

硫含量对磷酸铁锂电化学性能的影响

骆艳华^{1,2}, 何楠³, 余世杰², 刘晨², 潘峰^{1*}

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094; 2. 中钢集团安徽天源科技股份有限公司, 安徽马鞍山 243000; 3. 中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司, 安徽马鞍山 243000)

摘要:考察了硫质量分数分别为 0.08%、0.15%、0.22%、0.34%、0.42%、0.68% 时对磷酸铁锂的颗粒形貌、放电容量和循环性能的影响。结果表明:当硫质量分数达到一定程度时,对磷酸铁锂的颗粒形貌、放电容量和循环性能的影响逐渐明显。当硫质量分数低于 0.22% 时,磷酸铁锂颗粒形貌为球状,1 C 首次放电容量达到 152 mAh/g, 循环 150 次后,容量仍可维持在 140 mAh/g, 电化学性能良好;当硫质量分数高于 0.34% 时,磷酸铁锂颗粒发生团聚,且 1 C 首次放电容量低于 130 mAh/g, 循环 150 次后,容量低于 107 mAh/g。

关键词:硫;磷酸铁锂;容量;循环

中图分类号: O614.81

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0082-04

Influence of sulfur on electrochemical performance of lithium iron phosphate

LUO Yan-hua^{1,2}, HE Nan³, SHE Shi-jie², LIU Chen², PAN Feng^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. Sinosteel Anhui Tianyuan Technology Co., Ltd., Maanshan 243000, China;
3. Sinosteel Maanshan Institute of Mining Research Co., Ltd., Maanshan 243000, China)

Abstract: The effect of sulfur content on the lithium iron phosphate particle morphology, discharge capacity and cycle performance is studied in this study. The results show that the obvious influence of sulfur content on the lithium iron phosphate particle morphology, discharge capacity and cycle performance can be gradually observed when the amount of sulfur reaches a certain extent. When the amount of sulfur is less than 0.22%, the morphology of the lithium iron phosphate is spherical particles. The initial discharge capacity is 152 mAh/g and even after 150 times of cycling, its capacity can still be maintained at 140 mAh/g and electrochemical performance is good. However, when the amount of sulfur is higher than 0.34%, the agglomeration of lithium iron phosphate occurs and the discharge capacity is lower than 130 mAh/g. After cycling for 150 times, the capacity is less than 107 mAh/g.

Key words: sulfur; lithium iron phosphate; capacity; cycling

磷酸铁锂材料具有循环寿命相对较长、发热量低、热稳定性好、环境友好、安全性较高、容量较高(理论容量为 170 mAh/g)等优点^[1-2],是目前动力二次锂离子电池的首选材料。而其存在的关键问题如锂离子传输效率低和导电性差等缺点,通过材料颗粒纳米化、活性材料改性掺杂以及活性材料包覆等措施得到有效解决^[3-11]。

相比锰酸锂 5 万~8 万元/t 的售价,磷酸铁锂的价格偏高,而磷酸铁锂的品质和成本主要受制于工艺和原料,合理控制原料品质和成本则会使磷酸铁锂品质提高和成本降低。控制杂质元素质量分数是提高磷酸铁锂品质的主要手段之一,杂质元素硫对磷酸铁锂的电化学性能有一定的影响,但具体影响其哪些指标以及影响程度如何均未知。

笔者从磷酸铁的制备着手,通过控制磷酸铁的硫的质量分数来控制磷酸铁锂的硫的质量分数,考察硫的质量分数对磷酸铁锂电化学性能的影响,合理控制磷酸铁的生产成本。

1 实验

1.1 磷酸铁的制备

将 200 mL 0.13 mol/L 的 FeSO₄ 溶液和 9 mL H₃PO₄ 加入真空反应釜中,搅拌 1 h,然后向其中加入 200 mL 0.07 mol/L 液碱溶液,搅拌 3 h,60℃ 保温 5 h。最后将产品洗涤、过滤、烘干,得到白色磷酸铁粉末。通过添加水溶性添加剂控制磷酸铁中的硫的质量分数,预制备硫质量分数分别为 0.05%、0.10%、0.15%、0.20%、0.30% 和 0.50% 的 6 个磷

收稿日期:2015-01-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51372117);江苏省公安基础研究基金资助项目(201201004TJ)

作者简介:骆艳华(1977-),女,博士生,主要从事无机材料研究与开发,masbaowei@163.com;潘峰(1971-),男,博士,副教授,主要研究方向为电纺丝,超级电容器和锂电池等方面的研究与开发,通讯联系人,panfengiem@163.com。

酸铁样品。

1.2 磷酸铁锂的制备

按化学计量比精确称量 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 ，在研磨机中碾磨 12 h，然后以葡萄糖作为碳源，以去离子水为介质充分混匀，喷雾干燥，制得磷酸铁锂前驱体，将前驱体在充满氮气的管式炉中，由室温以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 650°C ，在此温度下煅烧 12 h，最后自然冷却至室温得到 LiFePO_4/C 正极材料，制备 6 个不同硫质量分数的磷酸铁锂。

1.3 电极制备

以 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂，将所制备的活性物质、导电剂乙炔黑及粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 75:15:10 混合均匀，将浆料涂覆于直径为 12 mm 的铝箔上制成正极片，将极片在 110°C 下真空干燥 12 h。

1.4 模拟电池组装

采用锂阳极模型电池 (CR2025 型纽扣电池) 进行电化学性能测试。以金属锂箔作对电极，以 1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸二甲酯 (DMC) (体积比为 1:1) 溶液作为电解液，电池隔膜为微孔聚丙烯膜 (Celgard-2300)。电池装配在充满氩气的手套箱中进行，手套箱中水氧质量分数控制在 $2 \mu\text{g}/\text{g}$ 以下。

1.5 材料的表征及性能测试

采用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线粉末衍射仪对所得粉末试样进行物相分析；采用 SIRION 型场发射扫描电镜 (FESEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 观察所得粉末试样的晶相组成；利用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对样品的元素组成进行分析；利用深圳新威尔 BTS 多通道电池程控测试仪，在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，以不同的充放电倍率，在 2.5 ~ 4.3 V 电压范围内，对 LiFePO_4/C 正极材料的充放电容量、循环寿命和容量保持率进行测试。

2 结果与讨论

2.1 磷酸铁的组成分析

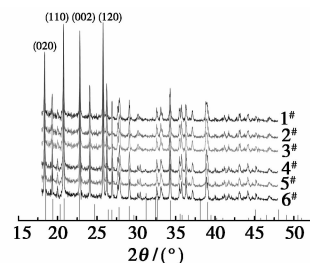
表 1 磷酸铁中主要元素的质量分数 %

序号	Fe	P	S	Na
1 [#]	29.30	16.51	0.051	0.023
2 [#]	28.95	16.23	0.09	0.021
3 [#]	28.33	15.88	0.16	0.021
4 [#]	28.01	15.70	0.20	0.020
5 [#]	27.84	15.61	0.31	0.018
6 [#]	27.55	15.44	0.48	0.019

对所制备的磷酸铁进行元素分析，结果如表 1 所示。由表 1 可以看出，1[#] ~ 6[#] 样的 $n(\text{Fe}):n(\text{P})$ 近似为 1:1.01，并且产品中其他杂质的质量分数均较低。

2.2 物相分析

将不同硫质量分数的磷酸铁进行 XRD 分析，如图 1 所示。从图 1 中可以发现，所制备的磷酸铁具有很好的结晶性，且所属晶型均为单斜晶系。根据标准卡片库中标准卡片 (编号为:034007) 提供的信息，在图 1 中标出了几个强峰的晶面位置。通过 XRD 谱图并不能分辨出样品中硫酸根的存在。



1—1[#], $T_s = 0.051\%$; 2—2[#], $T_s = 0.09\%$; 3—3[#], $T_s = 0.16\%$;
4—4[#], $T_s = 0.20\%$; 4—5[#], $T_s = 0.31\%$; 6—6[#], $T_s = 0.48\%$

图 1 磷酸铁的 XRD 图

2.3 形貌分析

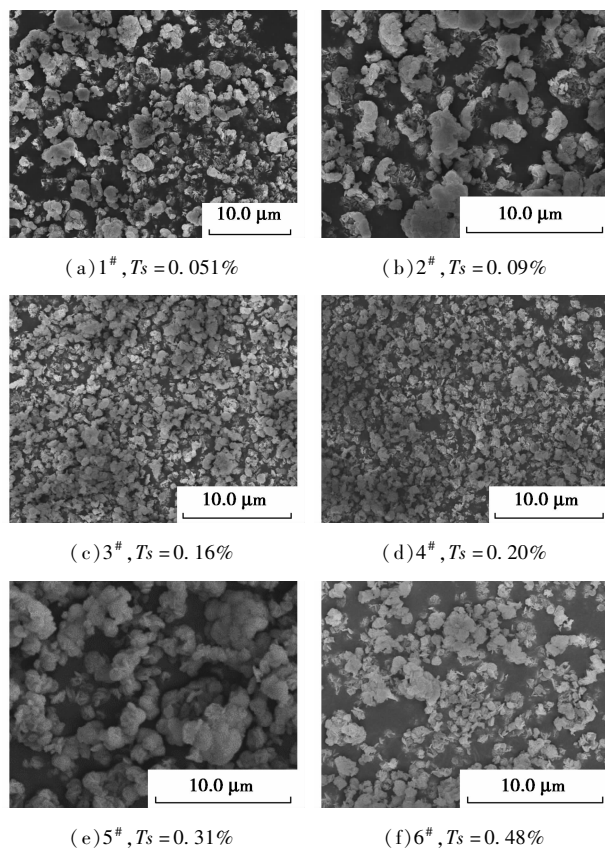


图 2 磷酸铁扫描电镜图

将制备的不同硫质量分数的 6 个磷酸铁进行扫描电镜分析,如图 2 所示。由图 2 可以看出,所制备的磷酸铁为规则球状颗粒,二次颗粒的平均粒径在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 。在材料的颗粒形貌上,不同硫的质量分数的磷酸铁无明显差别。

2.4 磷酸铁锂的成分分析

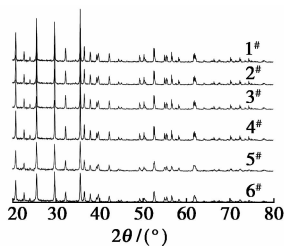
对采用不同磷酸铁所制备的磷酸铁锂进行元素分析,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,1[#]~6[#]磷酸铁锂中硫的质量分数变化较明显,变化趋势同磷酸铁。

表 2 磷酸铁锂中元素质量分数 %

序号	Fe	P	Li	S	C
1 [#]	36.05	20.93	4.71	0.08	2.32
2 [#]	35.96	20.88	4.70	0.15	2.30
3 [#]	35.91	20.85	4.72	0.22	2.33
4 [#]	35.02	20.33	4.71	0.34	2.32
5 [#]	34.78	20.19	4.73	0.42	2.33
6 [#]	34.44	19.99	4.73	0.68	2.31

2.5 磷酸铁锂的 XRD 分析

以 6 种不同硫质量分数的磷酸铁为原料制备磷酸亚铁锂,其相结构 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可以看出,制备的磷酸铁锂都具有橄榄石型结构 (PDF 卡片号:01-081-1173),没有出现杂相物质的衍射峰,从相结构上没有明显的差异。



1—1[#], $T_s = 0.08\%$; 2—2[#], $T_s = 0.15\%$; 3—3[#], $T_s = 0.22\%$;
4—4[#], $T_s = 0.34\%$; 5—5[#], $T_s = 0.42\%$; 6—6[#], $T_s = 0.68\%$

图 3 磷酸铁锂衍射谱图

2.6 磷酸铁锂的 SEM 分析

以不同硫质量分数的磷酸铁为原料制备磷酸亚铁锂,其 SEM 图如图 4 所示。当磷酸铁中硫质量分数较低时,制备的磷酸铁锂呈规则的球状颗粒,随着硫质量分数的增加,磷酸铁锂的颗粒形貌逐渐变得不规则,且有团聚的趋势。

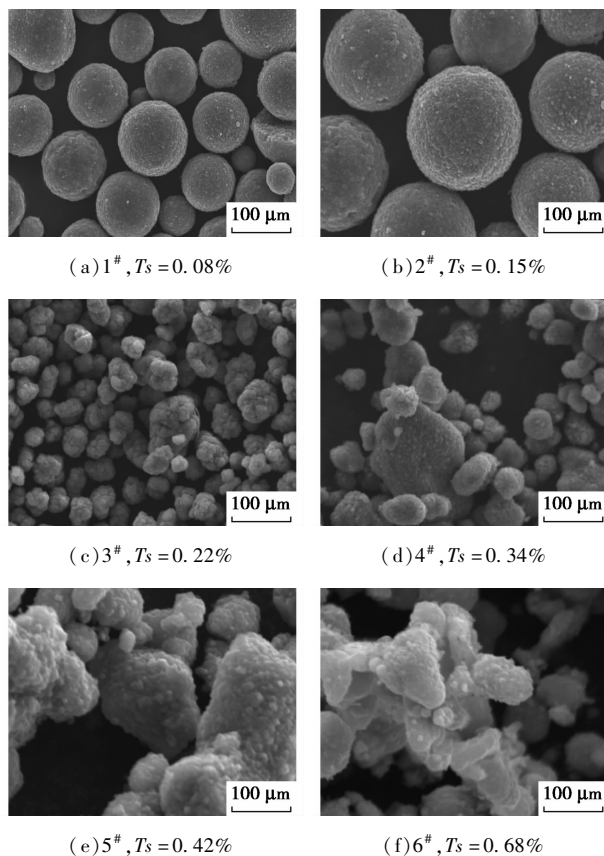
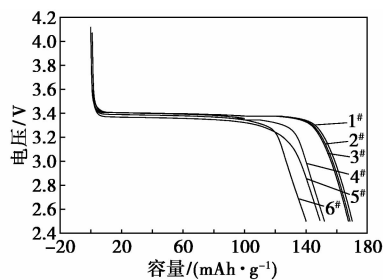


图 4 磷酸铁锂扫描电镜图

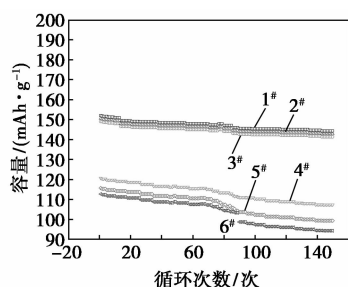
2.7 磷酸铁锂的电学性能测试

以不同硫质量分数的磷酸铁制备磷酸铁锂,并以磷酸铁锂为正极材料加工成纽扣电池,对首次充放电和循环性进行测试,结果分别如图 5、图 6 所示。图 5 为扣电 1 C 下的首次放电容量,从图 5 中可以看出,不同硫质量分数的磷酸铁合成的 LiFePO_4/C 材料都有平整的充放电曲线,放电平台在 3.4 V 左右。随着硫质量分数的降低,扣电的放电容量逐渐增加,当硫质量分数为 0.22% 时,放电容量达到 152 mAh/g 以上,当硫质量分数再降低至 0.08% 时,容量增加不明显。



1—1[#], $T_s = 0.08\%$; 2—2[#], $T_s = 0.15\%$; 3—3[#], $T_s = 0.22\%$;
4—4[#], $T_s = 0.34\%$; 5—5[#], $T_s = 0.42\%$; 6—6[#], $T_s = 0.68\%$

图 5 磷酸铁锂首次放电容量图



1—1[#], $T_s = 0.08\%$; 2—2[#], $T_s = 0.15\%$; 3—3[#], $T_s = 0.22\%$;
4—4[#], $T_s = 0.34\%$; 4—5[#], $T_s = 0.42\%$; 6—6[#], $T_s = 0.68\%$

图6 磷酸铁锂在1C条件下循环充放电性能测试图

以不同硫质量分数的磷酸铁为原料制备的LiFePO₄正极材料150次的循环测试结果如图6所示。由图6可以看出,在以高倍率1C循环时,硫质量分数为0.22%的磷酸铁锂扣电首次放电容量分别为152 mAh/g,随着硫质量分数的增加,扣电的容量衰减程度增加,经过150次循环后分别为144、141、142、107、99、94 mAh/g,容量衰减率分别为5.1%、5.1%、5.2%、7.7%、10.0%、18.9%。

当硫质量分数较低时,磷酸铁锂的首次放电容量和循环性能较高,随着硫质量分数的增加,放电容量和循环性能明显下降,原因是当硫的质量分数增加时,增加了材料中杂质的质量分数,由于杂质的存在,影响了磷酸铁锂制备过程中球状颗粒的形成,并易使制备的磷酸铁锂小颗粒发生团聚,由于杂质和颗粒团聚的大量存在,增加了材料的内阻,使其容量和循环性能明显降低。

3 结论

当硫的质量分数达到一定程度时,对磷酸铁锂的颗粒形貌、放电容量和循环性能的影响逐渐明显。

当硫质量分数低于0.22%时,磷酸铁锂的颗粒形貌为球状,首次放电容量达到152 mAh/g,循环150次后,容量仍可维持在140 mAh/g,电化学性能良好;当硫质量分数高于0.34%时,磷酸铁锂颗粒发生团聚,且首次放电容量低于130 mAh/g,循环150次后,容量低于107 mAh/g。

参考文献

- [1] Padhi A K, Nanjuneaswamy K S, Godenough J B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1189 - 1194.
- [2] Gaberscek M, Dominko R, Jamnik J. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes [J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 2778 - 2783.
- [3] Doeff M M, Wilcox J D, Kostecki R, et al. Optimization of carbon coatings on LiFePO₄ [J]. *Power Sources*, 2006, 163: 180 - 184.
- [4] Parke K S, Son J T, Chung H T. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO₄ [J]. *Solid State Communications*, 2004, 129: 311 - 314.
- [5] Huang Y H, Park K S, Goodenough J B. Improving lithium batteries by tethering carbon-coated LiFePO₄ to polypyrrole [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(12): A 2282 - A 2286.
- [6] Chen W M, Qie L, Yuan L X. Insight into the improvement of rate capability and cyclability in LiFePO₄/polyaniline composite cathode [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 2689 - 2695.
- [7] Delacourt C, Laffont L, Bouchet R, et al. Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in LiMPO₄ (M = Fe, Mn) [J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A913 - A921.
- [8] Sun C S, Zhang Y, Zhang X J, et al. Structural and electrochemical properties of Cl-doped LiFePO₄/C [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 3680 - 3683.
- [9] Liao X Z, He Y S, Ma Z F, et al. Effects of fluorine-substitution on the electrochemical behavior of LiFePO₄/C cathode materials [J]. *J Power Sources*, 2007, 174: 720 - 725.
- [11] 王圣平, 董康, 周权, 等. 掺杂 Ni、Mn 和 Cu 对磷酸铁锂电化学性能的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(8): 1275 - 1280. ■

阿克苏诺贝尔多乐士品牌开通京东自营配送服务

近日,阿克苏诺贝尔装饰漆业务部宣布旗下多乐士品牌正式加入京东自营配送体系,成为国内首家与京东达成此项合作的涂料品牌。这也是阿克苏诺贝尔装饰漆业务部进一步优化电商服务,提升消费者网上购物便捷的新举措。此次阿克苏诺贝尔装饰漆业务部与京东开展自营配送服务合作,将大幅提升京东自营平台上多乐士产品的送货速度,为消费者的涂料选购带来质量和速度的双重保障。

随着网购模式的日渐成熟,阿克苏诺贝尔装饰漆业务部深入挖掘“80后”、“90后”等主力消费者对“快速、

便捷”的深层次网购需求,持续提升网上购物体验,旗下多乐士品牌在天猫商城、京东商城等大型电商平台上相继开设官方旗舰店,方便消费者快速完成线上选购并不断创下销售佳绩。

近期,京东多乐士旗舰店启动6.18年中大促活动,除推出一系列购漆优惠、免单有礼等促销举措外,还将正式上线多乐士“致悦”系列电商平台专供产品,利用大数据更精准地满足不同平台线上客户的个性化需求。同时,多乐士“臻易施”系列辅料及工具也将同步上线,为消费者带来更全面、安心的一站式购物体验。(李碧云)