

共沉淀—喷雾干燥法制备类球形磷酸铁前驱体及其性能研究

李习达^{1,2}, 刘礼俊^{1,2}, 李中林^{1,2}, 廖昌茂^{1,2}, 李义兵^{1,2}

(1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;
2. 桂林理工大学 有色金属与材料加工新技术教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:研究了以七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)为原料,采用共沉淀—喷雾干燥法制备类球形电池级磷酸铁,考察了表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入量、反应时间、溶液 pH 对磷酸铁物相和粒径的影响,并利用激光粒度仪、X 射线粉末衍射仪、热重分析仪、场发射扫描电镜等对产物进行了表征。结果表明:在 Fe/P 物质的量比为 1/1.01、CTAB 加入量 0.04 g、反应时间 1 h、溶液 pH=3.0 条件下,磷酸铁粒径分布范围最小,为 300~500 nm,且呈较为规则的类球形;以类球形磷酸铁作为前驱体铁源,经球磨混合烧结制备的磷酸铁锂,在 0.1 C 下放电比容量为 150.14 mAh/g,1 C 循环 200 次后保持率为 98.9%,性能良好。

关键词:磷酸铁;共沉淀法;喷雾干燥;类球形;磷酸铁锂;锂电池;制备;性能

中图分类号:TF803.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)04-0446-08

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.04.014

随着能源短缺和环境问题的日益突显,绿色环保的新能源技术研发亟须推进。磷酸铁锂作为锂离子电池正极材料,因具有充放电时体积变化率较小、成本低廉、稳定性好、比能量高及循环寿命长等优点而备受关注^[1],但材料本身有一定结构缺陷,导致其导电率、振实密度、大电流放电性能,以及离子扩散速率等方面存在问题。因此,进一步提高磷酸铁锂的循环性能成为了一项重要研究课题。

近些年,提高磷酸铁锂循环性能的途径主要聚焦在对磷酸铁进行形貌优化、纳米化和离子掺杂^[2-3]。其中,球形化技术因能够增大磷酸铁比表面积和振实密度^[4],从而成为了提升磷酸铁锂性能的有效途径。以类球形磷酸铁作为前驱体,能明显改善磷酸铁锂性能。目前,制备磷酸铁常用的方法主要有超声化学法、水热法、均相沉淀法等。超声化学法是以二价铁盐与磷酸氢二铵或磷

酸二氢铵为原料,在一定超声频率下辅助搅拌,在空气中煅烧以合成非晶态磷酸铁^[5],该法优势在于合成的磷酸铁比表面积较大,但磷酸铁中易含副产物;水热法是利用高温高压环境,加速水中三价铁盐与磷酸二氢铵的溶解、传质过程,同时通过加入磷酸,控制 Fe/P 质量比为 1/6,促使 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 反应,得到粒径小且颗粒分布均匀的磷酸铁^[6],该法存在反应过程难以监测、合成产物难以控制形貌等问题;均相沉淀法是在适宜温度(通常小于 100 °C)下,用氧气或空气将二价铁氧化为三价铁,使其与磷酸根结合成粉红色沉淀二水磷酸铁^[7],该法设备简单、反应时间较短,但存在产物粒径过大、形貌难控等缺点,会对磷酸铁锂电化学性能产生影响。

喷雾干燥法能使混合水溶液物料迅速雾化、并干燥成具有较高活性和纯度的粉体,且颗粒形貌多为规则球体^[8-11]。因此,为克服上述方法的

收稿日期:2024-04-02

基金项目:国家自然科学基金-联合基金-重点支持项目(U23A20557);国家自然科学基金-青年科学基金项目(52204358);广西科技计划项目(重大专项)(桂科 AA22068078)。

第一作者简介:李习达(1998—)男,硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池正极材料。

通信作者简介:李义兵(1973—)男,博士,教授级高级工程师,主要研究方向为有色金属冶炼。E-mail:lybgems@glut.edu.cn。

不足,试验以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,加入 CTAB 为离子表面活性剂, H_2O_2 为氧化剂,研究了采用共沉淀—喷雾干燥法制备类球形磷酸铁,并考察了反应时间、CTAB 加入量、溶液 pH 对磷酸铁前驱体物相和粒径的影响。氧化完成后加入磷酸于 90 °C 下进行陈化,经马弗炉高温烧结后得到无水磷酸铁,之后以无水磷酸铁为前驱体,加入锂源(碳酸锂)和碳源(蔗糖)进行湿法混合球磨,在氮气气氛下碳热还原烧结制得碳包覆磷酸铁锂并测试其电化学性能。

1 试验部分

1.1 试剂与设备

试剂:七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$,西陇科学股份有限公司)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\geq 99.0\%$,西陇科学股份有限公司)、过氧化氢(H_2O_2 , $\geq 30\%$,西陇科学股份有限公司)、磷酸(H_3PO_4 , $\geq 85\%$,西陇化工股份有限公司)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\geq 99.7\%$,四川西陇科学有限公司)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%~28%,四川西陇科学有限公司)、十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, $\geq 99.0\%$,西陇科学股份有限公司)、碳酸锂(Li_2CO_3 , $\geq 98.0\%$,西陇科学股份有限公司)、蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 分析纯,西陇科学股份有限公司)、聚偏二氟乙烯(PVDF, 分析纯,上海麦克林生化科技有限公司)、N-甲基-2-吡咯烷酮($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, 分析纯,西陇科学股份有限公司)、乙炔黑(电池级,太原力之源科技有限公司)、锂片(天津中能锂业有限公司)。

试验设备:电子分析天平(EL104,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司),集热式磁力加热搅拌器(DF-101S,江苏金怡仪器科技有限公司),小型喷雾干燥机(NAI-GZJ-Y,苏州微格纳米科技有限公司),电热鼓风恒温干燥箱(DHG-9076A,上海精宏实验设备公司),数控超声波清洗仪(KQ3200DE,昆山市超声仪器有限公司),循环水真空泵(QM-3SP2,南京大学仪器厂),马弗炉(KSL-1200X,合肥科晶有限公司),管式炉(OTF-1200X,合肥科晶材料有限公司),X 射线粉末衍射仪(X' Pert PRO,荷兰帕纳科公司),场发射扫描电镜(S-4800,日本高新技术公司),纳米粒度与 zeta 点位分析仪(Nano-ZS,英国 Malvern 公司),热重分析仪(TGA Q500,美国 TA 公司),电感耦

合等离子体发射光谱仪(Optima 8000,美国 PE 公司)。

1.2 磷酸铁及磷酸铁锂的制备

因铁磷比中 P 稍过量即可降低 S 的残留,促进沉淀中的类球形磷酸铁晶体的形成^[12],因此控制 Fe/P 物质的量比为 1/1.01。将 11.2 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 4.680 4 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 加入到盛有一定量去离子水的烧杯中,搅拌 40 min,之后加入一定量 CTAB 与一定量无水乙醇,搅拌 30 min,初测 pH 约为 3。在 70 °C 集热式恒温加热磁力搅拌器中,边搅拌边滴加稀释后的 H_2O_2 溶液,同时加入 pH=12 的氨水调节 pH,直至溶液呈黄白色。经抽滤、洗涤、干燥后,加入一定量 45 g/L H_3PO_4 ,使其沉淀完全,抽滤、洗涤、干燥,之后加入一定量去离子水,进行喷雾干燥,控制进风温度 180 °C,出风温度 100 °C,制得 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,将装有 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的氧化铝坩埚置于马弗炉中,并于 650 °C 下烧结 4 h,制得淡黄色磷酸铁粉末。

以喷雾干燥合成的磷酸铁作为前驱体,以碳酸锂和蔗糖分别作为锂源和碳源,将三者按照 $n(\text{Li}) : n(\text{Fe}) : n(\text{P}) = 1.02 : 1 : 1$ 比例混合后用球磨机(控制球料质量比为 20 : 1),球磨 5 h,得到黄色混合物料。将混合物料通氮气(N_2)用管式炉烧结,烧结过程包括将混合物料加热至 350 °C 保温 4 h,然后加热至 700 °C 保温 8 h,制得黑色磷酸铁锂粉末。

1.3 材料表征

采用 X-射线粉末衍射仪(XRD)对材料进行物相组成分析($\text{Cu-K}\alpha$ 辐射,测试电压与电流分别为 45 kV、40 mA,扫描速度为 15°/min,扫描范围 2θ 为 5°~80°);以场发射扫描电镜(SEM)观察材料表面形貌,并进行 EDS 能谱分析;采用纳米粒度与 zeta 点位分析仪测定材料颗粒的粒度分布;采用热重分析仪对材料进行 TG-DTG 分析;使用电感耦合等离子体发射光谱仪分析材料中 Mn、Fe、P、S 等元素含量。

1.4 电池组装及测试

电极片浆料的制备:将粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)和 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)加入到 10 mL 烧杯中,搅拌至 PVDF 溶解后,加入预先研磨混合均匀的活性物质与导电乙炔黑混合物,控制 $m(\text{磷酸铁锂}) : m(\text{PVDF}) : m(\text{导电乙炔黑}) = 8 : 1 : 1$;继续混合搅拌一定时间后,用刮刀将料液均匀涂布于铝

箔上,在真空干燥箱中于 90 °C 下干燥 12 h,之后压片,切片;然后以金属锂片为负极,以 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{DEC}:\text{EC}$ 为电解液($V(\text{DEC}):V(\text{EC})=1:1$),在氩气气氛下的超级净化手套箱中组装 CR2032 型纽扣电池,搁置 24 h 后,对扣式电池进行电池性能测试。采用 CHI660E 电化学测试仪进行交流阻抗测试,测试频率为 $0.01\sim 10^5$ Hz,振幅 0.01 mV,测试环境温度为 25 °C;循环伏安测试,电压 2.5~4.2 V,扫描速率 0.1 mV/s;在深圳市新威尔电子有限公司提供的蓝电测试系统进行电池充放电测试,电压范围为 2.5~4.2 V, $1\text{C}=170\text{ mAh/g}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 各因素对合成磷酸铁的影响

2.1.1 CTAB 加入量的影响

在 Fe/P 物质的量比为 1/1.01、反应时间 1 h、溶液 pH=3.0 条件下,分别加入 0.02、0.04、0.06 g CTAB,图 1 为不同 CTAB 加入量下制备的磷酸铁样品的 XRD 图谱及粒径分布。由图

1(a)看出:3 组样品都具有特征峰尖锐、衍射强度较高、衍射峰狭窄的特点,表明样品结晶度较高^[13];XRD 谱图中各特征衍射峰与磷酸铁的 PDF 卡片(JCPDS 29-0715)相对应,且未出现其他杂峰,表明合成的磷酸铁纯度较高。由图 1(b)看出:CTAB 加入量为 0.02、0.04、0.06 g 时,所制备磷酸铁粒度范围分别为 1 100~2 800 nm、300~500 nm、800~1 700 nm;CTAB 加入量在 0.02~0.04 g 范围内,粒径随 CTAB 加入量增大而减小,这是由于 CTAB 对磷酸铁有吸附作用,包覆在其表面抑制颗粒向外生长,同时使颗粒间互相隔开,间距增大,分布更均匀^[14-15];而 CTAB 加入量在 0.04~0.06 g 范围内的结果恰好相反,磷酸铁粒径随 CTAB 加入量增加而增大,此时 CTAB 在磷酸铁颗粒表面堆积较多,导致粒径较小,同时 CTAB 间黏性也会增大,致使磷酸铁颗粒间发生团聚^[16-17];CTAB 加入量为 0.04 g 时,磷酸铁粒径分布范围最小,为 300~500 nm。

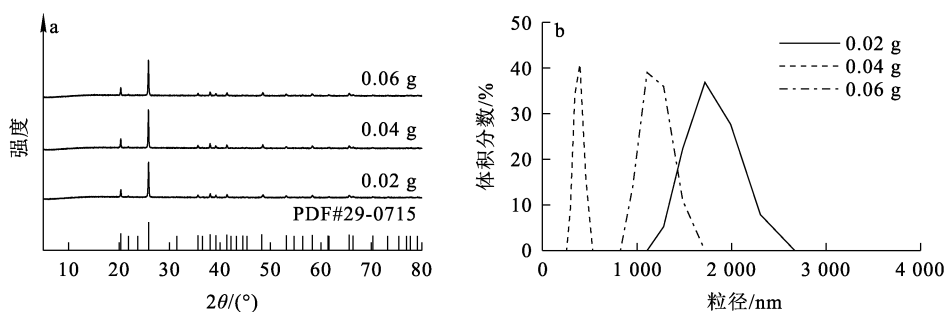


图 1 不同 CTAB 加入量下制备的磷酸铁的 XRD 图谱(a)及粒径分布(b)

2.1.2 溶液 pH 的影响

在 Fe/P 物质的量比为 1/1.01、反应时间 1 h、CTAB 加入量 0.04 g 条件下,分别调节溶液 pH 为 2.0、2.5、3.0。图 2 为不同 pH 下制备的磷酸铁样品的 XRD 图谱及粒径分布。由图 2(a)看出:pH=2.0、2.5、3.0 分别对应的 XRD 曲线峰强高度相似,峰尖且窄,强度高,说明制备的磷酸铁结晶度好;3 组样品的特征峰较为一致,表明 pH 对磷酸铁晶体物相影响甚小。由图 2(b)看出:随 pH 升高,样品粒径呈减小趋势,根据反应化学式(1)可知,当 pH 升高,溶液中 OH^- 浓度增大,其与 NH_4^+ 结合,使反应向正反应方向移动,

导致溶液中 H_2PO_4^- 浓度增大, H_2PO_4^- 电离后生成的 PO_4^{3-} 浓度随之增大,其与 Fe^{3+} 结合所形成的磷酸铁晶体快速成核,致使其生长速度变慢,分布较好,从而使得磷酸铁的粒度减小^[18];磷酸铁在 pH 较高时,粒径分布更加集中,pH 为 3.0 时,样品粒径分布范围最小,为 300~500 nm,且分布较好。



2.1.3 反应时间的影响

在 Fe/P 物质的量比为 1/1.01、溶液 pH=3.0、CTAB 加入量 0.04 g 条件下,控制反应时间分别为 1、2、3 h,图 3 为不同反应时间下制备的磷酸铁样品的 XRD 图谱及粒径分布。

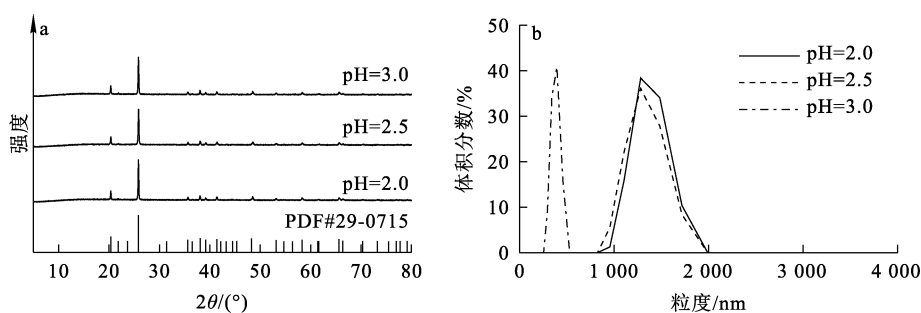


图 2 不同 pH 下制备的磷酸铁的 XRD 图谱 (a) 及粒径分布 (b)

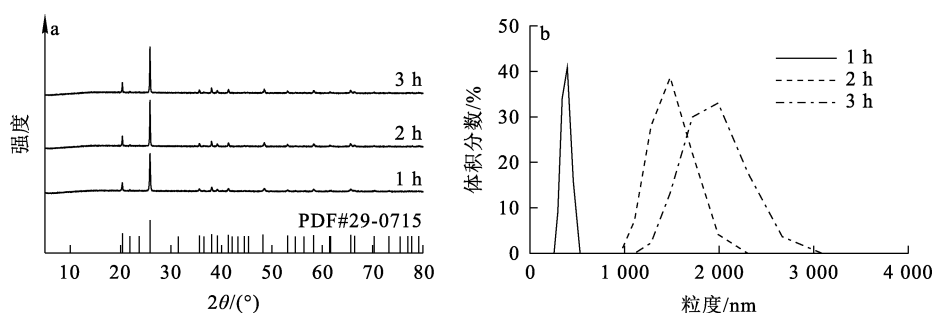


图 3 不同反应时间下制备的磷酸铁的 XRD 图谱 (a) 及粒径分布 (b)

由图 3(a) 看出:3 组样品的 XRD 图谱均与标准 PDF 卡片(JCPDS 29-0715)相对应,无其他杂质峰,表明合成产物为纯相磷酸铁相;3 组样品的 XRD 峰强、峰位较为接近,说明反应时间对磷酸铁物相影响甚微。由图 3(b) 看出:磷酸铁粒径随反应时间延长而增大,可能是因为磷酸铁成核时间越长,颗粒间越易堆积团聚,磷酸铁粒径越大^[19-21];反应时间为 1 h 时,磷酸铁粒径分布范围最小,为 300~500 nm。

2.2 磷酸铁的特征

根据上述试验可知,在 Fe/P 物质的量比为 1/1.01、CTAB 加入量 0.04 g、溶液 pH=3.0、反应时间 1 h 最佳试验条件下所合成 FePO₄ 粒径分布范围最小,为 300~500 nm,记该条件下合成的磷酸铁为 FP。以 FP 为前驱体,对其进行球磨、混合、烧结,制备磷酸铁锂材料,记作 LFP/C。

2.2.1 热重分析(TG-DTG)

最佳试验条件下,在 25~720 °C 范围内对 FP 进行热失重分析,控制升温速率为 10 °C/min,结果如图 4 所示。可以看出:温度从 25 °C 升至 100 °C 时,FP 质量有少量损失,这是由于材料表面残留的微量水分被蒸发所致^[22];温度升至 170 °C 左右,FP 质量约损失 20.1% 左右,与 FP 的理论结晶水含量 19.26% 接近,并对应 DTG 曲线中的吸热峰,这是

由于 FP 失去结晶水所致。由此推断,用共沉淀—喷雾干燥法合成的材料为 FePO₄ · 2H₂O。

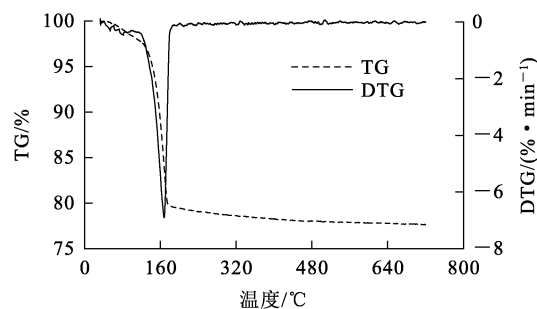


图 4 FP 的 TG-DTG 曲线

2.2.2 元素成分分析

采用硝酸作溶剂,将 FP 溶解并稀释至质量浓度为 10 mg/L 以上,溶液中总离子质量浓度不超过 100 mg/L。取上述稀释液 8~10 mL 放入样品瓶中,用电感耦合等离子体发射光谱仪对溶液成分进行测定,结果见表 1。可以看出:除 S 元素以外,其他元素指标均达标,试验所得 FP 符合磷酸铁行业标准(HGT 4701—2021),原料中残留了 S 元素是因为在双氧水氧化条件下,硫酸亚铁与磷酸二氢铵反应后得到副产物(NH₄)₂SO₄,大量 SO₄²⁻ 与 PO₄³⁻ 共同沉淀,

生成二水磷酸铁的同时还产生了硫酸铁、硫酸铵杂质，在烘干过程中夹杂在磷酸铁沉淀中，且 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 电离产生 SO_4^{2-} ，致使 S 元素残留^[23-24]，反应见式 (2)~(4)。后续用无水乙醇和去离子水反复洗涤可降低 S 元素含量。

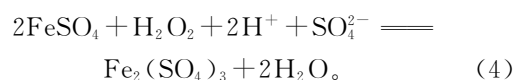
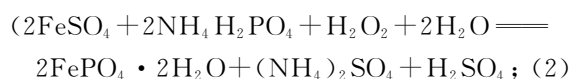


表 1 FP 的主要化学成分

项目	Fe	P	Ca	Mg	Zn	K	Cu	Ni	S	Cl	%
指标	≥36	≥20	≤0.005	≤0.005	≤0.005	≤0.01	≤0.005	≤0.005	≤0.01	≤0.01	≤0.01
样品	36.54	20.71	0.003 9	0.002 1	—	—	—	—	0.006	—	—

2.2.3 SEM-EDS 分析

图 5(a)~(b)为合成的 FP 的 SEM 分析结果，该材料由许多不规整类球形小颗粒堆叠，粒径大多分布在 100~300 nm 范围内，为均一性较好的类球形结构，该结构有利于锂源从前驱体表面均匀、同步地进入前驱体中心，从而保持球形形貌^[25]。图 5(c)为 FP 的 EDS 扫描结果，Fe、P、O 元素在 FP 表面均匀分布，有少量 S 元素残留，这可能是原料中的 S 未彻底纯化，且硫酸根与磷酸根共同沉淀^[26]导致，因此，在混合球磨前应充分洗涤 FP，以降低 S 对合成产物电池性能的影响。

图 5(d)~(e)为 LFP/C 的 SEM 分析结果，LFP/C 颗粒呈类球形，粒径为 500~800 nm，颗粒间有孔隙结构，有利于促进电解液进入，增强材料导电性^[27]。图 5(f)为 LFP/C 的 EDS 分析结果，C 元素均匀分布，表明在球磨混合物料时加入碳源蔗糖不仅能提供烧结时的还原气氛，还能在材料表面包覆薄的碳层^[28]，这进一步验证了合成的材料为碳包覆磷酸铁锂材料；LFP/C 表面的 Fe、P、O、C 元素分布均匀，未检测到 S 元素，表明前驱体经充分洗涤，S 元素含量显著降低，证明 LFP/C 元素分布良好，纯净度较高。

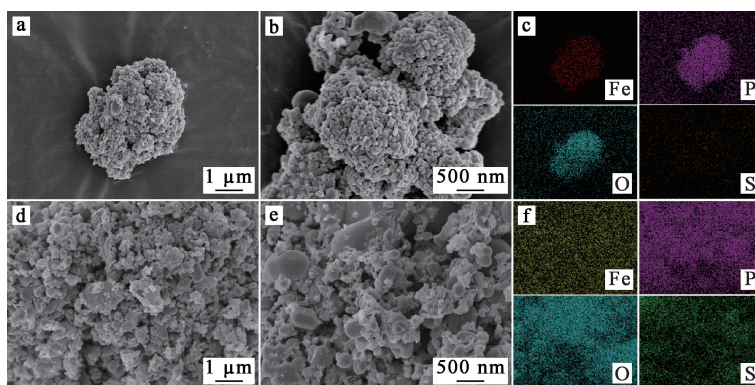


图 5 FP(a~c)及合成的 LFP/C(d~f)的 SEM-EDS 分析结果

2.2.4 电化学性能测试

将 LFP/C 材料装配 CR2032 电池，对充放电循环性能及电化学性能进行表征分析。图 6(a)为材料在 1 C 下的充放电循环 200 次的放电比容量曲线。可以看出：LFP/C 材料初始循环满足库伦效率，初始充电比容量为 134.75 mAh/g、放电比容量为 132.42 mAh/g，库伦效率 98.27%；经过 200 次循环后，其容量保持率为 98.9%，表明材料在 1 C

下具有良好的充放电性能和循环稳定性。

图 6(b)为材料在 0.1~5 C 及逆电流密度循环下的放电比容量曲线。可以看出：LFP/C 材料在 5 C 的高倍率下循环 9 圈仍能保持较平稳充放电状态，且在 0.1 C 下的初始放电比容量为 150.14 mAh/g，与商用磷酸铁锂的放电比容量较为接近^[29]；经过 99 圈不同倍率循环后，LFP/C 在 0.1 C 最终圈的放电比容量为 147.29 mAh/g，

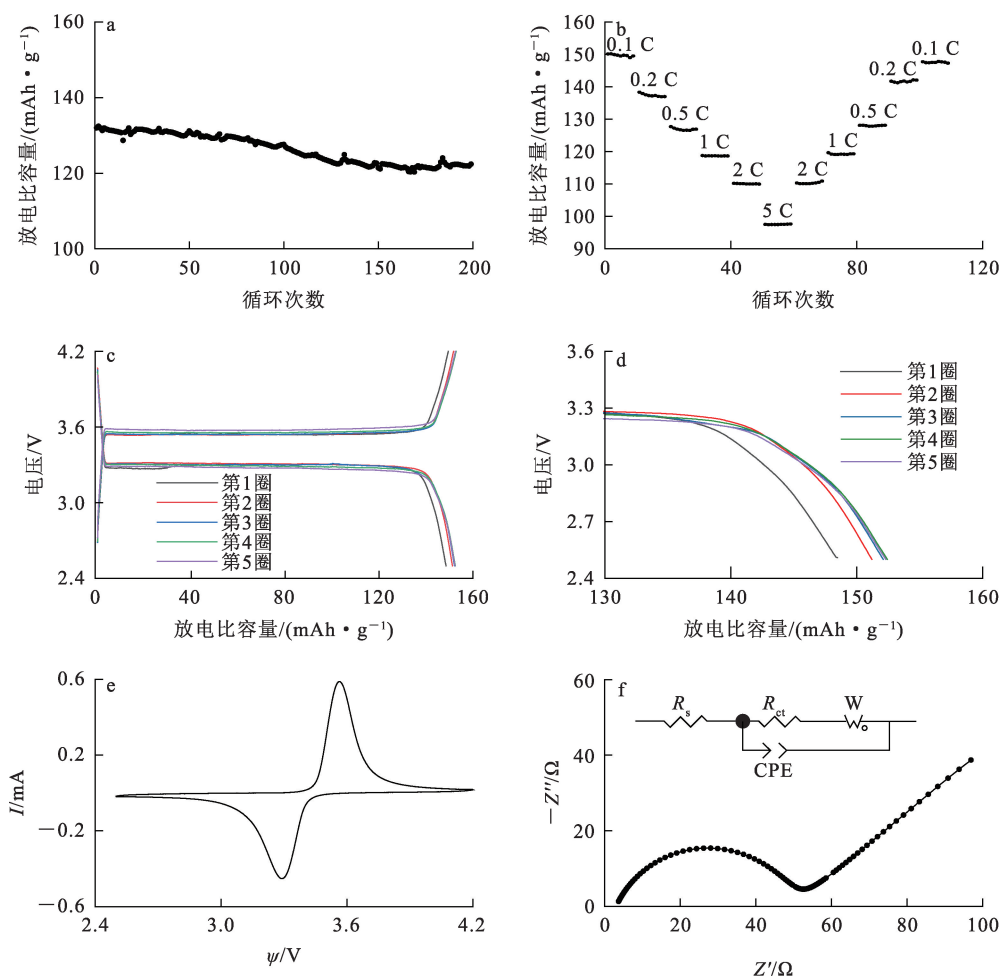
容量保持率为 98.1%,表明 LFP/C 在不同倍率循环下均具有较为稳定的充放电性能,从而进一步说明,FP 类球形前驱体能为碳包覆提供规则且良好的基体,使得炭在形成包覆层的同时还能提供还原氛围,从而进一步提升磷酸铁锂性能。

图 6(c)为 LFP/C 材料在 0.1 C 下循环前 5 次的放电比容量-电压曲线。可以看出:材料在 3.3~3.6 V 间具有长而平稳的充放电平台,前 5 次的充放电满足库伦效率,电池首次充放电后活性物质被充分激活^[30],使得后几圈的性能较第 1 圈有所提升。图 6(d)为图 6(c)的局部放大图,可以看出,材料放电性能随整体活性物质的激活而有所提高。

图 6(e)为 LFP/C 材料在 0.2 mV/s 的扫描速度下所得氧化还原峰。可以看出:电压在 3.54 V 下

的氧化峰对应锂脱出过程,3.33 V 下的还原峰对应锂嵌入过程,来自于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原反应,电位差为 210 mV,说明 LFP/C 材料的极化程度低,可逆性较好^[31];此外,氧化还原峰对称性较好,进一步说明 LFP/C 材料可逆性较好。

图 6(f)为 LFP/C 材料的电化学交流阻抗谱图与等效电路图。可以看出:奈奎斯特曲线主要由 2 部分组成,高频区为半圆状,低频区为直线状,其中欧姆阻抗(R_s)约为 5 Ω ,这是锂离子在电解液本体中的扩散所致,属于电解液与电极材料间的阻抗;高频范围内的半圆直径的电荷转移阻抗(R_{ct})约为 55 Ω ,在低频区的阻抗来源于锂离子在电极活性材料颗粒中固态扩散迁移,图中可近似得到一条 45° 角的斜线,说明材料的固态扩散很好^[32]。



a—1 C 下的循环曲线;b—0.1~5 C 及逆电流密度循环下的循环曲线;
c—0.1 C 下循环前五圈的放电比容量-电压曲线;d—图 c 的局部放大;
e—0.2 mV/s 下的循环伏安曲线;f—阻抗谱与等效电路。

图 6 LFP/C 材料的电化学性能测试结果

3 结论

以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, CTAB 为表面活性剂, 在反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶液 $\text{pH}=3.0$ 、CTAB 加入量 0.04 g 、反应时间 1 h 条件下, 采用共沉淀—喷雾干燥法可成功制备类球形电池级磷酸铁 FP, 喷雾干燥后材料粒径分布较均一, 这种类球形结构有利于在充放电测试过程中锂离子嵌入嵌出时的锂源能均匀地从表面进入前驱体的中心, 从而达到提高循环性能的目的。以 FP 为前驱体制备的磷酸铁锂材料 LFP/C 极化程度和阻抗均较小, 在 0.1 C 下的放电比容量为 150.14 mAh/g , 经 200 次循环后容量保持率为 98.9% , 表明球形结构有利于提升材料的电化学性能。

参考文献:

- [1] 陈泓舟, 褚晓东, 马俊, 等. 新型喷雾干燥法制备 LiFePO_4/C 复合材料及其性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(22): 22096-22101.
- [2] 王娟梅, 任冰, 燕映霖, 等. 多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料的形成机制[J]. 电源技术, 2016, 40(12): 2309-2312.
- [3] 秦波. LiFePO_4/C 复合材料的磷酸铁工艺制备及电化学性能[J]. 化工管理, 2016(35): 292.
- [4] 孙兴新, 任冰, 王娟梅, 等. 喷雾干燥制备球状 LiFePO_4/C 正极材料[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 845-851.
- [5] OKAWA H, YABUKI J, KAWAMURA Y, et al. Synthesis of FePO_4 cathode material for lithium ion batteries by a sonochemical method[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(5): 1203-1208.
- [6] 赵曼, 肖仁贵, 廖霞, 等. 水热法以磷铁制备电池级磷酸铁的研究[J]. 材料导报, 2017, 31(10): 25-31.
- [7] 唐涛, 孙少先, 应皆荣. 空气和氧气氧化沉淀法制备 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 LiFePO_4 [J]. 电源技术, 2020, 44(1): 17-20.
- [8] 刘旭恒, 赵中伟, 黄少波, 等. 喷雾干燥法合成球形 LiFePO_4/C 材料研究[J]. 电源技术, 2012, 36(7): 937-941.
- [9] 马聪. 磷酸盐正极材料制备及性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2020.
- [10] 吕奕菊, 谭家棚, 蒋世权, 等. 喷雾干燥条件对合成纳/微结构 LiFePO_4/C 形貌及性能的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(12): 85-94.
- [11] 汪思琪, 桑子容, 韩培林, 等. 硝酸-喷雾热解法回收磷酸铁锂正极废料的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2024, 46(1): 50-54.
- [12] 李瑞标. 共沉淀法制备磷酸铁的试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(12): 45-47.
- [13] 郭举, 贾双珠. 类球形低硫磷酸铁的制备技术研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(5): 31-34.
- [14] 叶焕英, 郑典模, 陈骏驰, 等. 超细二水磷酸铁的制备研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(4): 59-61.
- [15] 张金利, 杨赛, 刘媛媛, 等. 表面活性剂对磷酸铁锂材料性能的影响研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(6): 140-142.
- [16] 蔡秀琴, 刘敏, 东梅. 表面活性剂优化磷酸铁锂正极材料的进展[J]. 化学工程与装备, 2015(10): 192-194.
- [17] 刘贡钢, 叶红齐, 刘辉, 等. 前驱体磷酸铁的制备及其对磷酸铁锂电化学性能的影响[J]. 应用化工, 2013, 42(2): 225-228.
- [18] 杜远超, 华政, 梁风, 等. 液相法合成磷酸铁锂正极材料[J]. 化学进展, 2017, 29(1): 137-148.
- [19] 李永佳, 魏润宏, 鲁劲华, 等. 电池级磷酸铁的制备及性能[J]. 化工进展, 2021, 40(4): 2227-2233.
- [20] 陈仪. 硝酸铁和磷酸为原料制备磷酸铁的工艺探讨[J]. 广东化工, 2023, 50(17): 14-16.
- [21] 刘彩, 程先明, 冯文平, 等. 电池级磷酸铁的合成工艺优化及其性能研究[J]. 盐科学与化工, 2024, 53(2): 17-22.
- [22] 叶向果. 喷雾干燥法制备锂离子电池正极材料磷酸铁锂[J]. 新疆有色金属, 2014, 37(6): 56-57.
- [23] 闫银贤, 马航, 万邦隆, 等. 铁法磷酸铁的工业化制备及其电化学应用[J]. 云南化工, 2024, 51(2): 80-83.
- [24] 彭爱国, 贺周初, 余长艳, 等. 电池级超微细磷酸铁的制备[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(7): 1-5.
- [25] 马航, 查坐统, 王君婷, 等. 锂离子电池前驱体磷酸铁合成方法研究现状及展望[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(3): 19-22.
- [26] 杨凯欣. 磷酸铁锂正极材料制备研究进展[J]. 信息记录材料, 2022, 23(5): 37-40.
- [27] 王紫涵, 李军, 陈明, 等. 硝酸铁和磷酸共沉淀法制备电池级磷酸铁工艺研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(7): 51-57.
- [28] 吴军, 郑锋华, 文春海, 等. 三相碳改性磷酸铁锂复合材料的制备及其电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(3): 138-142.
- [29] HU L H, KUMAR P. MoS_2 surface-modified, hybrid core-shell structured LiFePO_4 cathode for superior Li-ion battery applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 872. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159718.
- [30] 严武渭, 柳永宁, 崇少坤, 等. 高能量密度锂离子电池用富锂正极材料[J]. 化学进展, 2017, 29(增刊2): 198-209.
- [31] 张长欢, 李纤纤, 张力冉, 等. 磷酸铁锂/炭黑/碳纳米纤维柔性正极的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(11): 16-21.
- [32] 徐丹, 肖仁贵, 柯翔, 等. 用电池级纳米层状磷酸铁制备磷酸铁锂研究[J]. 电源技术, 2019, 43(9): 1415-1418.

Preparation and Characterization of Spherical-like Ferric Phosphate Precursors by Co-precipitation—Spray-drying Method

LI Xida^{1,2}, LIU Lijun^{1,2}, LI Zhonglin^{1,2}, LIAO Changmao^{1,2}, LI Yibing^{1,2}

(1. *Department of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;*

2. *Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)*

Abstract: The preparation of spherical-like battery-grade ferric phosphate by co-precipitation—spray-drying method was investigated using ferrous sulfate heptahydrate($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and ammonium dihydrogen phosphate($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) as raw materials. The effects of the addition of the surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB), reaction time, and solution pH on the physical phase and particle size of ferric phosphate were examined. The products were characterized by a laser particle sizer, X-ray powder diffractometer, thermogravimetric analyzer, and field emission scanning electron microscope. The results indicate that under the conditions of a Fe/P molar ratio of 1/1.01, CTAB addition of 0.04 g, reaction time of 1 h, and solution pH of 3.0, the ferric phosphate exhibits the smallest particle size distribution, ranging from 300 to 500 nm, and displays more uniform spherical morphology. Moreover, lithium iron phosphate is prepared by ball milling, mixing and sintering, using the spherical-like ferric phosphate as the precursor iron source. The specific discharge capacity of lithium iron phosphate is 150.14 mAh/g at 0.1 C, and the retention rate is 98.9% after 200 cycles at 1 C, the performance is good.

Key words: ferric phosphate; co-precipitation method; spray-drying; spherical-like; lithium iron phosphate; lithium battery; preparation; performance