

文章编号: 1674-2869(2017)05-0450-05

镁、锆离子掺杂磷酸铁锂的制备及其电化学性能

危钰, 雷红, 黄志良*, 齐同刚

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要: 采用燃烧法, 在不通入惰性气体保护的条件下, 合成了 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 掺杂的磷酸铁锂 ($LiFePO_4$) 正极材料. 通过 X 射线衍射、傅立叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、恒电流充放电循环技术, 对材料的结构和电化学性能(放电性能、循环性能)进行表征. 结果表明, Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 的掺入没有改变材料的橄榄石型结构, 但显著改善了材料的电化学性能, 其中 Zr^{4+} 掺杂的 $LiFePO_4$ 具有更高的放电比容量, 在 0.2 C 放电倍率下最高达到 143.4 mAh/g, 且循环性能良好(经 50 次循环后放电比容量为 126.3 mAh/g).

关键词: 燃烧法; 磷酸铁锂; 电化学性能; 恒电流充放电循环技术; 掺杂

中图分类号: O614 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.05.008

Preparation and Electrochemical Performances of Magnesium or Zircon Doped Lithium Iron Phosphates

WEI Yu, LEI Hong, HUANG Zhiliang*, QI Tonggang

School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Mg^{2+} or Zr^{4+} doped lithium iron phosphates ($LiFePO_4$) were synthesized via combustion method without inert gas, then they were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy, and their electrochemical performances including discharge performance and cycle performance were measured by galvanostatic charge-discharge cycling technique. The results indicated that Mg^{2+} or Zr^{4+} doped $LiFePO_4$ still kept the structure of olivine but their electrochemical performances were greatly improved compared with the undoped $LiFePO_4$. In addition, Zr^{4+} doped $LiFePO_4$ exhibited the best discharge specific capacity of 143.4 mAh/g at 0.2 C discharge rate and the discharge specific capacity of it remained 126.3 mAh/g after 50 charge/discharge cycles, showing good cycle performance.

Keywords: combustion method; $LiFePO_4$; electrochemical performance; galvanostatic charge-discharge cycling technique; dope

橄榄石型的磷酸盐作为正极材料一直都是电池领域研究的热点, 其中研究最多的是磷酸铁锂 (Lithium iron phosphates, $LiFePO_4$)^[1-4]. $LiFePO_4$ 具有成本低、循环特性高、开路电压高 (3.5 V)、对环境友好等优点, 但同时因其本征电子电导率低和

Li^+ 迁移率低等限制其电化学性能^[5-9].

为了提高 $LiFePO_4$ 的电化学性能, 研究者们采取了表面包覆、离子掺杂和控制颗粒形貌^[1] 等手段. 其中离子掺杂是最受争议但最有效的一种, 研究者们通过在 $LiFePO_4$ 的 Li 和 Fe 位掺入 Mg^{2+} 、

收稿日期: 2017-05-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51374155); 湖北省科技支撑计划 (2014BCB034, 2015BAA105); 湖北省自然科学基金 (2014CFB796); 武汉工程大学研究生教育创新基金 (CX2016005)

作者简介: 危钰, 硕士研究生. E-mail: 765731959@qq.com

*通讯作者: 黄志良, 博士, 教授. E-mail: hzl6455@126.com

引文格式: 危钰, 雷红, 黄志良. 镁、锆离子掺杂磷酸铁锂的制备及其电化学性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(5): 450-454.

WEI Y, LEI H, HUANG Z L. Preparation and electrochemical performances of magnesium or zircon doped lithium iron phosphates[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(5): 450-454.

Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 和 W^{6+} 等得到了掺杂型 $LiFePO_4$ 。大量的测试结果表明掺杂的确可以提高 $LiFePO_4$ 电极材料的电化学性能。对于离子掺杂的机理研究,目前最受欢迎的是Chung^[10]等人提出的P型载流子理论,其理论说明 $LiFePO_4$ 具有大的电子和空穴有效质量,离子的掺入会在材料内部引起晶格缺陷,导致空穴迁移率大于电子迁移率,从而提高材料的电导率,但是Chung的研究忽略了掺杂效果与离子半径以及所带电荷的关系。

本实验在溶胶凝胶法的基础上,采用燃烧法^[11]将 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 掺入到 $LiFePO_4$ 的Li位,在此基础上,研究离子半径相同但所带电荷不同的 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 的掺入对 $LiFePO_4$ 晶体结构和电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

将 $LiNO_3$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $(NH_4)_2HPO_4$ 按照摩尔比1:1:1称量混合后^[12-14],加入适量蒸馏水和柠檬酸,均匀搅拌30 min后,将混合溶液置于真空干燥箱中干燥5 h,得到凝胶。将凝胶放入600 °C的马弗炉内,待产生明亮火焰后取出、冷却、研磨,得到未掺杂的 $LiFePO_4$,标记为S1。在称量混合阶段,加入1%(物质的量分数)的 $Mg(NO_3)_2$ 或 $Zr(NO_3)_4$,得到 Mg^{2+} 或 Zr^{4+} 掺杂的 $LiFePO_4$,标记为S2,S3。

1.2 表征方法

采用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪(Bruker, D8 ADVANCE, 德国)对所制备的样品进行物相和结构分析,辐射源为 $Cu K\alpha$,加速电压和外加电流分别为40 kV和40 mA,扫描角度为 $10^\circ \sim 60^\circ$,扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$ 。

采用傅立叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)(Nexus, Thermo Nicolet, USA)定性分析样品中各官能团特征吸收峰的变化。用KBr压片法制备锭片,扫描范围为 $400\text{ cm}^{-1} \sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 。

采用日本JEOL JSM 5510LV扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察掺杂与未掺杂的样品的微观形貌。

1.3 电化学性能测试

将制备的样品作为正极活性物质,与乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比8:1:1进行均匀混合后,加入少量NMP,在超声震荡器中震荡30 min,得到混合浆料。将浆料均匀涂抹在铝片上,在真空干燥箱中干燥12 h后用做正极片,并在纯氩气的气氛环境下,连同锂片做为负极,celgard

2 300为隔膜组装成扣式电池。组装电池的充放电性能和循环性能在LAND-CT2001A型电池测试仪上完成,充放电电压为2.5 V~4.2 V。组装电池的循环伏安测试在CHI 650C电化学工作站(上海辰华)上完成,扫描速度 0.1 mV/s ,扫描电压为2.4 V~4.2 V^[15]。

2 结果与讨论

2.1 XRD表征

图1是S1、S2、S3样品的XRD图谱,从图中可以看出,3个样品峰型尖锐,表明结晶性能良好。未掺杂的S1样品和分别掺杂了 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 的S2、S3样品的主要衍射峰与 $LiFePO_4$ 的标准PDF卡片所显示的基本一致,表明掺杂 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 并没有改变 $LiFePO_4$ 的橄榄石型结构。仔细对比3种样品 2θ 特征衍射峰发现,S2、S3样品的各衍射峰相对于S1样品均向高角度发生微小偏移,图中以(131)面的峰为例。这表明掺入了 Mg^{2+}/Zr^{4+} 后的 $LiFePO_4$ 晶胞发生收缩,晶面间距 d 值减小^[11]。产生这种现象的原因如下: $LiFePO_4$ 的晶体结构中,1个Li原子与其周围6个O原子形成 LiO_6 八面体, Li^+ 配位数为6,离子半径为0.76 nm,而 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 离子半径均为0.72 nm,所以在Li位掺入 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} , $LiFePO_4$ 晶胞体积会减小,导致XRD图谱上的峰位向高角度偏移。

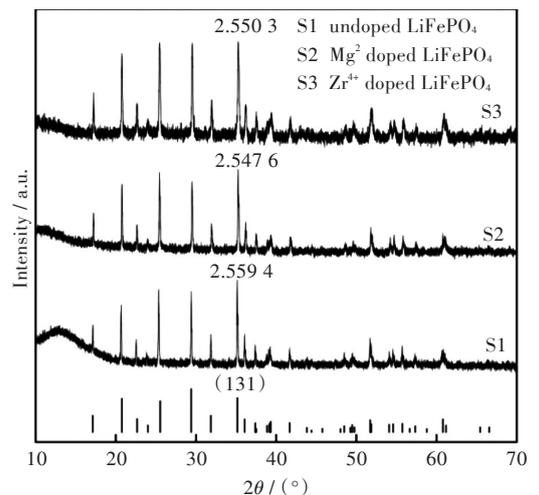


图1 未掺杂及掺杂 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 的 $LiFePO_4$ 粉末的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of undoped and Mg^{2+} or Zr^{4+} doped $LiFePO_4$ powders

2.2 FT-IR表征

图2是S1、S2、S3样品的FT-IR图谱,从S1的图谱中可以找到 $LiFePO_4$ 的明显的特征吸收峰,波数为 $1\,139\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,096\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,056\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为 PO_4 四面体的不对称伸缩振动峰,波数为 974 cm^{-1} 的吸收峰为P—O键的对称伸缩振动峰,波数为 637 cm^{-1} 和 472 cm^{-1} 的吸收峰为P—O键的不对称

伸缩振动峰,波数为 503 cm^{-1} 、 551 cm^{-1} 、 579 cm^{-1} 和 648 cm^{-1} 的吸收峰来源于 P—O 键的弯曲振动. 对比 3 个样品的 FT-IR 图谱发现各主要吸收峰基本一致,表明 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 的掺入并没有改变 LiFePO_4 的主要结构,这一结论与 XRD 一致. 但是, Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 的掺入,导致 LiFePO_4 在波数为 974 cm^{-1} 处, P—O 键的对称伸缩振动峰向低波数移动;而在 503 cm^{-1} 处, P—O 键的弯曲振动峰则向高波数移动. 产生上述现象的原因可能是,半径较小的 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 取代 Li^+ 进入晶格后,加强了与氧原子的结合力,从而减弱了 PO_4 四面体中 P—O 键的键强,进而影响 P—O 基团的振动.

2.3 SEM 表征

图 3 是 S1、S2、S3 样品在 20 000 倍率下的 SEM 图片,可以看出,通过燃烧法制备的 LiFePO_4 颗粒分散均匀,粒径在 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 左右,表明燃烧法可以合成细小的 LiFePO_4 粉体,对比 S1 样品发现, Mg^{2+} 或 Zr^{4+} 的掺入对 LiFePO_4 粉体的显微形貌无显著改

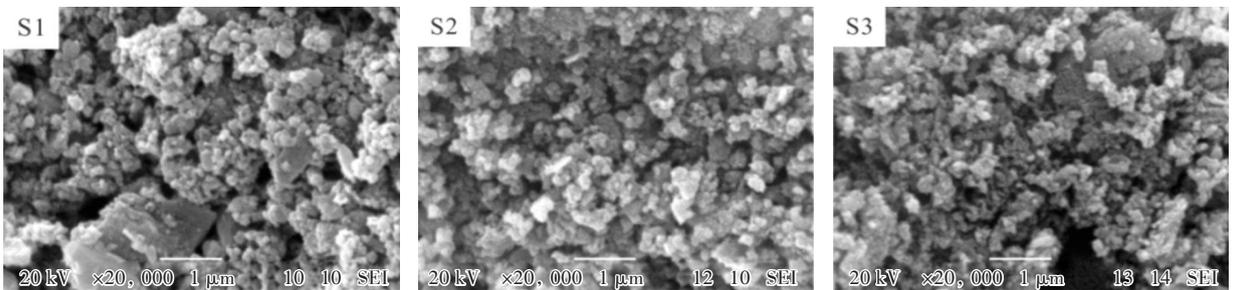


图 3 未掺杂和 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 掺杂的 LiFePO_4 粉末的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of undoped and Mg^{2+} or Zr^{4+} doped LiFePO_4 powders

2.4 电化学性能测试

图 4 是 S1、S2、S3 样品在 0.2 C 倍率下的首次放电比容量曲线. 3 个样品都有明显的放电平台,从高到低依次为 S1、S2、S3,此外,样品首次放电比容量从高到低依次为 S3 (141.2 mAh/g)、S2 (133.7 mAh/g)、S1 (121.8 mAh/g),说明掺杂 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 后,电池的放电平台减小,容量增大,且 Zr^{4+} 的掺入对 LiFePO_4 放电比容量的改善效果更加明显.

图 5 是 S1、S2、S3 样品在 0.2 C 放电倍率下的循环性能曲线,由图 5 可知,3 种样品在第 2 次循环测试时电池的比容量达到最大值,从高到低依次为 S3 (143.4 mAh/g)、S2 (135.2 mAh/g)、S1 (123.3 mAh/g),这与首次放电测试结果一致. 经过 50 次循环后, S1、S2、S3 样品的放电比容量分别为 99.5 mAh/g 、 118.2 mAh/g 、 126.3 mAh/g ,容量保持率分别为 81.7% 、 88.4% 、 89.4% ,测试结果表明 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 的掺入均能有效提高 LiFePO_4 的循环性能.

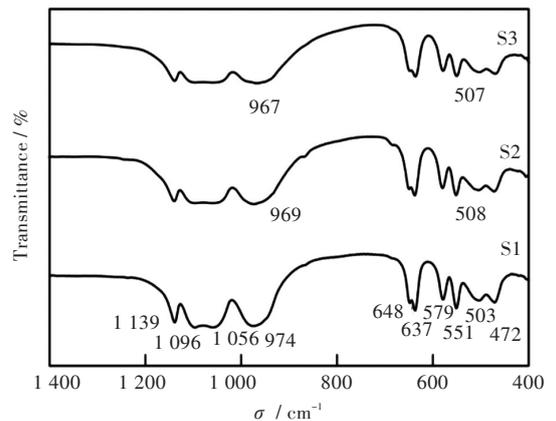


图 2 未掺杂(S1)及 Mg^{2+} (S2)、 Zr^{4+} (S3)掺杂的 LiFePO_4 粉末的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of undoped(S1) and Mg^{2+} (S2) or Zr^{4+} (S3) doped LiFePO_4 powders

变,但值得注意的是,所有样品在一定程度上都发生了明显团聚,这可能是由于燃烧法得到的颗粒属于纳米尺寸,比表面积大、活性高,容易发生团聚. 此外,掺杂前的样品 SEM 图片显示有少量结块存在, Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 掺入后使得这一现象得到一定改善.

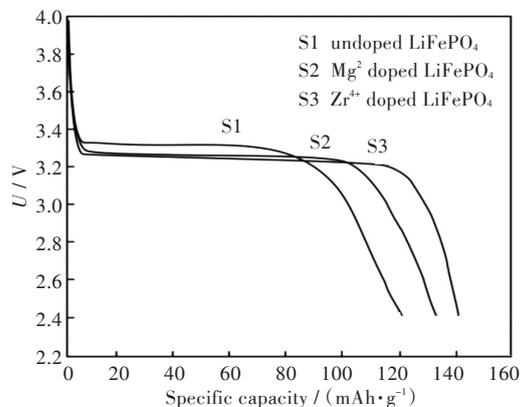


图 4 未掺杂及 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 掺杂的 LiFePO_4 的首次放电曲线
Fig. 4 Discharge curves of undoped and Mg^{2+} or Zr^{4+} doped LiFePO_4 in first cycle

图 6 是 S1、S2、S3 样品在不同倍率下的循环曲线,由图 6 可知,在同一倍率下充放电时,3 种样品放电容量下降非常缓慢,说明通过燃烧法制得的样品循环稳定性良好. 在 0.2 C 、 1 C 、 2 C 、 5 C 放电倍率下, Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 掺杂后的样品放电比容量均优于未掺杂的样品,且 Zr^{4+} 掺杂的样品表现更为突出.

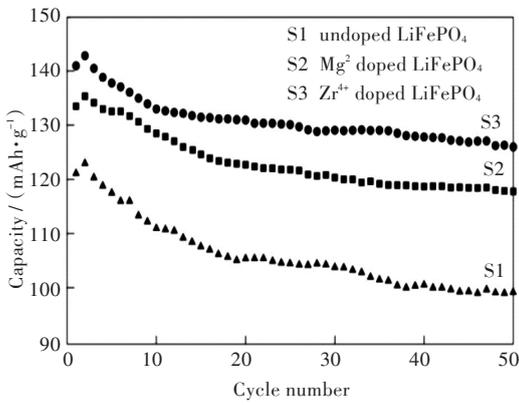


图5 未掺杂及Mg²⁺、Zr⁴⁺掺杂的LiFePO₄的循环性能
Fig. 5 Cycling performance of undoped and Mg²⁺ or Zr⁴⁺ doped LiFePO₄

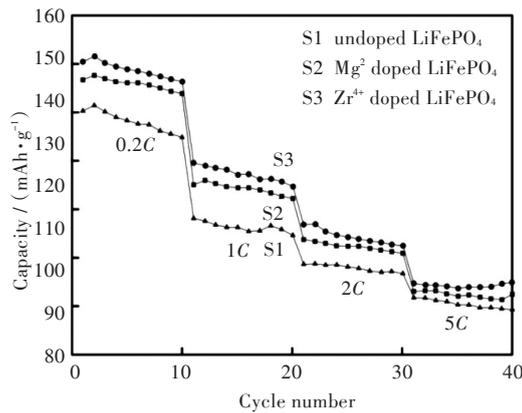


图6 未掺杂及Mg²⁺、Zr⁴⁺掺杂的LiFePO₄的倍率性能
Fig. 6 Rate performance of undoped and Mg²⁺ or Zr⁴⁺ doped LiFePO₄

图7是S1、S2、S3样品分别做为电极的循环伏安曲线,曲线显示,对比未掺杂的S1样品,掺杂Mg²⁺、Zr⁴⁺后的S2、S3样品的峰电流明显增大,氧化还原峰的电势差明显减小,表明掺杂提高了Li⁺的迁移速率,在一定程度上增大了电池容量,对比还发现Zr⁴⁺掺杂效果明显优于Mg²⁺(Zr⁴⁺掺杂的LiFePO₄拥有更大的峰电流,更小的氧化还原峰电势差)。

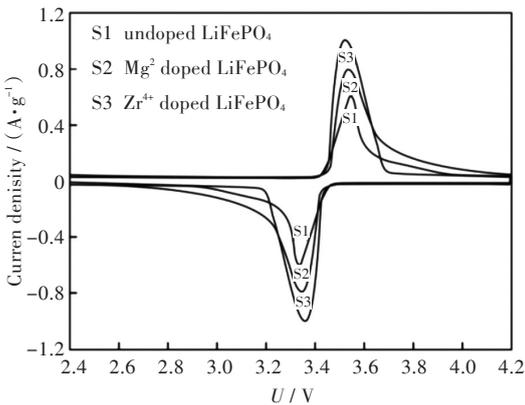
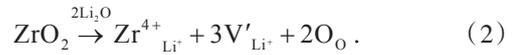
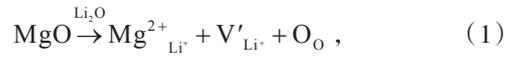


图7 未掺杂及Mg²⁺、Zr⁴⁺掺杂的LiFePO₄的循环伏安曲线
Fig. 7 Cycle voltammetry curves of undoped and Mg²⁺ or Zr⁴⁺ doped LiFePO₄

电化学性能测试结果表明,Mg²⁺、Zr⁴⁺的掺入不仅提高了LiFePO₄的倍率性能,也使LiFePO₄的循环性能得到明显加强.对比3种样品的测试结果还发现,在掺入的离子半径相同但所带电荷不同的条件下,更高价态的Zr⁴⁺的掺入更有利于LiFePO₄电化学性能的提高.

2.5 高价离子在Li位掺杂的“空位”理论

Mg²⁺、Zr⁴⁺掺杂LiFePO₄,缺陷反应可以表示为:



式(1)、式(2)表明在LiFePO₄的锂位进行掺杂时,1个Mg²⁺会交换2个Li⁺,并留下1个Li⁺空位,而1个Zr⁴⁺会交换4个Li⁺,并留下3个Li⁺空位,每个空位均带1个单位的负电荷,掺杂模型如图8所示.

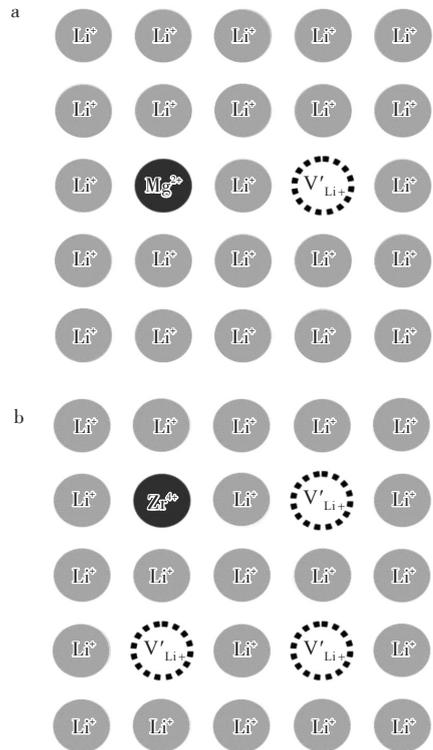


图8 (a)Mg²⁺、(b)Zr⁴⁺掺杂的LiFePO₄的结构示意图

Fig. 8 Illustration of structures of (a) Mg²⁺ or (b) Zr⁴⁺ doped LiFePO₄

LiFePO₄的橄榄石结构决定了晶格中的Li⁺只能沿径向进行迁移,晶体内层的Li⁺几乎不可能穿过中间层进行脱嵌.高价金属阳离子交换LiFePO₄中的Li⁺,会引起范围性的Li⁺空位产生,使得内层Li⁺可以通过空穴进行迁移,参与电化学反应. Mg²⁺与Zr⁴⁺半径相同,因而当分别掺入等物质的量的这2种金属阳离子,晶胞结构不会有明显的差异,这一点在XRD和FT-IR中均有体现.但是Zr⁴⁺的掺入引起的Li⁺空位浓度比Mg²⁺的要大,更有利于内层

Li⁺的迁移,宏观上表现为材料的电化学性能更好,这与电化学性能测试中得到的结论一致。

3 结 语

1)利用燃烧法成功将Mg²⁺、Zr⁴⁺掺入到LiFePO₄的晶格中,掺杂后的LiFePO₄依然保持着完整的橄榄石型结构。

2)Mg²⁺、Zr⁴⁺的掺入不仅能提高LiFePO₄的放电比容量,还能有效提高LiFePO₄的循环性能,且Zr⁴⁺的改善效果更加显著。

3)提出高价离子在Li位掺杂的“空位”理论:当掺入的离子的半径相同时,更高价的阳离子在Li位将产生更多的空位,更有利于内层Li⁺的迁移,掺杂后的LiFePO₄的电化学性能也更好。

参考文献:

- [1] 刘洪权,郑田田,郭倩颖,等. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(4): 748-752.
LIU H Q, ZHENG T T, GUO Q Y, et al. Development of LiFePO₄ as the cathode materials [J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2012, 41(4): 748-752.
- [2] 郑明森,刘善科,孙世刚,等. Cu²⁺掺杂LiFePO₄的制备及其电化学性能[J]. 电化学, 2008, 14(1): 1-5.
ZHENG M S, LIU S K, SUN S G, et al. Cu doping LiFePO₄ and its electrochemical performance [J]. Electrochemistry, 2008, 14(1): 1-5.
- [3] CHENG W, WANG L, SUN Z, et al. Preparation and characterization of LiFePO₄/Li₃V₂(PO₄)₃ composites by two-step solid-state reaction method for lithium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2017, 198: 172-175.
- [4] 倪江锋,周恒辉,陈继涛,等. 铬离子掺杂对LiFePO₄电化学性能的影响[J]. 物理化学学报, 2004, 20(6): 582-586.
NI J F, ZHOU H H, CHEN J T, et al. Effect on the electrochemical performance of lithium iron phosphate by Cr³⁺ ion doping [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(6): 582-586.
- [5] WAGEMAKER M, ELLIS B L, LÜTZENKIRCHENHECHT D, et al. Proof of supervalent doping in olivine LiFePO₄ [J]. Cheminform, 2016, 20(20): 6313-6315.
- [6] 周勇华,方莹,李镇,等. 铁位掺杂对磷酸铁锂电化学性能的影响[J]. 无机盐工业, 2014, 46(3): 75-78.
ZHOU Y H, FANG Y, LI Z, et al. Effects on the electrochemical performance of LiFePO₄ by doping at Fe site [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(3): 75-78.
- [7] 康晓雪,于雪飞,杨占旭. LiFe_(1-y)Mg_yPO₄的制备及电化学性能研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2015, 35(5): 5-9.
KANG X X, YU X F, YANG Z X. Synthesis and electrochemical properties of LiFe_(1-y)Mg_yPO₄ [J]. Journal of Liaoning Shihua University, 2015, 35(5): 5-9.
- [8] SHI W, HU X S, JIN C, et al. Effects of imbalanced currents on large-format LiFePO₄/graphite batteries systems connected in parallel [J]. Journal of Power Sources, 2016, 313: 198-204.
- [9] 何岗,权晓洁,张靖,等. 磷酸铁前驱体形貌对磷酸铁锂电化学性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(12): 2548-2555.
HE G, QUAN X J, ZHANG J, et al. Effect of morphology of iron phosphate precursors on the electrochemical performance of lithium iron phosphate [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(12): 2548-2555.
- [10] CHUNG S Y, BLOCKING J T, ANDERSSON A S, et al. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. Nature Materials, 2015, 1(2): 123.
- [11] 李文昭,黄志良,陈常连,等. 过渡元素掺杂固体电解质的制备及电性能[J]. 武汉工程大学学报, 2016, 38(4): 350-356.
LI W Z, HUANG Z L, CHEN C L, et al. Preparation of transition elements doped solid electrolyte and its electrical properties [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2016, 38(4): 350-356.
- [12] 张佳峰,王健龙,陈核章,等. 复合金属掺杂的LiFePO₄/C复合材料的制备与电化学性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(1): 172-177.
ZHANG J F, WANG J L, CHEN H Z, et al. Preparation and characterization of LiFePO₄/C composite doped with various metals [J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2014, 43(1): 172-177.
- [13] 徐科,申来法,米常焕,等. 石墨烯掺杂LiFePO₄电极材料的合成及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(1): 105-110.
XU K, SHEN L F, MI C H, et al. Synthesis and electrochemical performance of graphene modified LiFePO₄ cathode materials [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(1): 105-110.
- [14] 于鹏飞,靳云霞,吴春丹,等. LiFePO_{3.92}F_{0.08}/C的合成、表征和电化学性能[J]. 广东化工, 2014, 41(9): 22-23.
YU P F, JIN Y X, WU C D, et al. The Synthesis, characterization and electrochemical performances of LiFePO_{3.92}F_{0.08}/C composites [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(9): 22-23.
- [15] PATIMA N, ABLIZ Y, KIMINORI I. Synthesis and optical-electrochemical gas sensing applications of Ni-doped LiFePO₄ nano-particles [J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(1): 295-301.