

# 磷酸铁前驱体纳米孔洞结构 对磷酸铁锂电性能的影响

柯翔<sup>1</sup>, 肖仁贵<sup>1,2\*</sup>, 廖霞<sup>2</sup>, 赵曼<sup>2</sup>, 马志鸣<sup>2</sup>  
(贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:**利用液相结晶法制备出球状且表面具有纳米孔洞结构的磷酸铁前驱体,并通过高温固相法进一步制备成磷酸铁锂,通过 XRD、SEM、FT-IR 和电化学测试等手段对样品进行表征。结果表明,有纳米孔洞结构的磷酸铁前驱体制备的磷酸铁锂比无纳米孔洞结构的磷酸铁前驱体制备的磷酸铁锂在 0.1 C 倍率性能下的首次充放电容量提升了 17%,达到 149.38 mAh/g,电极电荷转移电阻降低了约 88%,仅为 54.91  $\Omega$ 。

**关键词:**液相结晶法;多孔磷酸铁;磷酸铁锂;电化学性能

中图分类号:TM911

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)11-0119-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.027

## Effect of nano porous structure of iron phosphate precursor on electrical property of lithium iron phosphate

KE Xiang<sup>1</sup>, XIAO Ren-gui<sup>1,2\*</sup>, LIAO Xia<sup>2</sup>, ZHAO Man<sup>2</sup>, MA Zhi-ming<sup>2</sup>  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Spherical iron phosphate precursors with nano porous structure on surface are prepared by liquid phase crystallization method and further made into lithium iron phosphate via high temperature solid phase method. The prepared samples are characterized by XRD, SEM, FT-IR and electrochemical tests. The results indicate that the initial charge/discharge capacity of the LiFePO<sub>4</sub> that is made from iron phosphate precursors with nano pore structure reaches 149.38 mAh·g<sup>-1</sup> at 0.1 C magnification performance, an increase of 17% than that of the LiFePO<sub>4</sub> that is made from iron phosphate precursors without nano pore structure. The electrode charge transfer resistance also reduces about 88%, to 54.91  $\Omega$  only.

**Key words:** liquid phase crystallization; porous iron phosphate; lithium iron phosphate; electrochemical properties

自 1997 年 Goodenough<sup>[1]</sup>首次发现正交系橄榄石结构的磷酸铁锂以来,由于其能自由可逆地嵌脱锂离子,相比于传统的锂离子正极材料钴酸锂<sup>[2]</sup>、锰酸锂<sup>[3]</sup>、镍酸锂<sup>[4]</sup>等有着价格低廉、环境友好、热稳定性好、资源丰富、安全性能和循环性能优越等优点,目前已经成为汽车锂离子电池正极材料的首选材料。

磷酸铁作为合成磷酸铁锂的重要前驱体,不仅具有电性能,还具有催化性能<sup>[5]</sup>,其结构与磷酸铁锂相似。目前制备磷酸铁的方法有:固相法<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、水热法<sup>[8]</sup>、微波法<sup>[9]</sup>等。但在磷酸铁锂有序的正交系橄榄石结构中,由于 FeO<sub>6</sub> 八面体共点连接,1 个八面体 FeO<sub>6</sub>,2 个八面体 LiO<sub>6</sub> 和 1 个四面体 PO<sub>4</sub> 共边,使得其具有很好的稳定结构,但是在充放电过程中,磷酸铁锂这种特殊的结构阻碍了锂离子和电子的迁移,使其具有比较低的电子导电率和锂离子扩散速率,导致其放电性能较差。目前一般采取表面炭包覆或掺杂方式提高导电性能,也

有通过纳米化的方式通过减小颗粒尺寸,增大比表面积从而提高锂离子的迁移能力<sup>[10-12]</sup>。Lin 等<sup>[13]</sup>通过水热法制备微孔球状磷酸铁,提高了材料的电性能。Sun 等<sup>[14]</sup>通过水热法制备微孔球状磷酸铁锂,同样提高了材料的电性能。因此,改善电池材料表面形貌与结构,增加电子及锂离子通道,有利于提高材料的电性能。

笔者利用常压下液相结晶法对磷酸铁进行改性,制备出具有纳米孔洞球状结构的磷酸铁,提高后续产品磷酸铁锂导电性能,增加锂离子的迁移通道,从而为提高磷酸铁锂电化学性能提供新的途径和方法。

## 1 实验部分

### 1.1 多孔磷酸铁的制备

在浓度为 1.5 mol/L 的硝酸溶液中,按  $n(\text{Fe}) : n(\text{P}) = 1 : 6$  加入三氯化铁和磷酸(均为分析纯),加入质量分数为 0.5% 的纳米二氧化硅,在 90℃ 恒温

收稿日期:2017-05-16

基金项目:贵州省科技厅工业攻关项目(黔科合 GY 字[2012]3024)

作者简介:柯翔(1991-),男,硕士研究生,研究方向为锂离子电池正极材料,893177314@qq.com;肖仁贵(1969-),男,博士,教授,研究方向为锂离子电池正极材料和电化学腐蚀铝箔研究,通讯联系人,rgxiao@gzu.edu.cn。

条件下反应 3 h,生成的沉淀进行离心分离,洗涤,烘干后,加入到质量分数为 0.1% 的氢氟酸溶液中浸泡 30 min,之后过滤,洗涤,得到多孔磷酸铁(P-FP)。用上述方法,不加纳米二氧化硅制备得到不含孔洞结构的磷酸铁(FP)。

1.2 碳包覆的多孔磷酸铁锂的制备

将制备的多孔磷酸铁和磷酸铁分别与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、葡萄糖按摩尔比 1:1:1.05 混合并加入无水乙醇,球磨 4 h 后在 80℃ 下干燥 12 h,取出再次研磨均匀后置于氮气流保护下,650℃ 焙烧 6 h,即得碳包覆多孔磷酸铁锂(P-LFP/C)和碳包覆磷酸铁锂(LFP/C)。

1.3 产品分析表征

利用荷兰 PANalytical B. V. 公司生产的 X'PERT PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析;利用德国 Zeiss 公司生产的  $\Sigma$ IGMA 型场发射扫描电镜对样品进行形貌分析;利用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Nicolet-iS5 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行 FI-IR 分析。

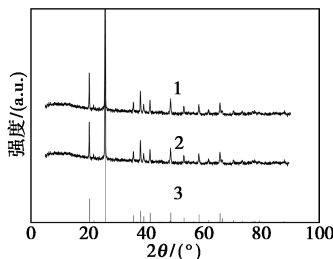
1.4 电化学性能测试

将制备的磷酸铁及磷酸铁锂样品分别与导电炭黑以及 PTFE 按质量比 8:1:1 在玛瑙研钵中研磨均匀后压片,先常压干燥 4 h,再真空干燥 12 h 得正极片。以锂片为负极,Celgard 2400 为隔膜,1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (体积比为 1:1)为电解液,在充满氩气的真空手套箱内组装成 CR2032 纽扣电池。利用武汉市蓝电电子有限公司生产的 LAND 电池测试系统对电池进行首次充放电测试;利用上海辰华仪器公司生产的电化学工作站进行交流阻抗测试和循环伏安测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米孔洞结构磷酸铁结构及形貌表征

不同  $\text{FePO}_4$  样品的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,P-FP 的 XRD 衍射图与标准磷酸铁和 FP 的 XRD 衍射图相吻合,说明氢氟酸的浸泡



1—P-FP;2—FP;3— $\text{FePO}_4$  标准 PDF

图 1 不同  $\text{FePO}_4$  样品的 XRD 图

并没有破坏产物的晶形结构,而且衍射峰尖而高,说明产物结晶度好、纯度高,且没有其他杂质衍射峰。

不同  $\text{FePO}_4$  样品的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,不含孔洞结构的磷酸铁(FP)表面光滑,呈仿锤形结构且有一定的团聚。由图 2(b)可以看出,加入纳米二氧化硅后结晶生成的磷酸铁颗粒表面粗糙,且表面无纳米孔洞结构。由图 2(c)及图 2(d)可以看出,氢氟酸溶液浸泡后的多孔磷酸铁(P-FP)的表面有致密的、尺寸约为 20 nm 左右孔洞结构,这些孔洞结构增加了产物的比表面积,同时这些孔洞结构也可作为锂离子的扩散迁移通道,缩短其迁移路径,减小其扩散迁移阻力,从而提高其作为锂离子电池正极材料时的电性能。

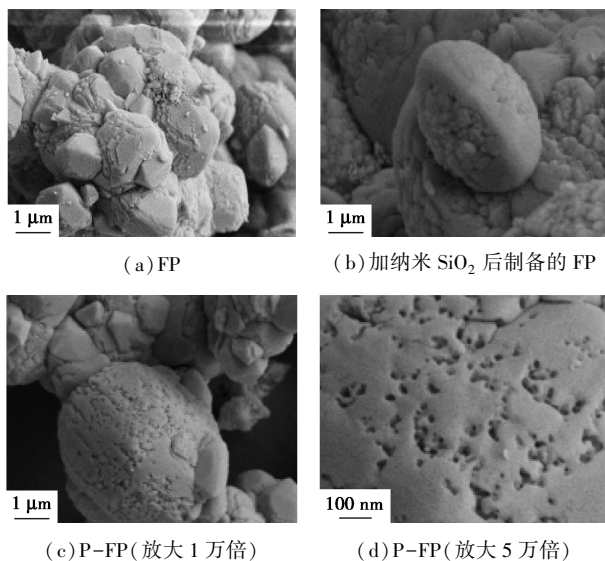
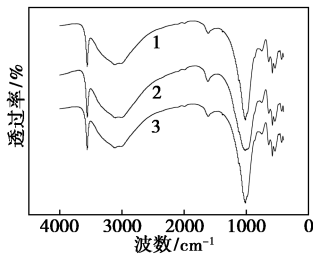


图 2 不同  $\text{FePO}_4$  样品的 SEM 图

不同  $\text{FePO}_4$  样品的红外吸收谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,3 条谱线在  $3559\text{ cm}^{-1}$  和  $1616\text{ cm}^{-1}$  处均有水中—OH 的变形伸缩振动吸收峰,表明制备的产物中含有结晶水。在  $1017\text{ cm}^{-1}$  处为磷酸铁分子中  $\text{Fe—O—P}$  基团的变形振动吸收峰,在  $582\text{ cm}^{-1}$  处为磷酸铁分子中  $\text{Fe—O—Fe}$  基团的变形振动吸收峰。但  $\text{FP}(\text{SiO}_2)$  谱图中, $1100\text{ cm}^{-1}$  处有



1—FP;2— $\text{FP}(\text{SiO}_2)$ ;3—P-FP

图 3 不同  $\text{FePO}_4$  样品的 FT-IR 图

细微的吸收峰,对应 Si—O—Si 基团的振动吸收峰,然而因为 SiO<sub>2</sub> 的质量分数很少,导致吸收峰不明显。说明在结晶过程中,纳米二氧化硅进入了磷酸铁产物当中。而经过 HF 酸浸泡后,P-FP 的红外谱图与 FP 的红外谱图一致,说明浸泡以后,HF 与二氧化硅反应完全。

## 2.2 纳米孔洞结构磷酸铁的电性能测试

### 2.2.1 首次充放电

2种磷酸铁产物作锂离子正极材料时,在 0.1 C 倍率下的放电曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,P-FP 的放电比容量比 FP 的要高,说明经过 HF 溶液浸泡后形成的表面孔洞结构为电子及锂离子的迁移提供了通道,降低了材料电阻,提高了材料电学性能,但其充放电性能不高。

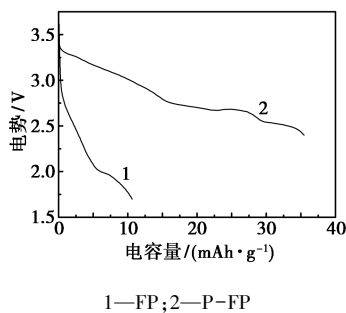


图 4 不同 FePO<sub>4</sub> 样品在 0.1 C 下的首次放电曲线

### 2.2.2 循环伏安(CV)分析

2种磷酸铁样品的循环伏安性能测试图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,2种样品的 CV 曲线图均没有出现对称的氧化还原峰,说明制备的 2 种磷酸铁样品电池材料可逆性能较差,和他们二者极低的放电性能相一致,但在 P-FP 的 CV 曲线中,3.6 V 附近有 1 个还原峰,说明 P-FP 的孔洞结构在放电过程中有利于锂离子的嵌入,结果与 SEM 表征分析一致。

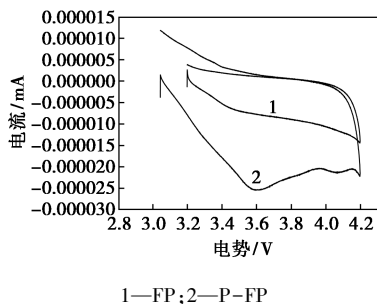


图 5 不同 FePO<sub>4</sub> 样品的循环伏安测试曲线

### 2.2.3 交流阻抗分析

2种不同磷酸铁的交流阻抗测试曲线图如图 6 所示。由图 6 中可以看出,2条谱图曲线都是由 1

个半圆弧和 1 条与 X 轴成 45° 的直线构成。其中,半圆弧属于高频区,对应的是电解液与电极之间的电荷转移阻力<sup>[15]</sup>;而直线属于低频区,对应的是锂离子在充放电过程中的扩散阻力,也叫 Warburg 阻抗<sup>[16]</sup>。所测结果用 Zview 软件进行拟合,等效电路如图 7 所示,其中  $R_s$ 、 $CPE$ 、 $R_{ct}$ 、 $Z_w$  分别代表电解液电阻、双层电容器、电极电荷转移电阻(也叫反应电阻)和固相扩散阻力。模拟结果如表 1 所示,从表 1 中可以看出, $R_s$  数值差异不大,因为用的都是同一种电解液,但在  $R_{ct}$  数值比较中,P-FP 的数值比 FP 的数值小,为 1 012 Ω。因为 P-FP 形成的空洞结构,在充放电过程中锂离子的嵌入和脱出阻力更小,电性能增加,与首次放电曲线结构和 SEM 表征分析结果一致。但 2 条曲线的半圆区不太规则,特别是 FP 的曲线,这是由于极片表面不均匀,导致反应不均匀,而且由于材料的导电性能差,电极反应不彻底所致。

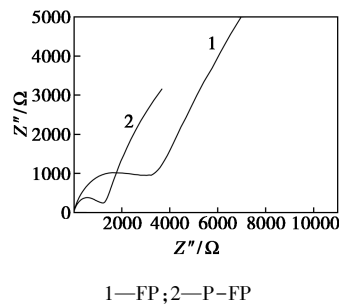


图 6 不同 FePO<sub>4</sub> 样品的电化学阻抗谱图

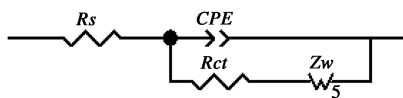


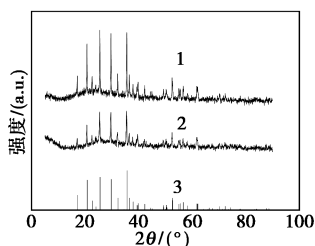
图 7 等效电路模型图

表 1 不同 FePO<sub>4</sub> 样品的阻抗模拟结果

样品	$R_s/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$Z_w/\Omega$
FP	15.25	3433	$1.221 \times 10^{-5}$
P-FP	12.06	1012	$1.264 \times 10^{-5}$

## 2.3 磷酸铁锂结构及形貌表征

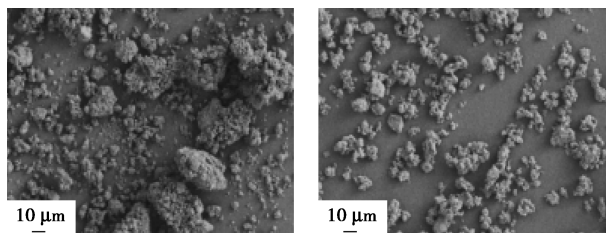
不同 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品的 XRD 图如图 8 所示。由图 8 可以看出,P-LFP/C 和 LFP/C 的 XRD 谱图与磷酸铁锂的标准 XRD 图谱都相吻合,没有别的杂质衍射峰,说明产物纯度高,均为有序的橄榄石结构。但 P-LFP/C 衍射峰较强,说明此产物的纯度更高。同时在 XRD 谱图中没有出现碳的衍射峰,说明碳在晶型结构中是以游离的状态存在,且碳的加入没有影响到磷酸铁锂的有序晶型。



1—P-LFP/C; 2—LFP/C; 3—LiFePO<sub>4</sub> 标准 PDF

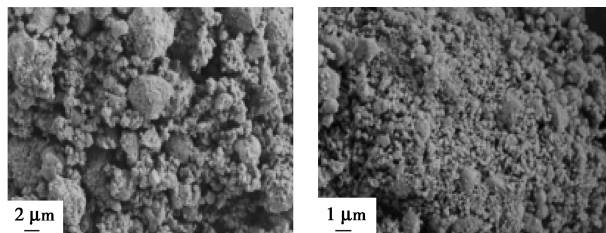
图 8 不同 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品的 XRD 图

不同磷酸铁锂样品的 SEM 图如图 9 所示。与 LFP/C [图 9(a)] 相比, P-LFP/C [图 9(b)] 分散效果明显。LFP/C 由较大的颗粒堆砌而成, 且不均一 [图 9(c)~图 9(d)], 而 P-LFP/C [图 9(e)~图 9(f)] 表面由很多细小的均匀球状颗粒堆砌而成, 而且颗粒之间还产生空穴。小颗粒球状使得产物的活性位点和比表面积增加, 颗粒之间的空穴又使得电



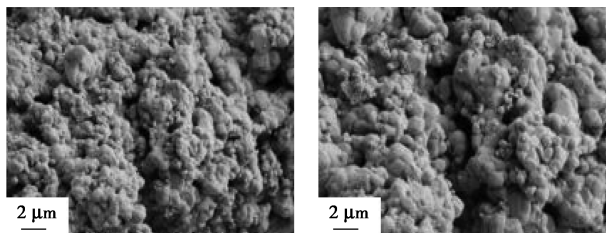
(a) LFP/C

(b) P-LFP/C



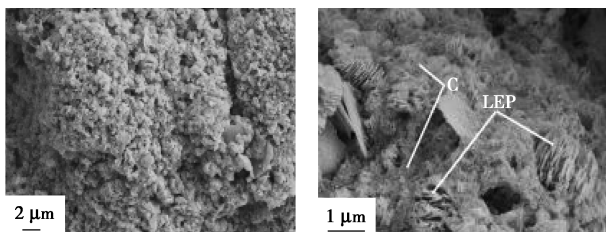
(c) LFP/C

(d) LFP/C



(e) P-LFP/C (放大 5 千倍)

(f) P-LFP/C (放大 5 千倍)



(g) 硝酸除碳处理后的 LFP

(h) 硝酸除碳处理后的 LFP

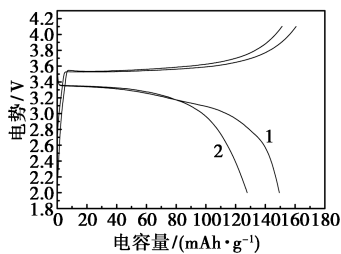
图 9 不同 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品的 SEM 图

解质溶液和电极材料接触更加充分, 电极反应更加彻底。内部孔洞结构的存在, 减小了材料作为锂离子正极材料在充放电过程中锂离子的迁移阻力和扩散路径, 而且表面覆盖的导电碳层也可作为交织的导电网络, 提高电子的迁移速率, 增加材料的电导率, 从而提高材料整体的电化学性能。为了证实由前驱体 P-FP 制备的磷酸铁锂是孔状结构, 将 P-LFP/C 用硝酸进行去除表面碳层处理, 由图 9(g) 可以看到, 经过硝酸处理后, 产物表面出现空洞, 但发生了团聚, 局部放大后 [图 9(h)] 可以看到产物表面还有碳层, 但能看到裸露的磷酸铁锂孔状结构。由于硝酸的破坏, 使得原来整体球状结构变成片状堆砌的球状结构。

## 2.4 磷酸铁锂的电化学性能测试

### 2.4.1 首次充放电

2 种磷酸铁锂产物在 0.1 C 倍率性能下的首次充放电曲线如图 10 所示。由图 10 可以看出, LFP/C 首次充放电的容量为 127.79 mAh/g, P-LFP/C 的首次充放电的容量为 149.38 mAh/g, 且充放电曲线平整, 说明经氢氟酸处理后的前驱体形成表面孔洞结构, 在后续高温焙烧制备磷酸铁锂时, 锂离子进入孔道空穴结构内。且丰富的孔道空穴使得产物比表面积增加, 且在充放电过程中, 锂离子的脱嵌和电子的迁移阻力也减小, 从而增加其电性能, 这与 XRD 和 SEM 的表征分析结果一致。



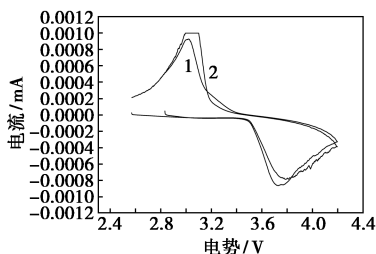
1—P-LFP/C; 2—LFP/C

图 10 不同 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品在 0.1 C 下的首次充放电曲线

### 2.4.2 循环伏安 (CV) 分析

2 种磷酸铁锂样品的循环伏安性能测试图如图 11 所示。由图 11 可以看出, LFP/C 的 CV 曲线没有对称的氧化还原峰, 而 P-LFP/C 有 1 对对称的氧化还原峰, 对应着充放电过程中, 锂离子的脱出和嵌入, 且氧化峰的电流值与还原峰的电流值的比值接近于 1。对称的 1 对氧化还原峰, 也说明制备的 P-LFP/C 材料在充放电过程中, 电极反应有着良好的可逆性, 同时也表明所制备的电池材料具有良好的

稳定性和电化学性能。

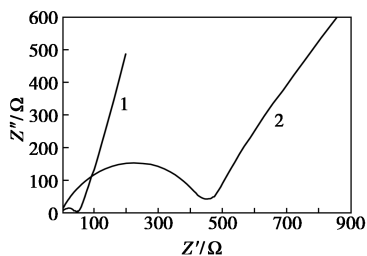


1—P-LFP/C; 2—LFP/C

图 11 不同  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  样品的 CV 曲线

### 2.4.3 交流阻抗分析

2种磷酸铁锂样品的交流阻抗谱图如图12所示。所测结果用Zview软件进行拟合,等效电路如图7所示,拟合结果如表2所示,从表2中可以看出, $R_{ct}$ 数值比较中,P-LFP/C的数值小,仅为 $54.91\ \Omega$ ,LFP/C的数值为 $470.2\ \Omega$ 。反应电阻越小,有利于电极反应,使得锂离子在充放电过程中容易脱落和嵌入,从而使得电性能更加优越,结果与首次充放电结果一致。



1—P-LFP/C; 2—LFP/C

图 12 不同  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  样品的电化学阻抗谱图

表 2 不同  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  样品的阻抗模拟结果

样品	$R_s/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$Z_w/\Omega$
LFP/C	8.49	470.2	$1.524 \times 10^{-5}$
P-LFP/C	5.16	54.91	$9.754 \times 10^{-5}$

## 3 结论

(1)利用液相结晶法制备纳米孔洞结构磷酸铁,电化学性能测试结果表明,纳米孔洞结构为电子及锂离子提供了扩散迁移通道,降低材料的反应内阻约70%。

(2)同等条件下制备的磷酸铁锂材料,经过电性能测试,结果表明:有纳米孔洞结构的磷酸铁制备的磷酸铁锂比无纳米孔洞结构的磷酸铁制备的磷酸铁锂,在 $0.1\ \text{C}$ 下首次充放电容量提升了17%,为 $149.38\ \text{mAh/g}$ ,而电极反应阻抗降低了约88%,仅

为 $54.91\ \Omega$ 。

(3)高温固相法制备磷酸铁锂过程中,磷酸铁的形貌特征对磷酸铁锂的形貌产生重要影响,含有纳米孔洞结构的磷酸铁制备出的磷酸铁锂仍然有孔洞结构,为锂离子迁移扩散路径提供了通道,减小了锂离子的扩散阻力,导电碳层也提高了电子的迁移速率,从而提高了材料整体的电化学性能。

## 参考文献

- [1] Padhi A K, Goodenough J B D. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] Barker J, Pynenburg R, Koksang R, et al. An electrochemical investigation into the lithium insertion properties of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  [J]. Electrochim Acta, 1996, 41(15): 2481-2488.
- [3] Gao Y, Dahn J R. The high temperature phase diagram of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  and its implications [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(6): 1783-1788.
- [4] 赵煜娟, 杜翠薇, 余仲宝, 等. 锂离子蓄电池正极材料  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  的合成及性能[J]. 电源技术, 2002, 26(5): 369-372.
- [5] 刘成, 王芳, 刘贵, 等. 纳米级介孔羟基磷酸铁负载催化剂的制备及其催化苯乙烯环氧化性能的研究[J]. 现代化工, 2016, 10(36): 89-91.
- [6] Okada S, Yamamoto T, Okazaki Y, et al. Cathode properties of amorphous and crystalline  $\text{FePO}_4$  [J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1-2): 5570-5574.
- [7] Kahoul A, Hammouche A. Electrochemical performances of  $\text{FePO}_4$  positive active mass prepared through a new sol-gel method [J]. Ionics, 2010, 16(2): 105-109.
- [8] Song Y, Zavalij P Y, Suzuki M, et al. New iron(III) phosphate phases crystal structure and electrochemical and magnetic properties [J]. Inorganic Chemistry, 2002, 41(22): 5778-5786.
- [9] 彭昕, 肖仁贵, 等. 微波结晶法制备电池级磷酸铁 [J]. 现代化工, 2015, 35(1): 122-125.
- [10] Kim, Ryu, Park, et al. Carbon nanotube-amorphous  $\text{FePO}_4$  core-shell nanowires as cathode material for Li ion batteries [J]. Chemical Communication, 2010, 46(39): 7409-7411.
- [11] Croce, Epifanio, Reale, et al. Ruthenium oxide-added quartz iron phosphate as a new intercalation electrode in rechargeable lithium cells [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150(5): A576-A581.
- [12] Gerbaldi C, et al.  $\text{FePO}_4$  nanoparticles supported on mesoporous SBA-15: Interesting cathode materials for Li-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 501-507.
- [13] Liu Y, et al. Porous amorphous  $\text{FePO}_4$  nanoparticles connected by single-wall carbon nanotubes for sodium ion battery cathodes [J]. Nano Letters, 2012, 12(11): 5664-5668.
- [14] Sun C, et al. Monodisperse porous  $\text{LiFePO}_4$  microspheres for a high power Li-ion battery cathode [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(7): 2132-2135.
- [15] Gao F, Tang Z Y. Kinetic behavior of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochim Acta, 2008, 53(15): 5071-5075.
- [16] Sundarayya Y, Kumara C S, Sunandana C S. Oxalate based non-aqueous sol-gel synthesis of phase pure submicron  $\text{LiFePO}_4$  [J]. Materials Res Bull, 2007, 42(11): 1942-1948. ■