

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2015.05.019

# 离子掺杂和碳修饰对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 结构和性能的影响

向楷雄, 陈 晗, 邹红主

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 采用高温固相反应方法合成锂离子电池正极  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料, 并采用 X-ray 线衍射、扫描电子显微镜和电化学分析方法, 研究了 Ni 和 Mn 离子共掺杂及碳修饰复合改性对复合材料结构和性能的影响。结果表明, 复合改性没有对材料的晶体结构造成改变, 镍锰离子共掺杂和表面碳包覆能有效提高材料的比容量和循环性能; 以 C/32 倍率充放电, 复合掺杂得到的  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$  材料样品的电化学性能最优, 根据实测结果, 该复合材料的首次放电比容量达到  $149 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 充放电循环 10 次以后容量保持率仍有 95.3%。

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料; 硅酸铁锂; 离子掺杂; 碳修饰

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2015)05-0092-04

## Effect of Ion Doping and Carbon Modification on the Structure and Performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Xiang Kaixiong, Chen Han, Zou Hongzhu

(School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** High temperature solid phase reaction method was used to synthesize the positive  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  composites of Li ion battery. The methods of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and electrochemical analysis method were applied to investigate the effect of Ni & Mn co-doping and C co-modification on the composite structure and properties. The results indicated that co-modification did not change the crystal structure of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , Ni and Mn co-doping and C-covering improved the specific capacity and cycling performance of the material, and with C/32 rate charging and discharging, the co-doping  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$  exhibits the best electrochemical performance. According to the measured result, the initial discharge capacity of the composites is  $149 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , its capacity retention ratio is still 95.3% after 10 cycles.

**Keywords:** lithium ion battery; cathode;  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ; ion doping; carbon modification

## 0 引言

在日益严峻的环境问题压力下, 关于新型二次电池与其相关能源材料方面的研究炙手可热。这样一种高效率、可循环使用的能量转换与储存方式, 在未来一系列高新技术发展中的需求也越来越大。而

铁系正极材料又以其丰富的原材料资源、低廉的价格、优良的热稳定性能、高安全性能、无吸湿性、无毒与环境友好等优点, 受到了人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。目前, 磷酸基和硅酸基铁系正极材料是该系正极材料研究的重点<sup>[4-5]</sup>。由于 Si 元素在地壳中的金属元素含量中居于首位, 加之对环境 and 人类都没有任何负

收稿日期: 2015-07-10

基金项目: 湖南工业大学自然科学基金资助项目 (2013HZX22)

作者简介: 向楷雄 (1983-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 湘潭大学博士生, 主要研究方向为新能源材料,

E-mail: 10662927@qq.com

面影响,且硅酸盐相较于磷酸盐体系具有更低的电子能带宽度,因而理论上其电子电导率相对较高;同时,与P—O相比,Si—O键的键合力更强,这使得Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>晶体结构更稳定<sup>[6-7]</sup>。且Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>相较于LiFePO<sub>4</sub>,拥有原料价格更低廉、与环境亲和性更好等优势,因此,对Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>的相关研究已经越来越受到人们的重视。但是,由于Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>材料本身性能受限等原因,其电子导电性和离子扩散系数非常低,因而制约了其在大倍率充放电领域的使用,导致其无法进行大规模商业化生产。

为了对Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>材料进行改性,研究者们提出了很多的改性方法,其中最被认可的是如下两种方法:第一种,通过碳粒子分散和包覆的改性方法。该方法主要是基于碳包覆的方法,对粒子与粒子间的导电性进行改性,但是该方法对改善Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>颗粒内部的导电性效果不大。第二种,通过金属离子掺杂的改性方法。该方法能够有效提高材料的电子电导率,对提升Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>材料性能有一定效果<sup>[8-9]</sup>。基于已有研究,本文拟采用多种离子共同掺杂和碳修饰共同改性Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>,并研究改性因素对其结构和电化学性能的影响,以期对Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>材料的改性提供一定的参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1) 主要试剂

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,分析纯,湖北巨胜科技有限公司;

FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O和Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,均为分析纯,天津科密欧化学股份有限公司;

NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,分析纯,汕头市西陇化工厂;

Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,分析纯,上海化学试剂总厂;

聚偏氟乙烯,电池级,上海三爱富新材料股份有限公司;

N-甲基吡咯烷酮溶液,电池级,濮阳市光明化工有限公司。

#### 2) 主要仪器

Rigaku D/MAX 2500V型X射线衍射仪,日本理学;

JSM-6380LV型扫描电子显微镜,JEOEL公司;

电池测试系统(蓝电,CT2001A),武汉市蓝电电子股份有限公司。

### 1.2 复合材料的制备

称取物质的量之比为0.5:(1-x-y):1:x的Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O以及Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,并且将这些物质混合均匀后,

再加入蔗糖(碳含量为Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>总质量的5%)。将该混合物置于球磨罐中,以乙醇为介质,球磨6h;然后置于80℃烘箱中干燥12h。将干燥后的粉体在充满Ar/H<sub>2</sub>(体积之比为95:5)混合气氛的管式炉中,于700℃温度条件下煅烧12h,最终得到Ni和Mn离子共掺杂的Li<sub>2</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>/C(x=0.1,0.2,0.3;y=0.2)复合材料。并根据x值的递增将上述材料分别编号为a,b,c。

### 1.3 物相及形貌表征

采用X射线衍射仪对所得试样进行物相分析,物相分析的主要条件如下:Cu靶( $K\alpha_1,\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ),管电压为40 kV,电流为250 mA,扫描范围( $2\theta$ )为10°~90°,步宽为0.02°,扫描速度设定为8°/min。

采用扫描电子显微镜观察所得复合材料的形貌和微观结构。

### 1.4 电极制备及其电化学性能测试

#### 1) 电极片的制备

以不同镍锰掺杂量所得Li<sub>2</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>/C复合材料为活性物质,将其与乙炔黑进行混合,然后一起加入到溶有聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液(其质量浓度为0.02 g·mL<sup>-1</sup>)中。这3种材料的质量比为8:1:1,对于初步混合后的物料,需放在磁力搅拌器上进行再次混合,以达到均匀混合分布。最后,以铝箔为基体,将浆料涂膜,并经真空烘干后冲成直径为14 mm的电极片,再在120℃稳定条件下真空干燥12h。

#### 2) 电极片的化学性能测试

将所制备的复合材料电极迅速转移至充满氩气的手套箱(MIKROUNA,Super 1220/750, $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}<1\ \text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\varphi_{\text{O}_2}<1\ \text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$ )中。以金属锂片为负极,1 mol·L<sup>-1</sup>的LiPF<sub>6</sub>和体积之比为1:1:1的乙基纤维素(ethyl cellulose,EC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate,DMC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate,DEC)为电解液,Celgard隔膜,同时将泡沫镍作为填充物,共同组装成2025型扣式电池,然后进行性能测试。

复合材料的充放电性能测试主要在电池测试系统(蓝电,CT2001A)上进行,测试条件如下:测试电流为恒流,测试电压为1.5~4.8 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

#### 2.1.1 掺杂对晶体结构的影响

图1所示为试验所制备的Li<sub>2</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>/C(x=0.1,0.2,0.3;y=0.2;分别标记为a,b,c)复合

材料的 XRD 衍射图。

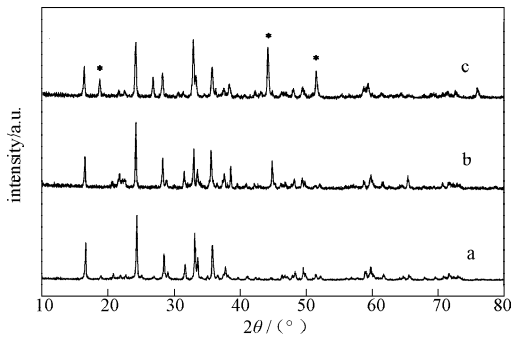


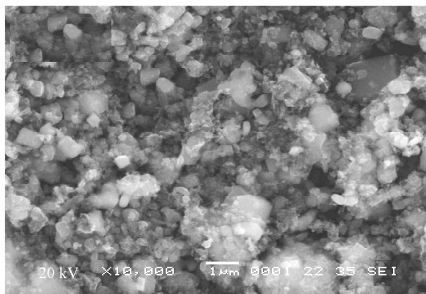
图1  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  composites

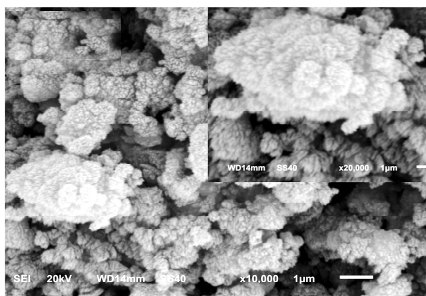
从图1中可以得知,各合成样品的衍射峰和文献报告的大致一致,在 $16^\circ$ 、 $24^\circ$ 及 $33^\circ$ 附近的主衍射峰和标准图谱相符。这一结果说明,在设定条件下,不同掺杂量的锰镍均可有效替代 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶格中的Fe;锰镍的掺入只是为了影响晶体的生长方向,并不能改变 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的晶体结构<sup>[10]</sup>。

### 2.1.2 掺杂对颗粒形貌的影响

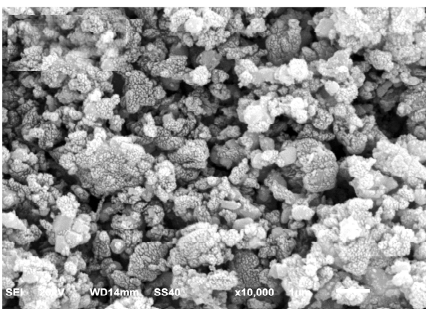
含不同Mn和Ni量的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 复合材料的SEM图如图2所示。



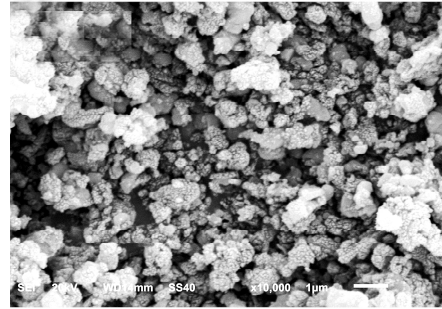
a)  $x=0, y=0$



b)  $x=0.1, y=0.2$



c)  $x=0.2, y=0.2$



d)  $x=0.3, y=0.2$

图2  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  composites

从图2b中放大20 000倍的SEM图中可以看出,相对于未掺杂的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (见图1a),掺杂了锰、镍的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 复合材料,其表面形成了一层均匀的纳米球,被纳米球包覆后,样品结构较为致密,颗粒尺寸较小。由此可见,经掺杂Mn和Ni处理后的复合材料,其粒径减小;在纳米球的包覆下,复合材料的接触表面积增大较多,并且粒径更加均匀。这说明:在制备复合材料的过程中,可以通过添加Mn和Ni来改善复合材料的接触面积小、粒径大且分布不均匀的现状,从而得到分布较为均匀的复合材料。

### 2.2 材料的电化学性能分析

含不同锰镍掺杂量的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 样品的首次充放电曲线如图3所示。

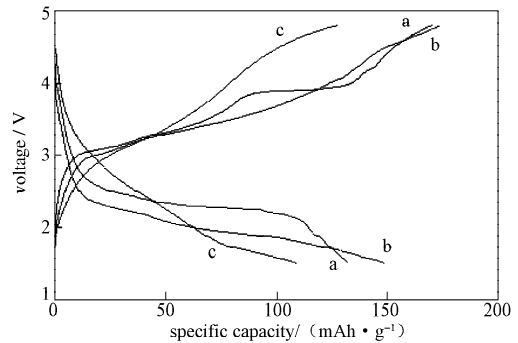


图3  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料的 首次充放电曲线

Fig. 3 Initial charge-discharge curves of  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  composites

由图3中的曲线可得出:所制备的复合材料在C/32下, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$ 首次放电比容量分别为133、149、110  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此不难发现,当 $x=0.2, y=0.2$ ,即生成的复合材料为 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$ 时,其放电比容量最高,达到了149  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

复合材料的放电比容量与掺入锰镍量的比例有关,呈现为正态分布曲线,其先是随着锰镍量的增加而增大,当达到临界值后,随着x的继续增大,其放电容量反而减少,这说明锰镍的掺杂量过大没有

改善其电化学性能。其中, 当 $x=0.2$ 时, 复合材料的放电容量达到了最大值。

不同 Mn 和 Ni 掺杂量的  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料样品在 C/32 倍率下的循环性能曲线见图 4。

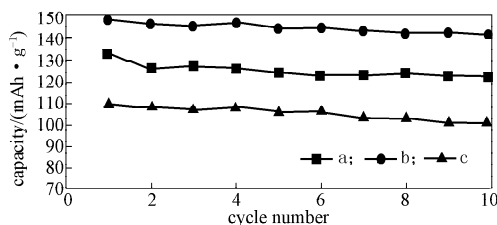


图 4  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料的循环性能曲线

Fig. 4 Cycle performances curves of  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  composites

从图 4 中可以看出, 样品经过 10 次充、放电循环后,  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$ ,  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$  和  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料的放电容量分别从首次的 133, 149, 110  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  降到了 122, 142, 101  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其容量保持率分别为 91.73%, 95.30%, 91.82%, 由此可得出, 所得  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料的循环性能最好。

### 3 结论

本文通过固相合成法制备了锰、镍共同掺杂的  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料, 并对其进行了性能与结构分析。实验结果表明:

1) 锰镍共掺杂后的  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4/\text{C}$  复合材料表面形成了一层均匀的纳米球, 纳米球的包覆可以显著提高材料的比表面积, 使得复合材料颗粒减小且分布均匀。

2) 锰镍的共掺杂没有改变复合材料的结构, 而是提高了  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  正极材料的电化学性能。

3) 以 C/32 倍率下充放电所得的实际测试结果表明, 当 $x=0.2$ ,  $y=0.2$ 时, 即复合掺杂得到的材料样品为  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$  的电化学性能最优, 其首次放电比容量、循环性能均达最高值, 即该复合材料的首次放电比容量达 149  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 充放电循环 10 次后容量保持率仍有 95.3%。从而可得出复合材料  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{SiO}_4/\text{C}$  样品的电化学性能最佳。

### 参考文献:

- [1] Huang Y H, Goodenough J B. High-Rate  $\text{LiFePO}_4$  Lithium Rechargeable Battery Promoted by Electrochemically Active Polymers[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(23): 7237-7241.
- [2] Rensmo H, Siegbahn H, Armand M, et al. Surface Characterization and Stability Phenomena in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Studied by PES/XPS[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(34): 3483-3488.
- [3] Larsson P, Ahuja R, Nytén A, et al. An Abinitio Study of the Li-Ion Battery Cathode Material  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(5): 797-800.
- [4] Dominko R, Bele M, Gaberšček M, et al. Structure and Electrochemical Performance of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  as Potential Li-Battery Cathode Materials[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(2): 217-222.
- [5] Gong Z L, Li Y X, Yang Y. Synthesis and Characterization of  $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$  as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(12): A542-A544.
- [6] Lü D P, Wen W, Huang X K, et al. A Novel  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  Composite: Synthesis, Characterization and High Storage Capacity[J]. Journals of Materials Chemistry, 2011, 21(26): 9506-9512.
- [7] Nytén A, Abouimrane A, Armand M, et al. Electrochemical Performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  as a New Li-Battery Cathode Material[J]. Electrochemistry Communication, 2005, 7(2): 156-160.
- [8] Peng Z D, Cao Y B, Hu G R, et al. Microwave Synthesis of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2009, 8(8): 1000-1004.
- [9] Hu G R, Cao Y B, Peng Z D, et al. Preparation of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Cathode Material for Lithium-Iron Batteries by Microwave Synthesis[J]. Acta Physico-Chemica Sinica, 2009, 25(5): 1004-1008.
- [10] 陈召勇, 朱伟, 朱华丽, 等.  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$  的制备及电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 3(3): 409-413. Chen Zhaoyong, Zhu Wei, Zhu Huali, et al. Preparation and Electrochemical Performance of  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$ [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 3(3): 409-413.

(责任编辑: 廖友媛)