

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环境下,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:hyl6455@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 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 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 ℃ 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 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, 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 $\text{Cu K}\alpha$, 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, 在超声震荡器中振荡 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 $\text{Mg}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$ 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.

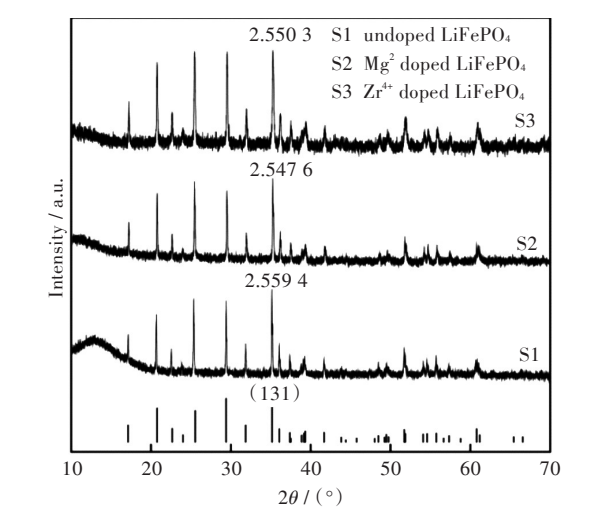


图1 未掺杂及掺杂 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 的 LiFePO_4 粉末的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of undoped and Mg^{2+} or Zr^{4+} doped LiFePO_4 powders

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

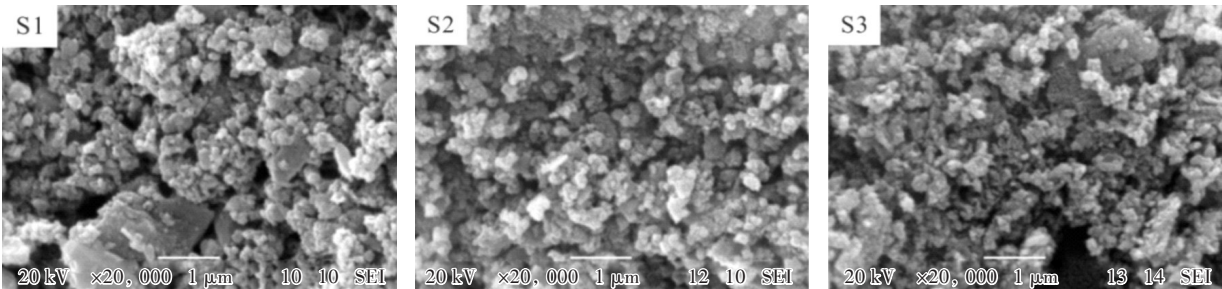


图 3 未掺杂和 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 掺杂的 LiFePO_4 粉末的 SEM 图

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.

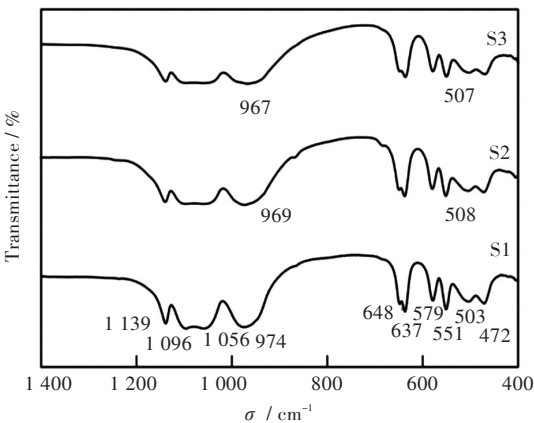


图 2 未掺杂(S1)及 Mg^{2+} (S2)、 Zr^{4+} (S3)掺杂的 LiFePO_4 粉末的 FT-IR 图谱

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.

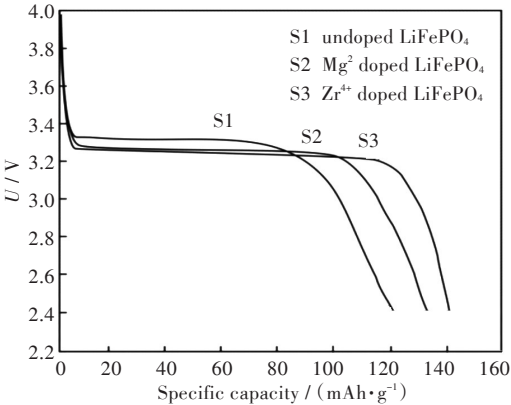


图 4 未掺杂及 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 掺杂的 LiFePO_4 的首次放电曲线

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.

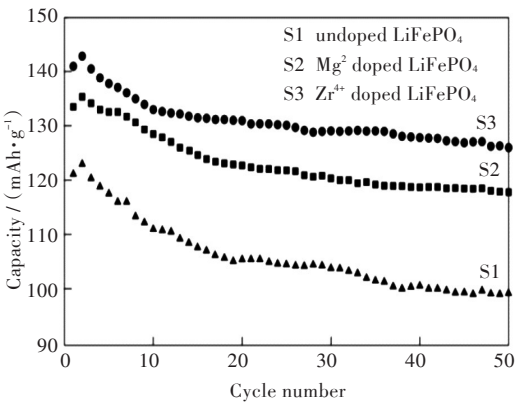


图5 未掺杂及Mg²⁺、Zr⁴⁺掺杂的LiFePO₄的循环性能
Fig. 5 Cycling performance of undoped and Mg²⁺ or Zr⁴⁺ doped LiFePO₄

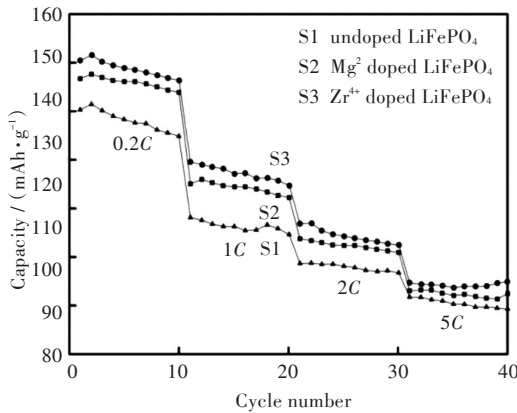


图6 未掺杂及Mg²⁺、Zr⁴⁺掺杂的LiFePO₄的倍率性能
Fig. 6 Rate performance of undoped and Mg²⁺ or Zr⁴⁺ doped LiFePO₄

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)。

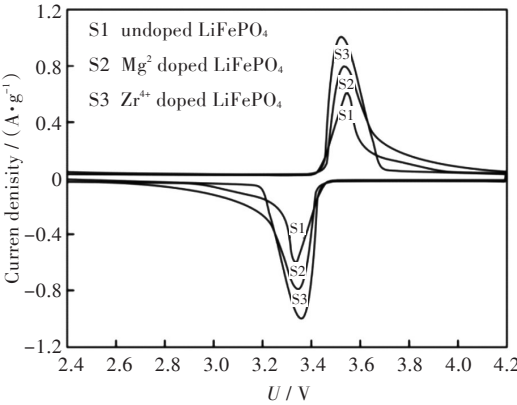
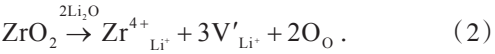
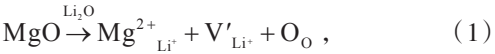


图7 未掺杂及Mg²⁺、Zr⁴⁺掺杂的LiFePO₄的循环伏安曲线
Fig. 7 Cycle voltammetry curves of undoped and Mg²⁺ or Zr⁴⁺ doped LiFePO₄

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.

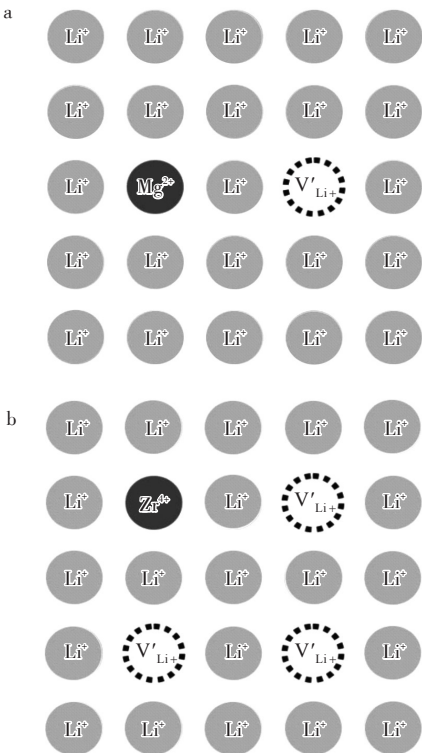


图8 (a)Mg²⁺、(b)Zr⁴⁺掺杂的LiFePO₄的结构示意图
Fig. 8 Illustration of structures of (a) Mg²⁺ or (b) Zr⁴⁺ doped LiFePO₄

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 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 掺入到 LiFePO_4 的晶格中,掺杂后的 LiFePO_4 依然保持着完整的橄榄石型结构。

2) Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 的掺入不仅能提高 LiFePO_4 的放电比容量,还能有效提高 LiFePO_4 的循环性能,且 Zr^{4+} 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 LiFePO_4 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 LiFePO_4 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. Cu^{2+} 掺杂 LiFePO_4 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 LiFePO_4 and its electrochemical performance [J]. Electrochemistry, 2008, 14(1): 1-5.
- [3] CHENG W, WANG L, SUN Z, et al. Preparation and characterization of $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 LiFePO_4 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 Cr^{3+} 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 LiFePO_4 [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 LiFePO_4 by doping at Fe site [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(3): 75-78.
- [7] 康晓雪,于雪飞,杨占旭. $\text{LiFe}_{(1-y)}\text{Mg}_y\text{PO}_4$ 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 $\text{LiFe}_{(1-y)}\text{Mg}_y\text{PO}_4$ [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 LiFePO_4 /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 LiFePO_4/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 LiFePO_4/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 LiFePO_4 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 LiFePO_4 cathode materials [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(1): 105-110.
- [14] 于鹏飞,靳云霞,吴春丹,等. $\text{LiFePO}_{3.92}\text{F}_{0.08}/\text{C}$ 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 $\text{LiFePO}_{3.92}\text{F}_{0.08}/\text{C}$ 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 LiFePO_4 nano-particles [J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(1): 295-301.