

文章编号:1673-9981(2010)04-0249-06

# LiFePO<sub>4</sub>/Ni 复合微球的制备

景茂祥<sup>1</sup>, 沈湘黔<sup>2</sup>, 蔡一湘<sup>1</sup>

(1. 广东省工业技术研究院, 广东 广州 510650; 2. 江苏大学材料学院, 江苏 镇江 212013)

**摘要:**通过控制反应沉淀-柠檬酸盐凝胶法,经还原热处理制得 LiFePO<sub>4</sub>/Ni 复合微球材料,并采用扫描电子显微镜、能谱分析、X射线衍射等手段研究了前驱体和焙烧产物的成分、微观结构及形貌。结果表明:实验制备的 LiFePO<sub>4</sub>/Ni 复合材料由 LiFePO<sub>4</sub> 和金属 Ni 两相组成,且保持了球形形貌、具有相对致密的结构,金属镍均匀分布于 LiFePO<sub>4</sub> 微球表面。

**关键词:**磷酸铁锂/镍复合微球;控制反应沉淀法;柠檬酸盐凝胶法

**中图分类号:** TB381

**文献标识码:** A

橄榄石型 LiFePO<sub>4</sub> 理论放电比容量高(170 mAh/g),相对于锂金属负极的稳定电压平台为 3.4 V,且具有原料资源丰富、价格便宜、无吸湿性、热稳定性好、无毒、环境友好、安全性高等优点,被视为一种应用前景十分广阔的锂离子电池正极材料<sup>[1-8]</sup>。但导电性差一直是其存在的致命弱点。当前提高 LiFePO<sub>4</sub> 材料导电性的研究主要是碳或金属颗粒的包覆、金属离子的掺杂等。碳的包覆掺杂在一定程度上提高了材料的导电性<sup>[9-11]</sup>,但由于碳的质量轻,体积大,掺碳后降低了材料的实际密度,不利于电池体积比容量的提高。金属离子的掺杂也可以提高材料导电性<sup>[12-13]</sup>,但其掺杂量对材料的性能影响很大,要求十分严格,掺杂的均匀性和稳定性很难控制。用细金属颗粒(如:Cu, Ag)进行掺杂是提高 LiFePO<sub>4</sub> 电子电导的一种新颖的方法,同时少量的金属粒子掺杂几乎不影响实际密度<sup>[14-16]</sup>,但因 Cu 易氧化,而 Ag 的价格昂贵,都很难进行大规模的生产。因此,受碳包覆掺杂法的启发,将沉淀法和柠檬酸盐凝胶法相结合,合成纳米镍包覆的 LiFePO<sub>4</sub> 复合微球材料。

## 1 实验

### 1.1 主要原料

柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O):分析纯(≥99.5%),国药集团化学试剂有限公司;碱式碳酸镍(NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O):分析纯(≥44%),国药集团化学试剂有限公司;硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O):分析纯(≥99%),国药集团化学试剂有限公司;氢氧化锂(LiOH·H<sub>2</sub>O):分析纯(≥95%),国药集团化学试剂有限公司;磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):分析纯(85%),上海化学试剂有限公司;氨水(NH<sub>4</sub>OH):分析纯(25.28%),上海化学试剂有限公司。

### 1.2 LiFePO<sub>4</sub>/Ni 的制备

LiFePO<sub>4</sub>/Ni 复合微球的制备过程分 3 步:(1)按化学计量比向搅拌反应器中同时滴入硫酸亚铁和磷酸溶液,用氨水调节反应体系的 pH 值为 6.0~6.5,在室温连续通料并搅拌数十小时后得到磷酸亚铁沉淀。将碱式碳酸镍和柠檬酸按一定计量比在 50℃ 搅拌溶解于去离子水中,直到全部溶解。(2)采用沉淀-柠檬酸盐凝胶法制备 LiFePO<sub>4</sub>/Ni 前驱体。将化学计量比的碱式碳酸镍-柠檬酸混合溶液、氢氧化锂溶液和磷酸溶液与固相磷酸亚铁粉体充分混合数小时后,将混合溶液转移至旋转蒸发器中,在 70℃ 蒸发脱水,液固分离,得到柠檬酸镍凝胶包覆球形磷

收稿日期:2010-10-09

作者简介:景茂祥(1976-),山东莱芜人,博士后。

酸铁锂的前驱体。(3)中间产物的焙烧:将制备的中间产物在箱式气氛炉中进行焙烧,升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,气氛为 $\text{H}_2+\text{N}_2$ , $\text{H}_2$ 与 $\text{N}_2$ 的体积比为 $1:10$ ,在 $500\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 $6\text{ h}$ ,得到最终产物。

### 1.3 测试与表征

采用日本 Jeol 公司 JSM-2800LV 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和英国牛津仪器公司的 INCA Energy IE350 X-射线能谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS)以及日本理学 D/max-rAX 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪( $\text{Cu K}\alpha$ )对前驱体和焙烧产物的形貌及其结构、成分进行研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体的表征

图1为采用沉淀-柠檬酸盐凝胶法制备 $\text{LiFePO}_4/\text{Ni}$

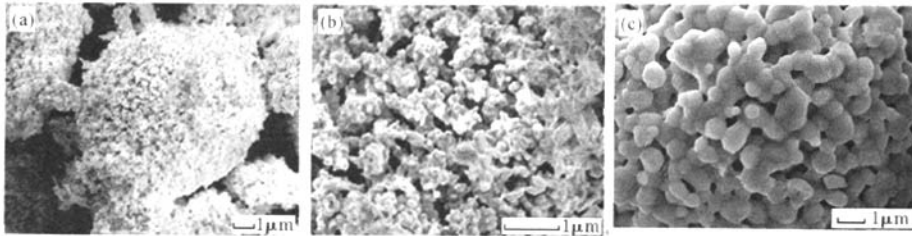


图1  $\text{LiFePO}_4/\text{Ni}$ 前驱体的形貌(a)、(b)及其橄榄石型 $\text{LiFePO}_4$ 的形貌(c)

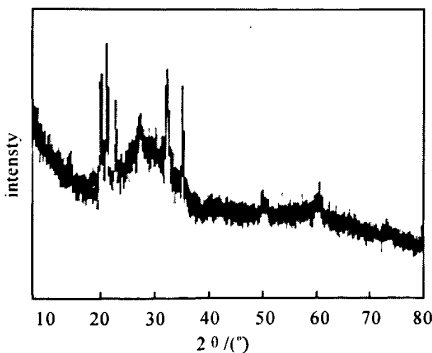


图2  $\text{LiFePO}_4/\text{Ni}$ 前驱体的XRD谱图

### 2.2 产物的表征

图3是在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧前驱体并保温 $6\text{ h}$ 制得的

$\text{PO}_4/\text{Ni}$ 前驱体颗粒以及表面的微观形貌。由图1可见,前驱体表面由许多粒径在 $100\text{ nm}$ 左右的一次粒子组成,颗粒具有较好的球形形貌,很好的保持了 $\text{LiFePO}_4$ 的形貌特点。与磷酸铁锂的前驱体相比,其一次粒子及颗粒尺寸均明显减小,这是由于金属镍作为 $\text{LiFePO}_4$ 的形核剂使得制备材料的粒度小而且均匀。少量金属镍的掺入不会影响材料的结构,从而可以提高材料的高倍率性能。

图2是采用沉淀-柠檬酸盐凝胶法制备的磷酸亚铁、磷酸锂和柠檬酸镍混合前驱体的XRD图谱。在XRD图谱中只发现了晶型结构的磷酸锂(JCP-DF25-1030),根据 $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{LiOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\cdot\text{NiCO}_3\cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 反应体系的可能产物,推断前驱体是由无定形的磷酸亚铁( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\chi\text{H}_2\text{O}$ )、无定形的柠檬酸镍(CA-Ni)与磷酸锂( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )组成的混合物。

镍原子分数为5%的 $\text{LiFePO}_4/\text{Ni}$ 的SEM形貌。由图3可见,微球颗粒由许多粒径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的一次粒子组成,焙烧后的粉体仍基本保持良好的球形形貌。晶粒尺寸减小,这将使得 $\text{Li}^+$ 在 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相中的扩散路径变短,不可逆嵌入/脱嵌锂的磷酸铁减少,有利于容量和导电性能的改善。

图4为镍原子分数为5%的 $\text{LiFePO}_4/\text{Ni}$ 样品的XRD图谱。样品的图谱与 $\text{LiFePO}_4$ 标准谱(JCP-DF40-1499)保持一致,Ni的衍射峰不明显,而利用XRD分析软件计算得知: $\text{LiFePO}_4$ 的晶胞参数并未发生改变,这说明掺入的Ni并未进入 $\text{LiFePO}_4$ 的晶格内,仍可能是以物理结合的方式存在于 $\text{LiFePO}_4$ 材料中。根据自发单层分散原理推测<sup>[17-18]</sup>,这可能主要是因为在本工艺方法中所采用的包裹基底为

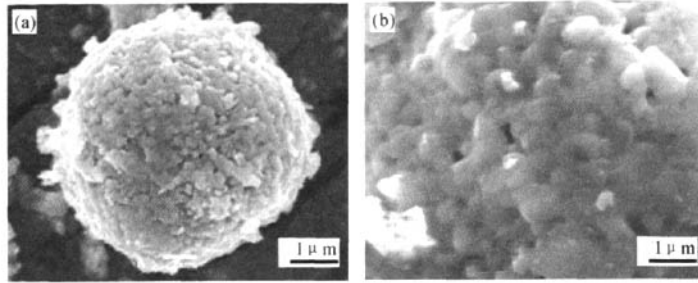


图3 橄榄石型 LiFePO<sub>4</sub>/5%Ni 的形貌

多孔结构的 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 而不是相对致密的 LiFe-PO<sub>4</sub>, Ni 元素不仅可以分散在微球表面, 也可以分布在 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的大量孔隙中, Ni 的分布将比工艺方法一更加高度分散, 而高度分散难以形成连续相从而结晶性较差, 在衍射仪的扫描精度内难以监测到.

图 5(b, c, d) 是能谱仪对图 5(a) 中的颗粒进行表面扫描时得到的元素分布图. 由元素分布图可以看出, 微球表面存在微量的 Ni 元素, 且分布均匀, 与 P, Fe 元素分布规律一致, 这在一定程度上佐证了 Ni 的分布规律, 将对改性效果, 提高晶体本身导电性能有利.

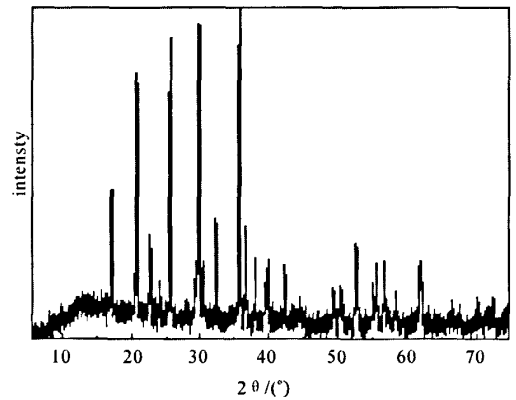


图4 橄榄石型 LiFePO<sub>4</sub>/5%Ni 的 XRD 图谱

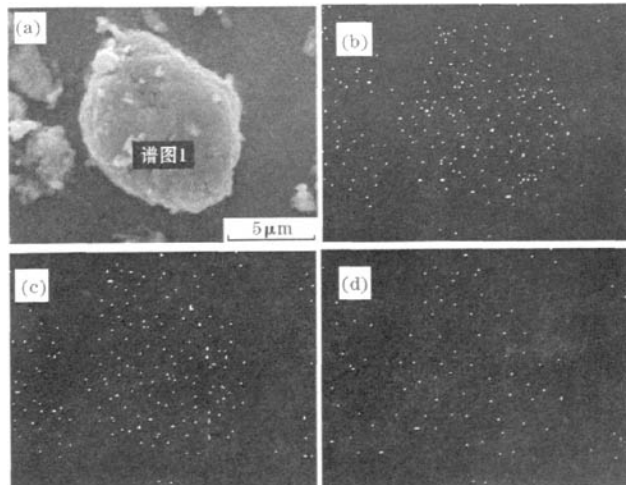


图5 复合 5% 镍的 LiFePO<sub>4</sub>/Ni 的 SEM 和元素分布图  
 (a) SEM of LiFePO<sub>4</sub>/Ni; (b) P 元素分布图;  
 (c) Fe 元素分布图; (d) Ni 元素分布图

### 2.3 温度对产物的影响

图6是不同温度下焙烧得到的 $\text{LiFePO}_4/5\% \text{Ni}$ 复合微球的宏观SEM图6(a,c,e)和表面放大SEM图6(b,d,f).随着焙烧温度的升高, $\text{LiFePO}_4/\text{Ni}$ 一次粒子不断长大.从图6可以看出,在 $600^\circ\text{C}$ 时一次粒子粒径相对较小,分布比较均匀,粒子之间接触较紧密,孔隙较少,这将有利于提高电子的导电能力.当温度升高到 $700^\circ\text{C}$ 时,一次粒子明显长大. $800^\circ\text{C}$ 时出现明显的结块现象,这是由高温下二次粒子的烧结引起的.此外,由图6(c-f)可以观察到在 $\text{LiFePO}_4$ 颗粒表面存在一些纳米级的细小条纹和颗粒.由图7显示的图6(d,f)中不同位置的能谱结果来看,光滑的地方(+1点)Ni元素的能谱强度微弱,条纹状物质(+3点)和细颗粒(+2点)的能谱显示较明显的Ni谱峰,说明这些包覆在 $\text{LiFePO}_4$ 表面的物质应该就是金属镍.出现这种情况的原因可能是在高温焙烧条件下,随着 $\text{LiFePO}_4$ 晶粒的生长、传

质和晶界的迁移,金属镍粒子趋向于聚集、长大,形成较大的镍颗粒或条状聚集体.

不同焙烧温度对 $\text{LiFePO}_4$ 晶粒大小有很大影响,适宜的烧结温度有利于减少颗粒的烧结团聚.图8为不同温度保温6h合成的 $\text{LiFePO}_4/5\% \text{Ni}$ 的XRD图. $500\sim 800^\circ\text{C}$ 下制备的样品均显示为橄榄石结构的 $\text{LiFePO}_4$ ,但 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 下没有发现金属镍峰,且 $500^\circ\text{C}$ 时部分 $\text{LiFePO}_4$ 峰不明显,说明结晶性不如 $600^\circ\text{C}$ 时好,而 $700^\circ\text{C}$ 和 $800^\circ\text{C}$ 下则显示了较明显的Ni衍射峰,这进一步证明了 $\text{LiFePO}_4$ 表面分布了一层超细金属Ni相.同时,随着合成温度的升高, $\text{LiFePO}_4$ 的衍射峰强也明显增强.这是由于温度升高,产物结晶性变好,又根据Scheer公式可知晶粒粒径也会随温度升高而变大,这跟图6的结果相一致.综合 $\text{LiFePO}_4$ 和Ni相的特点,选 $600^\circ\text{C}$ 处理为理想条件.

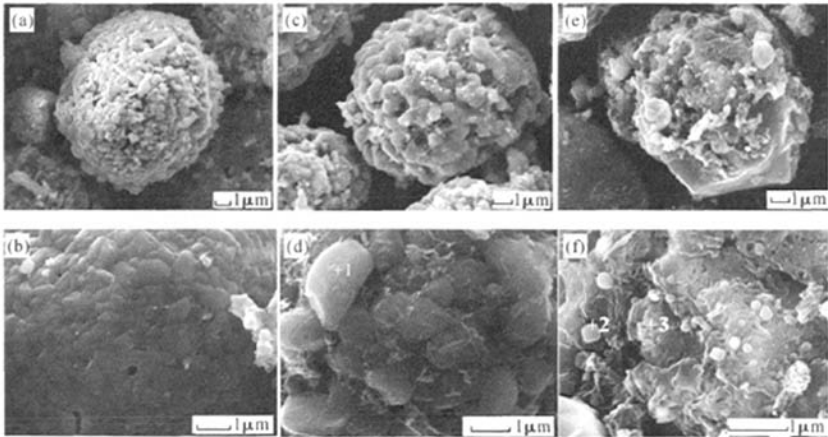
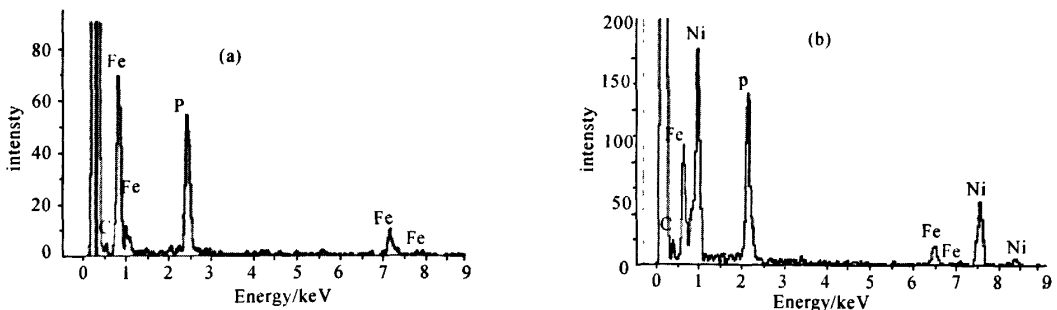


图6 不同焙烧温度下合成的 $\text{LiFePO}_4/5\% \text{Ni}$ 的SEM  
(a)  $600^\circ\text{C}$ ; (b)  $600^\circ\text{C}$ ; (c)  $700^\circ\text{C}$ ; (d)  $700^\circ\text{C}$ ; (e)  $800^\circ\text{C}$ ; (f)  $800^\circ\text{C}$



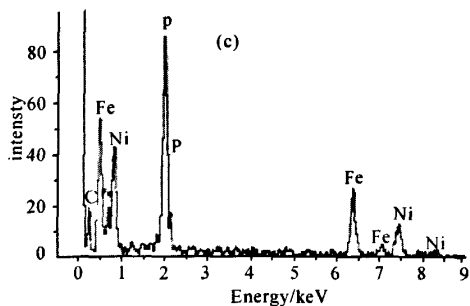


图7 图6(d,f)样品中的能谱图  
(a)+1点; (b)+2点; (c)+3点

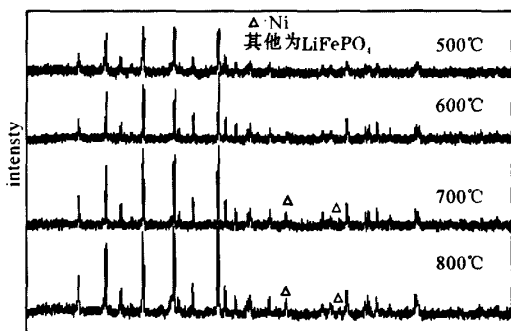


图8 不同焙烧温度合成的LiFePO<sub>4</sub>/5%Ni的XRD图谱

### 3 结论

采用沉淀-柠檬酸盐凝胶法成功的合成了纯相的橄榄石型LiFePO<sub>4</sub>/Ni复合微球。经600℃焙烧保温6h制备的复合粉体保持了良好的球形形貌和相对致密的结构,细Ni包覆在LiFePO<sub>4</sub>微球表面,形成了纳米包覆型结构。这种球形粉体将有望成为性能良好的锂离子正极材料。

#### 参考文献:

- [1] YANG R, ZHAO M S, WANG F, et al. Development of LiFePO<sub>4</sub> as cathode material of Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2004, 34(6): 460-461.
- [2] HU G R, GAO X G, PENG Z D, et al. Synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C composite electrode with enhanced electrochemical performance[J]. Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(4): 795-799.
- [3] PIER P P, MARIA C, SILVERA S, et al. Long-term cyclability of nanostructured LiFePO<sub>4</sub> [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 4 205-4 211.
- [4] CHUNG S Y, BLOCKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Mater, 2002(2): 123-128.
- [5] 雷敏, 应皆荣, 姜长印, 等. 高密度球形LiFePO<sub>4</sub>的合成及性能[J]. 电源技术, 2006(1): 11-13.
- [6] ROBERT D, MIRAN G. The role of carbon black distribution in cathodes for Li-ion batteries [J]. J Power Sources, 2003, 119: 770-773.
- [7] ZAGHIB K, CHAREST P, GUERFI A, et al. Safe Li-ion polymer batteries for HEV applications[J]. Journal of Power Sources, 2004, 134: 124-129.
- [8] ATSUO Y, MAMORU H, CHUNG S C, et al. Olivine-type cathodes achievements and problems [J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 232-238.
- [9] MARCA M D, JAMES D W, ROBERT K, et al. Optimization of carbon coatings on LiFePO<sub>4</sub> [J]. J Power Sources, 2006, 163(1): 180-184.
- [10] FEY G T, LU T L. Morphological characterization of LiFePO<sub>4</sub>/C composite cathode materials synthesized via a carboxylic acid route[J]. J Power Sources, 2008, 178: 807-814.
- [11] SHIN H C, CHO W I, JANG H. Electrochemical properties of the carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for lithium-ion secondary batteries [J]. J Power Sources, 2006, 159(2): 1383-1388.
- [12] NI J F, ZHOU H H, CHEN J T, et al. LiFePO<sub>4</sub> doped with ions prepared by co-precipitation method[J]. Mater Lett, 2005, 59(18): 2361-2365.
- [13] LIU H, CAO Q, FU L J, et al. Doping effects of zinc on LiFePO<sub>4</sub> cathode material for lithium ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8: 1553-1557.
- [14] PANERO S, SCROSATI B, WACHTLER M, et al. Nanotechnology for the progress of lithium batteries R&D [J]. J Power Source, 2004, 129(1): 90-95.
- [15] PARK K S, SON J T, CHUNG H T, et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> [J]. Solid State Communications, 2004, 129(5): 311-314.
- [16] MI C H, CAO Y X, ZHANG X G, et al. Synthesis and characterization of LiFePO<sub>4</sub>/(Ag+C) composite cathodes with nano-carbon webs [J]. Powder Technology, 2008, 181: 301-306.
- [17] 邓存. 活性组分在载体表面的分散状态 [J]. 宁德师专学报, 2006, 18(4): 337-343.
- [18] 林穗云, 邓存. 负载型催化剂研究中的自发单层分散原理 [J]. 嘉兴学院学报, 2006, 24(6): 42-46.

## Preparation of $\text{LiFePO}_4/\text{Ni}$ composite microspheres

JING Mao-xiang<sup>1</sup>, SHEN Xiang-qian<sup>2</sup>, CAI Yi-xiang<sup>1</sup>

(1. *Guangdong General Research Institute of Industrial Technology, Guangzhou 510650, China*; 2. *School of Materials Science, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

**Abstract:**  $\text{LiFePO}_4/\text{Ni}$  microspheres were firstly synthesized by controllable reaction precipitation-citrate-gel method, The composition, structure and morphology of precursors and resultant composite powders were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy elemental mapping, respectively. The results show that the as-prepared  $\text{LiFePO}_4/\text{Ni}$  composite microspheres are only consisted of  $\text{LiFePO}_4$  and Ni crystalline phases, and characterize with spherical morphology and relatively compact structure, Ni metal phase are located on the surface of  $\text{LiFePO}_4$  microspheres.

**Key words:** lithium iron phosphate/nickel composite microspheres; controllable reaction precipitation; citrate-gel method