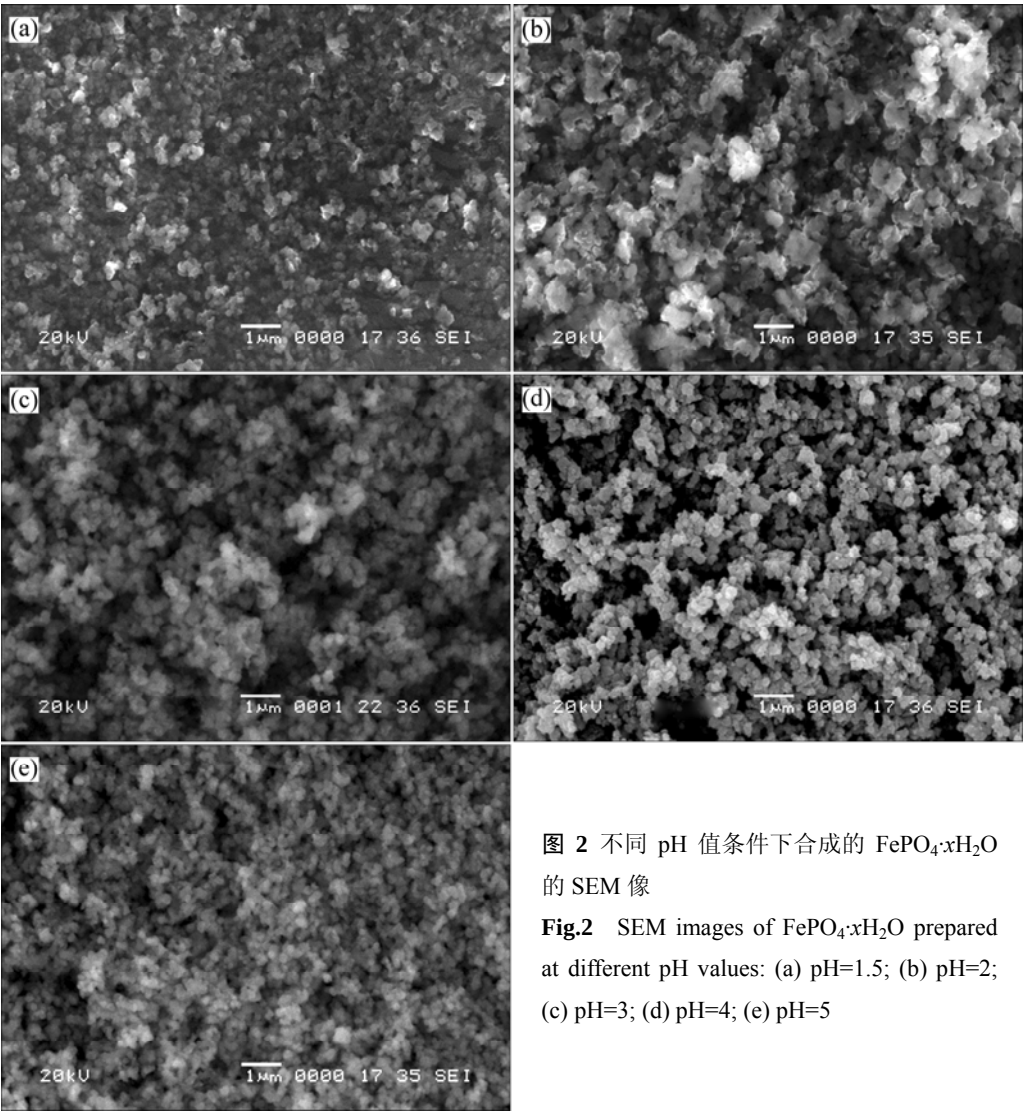


图 2 不同 pH 值条件下合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 像

Fig.2 SEM images of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ prepared at different pH values: (a) pH=1.5; (b) pH=2; (c) pH=3; (d) pH=4; (e) pH=5

体理论,胶体的生成过程是新相的生成及其增长的过程,过程的推动力可以近似用自由能差值来描述^[14]。由简化的 Van't Hoff 方程式进行计算^[14]:

$$\Delta G \approx -RT\Delta c / c$$

式中 Δc 为过饱和度; c 为物质在溶液中的浓度; ΔG 为自由能差值。

可以看出,过饱和度 Δc 越大,引起 ΔG 越负,核化速率越快。即随着溶液 pH 值的升高, $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的成核速率加快,在调 pH 值后的一瞬间会形成大量晶核(即爆发式成核),晶核的生长速率相对减慢^[14],从而最后形成粒径较小的颗粒。所以,随着溶液 pH 值的上升,合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的颗粒呈逐渐减小的趋势。

2.1.3 pH 值对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 性能参数的影响

LiFePO_4 的振实密度低是限制其大规模应用的一个很大的问题。前驱体颗粒粒径、比表面积及振实密

度势必对合成的 LiFePO_4 的振实密度有影响。不同 pH 条件下制备的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体的比表面积和振实密度如表 1 所示。可见,随着 pH 值的上升,样品的粒度减小,比表面有所增加,振实密度则逐渐变小。从 LiFePO_4/C 材料合成的方面来说,前驱体的粒径小、

表 1 不同样品的性能参数

Table 1 Performance parameters of samples with different pH values			
pH	Granularity/ μm	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Tap density/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
1.5	2.12	16.32	0.63
2.0	2.30	15.30	0.71
3.0	1.54	18.65	0.60
4.0	1.38	22.60	0.56
5.0	1.09	28.51	0.46

比表面积大,反应的活性也越大,反应所需要的温度就越低,合成效率就越高;然而,从电池的制作工艺来说,颗粒小、比表面积大会引起材料的振实密度低,将会导致材料的体积能量密度低,难以得到应用。从上面 2 个方面来考虑,前驱体制备过程中 pH 值不宜过高。

2.2 pH 值对 LiFePO_4/C 性能的影响

A1, A2, A3 和 A4 表示 pH 值分别为 2, 3, 4 和 5 时制备出的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,在氩气气氛下经 650°C 碳热还原 12 h 后得到的 LiFePO_4/C ,其碳含量分别为 10.5%, 10.32%, 10.2% 和 10.9%。图 3 所示为所得到的 LiFePO_4 物相分析图谱。从图 3 可以看出,在以 pH 值分别为 2, 3, 4 和 5 时合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体合成的 LiFePO_4 中的衍射峰位置与纯的正交橄榄石结构 LiFePO_4 (JCPDS40-1499) 的衍射峰位置几乎相同,说明合成的 LiFePO_4 为纯相^[15]。过量的碳以无定型态存在,对 LiFePO_4 晶体结构没有影响。

图 4 所示为以不同 pH 条件下合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,在氩气气氛下经 650°C 碳热还原 12 h 后得到的 LiFePO_4 的 SEM 像。图中大颗粒为 LiFePO_4 ,絮状物为无定型碳。根据 PROSINI 等的研究,加碳量为 10% 时, LiFePO_4/C 材料的电导率为 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,比纯相的电导率(10^{-10} S/cm)提高 7 个数量级^[16]。也就是说,碳均匀地分布在 LiFePO_4 之间,能显著提高

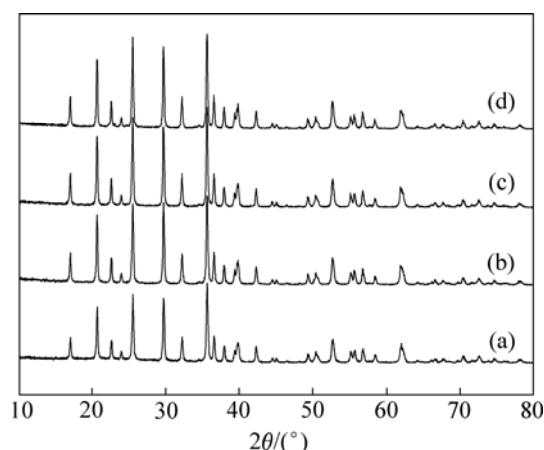


图 3 不同 pH 值条件下合成的 LiFePO_4 的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of LiFePO_4 prepared at different pH values: (a) pH=2; (b) pH=3; (c) pH=4; (d) pH=5

LiFePO_4 的电导率。比较图 4 与图 2 还可以看出,合成的 LiFePO_4 颗粒粒径随 pH 值的变化趋势与前驱体颗粒粒径变化趋势一致,即随着 pH 值的升高,合成出的 LiFePO_4 的颗粒逐渐变小。图 4(b)所示的颗粒团聚比较明显,图 4(c)和图 4(d)所示的颗粒虽然粒子比较小,有利于锂离子的扩散,然而,由于比表面能较高,颗粒间的引力比较大,导致颗粒团聚,并且碳包覆也不明显,不利于提高材料的电子导电性;另一方面,颗粒粒径太小也容易导致材料的振实密度低。图 4(a)所示为 pH 值为 2 时合成的 LiFePO_4 的 SEM 像,可

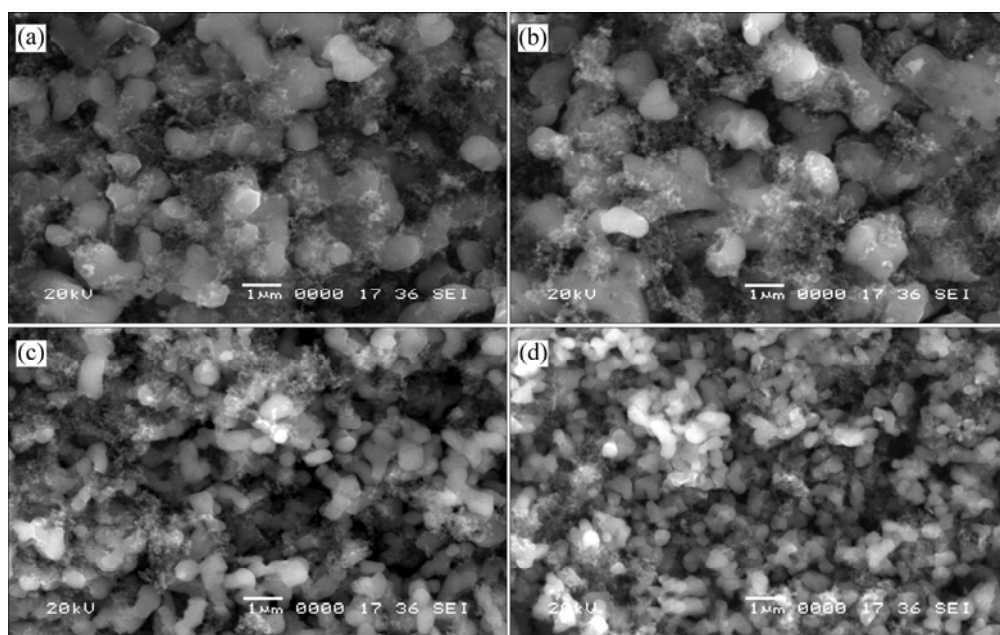


图 4 不同 pH 值条件下合成的 LiFePO_4 的 SEM 像

Fig.4 SEM images of LiFePO_4 prepared at different pH values: (a) pH=2; (b) pH=3; (c) pH=4; (d) pH=5

以看出粒子呈类球形, 其颗粒粒径分布均匀, 一次粒子粒径为 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 并且粒子被絮状的无定型碳包围, 絮状碳颗粒在 LiFePO_4 颗粒之间形成碳桥, 增强 LiFePO_4 的导电性, 提高活性物质的利用率^[16], 从而有利于提高 LiFePO_4 的比容量。

图 5 所示为以不同 pH 值条件下合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 在氩气气氛下 650°C 碳热还原 12 h 得到的 LiFePO_4 在 0.1C 倍率下的首次放电曲线。其中 pH 值为 2, 3, 4 和 5 时的首次放电曲线分别用符号 S1, S2, S3 和 S4 表示。

从图 5 可以看出, S1、S2、S3 和 S4 的放电比容量分别为 145.4、137、117.2 和 115.3 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。其中 S1 的放电比容量最高, S4 放电比容量最低, 即当溶液 $\text{pH}=2$ 时, 由合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体制备出的 LiFePO_4/C 复合材料的首次放电性能最优良。图 6 所示为 $\text{pH}=2$ 条件下合成的 LiFePO_4/C 在不同倍率下的放电曲线和循环曲线。可以看出, 随着放电电流的增大, 电池的放电比容量逐渐减小, 在 0.2C , 0.5C 和 1C 放电时, 首次放电容量分别为 139, 131 和 126 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。从图 6(b)所示的不同倍率放电的循环曲线可以看出, 在该条件下合成的 LiFePO_4/C 材料在中等倍率放电条件下具有良好的循环性能。在 0.1C , 0.2C , 0.5C 和 1C 倍率下经 50 次循环后, 容量的保持率分别为 98%, 97.8%, 97.7% 和 97.6%。此外, 该样的振实密度高达 1.11 g/cm^3 。

综上所述, 制备过程中 pH 值对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 LiFePO_4/C 性能的影响很大, 经研究发现, pH 值应该控制在 2 左右。

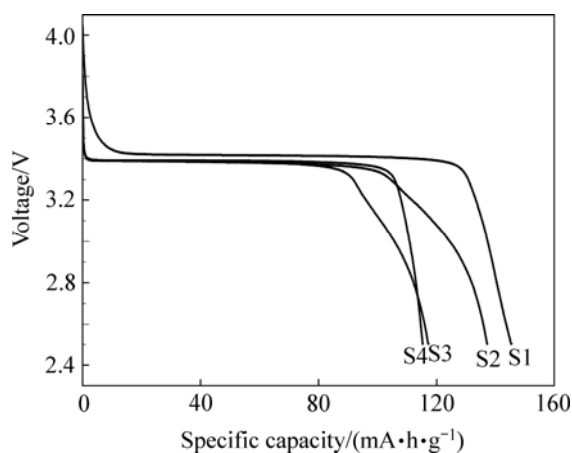


图 5 不同 pH 值条件下合成 LiFePO_4/C 的放电曲线

Fig.5 Discharge curves of LiFePO_4/C prepared at different pH values: S1— $\text{pH}=2$; S2— $\text{pH}=3$; S3— $\text{pH}=4$; S4— $\text{pH}=5$

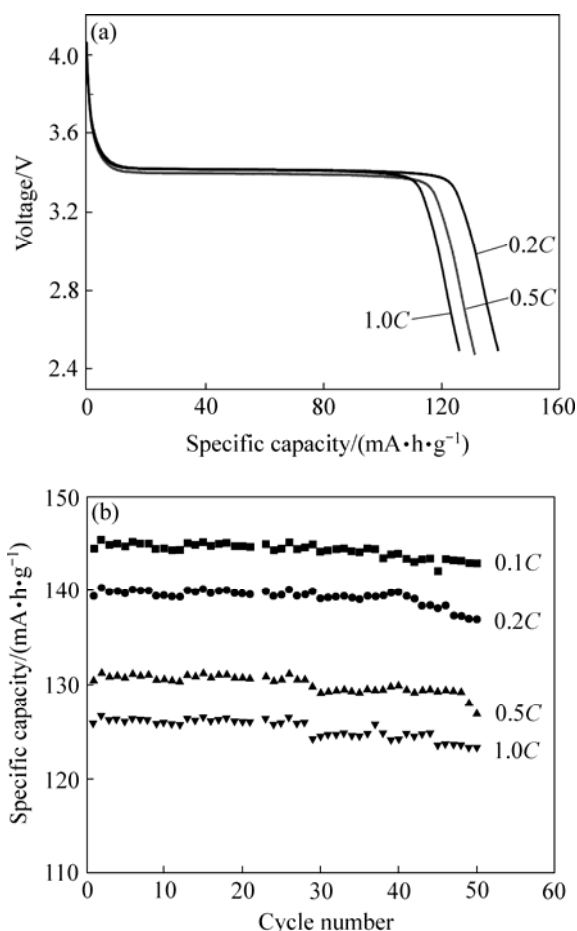


图 6 $\text{pH}=2$ 时合成的 LiFePO_4/C 的不同倍率放电曲线和循环图

Fig.6 Discharge curves(a) and cycling performance(b) of LiFePO_4/C prepared at $\text{pH}=2$

3 结论

1) 以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , H_2O_2 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过共沉淀法在不同 pH 值条件下合成了 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体, 结果表明: pH 值在 1.5 时制备出的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中含有少量 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ 杂质, 当 pH 值分别为 2, 3, 4 和 5 时合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 均为纯相。

2) 可以通过控制制备过程中 pH 值来定性控制 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 LiFePO_4 粒径; 制备出的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 LiFePO_4 颗粒粒径随制备过程 pH 值的变化趋势是一致的, 即都随着 pH 值的升高, 颗粒粒径逐渐变小。

3) 以 $\text{pH}=2$ 条件下合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备出的 LiFePO_4/C 复合材料电化学性能优于其他 pH 值下合成的 LiFePO_4/C , 该样于 0.1C 倍率下的首次放

电容量达到 145 mA·h/g, 50 次循环后容量保持率高达 98%; 并且其振实密度高达 1.11 g/cm³。

REFERENCES

- [1] PANHI 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] YAMADA A, CHUNG S C, HINOKUMAK. Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(3): A224–A229.
- [3] HUANG H, YIN S C, NAZAR L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(10): A170–A172.
- [4] MI C H, CAO G S, ZHAO X B. Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated LiFePO₄ [J]. *Material Letters*, 2005, 59(1): 127–130.
- [5] MELIGRANA G, GERBALDI C, TUEL A, BODOARDO S, PENAZZI N. Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO₄[J]. *J Power Sour*, 2006, 160(1): 516–522.
- [6] HU Yao-qin, DOEFF M M, KOSTECHI R, FINONES R. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO₄[J]. *J Electrochemical Soc*, 2004, 151(12): 1279–1285.
- [7] PARK K S, SON J T, CHUNG H T, KIM S J, LEE C H, KIM H G. Synthesis of LiFePO₄ by co-precipitation and microwave heating[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(10): 839–842.
- [8] ARNODE G, GARCHE J, HEMMER R, STROBELE S. Fine-particle iron phosphate LiFePO₄ synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique[J]. *J Power Sour*, 2003, 119/121: 247–251.
- [9] HIGUCHI M, KATAYAMA K, AZUMA Y. Synthesis of LiFePO₄ cathode material by microwave processing[J]. *J Power Sour*, 2003, 119/121: 258–261.
- [10] BAKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. Lithium iron (II) phosphate olivines prepared by a novel carbonthermal reduction method[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6(3): A53–A55.
- [11] DELACOURT C, WURM C, REALE P. Low temperature preparation of optimized phosphates for Li-battery applications[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 173(1/4): 113–118.
- [12] 朱炳权, 李新海, 张宝, 王志兴, 郭华军. 改进的碳热还原法制备正极材料 LiFePO₄/C[J]. *电池*, 2005, 35(6): 445–447.
- ZHU Bing-quan, LI Xin-hai, ZHANG Bao, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Synthesis of LiFePO₄/C cathode material by modified carbonthermal method[J]. *Battery Bimonthly*, 2005, 35(6): 445–447.
- [13] 雷敏, 应皆荣, 姜长印, 万春荣. 高密度球形 LiFePO₄ 的合成及性能[J]. *电源技术*, 2006, 30(1): 11–13.
- LEI Min, YING Jie-rong, JIANG Chang-yin, WANG Chun-rong. Preparation and characteristic of high-density spherical LiFePO₄[J]. *Chinese Journal of Power Sour*, 2006, 30(1): 11–13.
- [14] 郑忠. 胶体科学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989: 17–18.
- ZHENG Zhong. Introduction to colloid science[M]. Beijing: High Education Press of China, 1989: 17–18.
- [15] HUANG H, YIN S C, NAZAR L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rate[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(10): A170–173.
- [16] PROSINI P P, ZANE D, PASQUALI M. Improved electrochemical performance of a LiFePO₄ based composite cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(23): 3517–3523.

(编辑 龙怀中)