

金属氧化物掺杂改善 LiFePO_4 电化学性能

倪江锋 周恒辉* 陈继涛 张新祥

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 采用氧化物前驱体对磷酸铁锂(LiFePO_4)进行少量金属离子掺杂,并用 XRD,SEM 和恒电流充放电对掺杂的 LiFePO_4 进行了研究。结果表明,少量的掺杂离子在很大程度上提高了 LiFePO_4 的电化学性能,特别是大电流放电性能。1.0 mol% 的 Nb^{5+} 掺杂 LiFePO_4 的 0.1 C 放电容量约 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;即使在 3 C 倍率下放电,也有 $117 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。掺杂的效果与掺杂离子的半径、价态密切相关,半径小、价态高的离子对提高 LiFePO_4 的电化学性能有利。在掺杂量较小时(<2.0 mol%),掺杂效果与掺杂离子的浓度关系不大。

关键词: 磷酸铁锂; 金属氧化物; 离子掺杂; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0472-05

Improvement of LiFePO_4 Electrochemical Performance by Doping Metal Oxides

NI Jiang-Feng ZHOU Heng-Hui* CHEN Ji-Tao ZHANG Xin-Xiang

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: Lithium iron phosphate (LiFePO_4) containing low concentration ion dopants was prepared by mixing precursors with metal oxides. The LiFePO_4 samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, and electrochemical charge and discharge tests. The results indicate that the ion dopants do not affect the structure of the material but considerably improve its electrochemical performance, especially large current discharge behaviors. LiFePO_4 samples doped with Nb^{5+} have an initiate capacity of $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1 C, and they are capable of delivering reversible specific capacities of $117 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ even at a 3 C discharge rate. The results also verify that LiFePO_4 doped with ions of smaller radius and higher valence shows better electrochemical characters. However, the amount of dopant has little impact on the electrochemical performance of LiFePO_4 within low concentration (<2.0 mol%).

Key words: lithium iron phosphate; metal oxide; ion doping; electrochemical performance

自从 1997 年 Goodenough 等^[1]首次报道 LiFePO_4 能可逆地嵌入和脱嵌锂离子,充当锂离子电池正极材料以来, LiFePO_4 就以安全、环保、原材料便宜、比容量高、性能稳定等优点而受到了极大的关注,被认为是下一代锂离子电池的理想正极材料^[2]。然而,与传统的正极材料层状 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和尖晶石 LiMn_2O_4 相比,由于晶体结构的固有限制, LiFePO_4 的电子导电率极低^[1-4],其充放电性能、特别是大电流

倍率放电性能强烈受制于其电子导电性能,这严重阻碍了其在商业化电池中的应用。因此,如何提高 LiFePO_4 电子导电性能是当前化学电源界的研究热点^[5]。

目前改善 LiFePO_4 导电性能的研究主要集中在碳包覆及金属粒子掺杂两方面^[6,7]。Dahn 等^[6]用碳包覆的方法合成的 LiFePO_4 在 0.1 C 倍率下放电,常温下可获得 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆嵌锂容量,已接近

收稿日期:2004-08-10。收修改稿日期:2004-10-30。

北京市战略高技术基础研究基金资助课题(No.Z0004106040221)。

*通讯联系人。E-mail: hhzhou@pku.edu.cn, Tel/Fax: +86-10-62757908

第一作者:倪江锋,男,25岁,博士研究生;研究方向:化学电源与能源材料。

LiFePO₄ 的理论容量。但利用碳或金属粒子等导电物质包覆或掺杂的方法,主要是改变了粒子与粒子之间的导电性,而对 LiFePO₄ 颗粒内部的导电性影响甚微,当 LiFePO₄ 颗粒的尺寸不是足够小的时候,要得到大电流、高容量的充放电性能仍比较困难。因此,寻找提高 LiFePO₄ 晶体本身导电性的方法,是从本质上解决这类材料走向实际应用的关键。

最近 Chiang^[8,9] 采取高价金属离子掺杂 Li_{1-x}M_xFePO₄ [M=Mg²⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺、Nb⁵⁺、W⁶⁺等]晶格内部,使 LiFePO₄ 的电子导电率提高了 8 个数量级,极大地改善了 LiFePO₄ 的导电性能,为 LiFePO₄ 的改性提出了一条新的思路,但作者用掺杂离子的有机盐作前驱体,难以区分残余热解炭与金属离子的掺杂效果,引发了人们对这类离子掺杂改性机理的广泛关注^[10]。Chen 等^[11,12]对 Cr 离子掺杂的 LiFePO₄ 进行了一系列的理论和实验研究,我们也对不同 Cr 源掺杂方式对 LiFePO₄ 性能的影响作了比较^[13],结果都表明离子掺杂能大幅度提高材料的导电性能。但是,有关离子掺杂的种类和掺杂前驱物对 LiFePO₄ 的结构与电化学性能影响的深入报道尚不多见。本文用不同金属氧化物(MgO、Sm₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅)做掺杂前驱体合成离子掺杂 LiFePO₄,并分析了掺杂离子的种类与掺杂 LiFePO₄ 电化学性能的关系。

1 实验部分

离子掺杂 LiFePO₄ 样品采用固相法合成。按化学计量比称量 Li₂CO₃(电池级,新西兰锂业),FeC₂O₄·2H₂O(分析纯,上海达丰化工试剂有限公司),NH₄H₂PO₄(分析纯,北京新光化学试剂厂)与丙酮混合,未注明时,均加入 1.0%(物质质量比,下同)的金属氧化物(MgO、Sm₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅),在保护气氛下球磨 2 h,然后在氮气保护下于 300℃预烧分解反应物,最后在 550~800℃下烧结 20 h,得到灰黑色样品。作为对比的未掺杂样品(undoped),除未加掺杂金属氧化物外,其余合成过程同上。

试验电池正极极片按 LiFePO₄:乙炔黑:PTFE(聚四氟乙烯)(80:12:8)的比例混合均匀后压片制成,电极片的直径为 7 mm,厚约为 0.2 mm,其中包含 LiFePO₄ 活性物约 6 mg。将制好的电极片于 120℃真空干燥 24 h。采用锂片为对电极,celgard 2400 聚丙烯多孔膜为隔膜,电解液为 1.0 mol·L⁻¹ LiClO₄ 的碳酸丙烯酯(PC)和二甲基乙二醇(DME)的混合溶液(PC:DME=1:1,V/V)。所有电池的装配均在湿度小于

3%的干燥室中进行。电池性能测试在 PCBT-110-32D-B 型程控充放电测试仪(武汉力兴)上进行。其中循环测试的电流密度为 0.3 mA·cm⁻² (约 0.1 C,1 C 以 160 mA·g⁻¹ 计,下同),电压范围 2.4~4.1 V;大电流测试电流密度按倍率增加,电压范围 2.0~4.1 V。

XRD 采用日本理学电机 D/MAX PC 2200 自动 X 射线衍射仪,Cu 靶 (Kα₁,λ=0.154 05 nm),RINT 2000 宽角衍射,所用电压为 40 kV,电流为 40 mA。晶胞参数采用 PowderX 程序计算。采用日立公司的 HITACHI S-3500N 扫描电子显微镜观察产品颗粒的形貌,并与牛津 INCA 能谱仪连用来分析产品中主要元素的分布,所用电压为 20 kV,发射电流为 95 mA。

2 结果与讨论

图 1 为未掺杂 LiFePO₄ 和离子掺杂比例为 1.0%的 LiFePO₄ 样品的 XRD 图,表 1 给出了相关样品的晶胞参数。由于掺杂的离子量很少,并且掺杂离子在其中以固溶体的形式存在,所以各种掺杂样品的晶胞参数与未掺杂样品的晶胞参数相近,基本保持了与 LiFePO₄ 标准 XRD 谱(JCPDS 卡-190721)相同的晶体结构。然而,各种离子掺杂的 LiFePO₄ 的

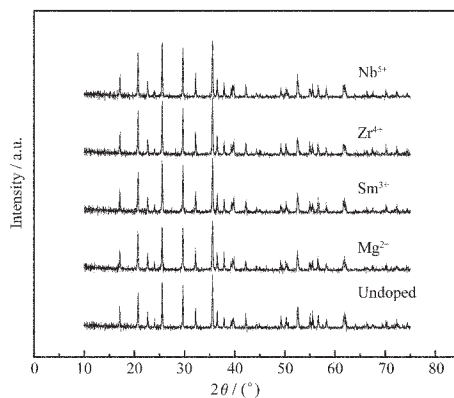


图1 不同 LiFePO₄ 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of different LiFePO₄ samples

表 1 不同掺杂 LiFePO₄ 的晶胞参数及特征峰强度比
Table 1 Lattice parameters and characteristic peaks intensity ratio of LiFePO₄ samples

Ion	<i>a</i> / nm	<i>b</i> / nm	<i>c</i> / nm	<i>V</i> / nm ³	<i>I</i> ₁₁₁ / <i>I</i> ₁₃₁
Undoped	1.032 1	0.600 3	0.469 1	0.290 6	0.855 3
Mg ²⁺	1.032 2	0.600 2	0.469 2	0.290 6	0.901 3
Sm ³⁺	1.032 3	0.600 4	0.469 2	0.290 8	0.914 4
Zr ⁴⁺	1.032 1	0.600 3	0.469 3	0.290 7	0.903 2
Nb ⁵⁺	1.032 2	0.600 3	0.469 2	0.290 6	0.957 0

XRD图谱中次强峰的强度 I_{111} 与主强峰强度 I_{131} 的比值 (I_{111}/I_{131}) 都发生了变化, 其中 Nb^{5+} 掺杂的 LiFePO_4 样品 I_{111}/I_{131} 值变化最大, 达到 0.9570, 明显大于未掺杂的 LiFePO_4 样品的 I_{111}/I_{131} 值, 该现象与先期的报道一致^[13]。

各种掺杂样品都是粒度较小的一次颗粒(<1 μm) 和很多一次小颗粒聚集形成的二次大颗粒共

存。图 2 中 A 为 Nb_2O_5 掺杂 LiFePO_4 放大 1 000 倍的扫描电镜图, B 为分析元素分布时所选取的一个颗粒。从图中可以看出, 其中的二次粒子聚集体为多孔形状, 具有较大的表面积, 即有利于电解液的渗透, 减少锂离子的固相扩散路程, 有助于材料电化学性能的优化。

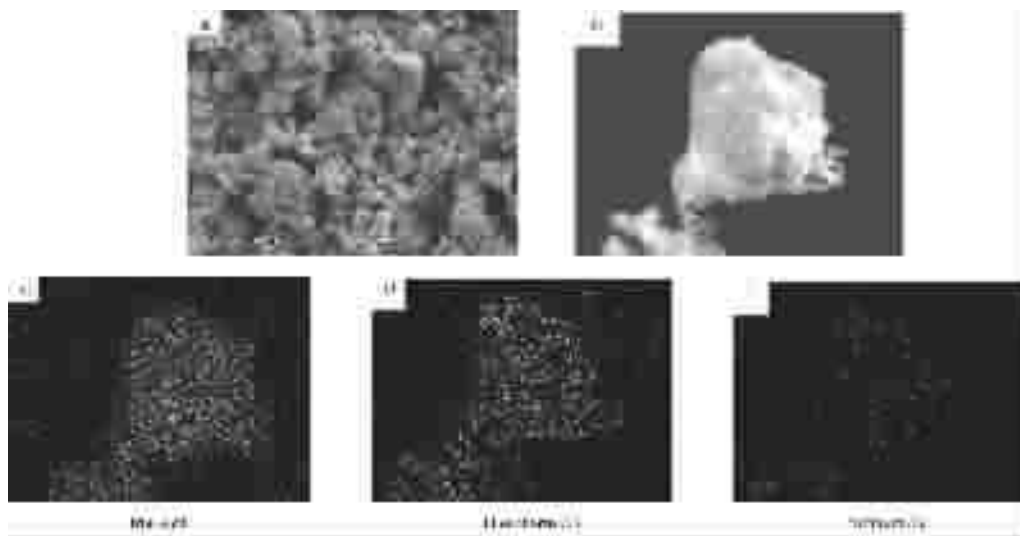


图 2 典型掺杂 LiFePO_4 样品(Nb^{5+})的 SEM 和元素分布图

Fig.2 SEM and element mapping of LiFePO_4 doped with Nb^{5+}

A: SEM image ($\times 1\,000$), B: a particle image, C, D, E: Fe, P, Nb elemental mapping, respectively.

对于每一种离子掺杂 LiFePO_4 样品, 我们还分析了其主要元素的分布。图 2 中 C、D、E 为用能谱仪对 B 中所选取的颗粒进行面扫描时得到的元素分布图。从图中可以看出, 如果不考虑背景的影响, 在 Nb_2O_5 掺杂 LiFePO_4 样品中, 少量掺杂的 Nb 与 Fe、P 分布一致, 说明掺杂的元素在 LiFePO_4 晶体中分布是比较均匀的, 这对改善离子掺杂效果、提高晶体本身导电性能有利。其他掺杂样品的元素分布与图 2 类似, 掺杂元素也均匀地分布在样品之中。

图 3 给出了各种 1.0% 比例离子掺杂 LiFePO_4 的循环性能, 与未掺杂的 LiFePO_4 相比, 各种掺杂的 LiFePO_4 都表现了较高的放电容量。其中 Zr^{4+} 和 Nb^{5+} 掺杂的 LiFePO_4 容量发挥得较好, 可逆容量都超过了 $145\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 而 Mg^{2+} 和 Sm^{3+} 掺杂的 LiFePO_4 结果要差一些, 容量分别只有约 $130\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $140\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从循环方面来看, 离子掺杂后的效果更为明显, 未掺杂的 LiFePO_4 经过 12 次循环后, 容量从 $127\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降到 $109\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 只保持了 86.8%, 而离子掺杂的 LiFePO_4 样品在 12 次循环后容量基本不降, 甚至 Nb_2O_5 掺杂的 LiFePO_4 样品, 由于充放电

过程的活化, 循环后容量逐渐升高。在以前的研究中, 我们发现 LiFePO_4 的电化学性能与 XRD 图谱中 I_{111}/I_{131} 值相关, 该值越大, 电化学性能越好^[13]。图 3 基本符合这个结果, 各种离子掺杂后的 LiFePO_4 , I_{111}/I_{131} 值的增大均伴随电化学性能的提高, 其中 I_{111}/I_{131} 值最大的 Nb^{5+} 掺杂 LiFePO_4 样品, 其电化学性能也表现最优。

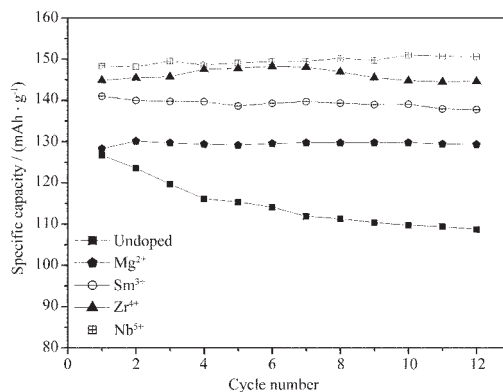


图 3 未掺杂和离子掺杂 LiFePO_4 的循环性能

Fig.3 Cycle performances of LiFePO_4 undoped and doped with different ions

尽管离子掺杂后, LiFePO_4 的电化学性能都得到了提高, 然而提高的程度却各不相同。显然这与掺杂离子的本性有关。首先影响掺杂效果的是离子半径, 根据 Chiang^[8] 的掺杂机理, 只有当掺杂离子占据 LiFePO_4 晶格中 Li 的位置时, 才能在 LiFePO_4 嵌脱锂的过程中, 形成 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 混合价态, 从而提高 LiFePO_4 的晶格电子导电性能。所以只有半径合适的离子, 才能有效占据 Li 的位置, 形成晶格中 Li 的缺陷, 提高 LiFePO_4 的导电性能。 Sm^{3+} 的半径为 0.096 nm, Zr^{4+} 的半径为 0.079 nm, 都较 Li^+ 的半径 0.068 nm 要大, 限制了 Sm^{3+} 和 Zr^{4+} 掺杂的作用, 导致掺杂后电子导电性能提高不很明显。而 Nb^{5+} 由于具有与 Li^+ 相近的离子半径 (0.069 nm), 对材料电性能提高的最为明显, 循环 12 次后, 放电容量从 148 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到 150 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

然而, Mg^{2+} 掺杂对 LiFePO_4 的影响却很反常, 它的离子半径 (0.066 nm) 也很接近 Li^+ , 可容量只有 130 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这说明掺杂的效果还受另外的因素影响, 掺杂离子的价态就是其中一个很重要的因素。

图 4 为各种 1.0% 比例的离子掺杂 LiFePO_4 首次循环的微分电量-电位曲线。从 Mg^{2+} 、 Sm^{3+} 、 Zr^{4+} 到 Nb^{5+} , 随着掺杂离子价态的升高, 氧化峰的峰电位逐步降低, 而还原峰的峰电位逐步升高, 两峰之间的电位差逐渐缩小 (分别为 114、111、104、84 mV); 并且 dQ/dV 的数值也随着掺杂离子化合价的升高而逐渐增大, 这说明掺杂离子的价态越高, 对 LiFePO_4 电子导电性能的提高越明显。电子导电性能的提高, 降低了电极材料在充放电过程中的极化, 使材料具有

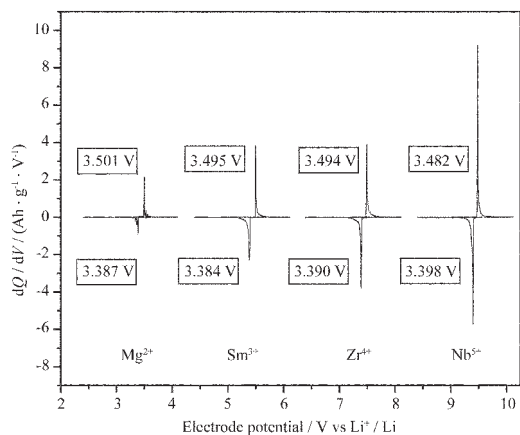


图 4 不同离子掺杂 LiFePO_4 的微分电量-电位曲线

Fig.4 Differential curves of different LiFePO_4 samples (data collected from the first cycle)

The electrode potential data have been offset by 2.5 V sequentially for clarity.

较低的充电电压和较高的放电电压; 同时也使材料在充放电过程中具有更加平稳的电压平台。

图 5 为典型样品 Nb^{5+} 掺杂 LiFePO_4 在不同放电倍率下的放电性能。样品的 0.1 C 放电容量为 152 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 1 C 放电容量为 137 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 当放电倍率提高到 3 C, 样品仍然具有 117 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 保持了初始容量的 77%。掺杂后 LiFePO_4 电子导电性能的提高, 降低了充放电电流密度的限制, 减少了不可逆容量损失, 使材料在较大的电流密度下仍然保持较高的放电容量。

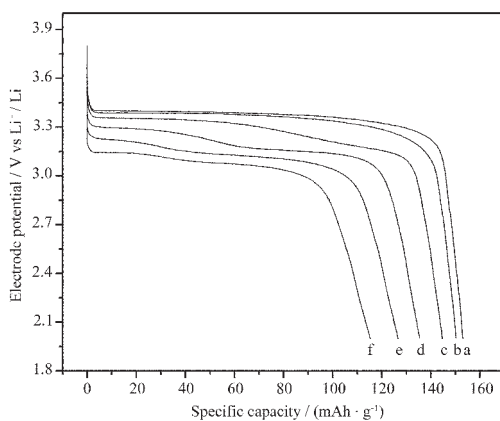


图 5 Nb^{5+} 掺杂 LiFePO_4 在不同放电倍率下的放电性能

Fig.5 Discharge capacity at different discharge rates of LiFePO_4 doped with Nb^{5+}

a, b, c, d, e, f representing 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3 C, respectively.

我们进一步研究了 LiFePO_4 的电化学性能与离子掺杂浓度的关系, 结果表明掺杂氧化物的浓度在低于 2% 时对 LiFePO_4 的电化学性能影响不是很显著。图 6 分别给出了 0.5%、1.0%、2.0% 的 Nb^{5+} 掺杂 LiFePO_4 的电化学性能。所选的 3 个比例均表现出

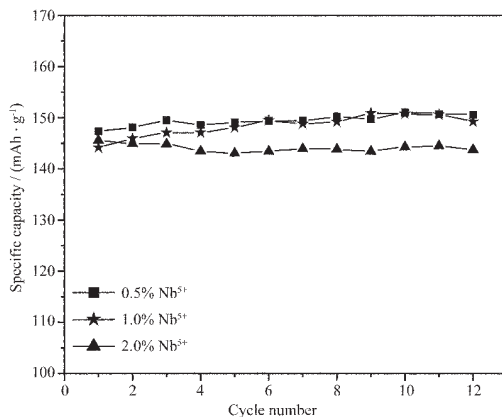


图 6 不同比例 Nb^{5+} 掺杂 LiFePO_4 的电化学性能

Fig.6 Electrochemical characteristics of LiFePO_4 doped with different amount of Nb^{5+}

高于 $145 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的可逆嵌锂容量。但是, 0.5% 和 1.0% 掺杂的 LiFePO_4 容量在前 12 次循环过程中有明显的上升, 而 2.0% 的 Nb^{5+} 掺杂的样品, 前 12 次循环过程中容量略有衰减, 说明掺杂的量在 2.0% 以上时, 反而对提高 LiFePO_4 电化学性能不利, 所以控制掺杂在 1.0% 左右的低浓度, 能最大限度的提高 LiFePO_4 的电化学性能。

3 结 论

用氧化物做前驱体, 合成了约 1% 离子掺杂的 LiFePO_4 , 结果表明掺杂后的 LiFePO_4 电化学性能得到了很大的提高。但是 LiFePO_4 电化学性能提高的程度与掺杂离子的半径和价态密切相关, 离子半径越小, 价态越高, LiFePO_4 的电化学性能表现得就越优良。 Nb^{5+} 由于具有较小的离子半径和较高的价态, 掺杂后 LiFePO_4 的电化学性能最佳, 它具有约 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的首次放电容量和良好的循环性能, 并且具有优良的大电流性能, 3 C 放电容量仍然具有 $117 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结果还表明, 在低掺杂比例范围内 ($<2.0\%$), 离子掺杂的量对 LiFePO_4 的电化学性能影响不大, 但掺杂比例达到 2.0% 时, 掺杂的效果就有所下降。总之, 用金属氧化物掺杂能够提高 LiFePO_4 的电化学性能, 这有利于拓展掺杂物的选择范围, 为 LiFePO_4 的进一步研究和实用化奠定基础。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(4):1188~1194
- [2] Thackeray M. *Nature Mater.*, **2002**, **1**(2):81~82
- [3] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(5):1609~1613
- [4] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, **2001**, **414**:359~367
- [5] NI Jiang-Feng(倪江锋), SU Guang-Yao(苏光耀), ZHOU Heng-Hui(周恒辉), et al. *Huaxue Jinzhan(Progress in Chemistry)*, **2004**, **16**(4):554~560
- [6] Chen Z H, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(9):A1184~A1189
- [7] Croce F, D'Epifanio A, Hassoun J, et al. *Electrochem. and Solid State Lett.*, **2002**, **5**(3):A47~A50
- [8] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. *Nature Mater.*, **2002**, **1**(2):123~128
- [9] Chung S Y, Chiang Y M. *Electrochem. and Solid State Lett.*, **2003**, **6**(12):A278~A281
- [10] Herle P S, Ellis B, Coombs N, et al. *Nature Mater.*, **2004**, **3**(3):147~152
- [11] Shi S Q, Liu L J, Ouyang C Y, et al. *Physical Review B*, **2003**, **68**(19):195108-1~195108-5
- [12] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2004**, **16**(13):2265~2272
- [13] NI Jiang-Feng(倪江锋), ZHOU Heng-Hui(周恒辉), CHEN Ji-Tao(陈继涛), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2004**, **20**(6):582~586