

MoO₃ 氧化物掺杂改善 LiFePO₄/乙炔黑电化学性能研究

章 明 焦丽芳 袁华堂* 赵 明 王永梅

(南开大学新能源材料化学研究所,天津 300071)

摘要: 采用 MoO₃ 氧化物前驱物对磷酸铁锂(LiFePO₄)进行少量的掺杂,并用 XRD、SEM、CV 及恒流充放电测试对产物进行了研究。研究表明,少量的掺杂并未影响到 LiFePO₄ 的晶体结构,但却能够在一定程度上改善 LiFePO₄ 的电化学性能。其中 650 °C 焙烧的 1% Mo 掺杂的 LiFePO₄ 材料性能较好,该材料在以 0.2 C 的倍率充放电时,充放电曲线具有平稳的电压平台和较大的充放电容量,首次放电容量能达到 143 mAh·g⁻¹,循环 50 周后仍具有 129 mAh·g⁻¹ 的容量。在此种材料中添加 10%乙炔黑(质量分数)后首次放电容量能达到 158 mAh·g⁻¹,充放电循环 50 周后,容量为 145 mAh·g⁻¹,衰减较少。后者在以 0.5 C 和 1.0 C 的充放电倍率下,分别具有 145 mAh·g⁻¹ 及 130 mAh·g⁻¹ 的初始放电容量。

关键词: 磷酸铁锂; 金属氧化物; 掺杂; 电化学性能

中图分类号: O611.4; O614.111; O646.54

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0839-06

Research of LiFePO₄/Acetylene Electrochemical Performance by Doping MoO₃

ZHANG Ming JIAO Li-Fang YUAN Hua-Tang* ZHAO Ming WANG Yong-Mei

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Lithium iron phosphate (LiFePO₄) containing low concentration ion dopants was prepared by mixing precursors with metal oxides (MoO₃). The samples were characterized by X-ray diffraction, cyclic voltammetry and scanning electron microscope, and their electrochemical performances were investigated including cycling behavior and current discharging. The results indicate that the Mo⁶⁺ dopant does not affect the structure of the material, but improves its kinetics in terms of capacity delivery and cycle performance in certain extent. The capability of LiFePO₄ doped with 1.0% Mo calcined at 650 °C are better than that of samples calcined at 550 °C and 750 °C. When batteries are cycled at a rate of 0.2 C, the charge and discharge curves show flat work voltages and large capacities, the first discharge capacity is 143 mAh·g⁻¹, after 50 cycles, the capacity of sample still possesses 129 mAh·g⁻¹ which shows preferable electrochemical performance. In addition, the sample doped with acetylene shows better capacity of 158 mAh·g⁻¹ in first discharge and stable cycleability by possessing 145 mAh·g⁻¹ after 50 cycles, the capacity fade is neglectable. When the charge-discharge rate is increased to 0.5 C and 1.0 C, the sample doped with acetylene shows capacity of 145 mAh·g⁻¹ and 130 mAh·g⁻¹, respectively.

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

橄榄石型的 LiFePO₄ 是一种较好的锂离子电池候选正极材料^[1,2], 自从 1997 年 Goodenough^[2]等首次报导 LiFePO₄ 能可逆的脱出和嵌入锂离子, 充当锂离子电池正极材料以来, LiFePO₄ 就以其成本低, 毒

性低, 资源丰富等优点成为研究的热点。但与传统的正极材料如 LiCoO₂ 等相比, LiFePO₄ 材料固有的结构缺陷导致其电子导电率低, 接口扩散困难, 使得容量和高倍率性能不好。目前, 掺杂金属离子为

收稿日期: 2005-11-07。收修改稿日期: 2006-02-13。

国家 973 项目基础研究基金(No.2002CB211800), 天津市自然科学基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yuanht@nankai.edu.cn

第一作者: 章 明, 男, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 能源材料。

LiFePO₄ 的改性研究提出了一条新思路^[3]。Chiang 采用高价离子(Mg²⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺、Nb⁵⁺、W⁶⁺)掺入晶格内部,大大提高了 LiFePO₄ 的导电率^[4]。Chen^[5]及倪江锋等^[6]对 Cr³⁺掺杂的 LiFePO₄ 进行了一系列的理论和实践研究,结果表明掺杂的 Cr³⁺取代了部分 Li⁺的位置,造成了 LiFePO₄ 晶格的缺陷,形成锂离子空位,有利于 Li⁺在固相中的扩散,从而提高了材料的导电性能。Mo⁶⁺具有较高的价态和较小离子半径,取代 Li⁺离子的位置后能形成晶格缺陷,加大 Li⁺的扩散速率,有助于提高 LiFePO₄ 材料的电化学性能。目前,有关钼离子掺杂对 LiFePO₄ 结构与电化学性能影响的报导尚不多见。本文采用 MoO₃ 金属氧化物做掺杂前驱物合成了离子掺杂的 LiFePO₄ 正极材料,并加入乙炔黑改善其性能,探讨了钼离子掺杂对材料性能的影响。

1 实验部分

将 LiOH·H₂O(分析纯,天津市双船化学试剂厂), FeC₂O₄·2H₂O(分析纯,天津市双船化学试剂厂), (NH₄)₂HPO₄·H₂O(分析纯,北京红星化工厂)按 LiFePO₄ 的化学计量比混合,分别加入 0.5%, 1.0%, 2.0%(物质的量分数)的 MoO₃, 研磨均匀,球磨 2 h, 然后在氩气保护下于 300 °C 下预烧 2 h, 取出研磨, 压片, 最后分别在 550 °C, 650 °C, 750 °C 下用氩气保护烧结 20 h, 自然冷却得到产物。作为对比的未掺杂样品, 以及加入 10% 乙炔黑(质量分数)的样品, 合成过程同上。

将制备的 LiFePO₄ 正极材料用日本理学 D/MAX IIIA 型 X-射线衍射仪(测试条件: Cu Kα 辐射, 石墨单色器, 50 kV 管压, 150 mA 管流)进行结构测定; 用日立 S-3500 型扫描电子显微镜观察其形貌变化。

将制得的活性物质与乙炔黑和粘结剂(PTFE)按 80:15:5 的质量比加无水乙醇调匀, 制得品质约为 4 mg 的极片, 极片在真空中 120 °C 干燥 24 h。电池的制作在手套箱中进行, 负极为金属锂片, 电解液为

1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC-PC-DMC(6:3:1, 体积比)。所有电池的装备均在湿度小于 3% 的手套箱中进行。

电化学性能测试采用 Land CA2001A 型电池测试系统进行充放电性能测试, 电压范围 2.0~4.5 V。大电流测试密度按倍率增加。在 Solartron SI1287 仪上进行循环伏安测试, 扫描范围为 3.0~4.3 V(vs Li/Li⁺), 扫速为 0.1 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

图 1 为 650 °C 合成的掺杂 0.5%, 1.0%, 2.0% Mo 的 LiFePO₄ 的 XRD 图, 表 1 为相应掺杂样品的晶胞参数及特征峰强度比。

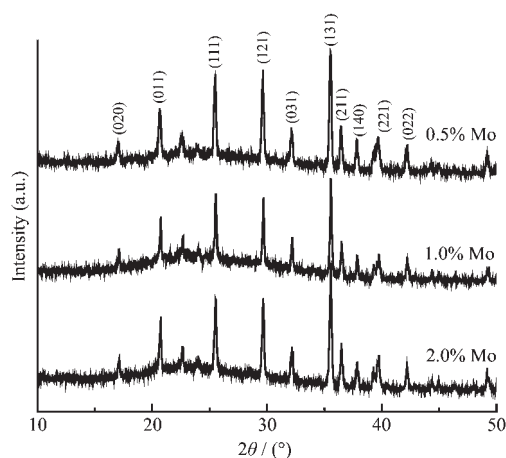


图 1 不同 LiFePO₄ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different LiFePO₄ samples

从图 1 可以看出: 不同的样品均有尖锐的衍射峰, 几乎没有杂质峰。均能按正交晶系 D_{2h}^{16} , $Pmn2_1$ 空间群指标化, 基本与 LiFePO₄ 的 XRD 标准图保持相同的晶体结构。这说明 Mo 元素在合成过程中已经进入 LiFePO₄ 材料的晶格中^[6]。表 1 显示, 由于掺杂的 Mo 元素量少, 掺杂离子在其中以固溶体的形式存在, 并未影响到样品的晶体结构, 因此掺杂样品的晶胞参数与未掺杂样品的晶胞参数相近^[6]。从表 1 中我们还可以看到, 掺杂 Mo 元素的 LiFePO₄ XRD 图中 I_{111} 峰与 I_{131} 峰强度的比值发生了变化, 其中掺

表 1 不同比例 Mo 掺杂的 LiFePO₄ 晶胞参数及特征峰强度比

Table 1 Lattice parameters and characteristic peaks intensity ratio of different LiFePO₄ samples

Sample	<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
2.0% Mo	0.600 5	1.032 7	0.469 4	0.291 1	0.811 9
1.0% Mo	0.600 6	1.032 9	0.469 1	0.291 0	0.907 4
0.5% Mo	0.600 6	1.032 8	0.469 3	0.291 1	0.836 3

杂 1.0% Mo 的样品 I_{111}/I_{131} 的比值最大, 达到了 0.907 4, 明显大于其他掺杂样品。

图 2 给出了 650 °C 所合成的掺杂 0.5%, 1.0%, 2.0% Mo 以及未掺杂的 LiFePO₄ 的电化学性能, 电压范围 2.0~4.5 V, 充放电电流均为 30 mA·g⁻¹ (0.2 C, 1 C 以 150 mA·g⁻¹ 计)。由图 2 可知, 掺杂 1% Mo 的样品初始放电容量达到了 143 mAh·g⁻¹; 而未掺杂的样品初始容量只有 120 mAh·g⁻¹, 50 周后急剧衰减为 97 mAh·g⁻¹。掺杂的材料与未掺杂的材料相比具有更大的放电容量, 这说明随着适量钼离子的掺杂, 材料的电化学性能有了显著改善。嵌锂态 LiFePO₄ 及脱锂态 FePO₄ 的电子导电性都很差, 而且在锂离子的脱嵌过程中, LiFePO₄ 相和 FePO₄ 相共存, 两相之间的接口增加了电子传输的难度。在进行掺杂后, 为了保持电荷平衡, 两相都残留了一定数量的 Fe³⁺/Fe²⁺ 共存态; 另外, 根据 Chiang 的掺杂机理, 只有当掺杂离子取代 LiFePO₄ 晶格中 Li⁺ 位置时, 才能在脱嵌锂的过程中提高 LiFePO₄ 晶格的导电性能^[4]。由于掺杂的 Mo⁶⁺ 半径 (0.062 nm) 与 Li⁺ 的半径 (0.068 nm) 相接近, 因此能有效的取代 Li⁺ 的位置, 增大 LiFePO₄ 材料中的晶格缺陷, 加速 Li⁺ 在固相中的扩散速率, 使材料的充放电容量增加^[7]。从图 2 中还可以看到, 经过掺杂的材料具有更好的循环稳定性, 经过 50 次充放电循环以后, 掺杂 1% Mo 的样品容量损失较小, 较平稳的衰减到 129 mAh·g⁻¹, 保持 90% 的容量。但是对于未掺杂材料来说, 效率只有 81%, 充放电容量存在较大的损失。这主要是每次充放电循环后在材料中形成的电化学惰性区域增加的缘故。根据缺陷原理, 金属离子的掺杂可以在 LiFePO₄ 中形成锂离子空位缺陷, 因而对于具有较多锂离子空位的材料来说, 锂离子的迁移速率能够满足实际的需要, 这种电化学惰性区域不容易形成, 故而可以保证材料具有良好的循环稳定性^[8]。相比较而言, 掺杂 0.5% 及 2.0% Mo 的样品初始放电容量为 135 mAh·g⁻¹ 和 129 mAh·g⁻¹, 50 周后分别衰减为 114 mAh·g⁻¹、102 mAh·g⁻¹, 两种材料的放电容量和循环性能较 1.0% 掺杂的差。这说明控制掺杂量在 1.0% 时, 能最大限度的提高材料的电化学性能。在以前的研究中发现 LiFePO₄ 的电化学性能与 XRD 图中的 I_{111}/I_{131} 值相关, 该值越大, 电化学性能越好^[9]。参照表 1 所得资料, 图 2 基本符合这个结果, 即离子掺杂后样品的 I_{111}/I_{131} 值的增大均伴随电化学性能的提高, 其中掺杂 1.0% Mo 所得样品的数值最大,

其电化学性能也最好。

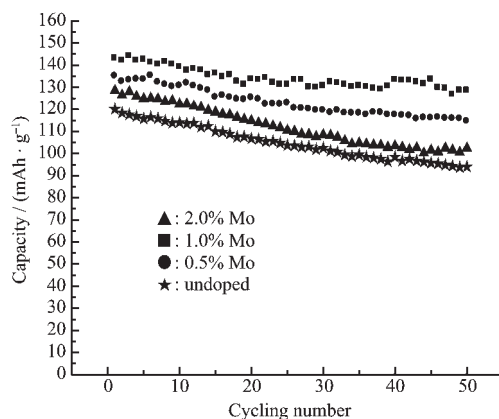


图 2 不同比例 Mo 掺杂 LiFePO₄ 的电化学性能
Fig.2 Cycling performances of LiFePO₄ doped with difference proportion (650 °C)

我们进一步研究了合成温度与掺杂材料电化学性能之间的关系。图 3 为典型样品掺杂 1.0% Mo 的 LiFePO₄ 材料在不同合成温度的第 1 周充放电曲线 (电压范围 2.0~4.5 V, 充放电电流均为 0.2 C)。从图 3 中可以看出, 所有样品的充电平台电压均为 3.5 V 左右, 放电平台电压都略低于 3.4 V。其中 650 °C 合成的样品充放电平台最长, 初始放电容量也最高。

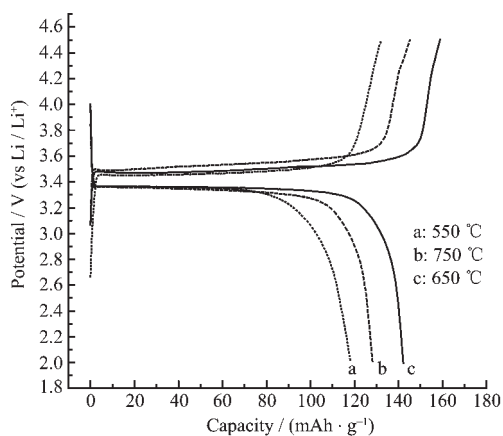


图 3 不同温度 1.0% Mo 掺杂样品的第 1 周充放电曲线
Fig.3 First charge/discharge curves of LiFePO₄ doped with 1.0% Mo samples prepared at different temperature

图 4 是不同温度合成的掺杂 1.0% Mo 样品的放电容量循环次数曲线。由图可知, 650 °C 所得样品的电化学性能最好, 750 °C 和 550 °C 所得样品初始放电容量分别只有 128 mAh·g⁻¹ 及 118 mAh·g⁻¹, 经过 50 周循环后衰减为 101 mAh·g⁻¹ 和 79 mAh·g⁻¹, 分别只保持了 78% 和 67% 的容量, 二者衰减明显。

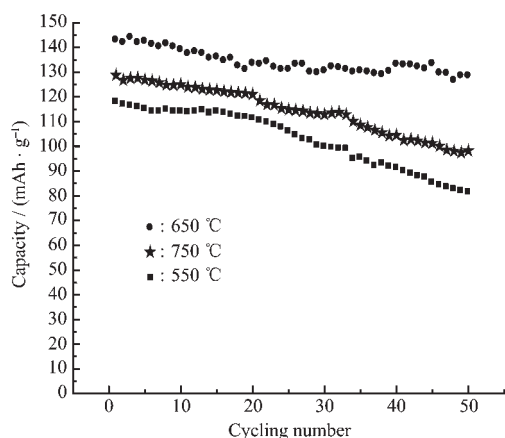


图 4 不同温度 1.0% Mo 掺杂 LiFePO_4 样品的电化学性能

Fig.4 Cycling performances of LiFePO_4 doped with 1.0%

Mo samples prepared at different temperature

这可能与焙烧温度有关。本研究分别对 550 °C、650 °C 及 750 °C 合成的掺杂 1% Mo 的样品进行了形貌、

粒子大小分析,扫描电镜照片如图 5 所示。

由图 5 可见, 650 °C 制成的样品呈块状, 粒径较小, 分散好, 表面较平滑。和 650 °C 的样品相比, 750 °C 所合成的样品的晶粒尺寸和粒径都有所增大, 随着焙烧温度的升高, 有明显的团聚现象, 部分一次粒子聚集在一起, 形成大颗粒的二次粒子。晶体的颗粒越大, Li^+ 在固相中扩散的路径就越长, 进而影响材料的电化学性能^[10]。这与充放电测试的结果分析是一致的。而 550 °C 下所得样品颗粒不规则, 边界不明显, 结晶度较差, 对其性能发挥不利。

以往有一些关于向 LiFePO_4 加入导电物质碳的报导^[11,12]。掺入碳不仅可以提高样品的导电性, 还可以在合成过程中起到防止 Fe^{2+} 被氧化的作用。我们在掺杂 1% Mo 的 LiFePO_4 材料中添加 10% 乙炔黑(质量分数), 研磨混合均匀, 在 650 °C 合成了正极材料。

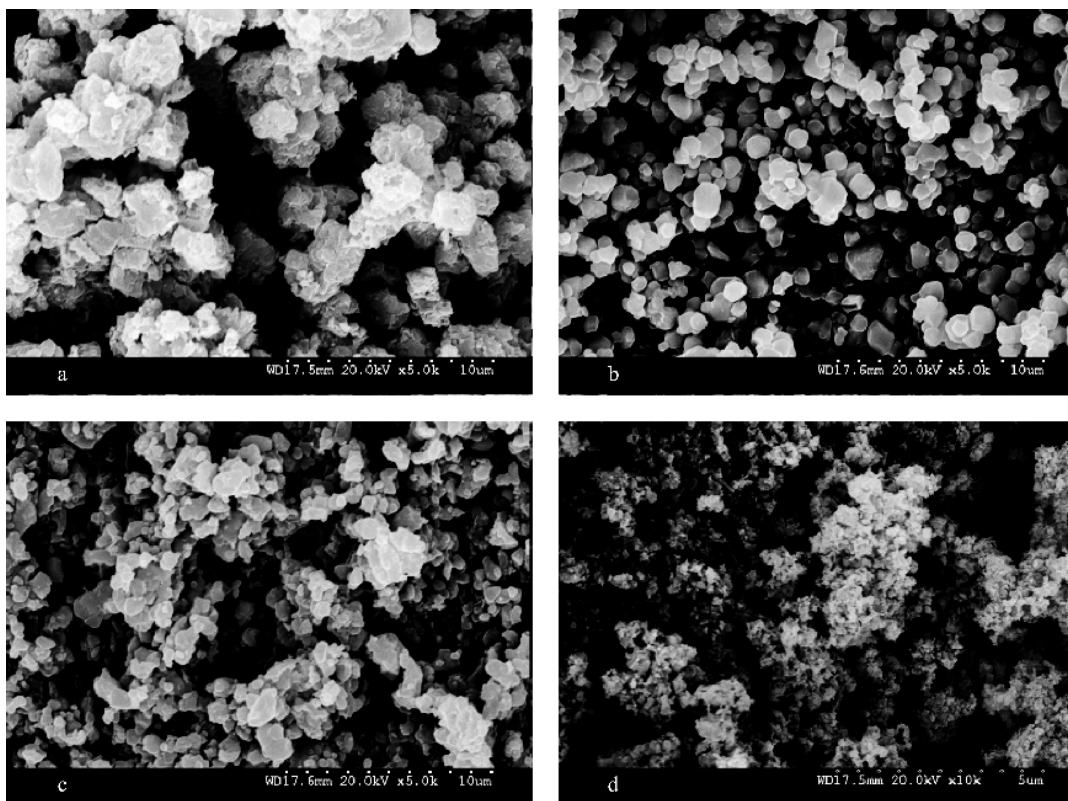


图 5 不同温度 1% Mo 掺杂 LiFePO_4 (a: 550 °C, b: 650 °C, c: 750 °C) 以及添加乙炔黑样品 (d) 的 SEM 图

Fig.5 SEM images of LiFePO_4 doped with 1.0% Mo powders prepared at (a) 550 °C, (b) 650 °C, (c) 750 °C and (d) sample doped with acetylene

图 6 的中, 添加乙炔黑样品衍射峰的位置与图 1 中相应峰的位置基本上是相同的, 无杂质峰的出现, 即乙炔黑的掺入不会影响 LiFePO_4 晶体纯相的生成。从图 5(d) 扫描电镜结果我们可以看到, 掺入的

乙炔黑分散于晶粒之间, 不仅能增强导电性, 而且能减少颗粒团聚, 细化颗粒, 使粒径分布均匀。根据 Andersson 等提出的锂嵌入脱出模型, 锂离子脱出/嵌入是一个沿径向的扩散过程, 如果颗粒粒径较大,

则中心未转换的 LiFePO₄ 增多, LiFePO₄ 的利用率降低^[8,13]。因此小颗粒能提高 LiFePO₄ 的利用率, 优化材料的电化学性能, 这与其后的电化学测试结果是一致的。

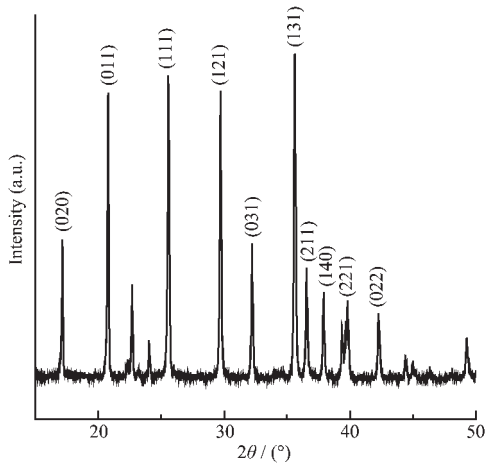


图6 添加乙炔黑样品 XRD 图

Fig.6 XRD pattern of sample doped with acetylene

图7是添加乙炔黑和未添加乙炔黑样品的循环伏安图。图7中两条曲线在3.5 V附近都出现1个氧化峰, 还原峰在3.25 V左右, 这与材料在3.4 V附近有一个明显的充放电平台相对应。添加乙炔黑后样品的氧化及还原峰电流均比未掺杂的样品高, 说明其脱嵌锂的数量较大, 容量较高。而且, 添加乙炔黑后材料的氧化峰与还原峰电位的差值为0.23 V, 比未添加乙炔黑材料的相应值0.34 V要小, 表明锂离子在该正极材料中的嵌入和迁出可逆性提高。图8为添加乙炔黑材料的循环稳定性(充放电电流为0.2 C), 从图中可以看到, 样品的循环稳定性还是很好

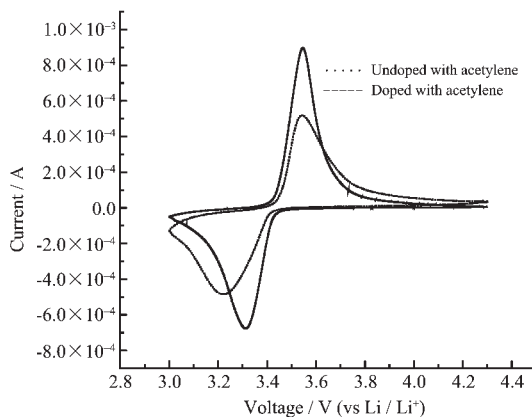


图7 添加和未添加乙炔黑材料循环伏安比较

Fig.7 Cyclic voltammograms of samples doped and undoped with acetylene

的, 初始放电容量为158 mAh·g⁻¹, 经过50周后衰减较少, 仍可达到145 mAh·g⁻¹, 充放电效率保持在93%左右。

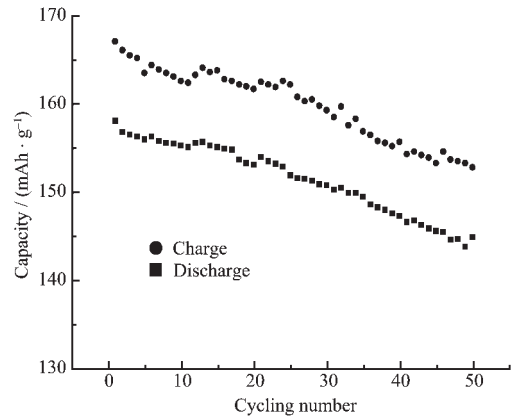


图8 添加乙炔黑材料循环稳定性

Fig.8 Circular stability of sample doped with acetylene

图9为该材料不同放电倍率的放电性能, 在0.2 C, 0.5 C, 1.0 C的放电倍率下, 未添加乙炔黑材料分别只有143、135及122 mAh·g⁻¹的容量, 而添加乙炔黑的样品在0.2 C的放电容量为158 mAh·g⁻¹, 0.5 C的放电容量为145 mAh·g⁻¹, 当放电倍率提高到1 C时, 样品仍然具有130 mAh·g⁻¹的初始容量, 保持了初始容量的82%, 与未添加乙炔黑的材料相比, 各倍率的放电容量都增大了。这说明乙炔黑降低了充放电电流密度的限制, 从而使材料在较大的电流密度下仍然具有高的放电容量。

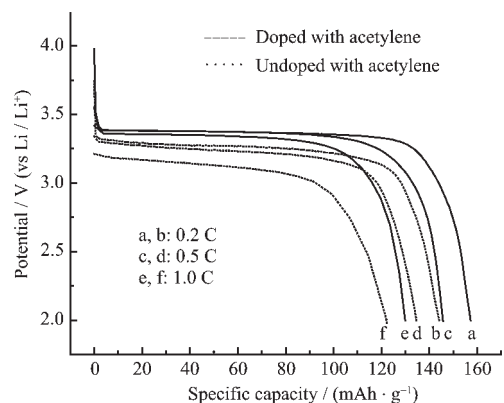


图9 添加和未添加乙炔黑材料不同放电倍率下放电性能

Fig.9 Discharge capacity at different discharge rate of samples undoped and doped with acetylene

3 结 论

用 MoO₃ 金属氧化物做前驱物, 合成了掺杂 Mo

元素的 LiFePO_4 。研究表明材料的电化学性能与合成的温度以及 Mo 元素的掺杂量有关,其中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的掺杂 1.0% Mo 的 LiFePO_4 材料性能最好,具有 $143\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次放电容量及较好的循环性能。该材料中添加乙炔黑后样品的导电性能提高,恒流充放电及循环伏安测试表明材料具有 $158\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 初始放电容量以及优良的循环性能,大电流测试表明,在 1.0 C 的充放电倍率下,该材料仍具有 $130\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量。总之,研究表明钼离子以及乙炔黑掺杂能在一定程度上改善 LiFePO_4 的电化学性能。

参考文献:

- [1] Andersson A S, Thomas J O. *Solid State Ionics*, **2000**,**130**(1): 41~45
- [2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem Soc.*, **1997**,**144**(7):1188~1194
- [3] Chen Z H, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(9):A1148~A1189
- [4] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. *Nature Mater.*, **2002**,**1**(2):123~128
- [5] Shi S Q, Liu L J, Ouyang C Y, et al. *Physical Review B*, **2003**,**68**(19):195108-1~195108-5
- [6] 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
- [7] Thackeray M. *Nature Mater.*, **2002**,**1**(2):81~82
- [8] Andersson A S, Thomas J O. *J. Power Sources*, **2001**,**97**~**98**: 498~450
- [9] Molenda J, Stoklosa A. *Solid State Ionics*, **1989**,**36**:53~56
- [10] Huang H, Yin S C. *Electrochem. and Solid State Lett.*, **2001**,**4**(10):A170
- [11] Ravet N, Chouinard Y, Magan J F. *J. Power Sources*, **2001**,**97**~**98**:503~507
- [12] Yang S, Song Y, Zavalij P Y, et al. *J. Electrochem Commun.*, **2002**,**4**:239~244
- [13] MI Chang-Huan(米常焕), CAO Gao-Shao(曹高劭), ZHAO Xin-Bing(赵新兵). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(4):556~560