

超临界溶剂热合成纳米磷酸铁锂晶体生长机制探究

张宝权, 王树众, 刘璐, 刘慧, 杨健乔
(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对目前超临界溶剂热合成纳米磷酸铁锂(LiFePO_4)的晶体生长机制及反应参数影响规律尚不明确的问题,采用超临界溶剂热合成方法在 $340\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 反应温度下制备了平均粒径为 $68\sim 85\text{ nm}$ 的 LiFePO_4 粉体,表征并分析了产物的晶体结构及粒径等性能,评估了超临界乙醇中纳米 LiFePO_4 晶体生长过程表观活化能及生长机制,并建立了纳米 LiFePO_4 晶体生长动力学。结果表明,纳米 LiFePO_4 在超临界溶剂中的生长过程对其最终尺寸起主导作用,且生长过程受表面反应控制,符合多核控制的二阶生长动力学。纳米 LiFePO_4 产物的电化学性能测试表明,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下获得的样品在 0.1C (C 为电池充放电倍率)倍率下的初始放电比容量达到 $153.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,放电倍率提高至 5C 时容量保持率为 68.3% 。在 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 反应温度下,所得产物中的杂质($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)导致电池出现了严重的极化效应;在高速充放电下,容量严重衰减, 5C 倍率容量保持率仅为 46.9% 。本研究揭示了超临界溶剂热合成纳米 LiFePO_4 晶体的生长机制,可为后续工艺参数优化及工业化应用提供理论支撑。

关键词: 超临界溶剂热合成;磷酸铁锂;晶体生长;纳米化

中图分类号: TM912.9;O781 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202302011 **文章编号:** 0253-987X(2023)02-0100-10

Supercritical Solvothermal Synthesis and Growth Mechanism of LiFePO_4 Nanocrystals

ZHANG Baoquan, WANG Shuzhong, LIU Lu, LIU Hui, YANG Jianqiao
(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: At present, the growth mechanism of supercritical solvothermal synthetic lithium iron phosphate (LiFePO_4) nanocrystals and the influence of reaction parameters are not clear. Given this circumstance, LiFePO_4 powder with average particle size of $68\sim 85\text{ nm}$ is prepared by supercritical solvothermal synthesis at reaction temperature of $340\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$. The crystal structure and particle size of the product are characterized and analyzed, and the apparent activation energy and growth mechanism of LiFePO_4 nanocrystals growth process are evaluated. On this basis, the growth kinetics of LiFePO_4 nanocrystals is established. The results show that the growth process of nano LiFePO_4 in supercritical solvent plays a dominant role in the final crystal size, and the growth process is controlled by the surface reaction, which conforms to the multinucleus-controlled second-order growth kinetics. In electrochemical performance tests, sample obtained at $400\text{ }^\circ\text{C}$ delivers an initial discharge specific capacity of $153.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at 0.1C (C referring to

收稿日期: 2022-06-10。 作者简介: 张宝权(1996—),男,博士生;王树众(通信作者),男,教授。 基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2021GXLH-Z-079);国家自然科学基金资助项目(52101096; 52176162)。

网络出版时间: 2022-10-11 网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20221009.1527.002.html>

charge and discharge rates of the battery), and the capacity retention is 68.3% at 5C. Impurities ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) in the samples obtained at the reaction temperature of 340 °C results in severe battery polarization. In high-speed charge-discharge, critical capacity decay is witnessed, ending up with a capacity retention of only 46.9% at 5C. This study reveals the growth mechanism of LiFePO_4 nanocrystals synthesized by supercritical solvothermal method, and lays a theoretical foundation for the subsequent process parameter optimization and even industrial application.

Keywords: supercritical solvothermal synthesis; LiFePO_4 ; crystal growth; nanocrystallization

由于世界范围内的能源危机及环境污染问题,新能源的开发利用变得尤为迫切。储能技术已经成为制约新能源产业进一步发展的瓶颈技术。锂离子电池以其高能量密度和环保性能被认为是最有前途的储能电池之一。磷酸铁锂(LiFePO_4)是锂离子电池的主流正极材料之一,具有循环寿命长、环保、成本低等优点。虽然 LiFePO_4 已应用于商用电池,但仍存在性能问题,如离子和电子电导率低^[1]导致 LiFePO_4 电池低温性能和倍率性能较差^[2-3],限制了 LiFePO_4 在下一代锂离子电池中的应用^[4]。

目前,已经开发了多种有效的方法来提高 LiFePO_4 的性能,主要包括采用高导电材料涂层、掺杂超价离子^[5-6]和纳米化^[7-8]。高导电性材料涂层包括碳^[9]、导电聚合物^[10]、金属化合物^[11]等。其中,碳涂层已应用于商用电池。然而,低密度且无电化学活性的导电碳会降低正极的体积能量密度。超价离子掺杂可以改变 LiFePO_4 的电荷转移特性^[12],但由于缺乏严格的实验证据,其机理仍存在争议。当粒径小于 100 nm 时,纳米 LiFePO_4 的相变不再遵循具有相界面的两相机制,而转变为非平衡固溶体机制^[13]。由于固溶体中不存在结构失配, LiFePO_4 的倍率性能和循环稳定性将显著提高。同时,纳米颗粒中 Li^+ 传输通道的数量增加、长度减少,使得 Li-Fe 反位缺陷对 Li^+ 传输的影响更小^[14]。

纳米化的关键是纳米材料的制备。商用 LiFePO_4 的主要制备方法是高温固相法,该方法难以获得纳米级颗粒,同时产物批次稳定性差^[15]。在相关研究中,包括溶胶-凝胶法、水热合成和共沉淀法的液相法能够制备尺寸约为 100 nm 的纳米 LiFePO_4 ^[16-18]。但是,液相法通常工艺复杂且耗时,产率较低,难以实现规模化制备。

超临界水热/溶剂热合成(SCHS/SCSS)是一种先进的纳米制备技术^[19]。借助超临界溶剂的低介电常数及其所提供的均相反应体系,可以实现 LiFePO_4 纳米晶的快速结晶,将合成纳米 LiFePO_4

的时间压缩到数秒到数分钟。此外,有机溶剂在纳米制备中比水具有诸多优势,以乙醇为例:①由于超临界乙醇的介电常数较低, LiFePO_4 的过饱和度较高,有利于 LiFePO_4 纳米晶的瞬间成核;②乙醇与有机配体具有较高的相容性,有利于有机配体向生长中的晶体表面扩散;③由于超临界乙醇的黏度较高,可抑制纳米晶的生长和团聚,获得纳米级产物。Rangappa 等^[20]在超临界乙醇中获得了直径约为 15 nm 的 LiFePO_4 纳米棒,其在 0.1C 倍率(C 为电池充放电倍率)下的放电容量为 155 mA · h/g。Li 等^[21]直接焙烧了在超临界乙醇中获得的 LiFePO_4 样品。所得产物在 0.1C 倍率下充放电 100 次后仍具备 158.4 mA · h/g 的可用容量。如前所述,在超临界乙醇中制备 LiFePO_4 的初步研究取得了令人满意的结果,但相关研究仅处于验证技术可行性的阶段。为了推进其工业化应用,有必要对其机理进行更深入的研究。

本研究在超临界乙醇中制备了纳米 LiFePO_4 粉体,研究了反应温度对产物晶体结构及粒径的影响,评估了 LiFePO_4 纳米晶生长过程的表现活化能,探究了其生长机制。此外,将所得纳米 LiFePO_4 粉体制成了扣式电池并进行了充放电测试以表征产物的实际使用性能。

1 实验方法及测试方案

1.1 实验试剂规格

乙酰丙酮锂($\text{C}_5\text{H}_7\text{LiO}_2$, 质量分数 99%, 后同)、四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%)、磷酸(H_3PO_4 , 85%)、油胺($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$, 90%)和无水乙醇(分析纯)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 99.7%)购自天津佳慧科技有限公司。导电炭黑(Super P)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)购自深圳市科晶智达科技有限公司。

1.2 纳米 LiFePO_4 粉体的制备

所有产物均已通过无水乙醇作为溶剂的超临界溶剂热合成方法制备^[21],制备路线如图1所示意。将 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ 溶解于乙醇中,室温下搅拌 1 h。分别配置 H_3PO_4 与 $\text{C}_5\text{H}_7\text{LiO}_2$ 的乙醇溶

液,在强烈搅拌下缓慢加入上述溶液中。将反应物溶液(2.5 mL)加入反应釜(容积为 5.5 mL)中,在 $360\sim 405\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应温度下保持 3.5~14 min。淬水冷却以中止反应,随后用乙醇清洗产物数次,最后在真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,获得纳米 LiFePO_4 粉末。

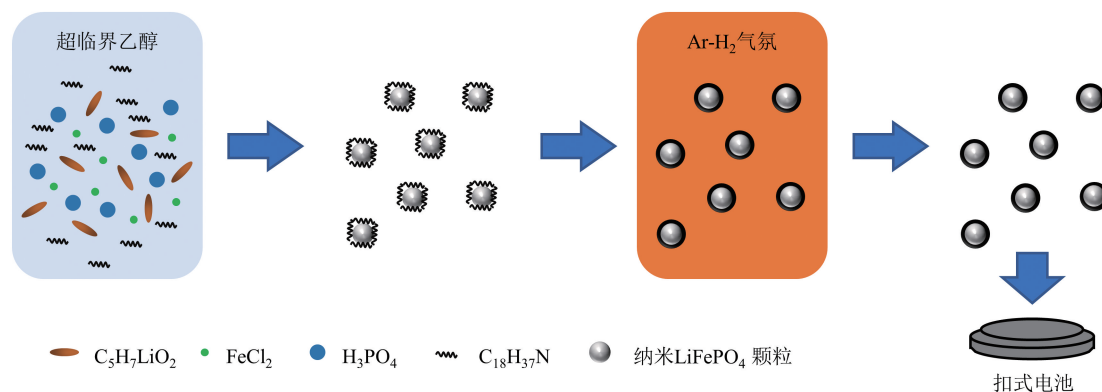


图1 制备及焙烧纳米 LiFePO_4 的示意

Fig. 1 Schematic for the synthesis and calcination of nano LiFePO_4

电化学测试前要对产物进行碳包覆。将干燥的 LiFePO_4 粉末均匀分散入葡萄糖溶液(LiFePO_4 与葡萄糖的质量比为 5:1),干燥后在玛瑙研钵中研磨。所得混合物在氮气气氛下,以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h,获得纳米 LiFePO_4/C 正极材料。

以相同方法制备的所有样品的制备条件及编号如表1所示。表中,结构精修数据以“平均值(标准差)”的

形式给出。特别地,一般认为反应压力仅通过改变超临界溶剂密度来影响单体的溶解度,反应压力对 LiFePO_4 电化学性能的影响可以忽略^[22]。在较窄的温度范围内,影响单体过饱和最显著的因素是超临界溶剂的密度。因此,在本研究中,反应压力会随着温度变化,使超临界乙醇密度保持在 $356.8\sim 357.7\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。将不同反应温度下的单体过饱和度尽可能保持一致,以清晰地显示出温度对反应过程的影响。

表1 纳米 LiFePO_4 制备工艺参数及产物 XRD 结构精修数据

Table 1 The preparation parameters of structural refinement from XRD spectra

样品 编号	反应温度 / $^\circ\text{C}$	反应压力 /MPa	反应时间 /min	晶粒尺寸 /nm	结构精修数据			
					a/nm	b/nm	c/nm	$V/10^{-3}\text{ nm}^3$
T1	340	22.5	11.0	24.11	1.035 21(0.000 10)	0.601 47(0.000 05)	0.470 17(0.000 05)	292.74
T2	360	26.0	11.0	25.04	1.035 05(0.000 09)	0.601 22(0.000 05)	0.470 28(0.000 04)	292.65
T3	390	31.0	11.0	27.65	1.035 24(0.000 08)	0.601 57(0.000 04)	0.470 46(0.000 04)	292.98
t1	400	32.5	3.5	27.07	1.035 34(0.000 13)	0.601 78(0.000 07)	0.471 63(0.000 05)	293.84
t2	400	32.5	5.0	27.99	1.036 85(0.000 21)	0.601 98(0.000 11)	0.471 36(0.000 08)	294.20
t3	400	32.5	8.0	29.45	1.036 49(0.000 14)	0.602 07(0.000 07)	0.470 14(0.000 06)	293.38
t4	400	32.5	11.0	30.54	1.035 95(0.000 07)	0.601 57(0.000 04)	0.470 13(0.000 04)	292.98
t5	400	32.5	14.0	30.64	1.035 21(0.000 12)	0.601 77(0.000 06)	0.470 29(0.000 05)	292.97
t6	400	32.5	17.0	30.65	1.034 72(0.000 05)	0.601 15(0.000 03)	0.470 34(0.000 03)	292.56

1.3 样品表征

采用 Cu K/ α 射线辐射的 X 射线衍射仪(X'Pert Pro, PANalytical B. V., 荷兰)检测 LiFe-

PO_4 粉末的物相。在室温下以 $4\text{ (}^\circ\text{)} \cdot \text{min}^{-1}$ 的扫描速率记录相角范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$ 的衍射谱。加速度电压为 40 kV,外加电流为 40 mA。利用 Fullprof 程

序进行 Rietveld 结构优化。采用透射电镜(TEM)(JEOL JEM-2100Plus,日本)观察 LiFePO_4 样品的微观结构和粒度。

1.4 电化学性能表征

将所得 LiFePO_4/C 粉末与导电炭黑及 PVDF 按质量比 8:1:1 均匀混合制得正极浆料,其中 PVDF 预先溶解在 NMP 中。将所得混合浆料涂覆在干净的铝箔表面,然后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,最后切成直径为 12 mm 的圆片作为正极片。分别用金属锂片和聚丙烯膜(Celgard 2400)作为负极和隔膜。以 $\text{LiPF}_6(1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 溶于 EC 和 DMC 的混合溶剂作为电解液,并在真空手套箱中组装成 CR2032 纽扣电池。采用电池测试系统(LAND-CT2001A,武汉)对所得电池进行恒流充放电测试,工作电压范围为 2.2~4.5 V。采用电化学工作站(CHI660E,上海)测量电池的循环伏安(CV)曲线。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征结果

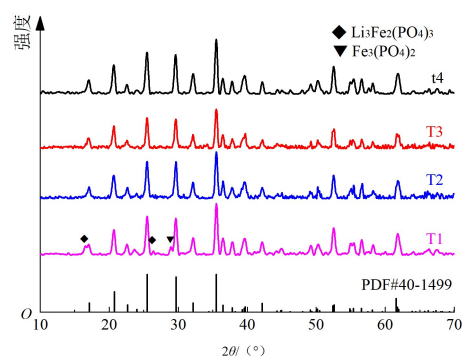
超临界溶剂热合成在不同反应温度下制得的 LiFePO_4 粉末的 X 射线衍射(XRD)谱如图 2(a)所示。当反应温度 $\geq 360\text{ }^\circ\text{C}$ 时,产物的全部特征峰均与标准的 LiFePO_4 晶体结构衍射峰(JCPDS #40-1499)相吻合。在反应过程中,温度的变化直接影响溶剂的密度和晶体的成核数量及生长速率。

温度的升高会同时促进成核的数量增加与生长速率提高,两种变化对产物晶粒尺寸的影响相反,即成核数量增加导致晶粒尺寸减小,而生长速率提高导致晶粒尺寸增大。对 XRD 结果进行 Rietveld 结构精修所得数据如表 1 所示,其中由谢乐公式计算出的产物晶粒尺寸随反应温度的提高而增大,表明温度变化对晶粒生长的影响相比其对晶粒成核的影响更为显著。

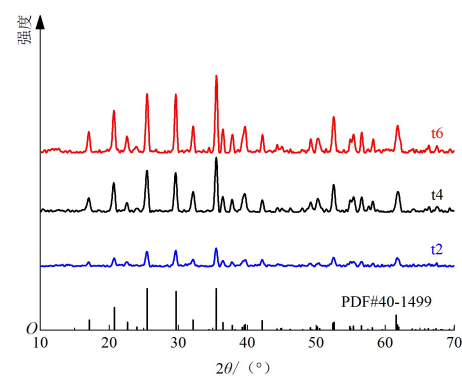
当反应温度降低至 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 时,XRD 谱中出现附加相衍射峰,表明产物中存在少量杂质,杂质组分为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 。 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 通常出现在低温、反应时间短、含氧气氛^[23]的条件下。 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 是液相合成 LiFePO_4 的中间产物,在反应温度较低或反应时间较短的样品^[24]中均可检测到。不同温度下得到的样品衍射峰强度基本相同,表明反应温度对结晶度的影响不显著。需要注意的是,反应温度为 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品 T1 的 XRD 谱图中出现了一系列明显的 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 峰,说明在 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 11 min 的反应不充分。

在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应温度下,不同的反应时间所得样品的 XRD 谱如图 2(b)所示。产物的衍射峰强度随反应时间的延长而增强,表明反应时间对产物结晶度影响明显。在较短的反应时间(5 min)内,样品的衍射峰强度较弱,且 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 与 LiFePO_4 相位角相近,难以辨别是否存在 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 相的特征峰。

对样品 T1、t1、t4 进行了 TEM 观测。样品 T1 的 TEM 图像如图 3(a)所示。样品颗粒呈球形和多边形,平均粒径为 62 nm,粒径分布均匀。样品 T1 的高分辨 TEM 图像如图 3(b)所示。晶格条纹清晰可见,且对应于(020)晶面,表明样品具有较高的结晶度,这是具备高循环性能的关键之一。此外,可以观察到在 LiFePO_4 颗粒表面包覆了一层厚度为 4.0~5.5 nm 的非晶态层。在以往的研究报道中,已经证实该方法得到的 LiFePO_4 表面存在油胺配体^[20]。油胺配体可有效抑制超临界乙醇中纳米晶的进一步生长。



(a) $340\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, 11 min



(b) $400\text{ }^\circ\text{C}$, 5~17 min

图2 在不同反应参数下所得产物的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of products obtained at different reaction conditions

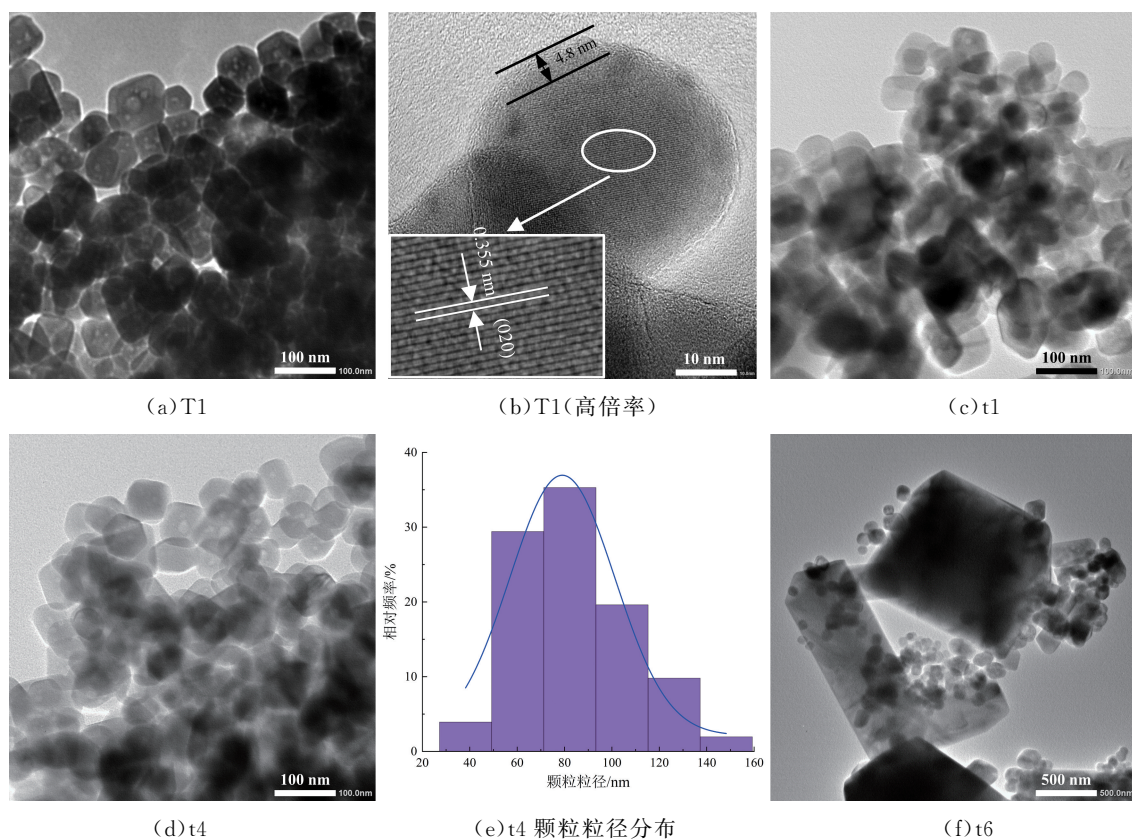


图 3 样品的 TEM 图像及颗粒粒径分布频率直方图

Fig. 3 TEM images of the samples and the frequency histogram of particle size distribution

样品 t1 和 t4 分别在 400 °C 温度下反应 3.5 min 和 11 min 获得,其 TEM 图像如图 3(c)和(d)所示。样品 t1 和 t4 的平均粒径分别为 68 nm 和 85 nm,晶粒尺寸分别为 27.07 nm 和 30.54 nm。t4 粒径分布的频率直方图(图 3(e))显示了颗粒粒径分布接近高斯分布。在纳米晶生长过程中,抑制额外成核是成功制备单分散纳米颗粒的关键^[25]。样品 t1 和 t4 的晶粒尺寸/颗粒尺寸基本一致,表明在晶体生长过程中颗粒之间的硬团聚被油胺分子有效地抑制。此时,纳米粒子的增长主要取决于单晶的生长,而非颗粒团聚。需要注意的是,当反应时间增加到 17 min,TEM 图像中出现一些被一群小颗粒(60~120 nm)所包围的特大颗粒(超 500 nm),如图 3(f)所示,这可能是奥斯特瓦尔德熟化所导致的。

2.2 纳米 LiFePO₄ 生长机制及动力学

2.2.1 反应温度对纳米 LiFePO₄ 生长的影响

样品的 XRD 分析结果显示纳米 LiFePO₄ 在超临界溶剂中的生长过程对其最终尺寸起主导作用。生长是指晶体生长基元的扩散并吸附在纳米晶表面的过程。将纳米 LiFePO₄ 生长视作一个典型的化

学反应过程,其体系中的生长基元需要克服一个能垒才能到达并被吸附在纳米晶颗粒表面。此时,可以用阿伦尼乌斯公式来估算 LiFePO₄ 在超临界溶剂中生长的表观活化能^[26-27]

$$\ln D_t - \ln D_0 = -Q/RT \quad (1)$$

式中: D_0 和 D_t 分别是纳米 LiFePO₄ 晶粒生长阶段的初始尺寸和最终尺寸, nm; R 是气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 是反应温度, K; Q 是 LiFePO₄ 纳米晶生长的表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。严格来说, D_0 应该是 LiFePO₄ 纳米晶的成核尺寸,但是准确测量或计算该类晶体的成核尺寸依然是本领域内尚未解决的难题^[28]。另一方面,本研究着眼于纳米晶的生长过程。因此,令 $D_0 = 5 \text{ nm}$ 以确保上述计算不受成核过程的影响。

将平均晶粒尺寸的对数与反应温度的倒数拟合,得到表观生长活化能,如图 4 所示。在超临界溶剂热体系中,纳米 LiFePO₄ 的表观生长活化能为 $12.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。相比之下,相同计算方法下得到的固相法制备 LiFePO₄ 的表观活化能为 $34.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[26]。传统的固相法合成 LiFePO₄ 时,生长

基元扩散困难,因此晶体生长所需活化能较高,导致生长速率低。相比之下,超临界溶剂中无相界面,扩散系数高,且纳米 LiFePO_4 表面的油胺配体使得生长基元难以吸附在生长表面,因此生长基元在超临界溶剂中相比固相中更易扩散,且纳米晶的生长更倾向于表面反应控制。

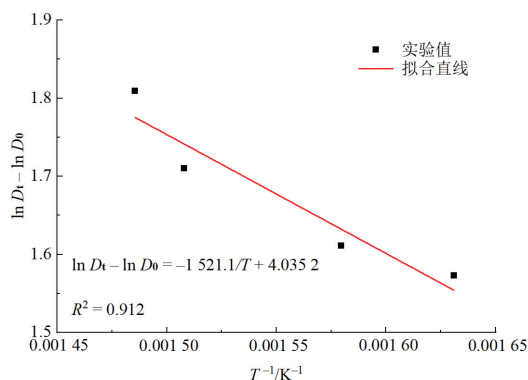


图 4 超临界溶剂热合成纳米 LiFePO_4 表观生长活化能拟合

Fig. 4 Fitting of apparent growth activation energy of nano LiFePO_4 in supercritical ethanol

2.2.2 纳米 LiFePO_4 生长机制分析

通常来说,动力学分析通过对成核和生长过程进行假设,就有可能推导出各种可能情况下具有特定形式的理论表达式^[29]。因此,初始的动力学分析通常涉及将实验数据与理论模型的计算曲线进行比较。然而,产生线性函数斜率的分析方法比理论曲线与数值表比较的方法更可取。Avrami-Erofe'ev 方程是基于经典的结晶过程而提出的一个几乎通用的方程^[30]

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = m \ln t + \ln B \quad (2)$$

式中: t 是反应时间; B 是常数,部分依赖于成核频率和晶体生长的线性速率; m 是常数,可以根据系统的几何形状变化。反应度 α 的计算式为

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0 - c_\infty} = \frac{V'}{V'_\infty} = \frac{r^3}{r_\infty^3} \quad (3)$$

式中: c 、 c_0 、 c_∞ 分别为 t 时刻、初始、最终的反应物浓度; V' 和 V'_∞ 分别为 t 时刻及最终的晶粒体积; r 和 r_∞ 分别为 t 时刻及最终的纳米晶粒尺寸。联立式 (2)、(3) 可得

$$\ln[-\ln(1-r^3/r_\infty^3)] = m \ln t + \ln B \quad (4)$$

在此基础上提出的 Sharp-Hancock 图是确定晶体生长机制的有效方法^[30]。每个理论模型均对应一个特征值 m 的范围,计算 $\ln t - \ln[-\ln(1-\alpha)]$ 直线

的斜率得到特征值 m ,通过比较它与标准值可推断晶体生长的机制。

在分析中,考虑到釜式反应器的升温过程所导致的反应时间 t 的不准确,本研究通过在反应釜内设置热电偶测量了反应时釜内的升温情况。反应釜内温度升到最低反应温度 340°C ,需耗时 1.37 min ,因此数据拟合中的反应时间 t 相比实验中的反应时间均减去 1.37 min ,以确保分析过程更加趋近于真实情况。最终拟合结果显示,超临界溶剂热体系内纳米 LiFePO_4 结晶过程的特征值 $m=0.972$,拟合优度 $R^2=0.946$,如图 5 所示。可以看出,超临界溶剂热合成纳米磷酸铁锂符合表面过程控制的晶体生长过程。

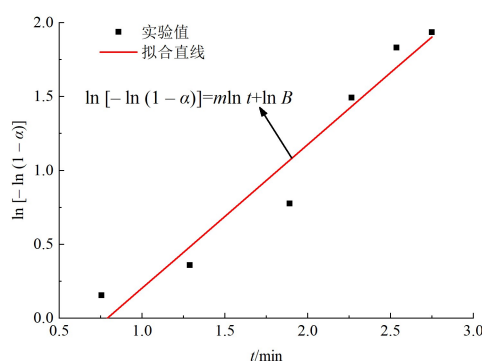


图 5 $\ln t - \ln[-\ln(1-\alpha)]$ 的拟合直线

Fig. 5 Fitted straight line of $\ln t$ vs. $\ln[-\ln(1-\alpha)]$

Chen 等^[24] 计算得到 115°C 下的水热合成磷酸铁锂的特征值 m 为 0.57 ,表明晶体生长过程由三维扩散过程主导。但是,在超临界溶剂中,分子热运动较快,溶液中的分子扩散速率相比水热体系提升几个数量级,因此传统的水热合成所得的结晶机理模型在超临界溶剂热合成中并不适用。在此基础上,具体的晶体生长机制取决于晶体的内在性质和结晶环境,包括成核剂和配体。

为了验证纳米 LiFePO_4 晶体在超临界溶剂中生长是由表面反应控制的,本文将实验数据与生长动力学理论模型拟合。采用多核控制晶体表面生长作为理论模型,因其适合于成核驱动力高、活化能低、诱导时间短的结晶。在多核控制晶体表面生长中,前一层晶面尚未完全扩散,就开始沉积一层新的晶面,这符合 LiFePO_4 纳米晶在超临界溶剂中快速结晶的特征^[31]。

根据 Nielsen 等^[31] 提出的沉淀-结晶体系所推导出的生长动力学方程,在小尺寸且快速生长过程中,晶体生长速率 J 表示为

$$J = k_p c^p \quad (5)$$

式中: k_p 为常数; p 为反应级数。

晶体的线性生长速率为

$$\frac{dr}{dt} = JV \quad (6)$$

式中 V 是 LiFePO_4 生长基元的体积。

联立式(3)、(5)、(6), 可得到多核控制的纳米晶生长动力学方程

$$\frac{dr}{dt} = k_p V c_0^p \left(1 - \frac{r^3}{r_\infty^3}\right)^p \quad (7)$$

式中 $k_p V c_0^p$ 为常数。令 $K = k_p V c_0^p$, 得到

$$\frac{dr}{dt} = K \left(1 - \frac{r^3}{r_\infty^3}\right)^p \quad (8)$$

针对式(8), 采用基于 Lsqnonlin 非线性拟合的方法得到参数 K 。采用拟合优度 R_{NL} 和残差平方和 S 来评价非线性拟合的结果

$$R_{\text{NL}} = 1 - \left(\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{\sum (y_i)^2} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$S = \sum (y_i - \hat{y})^2 \quad (10)$$

在 400°C 、 32.5 MPa 、 $0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的反应条件下, 晶粒尺寸随时间的变化如图 6 所示, 晶体的生长速率随时间推进而逐渐降低, 这是由溶液中反应物浓度不断降低所导致的。在不同反应级数下拟合得到的晶体生长曲线如图 6 所示。结果显示, 反应级数 $p=2$ 时, 生长动力学曲线与实验值拟合良好。具体的结果如表 2 所示, 在 $p=2$ 且 $K=23.33 \pm 4.24$ 时, 得到了最高的 R_{NL} 和最低的 S , 分别为 0.984 和 1.3。这表明基于沉淀结晶体系得到的晶体生长动力学与实际结果相符较好, 验证了“溶解-沉淀”机制解释溶剂热合成纳米 LiFePO_4 的正确性。

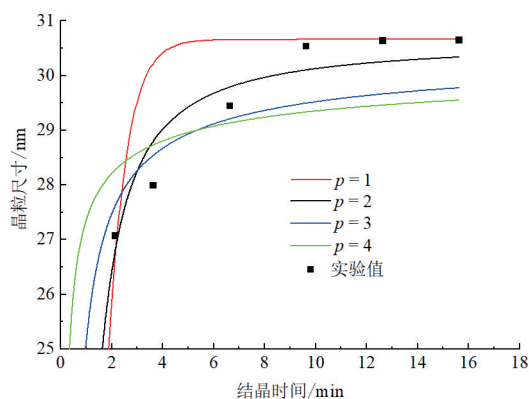


图 6 多核控制的表面生长动力学曲线与实验数据的比较
Fig. 6 Comparison of multi-nucleus-controlled surface growth kinetics curves with experimental data

表 2 多核控制生长动力学参数的拟合结果

Table 2 Fitting results of growth kinetic parameters of multi-nucleus mechanism

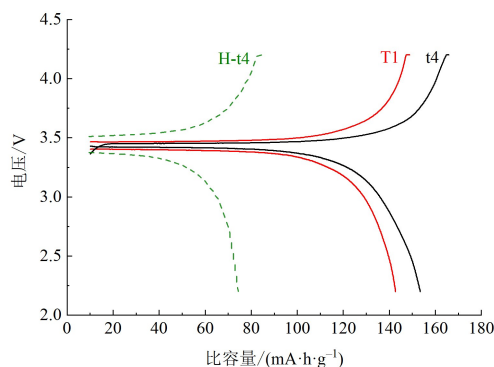
p	K	R_{NL}	S
1	16.03 ± 3.41	0.964	6.7
2	23.33 ± 4.24	0.984	1.3
3	53.05 ± 34.07	0.974	3.5
4	213.86 ± 336.03	0.966	6.2

2.3 电化学性能表征与分析

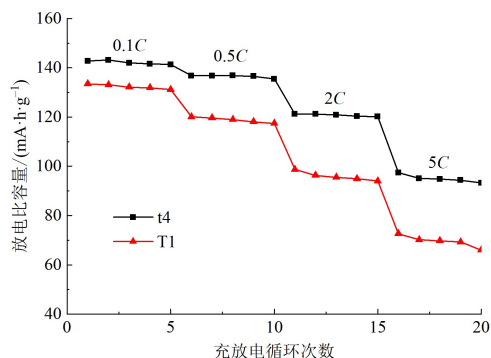
样品 T1、t4 以及无碳包覆的 t4 (记为 H-t4) 的 0.1C 倍率下的充放电曲线如图 7(a) 所示。T1 和 t4 的容量-电压曲线由约 3.45 V 的充电电压平台和约 3.4 V 的放电电压平台组成, 对应锂离子插层/脱插过程中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原电位。样品 T1 和 t4 在 0.1C 下的初始放电容量分别为 $142.7\text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 和 $153.5\text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

样品 T1 的颗粒尺寸比 t4 的略小, 结晶度相近, 因此放电容量的差异主要由 T1 中杂质所导致。 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 与 LiFePO_4 结构相似, 在 Li 位拥有额外的电子密度, 相当于 3%~5% 的 Fe 原子, 容量小, 电化学活性差^[32], 因此会降低 LiFePO_4 的电化学性能。样品 H-t4 的初始放电容量为 $74.40\text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 极化压差较大。因此, 通过焙烧在 LiFePO_4 颗粒表面实现碳包覆是有必要的。

样品 T1 和 t4 在不同倍率下的放电比容量如图 7(b) 所示。在 5C 倍率下, 样品 t4 的放电比容量为 $104.8\text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 相比 0.1C 的容量保持率为 68.3%。样品 T1 在 5C 倍率下的容量保持率仅为 46.9%, 表明较低反应温度下产生的杂质会恶化纳米 LiFePO_4 的电化学动力学, 从而导致可用容量的衰减, 且在高速充放电情况下更为严重。



(a) 0.1C 倍率下的首次充放电曲线

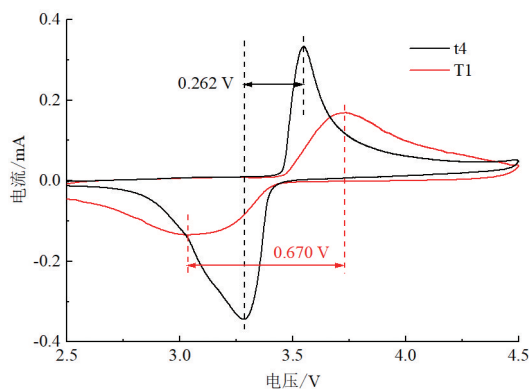


(b)不同倍率下的放电比容量

图7 超临界溶剂热合成产物的充放电性能

Fig. 7 The charge/discharge performance of the samples prepared by supercritical solvothermal synthesis

图8为样品T1和t4在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下所得的循环伏安曲线。CV曲线显示出一对阴极/阳极峰,对应于 Li^+ 在 LiFePO_4 晶格中的插层/脱插。样品T1和t4的峰值电压差存在明显差异,分别为670 mV和262 mV。较低的电压差和较好的CV曲线对称性表明电池具有较高的电化学可逆性。峰值电流越高,电化学动力学越快,即 Li^+ 嵌入 LiFePO_4 速率越高。与T1相比,t4的峰尖更加尖锐,阴极/阳极峰电压差更小,说明t4的电化学可逆性和倍率性能更好,这与充放电测试结果一致。

图8 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下样品T1和t4在2.2~4.5 V (vs. Li^+/Li)电压范围内的循环伏安曲线Fig. 8 Cyclic voltammetry curves of T1 and t4 between 2.2 and 4.5 V (vs. Li^+/Li) at a scan rate of $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

3 结 论

(1)采用超临界溶剂热合成在 $340 \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度范围内成功制备了具有良好电化学性能的纳米 LiFePO_4 。随着反应温度的升高, LiFePO_4 的粒径

增大,说明超临界乙醇条件下 LiFePO_4 的粒径主要受其生长的影响。由于纳米 LiFePO_4 生长基元在超临界溶剂中的高扩散系数,以及油胺配体对纳米晶颗粒表面反应的抑制作用,纳米 LiFePO_4 的生长受其表面反应控制。

(2)在 400°C 下反应所得样品的0.1C放电比容量为 $153.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,5C倍率下放电比容量为 $104.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。较低温度(340°C)下所得样品中存在的杂质对其电容量和极化程度有显著负面影响。

在未来,通过反应参数优化并采取掺杂、包覆等手段,有望进一步提高超临界溶剂热合成纳米 LiFePO_4 的电化学性能。

参考文献:

- [1] XIAO Penghao, HENKELMAN G. Kinetic Monte Carlo study of Li intercalation in LiFePO_4 [J]. ACS Nano, 2018, 12(1): 844-851.
- [2] 胡晨,金翼,朱少青,等.磷酸铁锂电池低温性能的改性方法简述[J].应用化学,2020,37(4):380-386. HU Chen, JIN Yi, ZHU Shaoqing, et al. Methods for improving low-temperature performance of lithium iron phosphate based Li-ion battery [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2020, 37(4): 380-386.
- [3] 张立玉,路昭,韦立川,等.锂电池性能与温度相关性的基础实验研究[J].西安交通大学学报,2018,52(5):133-141. ZHANG Liyu, LU Zhao, WEI Lichuan, et al. Experimental research on the correlation of lithium-ion battery performance with temperature condition [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2018, 52(5): 133-141.
- [4] YE Na, YAN Ting, JIANG Zhao, et al. A review: conventional and supercritical hydro/solvothermal synthesis of ultrafine particles as cathode in lithium battery [J]. Ceramics International, 2018, 44(5): 4521-4537.
- [5] JOHNSON I D, BLAGOVIDOVA E, DINGWALL P A, et al. High power Nb-doped LiFePO_4 Li-ion battery cathodes: pilot-scale synthesis and electrochemical properties [J]. Journal of Power Sources, 2016, 326: 476-481.
- [6] JOHNSON I D, ASHTON T E, BLAGOVIDOVA E, et al. Mechanistic insights of Li^+ diffusion within doped LiFePO_4 from muon spectroscopy [J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 4114.
- [7] CHANG Y C, PENG C T, HUNG I M. Effects of particle size and carbon coating on electrochemical

- properties of LiFePO_4/C prepared by hydrothermal method [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49 (20): 6907-6916.
- [8] LIU Liying, CAO Zujie, CUI Yanyan, et al. Nano-composites $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ synthesized via freeze drying assisted sol-gel routine and their magnetic and electrochemical properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 339-346.
- [9] 刘晗, 白增, 王晓刚. LiFePO_4 纳米片球/石墨烯复合材料的制备及锂电性能研究 [J]. *化学工程师*, 2020, 34(7): 6-9.
- LIU Han, BAI Zeng, WEN Xiaogang. Preparation and electrochemical performance for lithium-ion battery of LiFePO_4 nanoflake microsphere/graphene nanocomposites [J]. *Chemical Engineer*, 2020, 34(7): 6-9.
- [10] O'MEARA C, KARUSHEV M P, POLOZHENTCEVA I A, et al. Nickel-Salen-type polymer as conducting agent and binder for carbon-free cathodes in lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(1): 525-533.
- [11] SONG Guiming, WU Ying, XU Qiang, et al. Enhanced electrochemical properties of LiFePO_4 cathode for Li-ion batteries with amorphous NiP coating [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(12): 3913-3917.
- [12] BAN Chunmei, YIN Wanjian, TANG Houwen, et al. A novel codoping approach for enhancing the performance of LiFePO_4 cathodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(8): 1028-1032.
- [13] YANG Liting, YOU Wenbin, ZHAO Xuebing, et al. Dynamic visualization of the phase transformation path in LiFePO_4 during delithiation [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(38): 17557-17562.
- [14] HUANG Xiankun, HE Xiangming, JIANG Changying, et al. Reaction mechanisms on solvothermal synthesis of nano LiFePO_4 crystals and defect analysis [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(38): 10648-10657.
- [15] 王震坡, 刘文, 王悦, 等. Mg、Ti 离子复合掺杂改性磷酸铁锂正极材料及其电池性能 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(9): 2084-2090.
- WANG Zhenpo, LIU Wen, WANG Yue, et al. Synthesis and characterization of Mg and Ti Ions co-doped lithium iron phosphate and its lithium-ion batteries [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(9): 2084-2090.
- [16] TIAN Zhe, ZHOU Zhufa, LIU Shanshan, et al. Enhanced properties of olivine $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ co-doped with Nb^{5+} and Ti^{4+} by a sol-gel method [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 278: 186-191.
- [17] HUANG Guolong, LI Wei, SUN Haizhu, et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) assisted synthesized nano- LiFePO_4/C composite with enhanced low temperature performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 97: 92-98.
- [18] 王华丹, 陈富金, 贡纬华, 等. 共沉淀法制备磷酸铁锂的热处理过程研究 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(11): 75-80.
- WANG Huadan, CHEN Fujin, GONG Weihua, et al. Study on heat treatment process of preparation of lithium iron phosphate by coprecipitation method [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019 (11): 75-80.
- [19] 孟华, 王兵, 韩丽娜, 等. 超临界水热合成法制备磷酸铁锂正极材料的改性研究 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(5): 169-172.
- MENG Hua, WANG Bing, HAN Lina, et al. Modification of lithium iron phosphate as anode material by supercritical hydrothermal method [J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(5): 169-172.
- [20] RANGAPPA D, SONE K, ICHIHARA M, et al. Rapid one-pot synthesis of LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) colloidal nanocrystals by supercritical ethanol process [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(40): 7548-7550.
- [21] LI Wenying, HWANG J, CHANG W, et al. Ultrathin and uniform carbon-layer-coated hierarchically porous LiFePO_4 microspheres and their electrochemical performance [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 116: 164-171.
- [22] WANG Xiaojuan, LI Zhiyi, YAO Shenghui, et al. Continuous hydrothermal synthesis of LiFePO_4 particles in supercritical water [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 552: 304-307.
- [23] LI Jing, ZHANG Li, ZHANG Longfei, et al. In-situ growth of graphene decorations for high-performance LiFePO_4 cathode through solid-state reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 311-319.
- [24] CHEN Jiajun, BAI Jianming, CHEN Haiyan, et al. In situ hydrothermal synthesis of LiFePO_4 studied by synchrotron X-ray diffraction [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(15): 1874-1878.
- [25] KAWASAKI S I, SUE K, OKAWARA R, et al. Engineering study of continuous supercritical hydrothermal method using a T-shaped mixer: experimental synthesis of NiO nanoparticles and CFD simulation [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 54(1): 96-102.
- [26] HE Liping, ZHA Wenke, CHEN Dachuan. Crystal growth kinetics, microstructure and electrochemical

- properties of LiFePO_4 /carbon nanocomposites fabricated using a chelating structure phosphorus source [J]. RSC Advances, 2018, 8(6): 3151-3160.
- [27] WANG Chunjie, HUANG Wenzhi, WANG Yue, et al. Synthesis of monodispersed $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ nanocrystals via hydrothermal method: a study of crystal growth and sintering behavior [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 31: 242-246.
- [28] NANEV C N. Evaluation of the critical nucleus size without using interface free energy [J]. Journal of Crystal Growth, 2020, 535: 125521.
- [29] FRANCIS R J, O' BRIEN S, FOGG A M, et al. Time-resolved in-situ energy and angular dispersive X-ray diffraction studies of the formation of the micro-porous gallophosphate ULM-5 under hydrothermal conditions [J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(5): 1002-1015.
- [30] HANCOCK J D, SHARP J H. Method of comparing solid-state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite, and BaCO_3 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(2): 74-77.
- [31] NIELSEN A E. The kinetics of crystal growth in barium sulfate precipitation [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1958, 12(5): 951-958.
- [32] YANG Shoufeng, SONG Yanning, ZAVALIJ P Y, et al. Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates [J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(3): 239-244.
- (编辑 陶晴 杜秀杰)