

钽离子掺杂对 LiFePO_4/C 物理和电化学性能的影响

杨书廷^{*,1,2} 刘玉霞^{1,2} 尹艳红^{1,2} 王 辉^{1,2} 王 涛^{2,3}

(¹ 河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453007)

(² 河南省新能源材料工程研究中心, 新乡 453007)

(³ 新乡市中科科技有限公司, 新乡 453002)

摘要: 采用 PAM(聚丙烯酰胺)模板-溶胶凝胶法在惰性气氛下合成钽掺杂的 LiFePO_4/C 复合正极材料, 考察了钽对目标化合物的物理和电化学性能的影响。研究表明, 0.33C 的电流下充放电时, 掺杂前后第 2 个循环的放电容量分别为 $138.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $155.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 20 次后容量为 $141 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $156 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。电化学交流阻抗表明, 掺杂后的材料阻抗 R_{ct} 从 180Ω 减小到 120Ω 。振实密度比掺杂前提高 $0.312 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

关键词: 掺杂; LiFePO_4/C ; 正极材料; 模板-溶胶凝胶法

中图分类号: O614.51⁺3; O614.111; TM 912

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)07-1165-04

Effects of Ta Ion Doping on the Physical and Electrochemical Performance of LiFePO_4/C

YANG Shu-Ting^{*,1,2} LIU Yu-Xia^{1,2} YIN Yan-Hong^{1,2} WANG Hui^{1,2} WANG Tao^{2,3}

(¹ College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007)

(² Research Institute of New Energy Material Engineering of Henan Province, Xinxiang, Henan 453007)

(³ Zhongke Science Technology Co.Ltd, Xinxiang, Henan 453002)

Abstract: Ta-doped LiFePO_4/C cathode material was synthesized through a Polyacrylamide (PAM) template-sol-gel reaction in an inert atmosphere. Effects of Ta^{5+} doping on the physical and electrochemical performances of the cathode materials were investigated. At 0.33C discharge rate, the secondly reversible specific capacity of the Ta-doped LiFePO_4/C is nearly $17 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ higher than that of the undoped one. After 20 cycles, the capacity of the former is $156 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $15 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ higher than that of the latter. Impedance R_{ct} of the Ta-doped material is 120Ω , while that of the undoped material is 180Ω . The tap density of Ta-doped material was improved by $0.312 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ compared with undoped one.

Key words: doping; LiFePO_4/C ; cathode material; template-sol-gel reaction

自从 1997 年 Padhi 小组发现橄榄石型 LiFePO_4 能可逆地脱嵌锂离子, 可以充当锂离子电池正极材料以来^[1], LiFePO_4 因具有高安全性、高比容量、低成本、高温性能好、环境友好等优点^[2], 成为动力型锂离子电池的理想正极材料^[3]。然而与传统的正极材料 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 相比, LiFePO_4 的充放电过程是处于 $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ 两相共存状态的, 由于

晶体结构固有的限制, 材料的电子及锂离子的传导率均较差。 LiFePO_4 的电子传导率为 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[4], 其锂离子的扩散系数(D_{Li^+})为 $1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[5]。对于由电子传导和锂离子扩散控制的电极过程而言, 这极大的影响了 LiFePO_4 的电化学性能。

研究表明, 可以通过合成颗粒均匀细小的材料, 缩短锂离子脱嵌锂途径以改善材料的低导电性^[6];

收稿日期: 2006-01-26。收修改稿日期: 2007-04-24。

河南省重大科技攻关项目(No.0522020300), 河南省重点科技攻关项目(No.072102230008), 新乡市科技发展计划项目(No.06G103)。

*通讯联系人。E-mail: styangd@yahoo.com.cn; styd@public.xxptt.ha.cn

第一作者: 杨书廷, 男, 45 岁, 教授, 河南省新能源材料工程研究中心主任; 研究方向: 新能源材料。

对材料颗粒表面进行改性,包覆导电剂等,来提高表观电导^[7,8]或对材料掺杂高价金属离子,进行离子取代,从而改变晶格局域能级提高材料体相电导^[4,9]。本课题组采用以 PAM 为模板剂合成材料,不仅提高了材料的表观电导而且对晶粒生长具有一定的调控作用^[10]。但研究表明,单纯对材料表面进行碳包覆改性主要是改变了粒子之间的表观电导,对 LiFePO_4 颗粒内部的体相电导影响甚微,同时又致使材料的振实密度降低^[11]。本文在原有优化碳源的基础上^[10],首先合成了掺杂高价 Ta 离子的 $\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 正极材料,使碳包覆和离子掺杂两种因素产生优势互补,在合成合适振实密度材料的情况下,从表观和体相两个方面共同促进 LiFePO_4 材料的电化学性能改善,并对合成的 $\text{Li}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 正极材料进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 材料的制备

将 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (以上均为分析纯试剂)按 1:2:2(物质的量比)称重,高速球磨 2 h。同时将物质的量比为 10% 的 PAM 溶入去离子水中,制成溶胶,然后加入上述球磨原料中继续球磨 2 h。将所得糊状浆料转移入干燥箱,在空气气氛中升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,充分干燥 12 h,得到土黄色坚硬块状物质,将其粉碎后,氮气气氛下马弗炉中,先以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 300 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 8 h,再以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 700 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 12 h,反应完成后随炉冷至室温,研磨后得黑色样品,记为样品 a。在混料时加入 1%(物质的量分数)的 Ta_2O_5 ,按照上述合成方法制备掺杂样品,记为样品 b。

1.2 LiFePO_4/C 复合正极材料的物理性能表征

XRD 测试所用仪器为德国布鲁克 AXS 公司生产的 D8X 射线衍射仪,管压 40 kV,管流 40 mA,Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)。SEM 测试采用美国 ZEISS 公司 Supra55 场发射扫描电子显微镜,加速电压 10 kV。粒度分析采用激光粒度测试仪(珠海欧美科有限公司生产的 LS-POP(III)型),水为分散剂,超声分散 5 min。比表面积测试所用 JW-004 型全自动氮吸附比表面积仪(北京精微高博科技有限公司),液氮为吸附质。材料的振实密度按照国家标准 GB5162-85 测量。

1.3 LiFePO_4/C 复合正极材料的电化学性能表征

所合成的材料为正极活性物质,乙炔黑为导电

剂,聚四氟乙烯溶液为粘合剂,按质量比 85:10:5 混合研匀,调成浆状均匀涂于铝箔上,110 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后 0.3 MPa 下压片作为工作电极,以金属锂片作为对电极及参比电极,聚丙烯 celgard2400 为隔膜,1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6\text{EC}+\text{DEC}$ (体积比 1:1)为电解液。在充满氩气的手套箱(ZKX3,南京大学仪器厂)中组装模拟电池。用 LAND 电池测试系统(武汉兰电电子有限公司)室温下 0.33C (1C 为 160 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 同电流)在 2.7~4.3 V 电压范围内进行充放电循环测试。交流阻抗(A C Impedance)测试在电化学工作站(CHI 660B,上海辰华仪器公司)上进行。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

图 1 所示为掺杂前后材料的 SEM 照片。掺杂前样品 a 颗粒堆积无序,颗粒间界面模糊不清晰;掺杂后样品 b 颗粒呈明显的层状堆积,且夹杂细小的微孔,这样既便于得到高的振实密度同时也有利于电解液与材料充分接触,提高活性物质的嵌脱锂深度。表 1 中掺杂后材料的比表面积无减小,振实密度却有明显提高,这和 SEM 照片显示结果是一致的。合

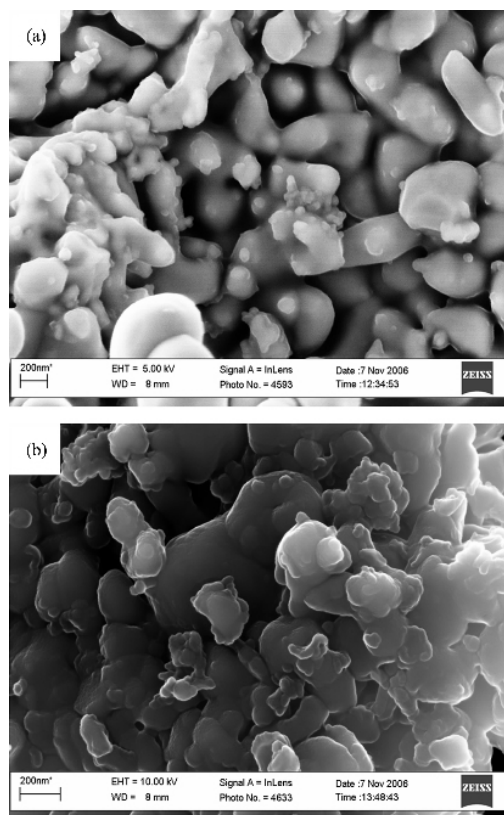


图 1 样品 a 和样品 b 的 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of sample a and sample b

表 1 样品 a 和样品 b 的粒度、比表面积、振实密度
Table 1 Particle size, specific surface area and tap density of sample a and sample b

Sample	Particle size			Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Tap density / (g·cm ⁻³)
	D ₁₀ / μm	D ₅₀ / μm	D ₉₀ / μm		
a	0.89	1.23	1.96	5	1.211
b	0.95	1.68	2.91	5	1.523

适的比表面积和振实密度使材料与电解质接触紧密,提高 LiFePO₄ 材料的活性颗粒嵌脱锂深度,提高材料的电化学性能;同时便于材料的电极加工。

图 2 为掺杂前后材料的 XRD 图。由于掺杂的量很少并没有改变 LiFePO₄ 的晶体结构,物相分析表明,两种材料的 XRD 图与磷酸亚铁锂的标准 PDF 卡片(83-2092)相符,为有序的橄榄石型结构,没有观察到其它杂相的存在。

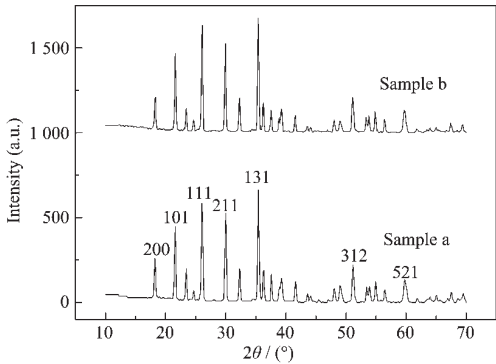


图 2 样品 a 和样品 b 的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of sample a and sample b

表 2 列出了两种材料的晶胞参数值。掺杂材料 LiFePO₄ 的晶胞参数 *c* 和晶胞体积 *V* 都有细微的变大。由于 Ta⁵⁺ 的体积比 Li⁺ 的体积大和 Fe²⁺ 的体积相当,掺杂 Ta⁵⁺ 可能占据 LiFePO₄ 中的 M1(Li) 的位置,或者 M2(Fe) 的位置,Chiang 所提出的掺杂机理^[4,13,14],掺杂的 Ta⁵⁺ 更倾向占据 M1(Li) 的位置。由于 Li 在 LiFePO₄ 晶体中平行 *c* 排列的,所以掺杂后晶胞参数 *c* 和晶胞体积都会变大,表 2 中的 *c* 和 *V* 也验证了这一点。Ta⁵⁺ 的掺入造成了 LiFePO₄ 晶格中 Li 的缺陷,从而有利于 Li⁺ 的扩散,材料的电子导电能力增强^[4]这与 XRD 图中次强峰 *I*₁₁₁ 与主强峰 *I*₁₃₁ 的强度比值的变化趋势相一致。

表 2 样品 a 和样品 b 的晶胞参数
Table 2 Crystal cell parameters of sample a and sample b

Sample	<i>a</i> / nm	<i>b</i> / nm	<i>c</i> / nm	<i>V</i> / nm	<i>I</i> ₁₁₁ / <i>I</i> ₁₃₁
a	1.034 1	0.600 8	0.469 3	0.293 5	0.879 4
b	1.034 3	0.600 9	0.469 6	0.294 0	0.973 1

2.2 电化学性能表征

图 3 为掺杂前后材料第二周的充放电曲线图。对 LiFePO₄/C 复合正极材料在 2.7~4.3 V 和 0.33 C 的条件下进行了充放电测试。从图中可知,钽掺杂的 LiFePO₄/C 复合正极材料第 2 周的放电比容量为 155.5 mAh·g⁻¹,比没有掺杂前的材料(138.6 mAh·g⁻¹)提高了 17 mAh·g⁻¹。这是由于高价钽掺入后,为了保持电荷平衡 LiFePO₄/FePO₄ 的两相中存在一定的 Fe²⁺/Fe³⁺ 混合价态^[4],这有助于改善锂离子在 LiFePO₄/FePO₄ 两相脱嵌过程的电子电导。

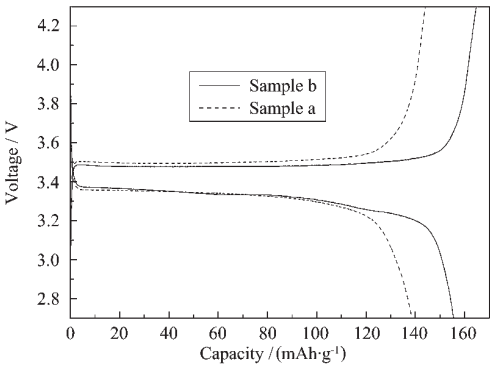


图 3 样品 a 和样品 b 第 2 周的充放电曲线
Fig.3 Charge and Discharge curves of sample a and sample b at the second cycle

图 4 为掺杂前后材料的前 20 周的循环性能曲线。起始的几周循环 2 种材料均有活化过程, Sample a 和 Sample b 分别在第 6 次和第 4 次循环

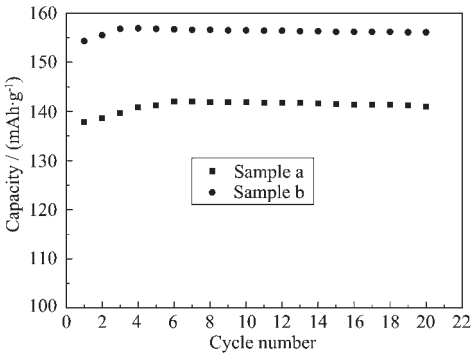


图 4 样品 a 和样品 b 前 20 周放电容量曲线
Fig.4 Cycling performance curves of sample a and sample b

达到最大值 $142 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $156.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 活化过程的缩短说明了 LiFePO_4 的活性颗粒得到了充分利用、嵌脱锂深度得到提高。随后容量基本稳定在 $141 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $156 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 没有明显的衰减趋势, 显示了材料较好的循环稳定性。

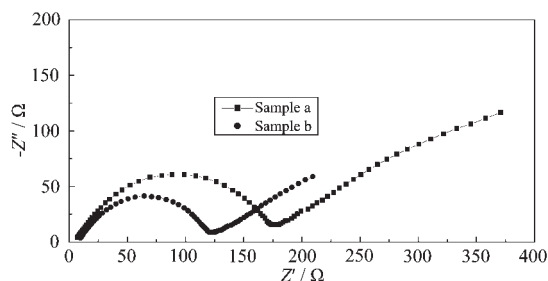


图 5 样品 a 和样品 b 的电极交流阻抗谱

Fig.5 AC impedance spectroscopies of sample a and sample b

图 5 为掺杂前后样品的交流阻抗性能变化图谱。图中显示 2 条曲线均有高频区的半圆和低频区的直线组成, 高频区半圆是发生在电解质/氧化物电极界面的电荷传输反应所引起的阻抗 R_{ct} , 低频区的直线则是锂离子在氧化物电极界面扩散所引起的 Warburg 阻抗^[13]。掺杂钽的材料 R_{ct} 从约 180Ω 减少到 120Ω , 电荷传输阻抗 R_{ct} 的减小有利于克服充放电过程中的动力学限制, 使 LiFePO_4 的活性颗粒中嵌脱锂深度得到提高, 不仅有利于提高材料的比容量, 同时降低了 LiFePO_4 的活性颗粒表面与其内部存在的 Li^+ 浓度差, 避免了多次循环后 LiFePO_4 的活性颗粒晶格内部发生扭曲引起的容量下降, 从而改善了材料的循环性能。

3 结 论

用 PAM 模板-溶胶凝胶法合成掺杂钽 1% 的 LiFePO_4/C 锂离子电池复合正极材料, 该材料具有优良的结构和电化学性能。SEM、比表面积和振实密度显示在比表面积不变的情况下, 振实密度得到大幅度提高; XRD 图谱与晶胞参数显示次强峰 I_{111} 与主强峰 I_{131} 的强度比值、晶胞参数 c 和晶胞体积 V 都

有所增大。0.33C 电流下掺杂材料放电容量 $156 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 比掺杂前材料 ($141 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 提高了 $15 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 掺杂后材料的电化学交流阻抗从 180Ω 减小到 120Ω , 并且循环过程中活化周期减小。Ta 的掺杂改善 LiFePO_4/C 材料的导电性, 提高了材料的电化学性能。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**, **4**: 1188~1194
- [2] Hyung S K, Byung W C, Won I C. *Power Source*, **2004**, **132**: 235~239
- [3] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**: 283~289
- [4] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. *Nat Mater*, **2002**, **1**, **2**: 123~128
- [5] Prosini P P, Lisi M, Zane D, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**: 45~51
- [6] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. *Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**, **3**: A224~A229
- [7] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. *Solid State Commun.*, **2004**, **129**: 311~314
- [8] Huang H, Yin S C, Nazar L F. *Electrochem. and Solid State Lett.*, **2001**, **4**, **10**: A170~A172
- [9] Ni J, Zhou H H, Chen J, et al. *Materials Letter*, **2005**, **59**, **18**: 2361~2365
- [10] Yang S T, Zhao N H, Dong H Y, et al. *Electrochim Acta*, **2005**, **51**: 166~171
- [11] Chen Z, Dahn J R. *Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**: A1184~A1189
- [12] Shi Mei-Lun (史美伦). *The Principles and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy* (交流阻抗谱的原理及应用). Beijing: National Defence Industry Press, **2001**, 34~52
- [13] Chung S Y, Chiang Y M. *Electrochem. and Solid State Lett.*, **2003**, **6**(12): A278~A281
- [14] Herle P S, Ellis B, Coombs N, et al. *Nat. Mater.*, **2004**, **3**(3): 147~152