

实验一 高温高压综合化学实验——磷酸亚铁锂新能源材料的合成与表征

实验目的：

- 1、掌握高温高压合成过程及关键操作；
- 2、掌握制备方法与条件对磷酸亚铁锂结晶成核生长的影响规律与机理；
- 3、熟悉磷酸亚铁锂材料的分析表征与性能测试方法；
- 4、熟悉高温高压反应釜等主要实验装置的原理与使用技术；
- 5、了解 X-射线衍射仪（XRD）、场发射扫描电镜（FESEM）、透射电镜（TEM）、电化学工作站、电池充放电测试仪等现代分析仪器操作方法和结果分析。

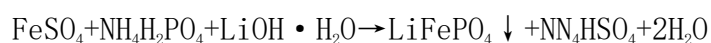
实验原理：

基于水热与溶剂热合成的高温高压反应是以水或非水溶剂在一定的温度和压力下、于密闭反应器中处于亚临界或超临界状态进行物质反应，实现通常条件下无法实现的反应，得到具有介稳态结构的材料。

1、溶剂热法：在可溶性亚铁盐、锂盐和磷酸盐水溶液中加入乙醇溶剂，于密闭反应釜中、在高温高压条件下进行溶剂热反应。如下图所示，在磷酸亚铁锂晶粒成核生长的过程中，乙醇分子会选择性地吸附在晶粒特定的晶面上，使晶粒取向生长，在一定的温度、压力条件下，得到二维片状磷酸亚铁锂。随着反应的继续进行，为了减少整个反应体系的表面自由能，纳米片会发生聚集，进一步组装成微米花结构的磷酸亚铁锂颗粒。

2、水热法：将可溶性亚铁盐、锂盐和磷酸盐水溶液加入密闭反应釜中，在高温高压条件下进行水热反应。磷酸亚铁锂依据自身晶体生长习性成核、各向异性生长，形成不规则的一次粒子。随着反应的继续进行，为了减少整个反应体系的表面自由能，一次粒子会发生团聚，进一步组装成不规则形状的磷酸亚铁锂微米颗粒。

本合成反应涉及的主要化学反应式如下：



预习测试:

预习成绩															
工号/学号	姓名	院系	专业	班级	试卷名称	考试时间	成绩	试卷总分	及格分数	试卷时长	判卷人	判卷时间	当前状态	操作	
ilab_mj_42	陈惠彩	网络学院	网络学院		测试	2022-5-12 15:53:2	90	100	60	35分钟		无手工判卷时间	已打分	详情	及格

实验步骤:

模块一：溶剂热法合成磷酸亚铁锂材料

一、配料

- 1、称量磷酸二氢铵 3.4514kg，量取 10L 去离子水，依次倒入 1#配料罐；
- 2、执行以上相同操作，称取 8.3406kg 七水合硫酸亚铁+10L 去离子水、1.7963kg 氢氧化锂+5L 去离子水、8L 乙醇分别加入 2#、3#、4#配料罐；
- 3、打开控制柜电源，启动 1#、2#、3#配料罐电机，搅拌使其完全溶解配制成磷酸铵、硫酸、氢氧化锂溶液；
- 4、完全溶解后，关闭 1#、2#、3#配料罐电机，停止搅拌。

二、加料

- 1、打开高压反应釜釜盖上的放空阀、磁环冷却水进水阀、进料阀，关闭放料阀；
- 2、打开反应釜电源，开始搅拌，设置搅拌转速 800 转/分，，控制反应釜内温度为 180℃，在自生压力条件下密闭反应 12h；
- 3、打开配料罐罐底阀门，启动 1#蠕动泵电源，将磷酸二氢铵溶液泵入高压反应釜，进料完毕，关闭 1#蠕动泵电源，关闭高压反应釜釜盖上的放空阀；
- 4、设置夹套温度为 190℃，继续反应；
- 5、反应结束后，关闭夹套导热油加热电源；
- 6、打开高压反应釜内冷却盘管进水阀、反应一段时间后关闭；
- 7、缓慢打开反应釜盖上的放空阀，拉开反应釜底部的放料阀，放料；
- 8、待反应釜清洗完毕之后，关闭反应釜搅拌装置电源，停止搅拌；
- 9、关闭磁环冷却水进水阀、反应釜底部的放料阀。

三、洗涤、过滤

将反应产物料液加入离心分离机，进行过滤分离，同时通入去离子水洗涤去除杂质离子，直到用氯化钡溶液检验无硫酸根离子为止。

四、混合、干燥

1、将洗涤干净的产物滤饼送入中间混合槽搅拌混合，同时往槽体内加入去离子水和 0.15kg 葡萄糖作为包覆碳的前驱物，使其充分混合成悬浮液，固含量控制在 40%左右；

2、混合后，将产物悬浮液泵入喷雾干燥器进行雾化。

五、焙烧

将上步中所得干燥产物送入气氛焙烧炉中焙烧，通入氮气作为保护气氛，设置程序升温焙烧，将炉内温度升高至 450℃焙烧 4h，接着继续设置程序升温至 650℃焙烧 6h。

六、粉碎、筛分

将收集的焙烧后产物送入粉碎机内研磨粉碎，得到产品。

模块二：水热法合成磷酸亚铁锂材料

操作步骤同模块一。

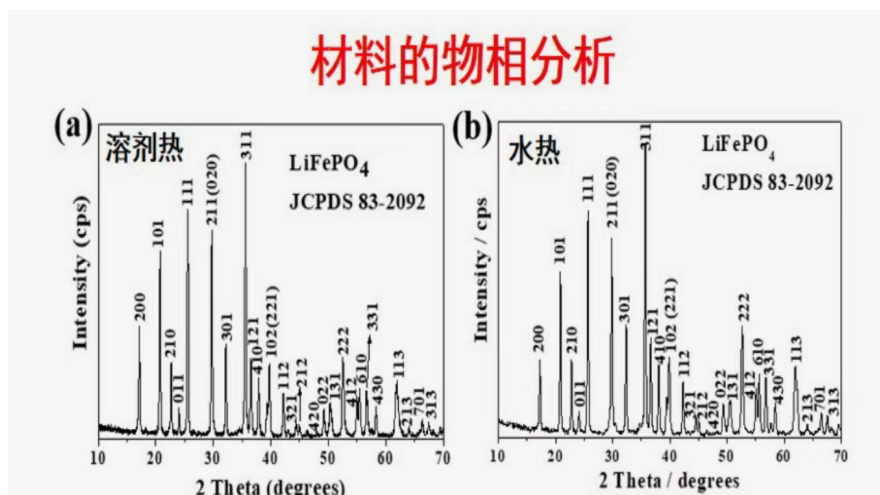
模块三：磷酸亚铁锂材料的表征及电池组装与性能测试

1、通过 XRD、FESEM、TEM 等表征手段表征溶剂热法制得的样品。

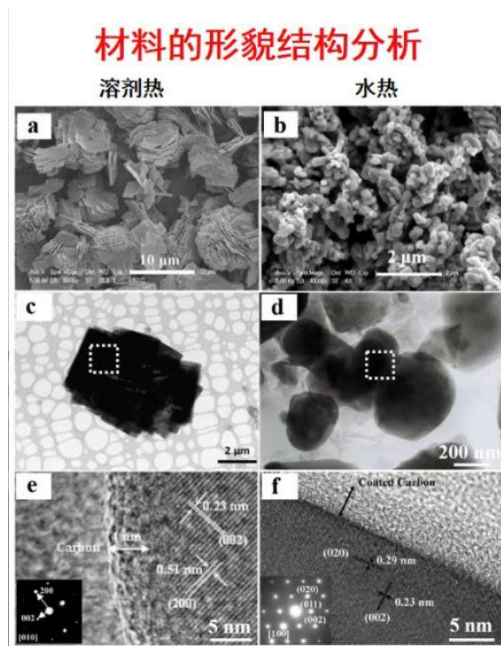
2、通过 XRD、FESEM、TEM 等表征手段表征水热法制得的样品。

3、比较。

实验结果：



溶剂热法和水热法所合成的磷酸亚铁锂的衍射峰均可以指标化为正交晶系的 LiFePO₄，标准卡片号为 JCPDS83-2092。



TEM 照片显示溶剂热法合成的磷酸亚铁锂正极材料呈现微米花状结构，由长为 6-8 μm 、宽为 1-2 μm 、厚度约为 50 nm 的纳米片堆垛而成，表面碳包覆层的厚度为 4nm 左右；选区电子衍射花样证明纳米片为单晶结构，晶带轴方向为[010]，晶格间距分别是 0.51 nm 和 0.23 nm，对应(200)和(002)晶面。水热法合成的磷酸亚铁锂正极材料由粒径约为 400-500 nm 的不规则颗粒组成，表面比较光滑，碳包覆层的厚度为 5nm 左右；SAED 证明晶粒均为单晶结构，晶面间距为 0.23 和 0.29 nm，对应(002)和(020)晶面。

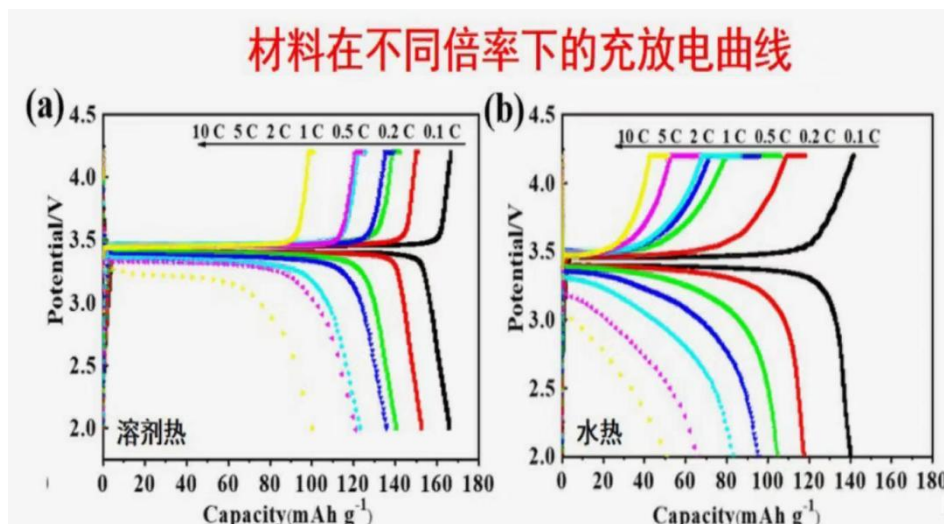
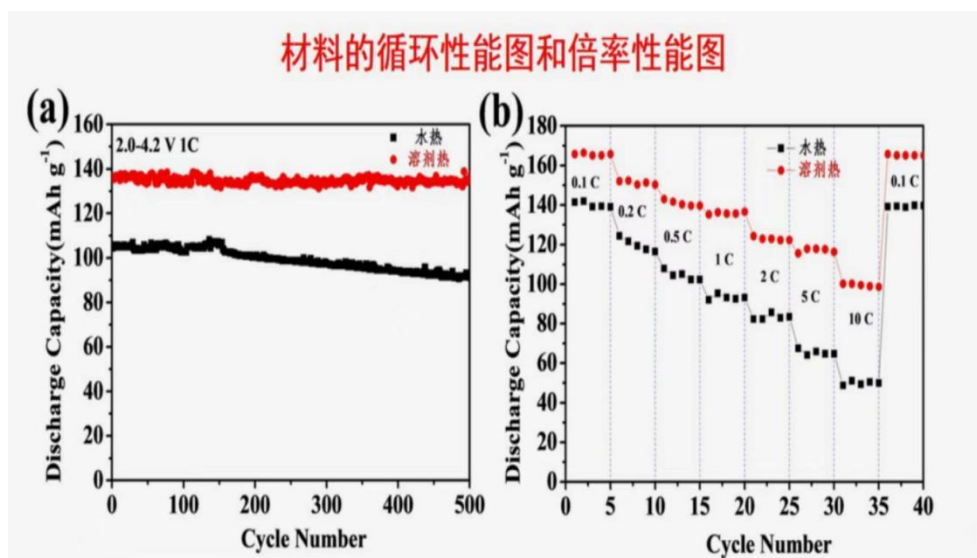
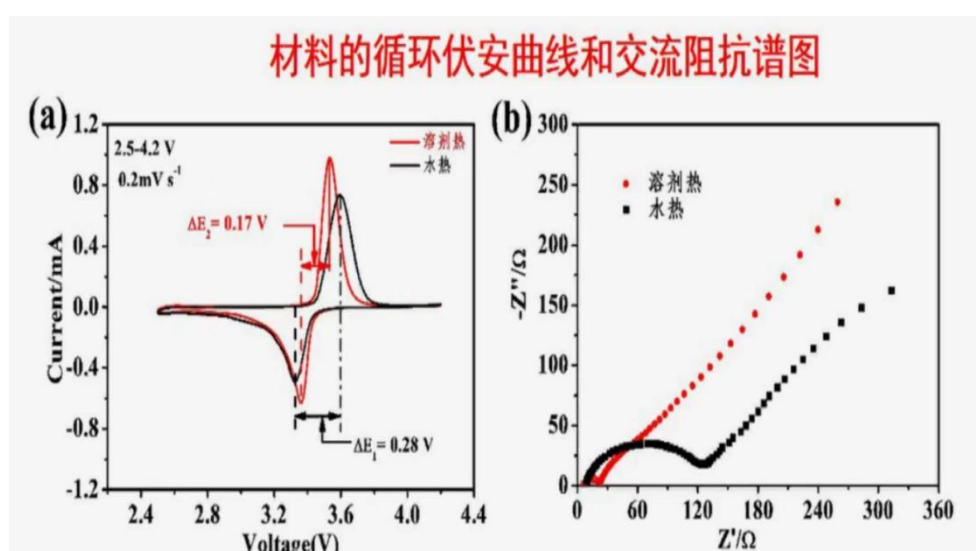


图 a 为溶剂热法合成的磷酸亚铁锂正极材料在不同倍率下的充放电曲线。由极化作用所产生的电压降较低，且受极化作用影响小，材料的倍率性能较优异，0.1C 和 5 C 倍率下放电容量分别为 165.78 和 115.63 mAh/g。图 b 为水热法合成

的磷酸亚铁锂正极材料在不同倍率下的充放电曲线。由极化作用所产生的电压降较高，且受极化作用影响严重，材料的倍率性能较一般，0.1C 和 5C 倍率下放电容量分别仅为 141.48 海容 67.61mAh/g。



水热法合成的磷酸亚铁锂正极材料在 1C 倍率下的首次放电容量为 107.61mAh/g，循环 500 次后放电容量为 91.92mAh/g，容量保持率为 87.87%；溶剂热法合成的磷酸亚铁锂正极材料在 1C 倍率下的首次放电容量为 135.97mAh/g，循环 500 次后放电容量保持在 134.85mAh/g，相比较而言溶剂热法合成的磷酸亚铁锂正极材料具有更加优异的循环性能。



溶剂热法合成的磷酸铁锂正极材料比水热法合成的磷酸铁锂正极材料具有更好的电化学反应可逆性，更小的极化现象和内部阻力。

溶剂热法合成磷酸铁锂材料实验中，随着反应的进行，体系的温度和压力会

逐渐升高，前驱体与溶液中的锂离子结合产生 LiFePO_4 晶核。通常，乙醇能够吸附在粒子的表面阻止其长大。同时，在晶体生长的过程中，乙醇会选择性地吸附在 (010) 晶面上，使晶体优先沿着 [200] 和 [002] 方向生长，进而形成纳米片。随着反应的进行，为了减少反应体系的表面能，纳米片会发生聚集，最终形成微米花状结构。

模块一：

实验次数	分数	开始时间	结束时间	实验用时	实验报告	答题详情	类型	
1	100	2022-5-12 16:7:41	2022-5-12 16:20:55	0时13分3秒	点击查看	答题详情	练习	及格

模块二：

实验次数	分数	开始时间	结束时间	实验用时	实验报告	答题详情	类型	
1	97	2022-5-13 0:54:0	2022-5-13 1:11:11	0时15分47秒	点击查看	答题详情	练习	及格

模块三：

实验次数	分数	开始时间	结束时间	实验用时	实验报告	答题详情	类型	
1	100	2022-5-13 1:12:56	2022-5-13 1:22:9	0时9分1秒	点击查看	答题详情	练习	及格

实验总结：

通过以上分析可知，溶剂热法合成的 LiFePO_4/C 微米花相对于水热法合成的 LiFePO_4/C 无规则颗粒电化学性能更为优异。首先、 LiFePO_4/C 微米花由纳米片基元组装而成，能够减小锂离子的迁移路径。其次，多级结构 LiFePO_4/C 微米花有利于电解液的浸透促进锂离子的扩散。再次， LiFePO_4/C 微米花暴露出较大的 ac 面，其厚度方向为 b 轴方向，有利于锂离子的脱出和嵌入。