文章编号: 1004-0609(2011)01-0125-06

球形磷酸铁锂正极材料制备中试研究

孙学磊, 戴永年, 姚耀春

(昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093)

摘 要:用湿法球磨-喷雾干燥法制备 LiFe_{0.98}Mg_{0.02}PO₄/C 复合正极材料;用激光粒度分析仪、X 射线衍射仪、扫 描电镜和恒流充放电等对前驱体和磷酸铁锂样品进行表征;考察不同球磨工艺对磷酸铁锂颗粒形貌、粒度分布、 振实密度和电化学性能的影响。结果表明:用湿法球磨-喷雾干燥法可以制得球形颗粒、高振实密度且电化学性 能优良的磷酸铁锂正极材料,原料经粗磨后再超细球磨制得的材料性能更佳,振实密度达 1.67 g/cm³,在 0.1 C、 0.5 C 和 1.0 C 倍率下的首次放电比容量分别为 151、143 和 132 mA·h/g。

关键词: 锂离子电池; LiFePO₄; 喷雾干燥; 电化学性能

中图分类号: TM 912.9 文献标志码: A

Pilot scale production of spherical LiFePO₄/C cathode material

SUN Xue-lei, DAI Yong-nian, YAO Yao-chun

(National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ composite cathode material was prepared by wet ball milling-spray drying method. The precursors and LiFePO₄ samples were characterized by laser particle size analyzer, XRD, SEM, and electrochemical charge-discharge tests. The effects of different ball milling processes on the morphologies, particle size distribution, tap density and electrochemical performance of LiFePO₄ were investigated. The results show that spherical LiFePO₄ with high density and good electrochemical performance can be synthesized by wet ball milling–spray drying method, and LiFePO₄ prepared by the two-step ball milling has a tap density of 1.67 g/cm³, which presents large reversible discharge capacities of 151, 143 and 132 mA·h/g at 0.1 *C*, 0.5 *C* and 1.0 *C* rate, respectively.

Key words: lithium ion battery; LiFePO₄; spray drying; electrochemical performance

锂离子电池用橄榄石型 LiFePO4 正极材料因具有 结构稳定、理论比容量较高、原料来源丰富、环境友 好等诸多优点而成为近年来的研究热点。但是,由晶 体本身结构所决定的电子电导率低及锂离子扩散系数 小的缺点使其高倍率充放电时的可逆比容量降低,限 制了该材料的大规模商业化应用^[1-3]。目前,增强 LiFePO4 材料的导电性、提升其大电流充放电比容量 的方法主要有颗粒细化^[4]、包覆碳^[5-6]和离子掺杂^[2,7]3

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2009ZC002X)

收稿日期: 2010-01-11; 修订日期: 2010-04-16

通信作者:姚耀春,博士;电话: 0871-5161583; E-mail: yaochunyao@gmail.com

种。但是,颗粒过细或掺入过多的碳可能降低粉体的 振实密度,并使材料的加工性能变差。

为了得到电化学性能优良、以 LiFePO₄ 为主体的 正极材料,人们已经尝试采用不同原料的多种制备方 法。传统固相法是将所需原料粉末进行简单混合,存 在原料颗粒较粗大且反应活性较差、原料混合不均、 产物的颗粒和组成不均匀、反应温度高及时间长等缺 点。共沉淀法、溶胶-凝胶法等湿化学方法可以实现 原料在分子水平上的均匀混合,但是往往存在步骤繁 琐、周期长、消耗较多化学试剂、条件控制苛刻等缺 点,且颗粒形状也不规则^[8]。

喷雾干燥法是将原料溶液或悬浊液用雾化器分散 成雾滴,并使热空气或其他气体与雾滴直接接触,从 而使溶剂瞬间蒸发得到粉末的一种干燥过程。通过喷 雾干燥可以得到形状一致、大小均匀的固体颗粒,且 每个颗粒的化学成分均匀。因此,喷雾干燥法具有湿 化学方法的优点而克服了其缺点^[9-11]。

本实验采用湿法球磨-喷雾干燥法制备球形磷酸 铁锂正极材料,同时进行包覆碳和离子掺杂改性,探 索较为经济、简单的磷酸铁锂正极材料的工业化制备 方法。

1 实验

1.1 材料的制备

按照目标产物为 LiFe_{0.98}Mg_{0.02}PO₄ (50 kg)分别称 取适量的碳酸锂(Li₂CO₃, 99.5%, 粒度 *D*₅₀=4.2 µm)、 草酸亚铁(FeC₂O₄·2H₂O, 99.0%, 粒度 *D*₅₀≤10 µm)、 乙酸镁(Mg(CH₃COO)₂·4H₂O, 分析纯)和磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄, 99.0%)。以蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁, 分析纯)为碳 源,按含碳量 5%(质量分数)添加。各原料初步混合后 加入适量的去离子水,在搅拌球磨机中球磨 3 h,将得 到的浆料在离心喷雾干燥机中进行喷雾干燥,进料口 温度为 250 ℃,得到未经超细球磨的样品 a 的前驱体。 样品 b 的前驱体是由同样的原料先经搅拌球磨机球磨 2 h,再放入超细球磨机球磨 1 h,然后在同样的条件 下喷雾干燥得到。将两种前驱体粉末在通有 N₂的网格 式电阻炉中于 400 ℃下保温 5 h,750 ℃下保温 10 h, 即得到 LiFe_{0.98}Mg_{0.02}PO₄/C 样品。

1.2 材料的表征

喷雾前的浆料和磷酸铁锂样品在 LS-POP(III)激 光粒度分析仪上进行粒度分析,以去离子水为介质, rosin-ram 分析模式。将前驱体粉末和磷酸铁锂样品在 日本理学 D/max-3B 型 X 射线衍射仪上进行物相分 析,条件为: Cu K_α辐射(λ=0.154 056 nm),40 kV,30 mA,步长 0.02°,扫描速率 10 (°)/min。用 Plilips XL 30 ESEM 环境扫描电子显微镜观察前驱体粉末和磷酸铁 锂样品的颗粒形状和表面形貌。用 HCS-140 型高频红 外碳硫分析仪分析磷酸铁锂样品中的碳含量。用 BT-1000 粉体综合特性测试仪(丹东市百特仪器有限 公司生产)测试样品的振实密度。

1.3 电池的组装与测试

将 LiFePO₄、导电炭黑和原偏二氧乙烯(PVDF)按 质量比 8:1:1 混合,加 N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌均 匀后在 0.02 mm 厚的铝箔上涂覆的厚度约 0.1 mm 的 涂层,将涂覆后的铝箔冲裁成直径为 13.5 mm 的圆片, 并以此圆片为正极片。以直径为 15.8 mm 锂片为负极、 聚乙烯微孔膜为隔膜(TEKLON UH 20140)、1 mol/L 的 LiPF₆/EC+DMC+EMC(体积比 1:1:1)为电解液,在 超级净化手套箱(米开罗那 Universal 2440/750/900, w(H₂O)<1×10⁻⁶, w(O₂)<1×10⁻⁶)中组装成 CR2025 扣 式电池。电池在广州擎天 BS-9300K 二次电池性能检 测装置上分别以 0.1 *C*、0.5 *C*和 1 *C* 进行恒流、恒压 充电和恒流放电,条件为室温, 2.5~4.2 V,恒压充电 的终止条件为电流降至恒流放电时电流的 1/10。

2 结果与讨论

为了考察不同球磨过程对浆料中原料颗粒大小的 影响,取喷雾干燥前的浆料进行激光粒度分析。图 1 所示为浆料 a 和 b 的粒度分析结果,其 D₅₀分别为 2.88 和 1.79 μm。与只进行粗磨相比,经超细球磨处理 后,浆料的粒度明显减小,且分布变窄。由于 NH₄H₂PO₄和蔗糖可溶于水,LiCO₃也会部分反应并放 出 CO₂,因此,浆料粒度主要体现 FeC₂O₄·2H₂O 的粒 度。



图1 浆料 a 和 b 的激光粒度分析结果

Fig.1 Laser particle size analysis results of slurries a and b

图2所示为喷雾干燥后得到的前驱体粉末的XRD 谱。未经过超细磨的前驱体 a 和经过超细磨的前驱体 b 的衍射峰完全相似,基本上只有 FeC₂O₄·2H₂O 和 Mg(CH₃COO)₂的衍射峰,但是前驱体a的衍射峰更高, 半高宽较小,说明其中的FeC₂O₄·2H₂O的晶粒尺寸较 大,这与对浆料的激光粒度分析结果一致。前驱体 b 中原料颗粒更细,在焙烧时应具有更高的反应活性。 图 2 中没有出现原料 NH₄H₂PO₄、LiCO₃和蔗糖的衍射 峰,这是因为 NH₄H₂PO₄和蔗糖可溶于水,而 NH₄H₂PO₄的水溶液呈酸性,会使大部分 LiCO₃溶解 并排出 CO₂,并且蔗糖可能已经水解。在喷雾干燥时, 浆料中的水分被瞬间蒸发,这些原来溶解在水中的物 质在前驱体粉末中应主要以无定形态存在。



图 2 前驱体粉末 a 和 b 的 XRD 谱 Fig.2 XRD patterns of precursors a and b

图 3 所示为两个不同的前驱体粉末的 SEM 像。 从图 3 可以看出:两种前驱体的颗粒都呈球形或近似 球形,但是,前驱体 b 的颗粒表面较为平整、光滑, 且球形粒度小而均匀,而前驱体 a 的颗粒表面较为粗 糙。这是容易理解的,如前所述,两种前驱体的差别 只有浆料球磨过程的不同,原料经超细球磨后颗粒更 细,浆料会更均匀、且流动性更好,在喷雾干燥时更 容易形成粒径较小且分布狭窄的球形颗粒。前驱体 a 的颗粒表面粗糙是由较粗大的原料颗粒堆积而成。

磷酸铁锂样品 a 和 b 中碳含量(质量分数)分别为 3.04%和 2.98%,没有明显差别。在本实验的合成过程 中,蔗糖中碳的残余率约为 60%。

图 4 所示为磷酸铁锂样品 a 和 b 的 XRD 谱。两 个样品的衍射峰相似,峰的强度很接近,均与橄榄石 型 LiFePO₄的标准谱(PDF 83–2092)一致。除了微弱的 FeP 衍射峰外没有出现其他杂相峰,这说明 Mg²⁺和碳 的掺入并没有影响 LiFePO₄ 的晶体结构。Mg²⁺进入 LiFePO₄ 晶格中占据 Fe²⁺的位置,能够提高材料的导 电性和降低活化能^[7, 12–13],从而使材料的电化学性能



图 3 前驱体粉末 a 和 b 的 SEM 像

Fig.3 SEM images of precursors a and b: (a) Precursor a; (b) Precursor b



图 4 LiFePO₄样品 a 和 b 的 XRD 谱 Fig.4 XRD patterns of LiFePO₄ samples a and b

得到改善。FeP 的生成是由于蔗糖的加入在焙烧时产 生了还原气氛。根据 RHO 等^[14]的研究, FeP 在较弱的 还原气氛下就能生成,在较强的还原气氛下则生成 Fe₂P,这类金属磷化物具有良好的导电性,能在一定 程度上改善材料的电化学性能。但是, Fe_xP (*x*=1 或 2) 的含量不宜过多^[15],否则会降低活性物质 LiFePO₄的 实际含量,使材料的理论比容量降低。

图 5 所示为磷酸铁锂样品 a 和 b 在不同放大倍率 下的 SEM 像。从图 5 可以看出:磷酸铁锂样品基本



图 5 LiFePO4样品 a 和 b 的 SEM 像 Fig.5 SEM images of LiFePO4 samples a ((a), (b)) and b ((c), (d))

上保持了前驱体原有的颗粒形状,样品 b 的球形颗粒 比样品 a 的球形颗粒更细小、均匀,以直径为 20~30 μm 的颗粒居多。这说明在焙烧时前驱体的球形颗粒之间 并没有发生固相反应, LiFePO₄ 晶粒的生长被限制在 一个球形颗粒之内,可以得到细小的 LiFePO₄ 晶粒, 而细小的晶粒对 LiFePO₄ 的电化学性能有利^[4],这是 喷雾干燥法的一个优点。

样品 a 和 b 颗粒的表面形貌存在明显差异:样品 a 的颗粒表面粗糙,由较粗大的颗粒堆积而成,且有 较多的孔洞。这是由于样品 a 的浆料中原料颗粒较大, 喷雾干燥时部分较粗大的 FeC₂O₄·2H₂O 颗粒散乱地沉 积在前驱体球形颗粒的表面,在焙烧时则形成了较粗 大的 LiFePO₄颗粒,从而使球形颗粒的表面凹凸不平; 样品 b 的颗粒表面平整而密实。由此可知,样品 b 的 颗粒更致密,颗粒的密度更大。

图 6 所示为磷酸铁锂样品的粒度分析结果。样品 a 的颗粒主要分布在 10~200 μ m,样品 b 的颗粒主要 分布在 10~50 μ m,其 D_{50} 分别为 45.8 和 28.4 μ m,与 图 5 中的 SEM 像一致。样品 a 中约 50%的颗粒粒径 大于 50 μ m,在充放电过程中,这些大颗粒靠近内部 的 LiFePO₄,因远离电解液,Li⁺需要在颗粒中扩散很 长的距离,这必然导致较大的内阻。

测得磷酸铁锂样品 a 和 b 的振实密度分别为 1.67 和 1.20 g/cm³。粉体的振实密度与粉体颗粒的密度、



图 6 LiFePO₄样品 a 和 b 的激光粒度分析结果 Fig.6 Laser particle size analysis results of LiFePO₄ samples a and b

大小、形状和堆积形式密切相关。样品 b 较高的振实 密度是由于:1) 颗粒球形度较好,粒度较小且分布均 匀,粉体的流动性好,较小的球形颗粒可以填充在较 大颗粒之间的空隙,因此,可以实现较高的填充率; 2)颗粒较致密,颗粒的密度较高。

图 7 所示为磷酸铁锂样品 a 和 b 在不同倍率下的 首次放电曲线。样品 b 在 0.1、0.5 和 1.0 C 倍率下的 放电比容量分别为 151、143 和 132 mA·h/g,比样品 a 相应的比容量(146、135 和 124 mA·h/g)分别高 3.4%, 5.9%和 6.5%。更明显的是,样品 a 的放电曲线的电压 平台随电流的增大明显下降,而样品 b 的电压平台则 变化较小,这说明样品 b 具有更好的导电性。样品 a 的电化学性能较差,可能的原因是: 1) 样品 a 中 LiFePO4 晶粒较粗大,由于 LiFePO4 的导电性差,晶 粒的中心部分不能及时参与电化学反应; 2) 样品 a 中 存在一些直径很大的球形颗粒,这些颗粒内部的活性 物质因远离导电剂或电解液而不能及时参与电化学反 应。



图 7 在不同倍率下 LiFePO₄ 样品 a 和 b 的首次放电曲线 Fig.7 Initial discharge curves of LiFePO₄ samples a and b at different current rates

样品经过喷雾干燥,有时会形成带有孔洞的颗粒, 在锂离子电池中这些孔洞被电解液填充后可以成为 Li⁺的快速通道^[16],对材料的电化学性能有利。但是, 这样必然会使正极材料的振实密度下降,进而使电池 的体积比能量降低。样品b的颗粒较致密,这可能不 利于电解液的渗透。但是,由于样品b的球形颗粒很 细,而且 Mg²⁺掺杂和包覆碳增强了颗粒的导电性,颗 粒中心部分的活性物质也能及时参与电化学反应,因 此,样品b表现出较好的电化学性能。

3 结论

1) 以 FeC₂O₄·2H₂O, NH₄H₂PO₄和 LiCO₃为原料, 以乙酸镁为 Mg²⁺掺杂源,以蔗糖为碳源,通过湿法球 磨-喷雾干燥法可以同时实现颗粒细化、包覆碳和离 子掺杂,制得具有较高振实密度且电化学性能优良的 球形磷酸铁锂正极材料,此方法简便、高效,是优势 明显的工业化制备方法。

2) 原料粗磨后经超细磨制备的磷酸铁锂正极材 料与只进行粗磨后的磷酸铁锂正极材料相比,球形颗 粒的粒度更小且分布更窄,振实密度可达 1.67 g/cm³, 且电化学性能更优。只经过原料粗磨制备的样品的放 电比容量较低,且放电时的电压平台随电流的增大明 显下降,表现出较大的内阻。

3) 对于 LiFePO4这种电子导电性较差、锂离子扩散系数较小的正极材料,粗大而致密的颗粒不利于电化学反应的发生,制备细小而致密的球形颗粒,并通过离子掺杂和包覆碳增强导电性,是同时获得优异电化学性能和较高振实密度的有效途径。

REFERENCES

- PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [2] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123–128.
- [3] PIROSINI P P, LISI M, ZANE D, PASQUALI M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄[J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 45–51.
- [4] WANG Lei, HUANG Yu-dai, JIANG Rong-rong, JIA Dian-zeng. Preparation and characterization of nano-sized LiFePO₄ by low heating solid-state coordination method and microwave heating[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 6778–6783.
- [5] PROSINI P P, ZANE D, PASQUALI M. Improved electrochemical performance of a LiFePO₄-based composite cathode[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 3517–3523.
- [6] CHEN Z, DAHN J R. Reducing carbon in LiFePO₄/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(9): 1184–1189.
- [7] WANG De-yu, LI Hong, SHI Si-qi, HUANG Xue-jie. Improving the rate performance of LiFePO₄ by Fe-site doping[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 2955–2958.
- [8] FRANGER S, CRAS F L, BOURBON C, ROUAULT H. Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/121: 252–257.
- [9] 许惠, 钟辉. 流变相-喷雾干燥法合成 LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O₂ 正极材料的研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(3): 497-502.
 XU Hui, ZHONG Hui. Structure and electrochemical properties of LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O₂ prepared by the rheological phase and spray

- [10] WU Hui-ming, TU Jiang-ping, YUAN Yong-feng, LI Yang, ZHAO Xin-bing, CAO Gao-shao. A spray-drying method to synthesize LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ and its electrochemical characteristics as a cathode material[J]. Acta Scientarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2005, 44(11): 42–45.
- [11] GAO Fei, TANG Zhi-yuan, XUE Jian-jun. Preparation and characterization of nano-particle LiFePO₄ and LiFePO₄/C by spray-drying and post-annealing method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(9): 1603–1608.
- [12] ROBERTS M R, VITINS G, OWEN J R. High-throughput studies of Li_{1-x}Mg_{x/2}FePO₄ and LiFe_{1-y}Mg_yPO₄ and the effect of carbon coating[J]. Journal of Power Sources, 2008, 179: 754–762.
- [13] 李 旭, 彭文杰, 李新海, 王志兴, 郭华军. LiFe_{1-x}Mg_xPO₄的制 备及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1123-1128.

LI Xu, PENG Wen-jie, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Synthesis and electrochemical properties of $LiFe_{I-x}Mg_xPO_4[J]$. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(6): 1123–1128.

- [14] RHO Y H, NAZAR L F, PERRY L, RYAN D. Surface chemistry of LiFePO₄ studied by Mossbauer and X-ray photoelectron spectroscopy and its effect on electrochemical properties[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(4): 283–289.
- [15] 张自禄, 卢嘉春, 李雪松, 杨裕生. LiFePO₄ 的蔗糖改性研究
 [J]. 电池, 2007, 37(1): 3-5.
 ZHANG Zi-lu, LU Jia-chun, LI Xue-song, YANG Yu-sheng. The investigation of LiFePO₄ modification with sucrose[J]. Battery Bimonthly, 2007, 37(1): 3-5.
- [16] GABERSCEK M, DOMINKO R, BELE M, REMSKAR M, HANZEL D, JAMNIK J. Porous, carbon-decorated LiFePO₄ prepared by sol-gel method based on citric acid[J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 1801–1805.

(编辑 陈卫萍)