

电化学提锂用磷酸铁锂电极的制备及性能研究

能材2102班：吴宇豪 指导教师：雷书宾 论文类型：毕业论文

摘要：本文使用循环伏安法和电化学脱嵌实验的研究方法，探讨了磷酸铁锂(LiFePO_4)电极结构参数（涂覆密度与面积）对电化学提锂效率的影响机制。首先，选定钛片为集流体，并通过循环伏安法验证了电极对 Li^+ 的选择性脱嵌能力及氧化还原活性；其次，系统考察了不同电极面积（ 1 cm^2 , 2.25 cm^2 , 4 cm^2 ）和涂覆密度在 Li^+/Na^+ 溶液中对脱嵌性能的影响，发现增大面积或涂覆密度可提高氧化还原峰强度和锂离子迁移效率；最后，在模拟卤水中构建 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 电极对，探究提锂效果与电极参数的关系，得出极片面积与涂覆密度相互影响，其中面积为 4 cm^2 涂覆密度是 $6.8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电极提锂性能最佳，面积为 2.25 cm^2 涂覆密度是 $6.8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电极活性物质利用率最高的结论，并提出进一步优化电极结构参数以提高实际卤水提锂效率的相关建议。

关键词：磷酸铁锂(LiFePO_4)；磷酸铁(FePO_4)；电化学脱嵌法；电化学提锂

1 研究背景

在全球能源结构向清洁化、低碳化转型的背景下，锂资源作为新能源汽车核心材料需求激增。传统提锂工艺面临高能耗、环境风险大及低浓度卤水适应性差等挑战。盐湖卤水占全球锂资源总量的 60%，但我国盐湖普遍存在高镁锂比、低锂浓度及复杂离子环境，导致分离效率低下。电化学脱嵌法因环保、选择性高、经济效益突出成为研究热点。其核心是通过 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 电极对的可逆反应实现锂离子定向迁移：充电时，卤水中 Li^+ 嵌入 FePO_4 生成 LiFePO_4 ；放电时 Li^+ 从 LiFePO_4 脱出至回收液。该方法无需化学试剂，适用于盐湖卤水、地热卤水等场景。然而，磷酸铁锂电极的离子扩散率低、电导率差，且结构参数（如涂覆密度、电极面积）对提锂效率的影响机制尚不明确。因此，本文聚焦磷酸铁锂电极的结构优化，探究涂覆密度与面积对提锂性能的影响。

2 实验过程

2.1 电极的制备

首先磷酸铁锂电极的制备按照质量比 8:1:2 称取磷酸铁锂、PVDF 和导电炭黑，然后将其充分研磨混合，涂布在集流体上， $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空条件下干燥 8 h 后制得。将制备好的磷酸铁锂电极放入电解池中作为阳极，阴极使用泡沫镍，进行恒压充电，直到电流小于 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，使得磷酸铁锂电极转变为磷酸铁电极。每种极片裁剪成 1 cm^2 、 2.25 cm^2 和 4 cm^2 三种不同的电极，并构成涂覆密度梯度。

2.2 电化学测试

使用电化学工作站使用三电极系统对磷酸铁锂电极片的性能进行验证。采用不同的电解液，来判断磷酸铁锂电极在不同体系下的电化学行为。

2.3 提锂实验

使用电解池，阳极是磷酸铁锂电极，室中放氯化钠溶液；阴极是磷酸铁电极，室中放置卤水。采用电流密度为 $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 恒流充电，直到电压升到 0.35 V ，再使用 0.35 V 恒压充电至电流密度小于 $2.5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ，然后将电极调转，重复充电，视作一次循环。进行多次循环，实现锂离子在阳极室进行富集。如表 2.1 所示是模拟卤水的成分。

3 实验结果

3.1 集流体对电化学的影响

钛片在卤水环境中化学稳定性与机械强度最优，无副反应；含碳铝箔和泡沫镍易腐蚀失效，不适合长期使用。

3.2 磷酸铁锂电极 (LiFePO_4) 的电化学性能

磷酸铁锂在不同的氯化物溶液中具备不同的电化学行为，其中 K^+ 中有弱还原峰，有可能是磷酸铁锂中的锂离子脱出的重复嵌入。而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ba^{2+} 中均无明显的还原峰，但是其具有明显的氧化峰，说明这些离子不会阻碍锂离子的脱出，但是其会影响锂离子的嵌入。究其原因，可能是由于这些离子的原子半径较大，会挤入磷酸铁锂的晶体缝隙然后破坏磷酸铁锂的晶体结构，使其无法正常地脱入与嵌入。

在 Li^+/Na^+ 溶液体系中钠离子会嵌入磷酸铁锂而且还能从磷酸铁锂里脱出，但其峰值较低，表明钠离子对磷酸铁锂的循环性能影响不大。但是锂离子的脱出与嵌入电位有所偏移，钠离子在后续的提锂过程中和锂离子存在竞争关系，会降低磷酸铁锂的循环性而且还会降低提锂效率。由于所使用的模拟卤水的 Na^+/Li^+ 比高达 200，钠离子对锂离子的影响将会进一步扩大。

在模拟卤水中，首次循环出现明显氧化峰，但还原峰弱且多峰并存，表明多离子共嵌入导致结构破坏，后续循环性能急剧下降。说明其他离子也会嵌入磷酸铁锂，并且破坏磷酸铁锂的晶体结构从而使磷酸铁锂的循环性能下降。具体的表现可以观察磷酸铁锂在此系统下的第二次循环与第三次循环，可以看出，氧化峰也变得十分小，磷酸铁锂已经被破坏。但是依旧存在微弱的氧化还原峰。

如图 3.1，氧化还原峰的高度呈现出缓-急-缓的增长模式。这是由于当涂覆密度较低时，集流体上的活性物质较少，无法支持更高效率；涂覆密度过高时，磷酸铁锂会堆积成一定的厚度，底层的磷酸铁锂中的锂离子脱出路径会更长，也会导致相

对的效率降低。

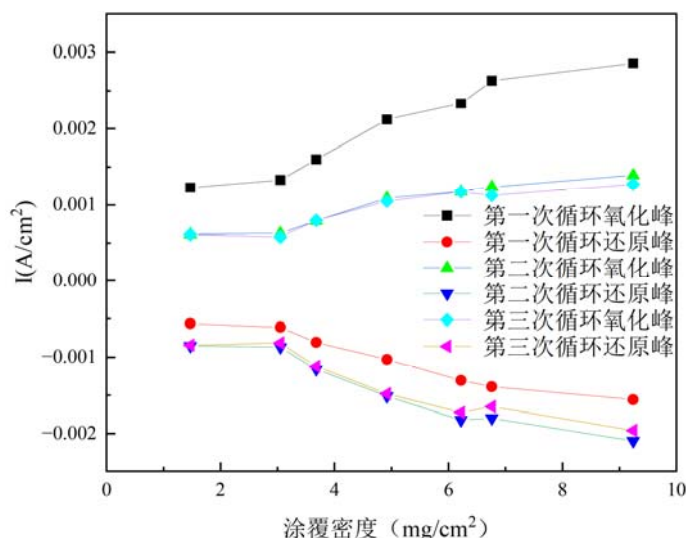


图3.1 磷酸铁锂电极不同涂覆密度对氧化还原峰值的影响

3.3 提锂性能

如图 3.2 所示，对面积为 1 cm^2 的极片来说，有 $12\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 与 $19.2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 两种不同的涂覆密度。在第四次循环时，使用 $12\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 涂覆密度的电极片所取的样品中锂离子浓度要高于 $19.2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 涂覆密度的电极片，说明在前四次的循环涂覆密度高的极片提锂效果较好，而在第八次循环时二者取样的锂离子含量相差不大，只有 0.13 mg ，在后几次循环效果差别不大。

对面积为 2.25 cm^2 的极片来说，有 $6.8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $12\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 与 $18.5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 三种不同的涂覆密度。在第八次与第十六次循环时，涂覆密度为 $12\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 与 $18.5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电极片所取样的锂离子浓度相似且均小于涂覆面积为 $6.8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的极片。说明在前十六次循环，在涂覆密度为 $12\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后提升涂覆面积对提锂效果影响不大。但是达到二十四次循环时，可能是由于卤水中的复杂离子情况，涂覆密度为 $6.8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 与 $12\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电极片所取样的锂离子浓度相似且均大于涂覆面积为 $18.5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的极片。说明随着循环次数的增加，涂覆密度为 $12\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电极片其容量下降更为迅速。总的来说还是涂覆密度越大，提锂效果越好。

对面积为 4 cm^2 的极片来说，只有 $6.8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 一种涂覆密度的极片。此极片的涂覆密度与面积为 2.25 cm^2 的一个极片相同，该极片的提锂效果要好于 2.25 cm^2 的极片。实验发现此极片的活性物质的量与面积为 2.25 cm^2 ，涂覆密度为 $12\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的极片近似，均为 21 mg 。但是实际上，面积为 4 cm^2 的极片的提锂效果是要好于面积为 2.25 cm^2 的极片。总的来说，在一定区间内涂覆面积相同或者是活性物质的量相同的情况下电极片的面积越大，其提锂效果越好。

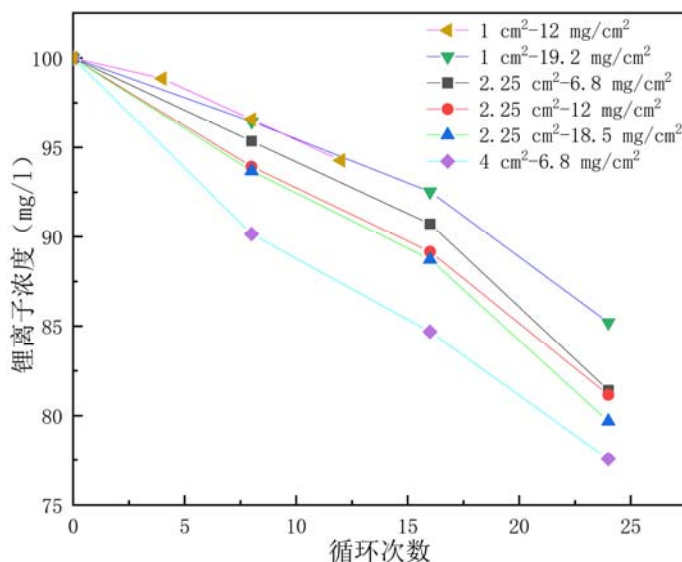


图3.2 用磷酸铁锂电化学脱嵌提锂效果

在循环八次后，电极面积为 4 cm^2 ，涂覆密度为 $6.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的极片单位活性物质提锂的量最高，其次是面积为 2.25 cm^2 ，涂覆密度为 $6.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的极片，说明涂覆密度为 $6.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的极片在前八次循环时对活性物质的利用率高，单位活性物质提锂的量总是随着涂覆密度的增加而减少。

4 研究结论

本实验首先研究了集流体的选择，发现钛片在卤水环境中表现出优异的化学稳定性与机械强度，是集流体材料；而含碳铝箔和泡沫镍因其易腐蚀，无法满足长期运行需求。

其次研究了不同元素在磷酸铁锂中的电化学行为，发现磷酸铁锂电极在低浓度卤水中具有较高的锂选择性，但其在长期循环时，性能会受杂质离子影响较大，如钠离子与锂离子存在竞争嵌入现象，而钙、镁等多价离子会破坏电极结构，显著降低磷酸铁锂的循环稳定性。所以在进行提锂实验时，最好需要结合电极改性或者是对卤水进行预处理提升其耐用性。

而且不同的电极面积和涂覆密度会对磷酸铁锂进行电化学脱嵌法提锂性能产生影响。研究发现涂覆密度对磷酸铁锂的氧化还原峰强度具有显著影响。低涂覆密度下会导致活性物质不足，高涂覆密度下则会锂离子传输路径延长，导致效率下降。实验表明适当增大电极片面积能够明显提高提锂效率，极片面积与涂覆密度会相互影响。目前在 24 次循环下，极片面积为 4 cm^2 ，涂覆密度为 $6.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电极片性能最佳，可使 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锂离子浓度的卤水含量下降至 $77.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；极片面积为 2.25 cm^2 ，涂覆密度为 $6.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电极片活性物质利用率最高，每毫克活性物质提 0.1551 mg 锂。