

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{0.97}\text{Re}_{0.01}\text{FePO}_4$ 的合成及性能

王春雄, 向楷雄, 龚文强, 陈 晗, 曾 杰, 吉希希

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412008)

摘 要: 采用固相反应法合成了锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{0.97}\text{Re}_{0.01}\text{FePO}_4$ ($\text{Re}=\text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{La}$), 采用 X 射线衍射、恒电流充放电试验对掺杂试样的微观结构和电化学性能进行测试。试验结果表明: 掺杂稀土金属离子对 LiFePO_4 的晶体结构没有影响, 与 LiFePO_4 相比, 掺杂 Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 的试样具有优良的循环性能和倍率性能, 而掺杂 Nd^{3+} , La^{3+} 的试样的循环性能和倍率性能较差。掺杂试样中, $\text{Li}_{0.97}\text{Gd}_{0.01}\text{FePO}_4$ 的电化学性能最佳, 在 $C/10$ 和 $1C$ ($1C=120 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 倍率下放电容量均最大。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 稀土掺杂; 电化学性能; LiFePO_4

中图分类号: O614.111

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)04-0005-04

Synthesis and Performance of Cathode Materials

$\text{Li}_{0.97}\text{Re}_{0.01}\text{FePO}_4$ for Lithium Ion Batteries

Wang Chunxiong, Xiang Kaixiong, Gong Wenqiang, Chen Han, Zeng Jie, Ji Xixi

(School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: Cathode materials $\text{Li}_{0.97}\text{Re}_{0.01}\text{FePO}_4$ for Lithium ion batteries are synthesized by solid-state reaction method ($\text{Re}=\text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{La}$). The microstructure and electrochemical performance of the doping samples are tested by X-ray diffraction (XRD) and charge-discharge experiments. The experimental results show that doping with rare-earth ions has no effect on microstructure of LiFePO_4 . Compared with LiFePO_4 , the samples doping with Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} possess excellent cycling capability and rate performance, but the samples doping with Nd^{3+} , La^{3+} have bad cycling capability and rate performance. In doping samples, $\text{Li}_{0.97}\text{Gd}_{0.01}\text{FePO}_4$ exhibits the most excellent electrochemical performance and its discharge capacities both are the biggest at $C/10$ and $1C$ ratio.

Keywords: lithium ion batteries; cathode materials; rare-earth doping; electrochemical performance; LiFePO_4

0 引言

锂铁磷酸盐作为锂离子电池正极活性材料, 与 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 和钒系材料相比, 具有环境友好、循环寿命良好、无记忆等优点。Fe 比 Co, Ni, Mn, V 等资源储量丰富, 价格低廉, 且铁系化合物无毒, 与环境相容性好。但 LiFePO_4 晶体中原子的紧密堆积方式导致了锂离子的扩散系数和电子导电率较低, 大电流

充放电性能较差。改善 LiFePO_4 的电子导电率和离子扩散系数主要有 2 种方法: 1) 加入导电剂可以使 LiFePO_4 的电子导电率大幅度提高, 宏观电化学性能明显改善。然而导电剂碳的加入量过多会降低活性材料的振实密度和体积能量密度, 加入量过少则不能达到提高电子导电率的目的, 且导电碳也难以分布均匀^[1-2]。目前, 碳作为导电剂是改善 LiFePO_4 性能的理想而有效的方法之一, 但不能将改善性能和提高振实密度有机地

收稿日期: 2010-03-18

通信作者: 王春雄 (1956-), 男, 湖北黄陂人, 湖南工业大学副教授, 主要研究方向为电极材料制备及物理化学,

E-mail: jwcwxcx@163.com

统一起来^[3]。2) 采用阳离子对 LiFePO_4 进行晶格掺杂, 从晶体内部着手, 提高其电子导电能力, 并试图提高材料的 Li^+ 扩散系数^[4-5]。本文选用稀土金属离子对 LiFePO_4 进行晶格掺杂, 较系统地研究了 $\text{Li}_{0.97}\text{Re}_{0.01}\text{FePO}_4$ 的宏观电化学性能。

1 实验部分

1.1 试样合成

按化学计量比称取一定量的 Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Re_2O_3 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 在无水乙醇介质中球磨均匀, 干燥后在 Ar 中于 350°C 下预分解 6 h。所得粉末在无水乙醇中球磨后, 在 60 MPa 下压成片, 然后在无水乙醇中 650°C 下保温 48 h, 得到掺杂型试样 $\text{Li}_{0.97}\text{Re}_{0.01}\text{FePO}_4$, 分别记为 B, C, D, E, F, LiFePO_4 试样记为 A。

1.2 性能分析

采用西门子公司 D5000X 衍射仪对 LiFePO_4 及掺杂试样进行物相及结构分析。扫描范围为 $15 \sim 45^\circ$, 步长为 0.02° , 步进时间为 0.2 s。采用四川轻工业研究总院生产的 JL-1155 型激光粒度分布测试仪对试样进行粒度分析。采用上海辰华仪器公司 CHI660A 型电化学工作站测定正极材料的电化学阻抗谱, 交流电压振幅为 5 mV, 频率范围为 $10^{-1} \sim 10^5$ Hz。

1.3 阶段电化学性能测试

将活性物质、导电剂和 PTFE 按质量比 75:20:5 混合均匀, 滚压成厚度为 0.1 mm 的薄片, 取直径 12 mm 圆片为电极膜, 以铝网为集流体, 用金属锂片作对电极和参比电极, 用 Celgard2400 作隔膜, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 作电解液, 在充 Ar 手套箱内组装成三电极模拟电池。采用 Arbin BT-2000 电化学测试仪进行恒电流充放电测试, 充放电电压范围为 2.5~4.1 V, 充放电倍率分别为 C/10, 1C。

2 结果与讨论

2.1 掺杂离子的选择

选择掺杂元素时, 主要从化合物的价格、化合价的稳定性及离子半径等因素考虑。因此选用价格相对便宜的 5 种氧化物 (Er_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , La_2O_3); 为避免化合价不同引起微观结构的变化或在电化学反应时发生价态的变化而引起电化学性能的变化, 选用了稳定价态均为 +3 价的 5 种稀土金属离子, 它们在电化学反应过程中价态不发生转变。稀土金属离子的半径及其与 O^{2-} ($R(\text{O}^{2-})=132 \text{ pm}$) 半径的比值见表 1。由晶体学知识可知, 一个阳离子的半径只有大到可以使阴离子互相不接触时, 即当 $R_+/R_- > 0.414$ 时, 阳离子才可能稳定地处于阴离子八面体间隙中^[6]。从表 1 可知, 5 种

稀土金属离子半径比 $R_{\text{Re}^{3+}}/R_{\text{O}^{2-}}$ 均大于 0.414, 它们均可能进入氧原子的 LiO_6 八面体的空隙中, 因此选用 Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} 5 种稀土金属离子作为掺杂离子。

表 1 Re^{3+} 的半径及其与 O^{2-} 半径之比^[7]

Table 1 The radius of Re^{3+} and the radius

ratios of Re^{3+} and O^{2-}

掺杂离子	La^{3+}	Nd^{3+}	Gd^{3+}	Y^{3+}	Er^{3+}
$R_{\text{Re}^{3+}}/\text{pm}$	106	100	94	93	88
$R_{\text{Re}^{3+}}/R_{\text{O}^{2-}}$	0.803	0.758	0.712	0.705	0.667

2.2 试样的微观结构及平均粒径分析

图 1 是 LiFePO_4 及掺杂试样的 XRD 谱图。

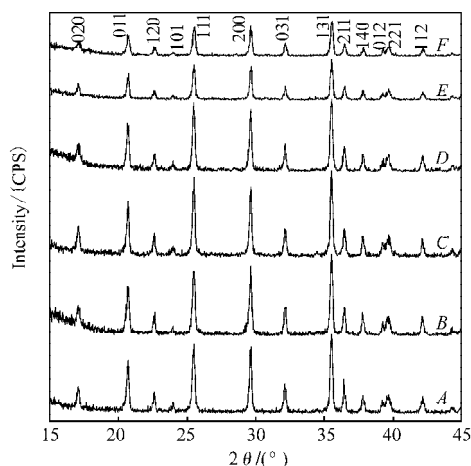


图 1 LiFePO_4 及掺杂试样的 XRD 谱

Fig. 1 LiFePO_4 and XRD patterns of the doping samples

从图 1 可见, 各试样衍射峰与 LiFePO_4 的标准特征衍射峰相吻合, 说明各试样晶体为单一有序的橄榄石晶体结构, 稀土金属离子掺杂没有改变 LiFePO_4 的晶体结构。比较各衍射谱图可以发现差异, A, B, C, D 试样衍射峰峰形尖锐、对称, 强度高, 说明晶体结构完整、结晶度高、晶体内部的缺陷少, 晶格应力小; E, F 试样衍射峰峰强较弱、峰宽较大, 说明晶体结构欠完整、结晶度较低、晶体内部的缺陷较多, 晶格应力较大。相对而言, Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 的半径相对较小, 较易进入晶格, 进入晶格的金属离子与周围的金属离子排斥力较小, 有利于原子的有序排列, 因此结晶度高、晶体缺陷少; 而 Nd^{3+} , La^{3+} 的半径较大, 较难进入晶格, 进入晶格的金属离子与周围的金属离子排斥力较大, 不利于原子的有序排列, 因此结晶度低、晶体缺陷多。

将掺杂试样的晶格参数 (a, b, c) 及晶胞体积 V 与 LiFePO_4 的晶格参数及晶胞体积相应作对比 (相对晶格参数) 列于图 2。从图中可知, a, b, c 及 V 随掺杂离子半径的增大均迅速增大, 主要是由于大于 Li^+ ($R_{\text{Li}^+}=68 \text{ pm}$) 半径的稀土金属离子进入晶格后, 引起晶胞体积膨胀, 晶格参数增大。

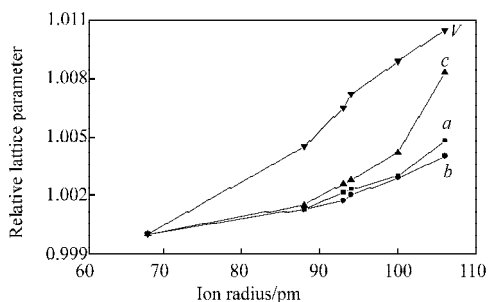


图2 LiFePO_4 及掺杂试样的晶格相对参数变化
Fig. 2 LiFePO_4 and the change of relative lattice parameters of the doping samples

图3为各试样的平均粒径分布图,从图中可知,与 LiFePO_4 平均粒径相比,掺杂 Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 试样的平均粒径稍微减小,而掺杂 Nd^{3+} , La^{3+} 试样的平均粒径则急剧减小。 LiFePO_4 试样和掺杂 Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 的试样结晶度高,有利于晶粒的长大和颗粒内部晶粒的排列,因此平均粒径变化不大。但掺杂 Nd^{3+} , La^{3+} 的试样结晶度低,不利于晶粒的长大和颗粒内部晶粒的排列,同时可能有极少部分 Nd^{3+} , La^{3+} 没有进入晶格,但以氧化物 La_2O_3 , Nd_2O_3 的形式存在于试样中并起着细化颗粒的作用,因此E, F试样的平均粒径迅速减小。

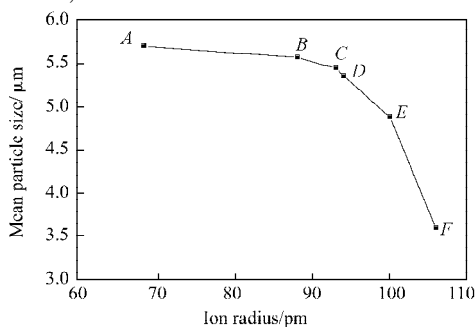


图3 LiFePO_4 及掺杂试样的平均粒径

Fig. 3 LiFePO_4 and the mean grain size of the doping samples

2.3 电化学阻抗分析

图4是 $\text{Li}_{0.97}\text{Re}_{0.01}\text{FePO}_4$ 的电化学阻抗谱图。从图4可以看出,电化学阻抗谱都由高频区的半圆和低频区的斜线组成。各掺杂试样高频区的半圆都比未掺杂试样的小,说明掺杂降低了电荷转移的电阻。

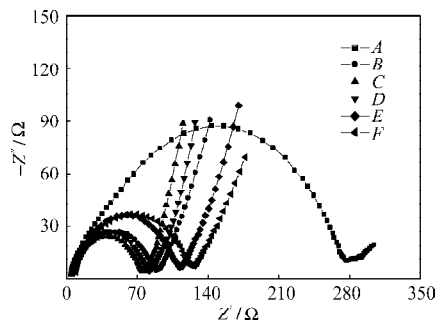


图4 LiFePO_4 及掺杂试样的电化学阻抗谱

Fig. 4 LiFePO_4 and the electrochemical impedance spectroscopy of the doping samples

表2是拟合后计算出的电极反应过程的动力学参数。从表2可知,电极及电解液的电阻 R_s 基本上没有变化。与 LiFePO_4 试样相比,所有掺杂试样的电荷转移电阻 R_{ct} 明显减小,交换电流 i_0 明显增大,说明掺杂后,电荷转移更容易,电极反应的阻力减小,反应更容易进行。随掺杂离子半径的增加, $\text{Li}_{0.97}\text{Re}_{0.01}\text{FePO}_4$ 的 R_{ct} 减小, i_0 增大。当掺杂离子半径增大为94 pm时, R_{ct} 达到最小, i_0 最大,说明电荷转移阻力最小,电极反应最容易进行。当掺杂离子半径继续增加时,掺杂离子难以进入晶格,电荷的转移较难,电极反应变得更困难,则 R_{ct} 逐渐增大, i_0 逐渐减小。

表2 LiFePO_4 及掺杂试样的电极动力学参数

Table 2 LiFePO_4 and the electrode kinetic parameters of the doping samples

试样	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	i_0/mA
A	3.3	280.2	0.09
B	3.4	80.2	0.33
C	3.1	72.1	0.35
D	3.1	67.5	0.38
E	3.3	99.5	0.25
F	3.8	110.6	0.23

2.4 电化学性能分析

图5是 $\text{Li}_{0.97}\text{Re}_{0.01}\text{FePO}_4$ 在C/10倍率下的首次充放电曲线。

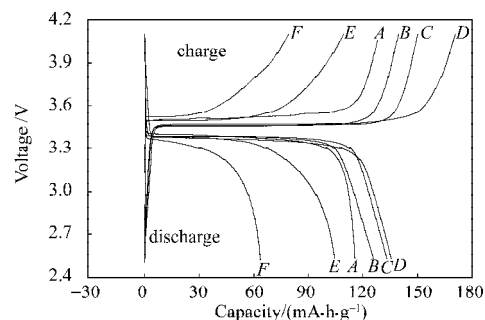


图5 LiFePO_4 及掺杂试样的首次充放电曲线

Fig. 5 LiFePO_4 and the initial charge and discharge curves of the doping samples

从图5中可知,试样A, B, C, D具有稳定而又平坦的充放电电位平台,而试样E, F没有明显的充放电平台。掺杂 Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 的试样由于离子半径相对较小,容易进入晶格,并且3种掺杂离子半径均大于 Li^+ 半径,进入晶格后引起晶格参数增大,晶胞扩张,在 Li^+ 脱嵌过程中所受的阻力较小,因此与 LiFePO_4 相比,试样B, C, D的充放电电位差明显变小,同时随着掺杂离子半径的增大,试样的首次充放电容量逐渐增大。当离子半径增大到94 pm时,首次充放电容量达到最大。在C/10倍率下首次放电容量为 $140.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,与 LiFePO_4 相比,放电容量增加了19.1%。掺杂 Nd^{3+} , La^{3+}

的试样, 由于离子半径较大, 较难进入晶格, 原子排列有序度较低、结晶度低、晶体缺陷多, 因此试样 E , F 没有明显的充放电电位平台, 而且首次充放电容量急剧减小。

采用不同倍率 $C/10$, $1C$ 对 LiFePO_4 及掺杂试样进行充放电试验, 考察试样的循环性能和倍率性能, 如图 6 所示。

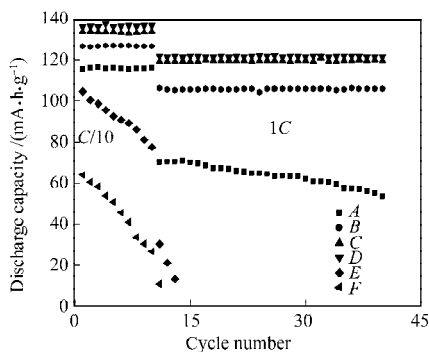


图 6 LiFePO_4 及掺杂试样试样的循环性能和倍率性能
Fig. 6 LiFePO_4 and the cycle and rate capability of the doping samples

$C/10$ 倍率下充放电时, 试样 A, B, C, D 均表现出良好的循环性能, 而试样 E, F 随循环次数的增加, 放电容量急剧下降, 经过 10 次循环之后, 放电容量衰减分别为 26.1 %, 58.5 %。随着充放电倍率的增加, 电化学极化增大, 各试样的放电容量均减小, 当放电倍率为 $1C$ 时, 试样 A 放电容量减小达到了原来的 40.3 %, 试样 B, C, D 的放电容量减小分别仅为原来的 14.5 %, 10.1 %, 8.7 %。试样 D 的放电容量最大, 为 $122.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于电子导电率差, 试样 A 在 $1C$ 倍率下随循环次数的增加, 放电容量逐渐减小, 经过 30 次循环, 其放电容量衰减了 26.1 %; 试样 B, C, D 在 $1C$ 倍率下, 表现出良好的循环性能, 放电容量基本上没有衰减; 试样 E, F 在 $1C$ 倍率下, 放电容量急剧下降, 经过两三次循环后, 试样的晶体结构遭到破坏, 不能进行基本的充放电试验。与 LiFePO_4 相比, 掺杂 Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 的试样具有优良的循环性能和大倍率充放电性能, 而掺杂 Nd^{3+} , La^{3+} 的试样的循环性能和大倍率充放电性能较差, 主要是 Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 的掺杂提高了 LiFePO_4 电子导电率, 充放电过程中, 电化学极化较小; 另一方面, 离子半径较小的 Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 比 Li^+ 较大, 进入晶格后, 晶格参数增大, 晶胞体积扩张, 充放电过程中, Li^+ 嵌入和脱出所受的阻力较小。随着掺杂离子半径的增大, 晶格参数和晶胞体积增大更明显, 因此试样 D 具有最佳的循

环性能和大倍率充放电性能。但离子半径较大的 Nd^{3+} , La^{3+} 进行晶格掺杂时, 较难进入晶格, 晶体结构不完整、缺陷多、结晶度低, 充放电过程中 Li^+ 嵌入和脱出导致晶胞的破坏。

3 结论

1) 采用固相反应法合成了锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{0.97}\text{Re}_{0.01}\text{FePO}_4$ ($\text{Re}=\text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{La}$), 由试样的微观结构及平均粒径分析知, 稀土金属离子掺杂对 LiFePO_4 的晶体结构没有影响;

2) 掺杂 Er^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 试样具有优良的循环性能和倍率性能, 而掺杂 Nd^{3+} , La^{3+} 试样的循环性能和倍率性能较差。 $\text{Li}_{0.97}\text{Gd}_{0.01}\text{FePO}_4$ 电化学性能最佳, 在 $C/10$ 和 $1C$ 倍率下放电容量均最大, 分别为 $140.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, $122.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$;

3) 所选用的 5 种稀土金属离子中, Gd^{3+} 对 LiFePO_4 的掺杂效果最佳, $\text{Li}_{0.97}\text{Gd}_{0.01}\text{FePO}_4$ 是一种具较大发展前景的锂离子电池正极材料。

参考文献:

- [1] Gaberscek M, Dominko R, Bele M, et al. Porous Carbon-Decorated LiFePO_4 Prepared by Sol-Gel Method Based on Citric Acid[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(19-22): 1801-1805.
- [2] 陈 晗, 韩绍昌, 于文志, 等. PPY/ LiFePO_4 复合材料的制备与性能[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2007, 34(9): 49-52.
Chen Han, Han Shaochang, Yu Wenzhi, et al. Preparation and Performance of PPY/ LiFePO_4 Composite[J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2007, 34(9): 49-52.
- [3] Zhou Jianxin, Shen Xiangqian, Jing Maoxiang. Synthesis and Electrochemical Performances of Spherical LiFePO_4 Cathode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. Rare Metals, 2006, 25(9): 19-24.
- [4] Panero S, Scrosati B, Wachtler M, et al. Nanotechnology for the Progress of Lithium Batteries R&D[J]. J. Power Sources, 2004(1): 90-95.
- [5] Herle P S, Ellis B, Coombs N, et al. Nano-Network Electronic Conduction in Iron and Nickel Olivine Phosphates [J]. Nature Mater, 2004(3): 147-152.

(责任编辑: 罗立宇)