

镁离子掺杂对 LiFePO_4/C 材料电池性能的影响*

卢俊彪 唐子龙 张中太 金永柱

(清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要 通过 PVA(聚乙烯醇)包覆工艺利用固相法合成了镁离子掺杂的 LiFePO_4/C . 材料的高温电导率特征曲线和电阻率与掺杂含量变化的曲线表明, 材料中由于 Mg 离子的掺杂, 使得其导电机制由 n 型半导体向 p 型半导体转换. 在镁离子掺杂原子百分含量为 0.3% (x) 下, 研究了材料的结晶性能随烧成温度的变化. 973 K 下合成材料具有良好的微观结构, 材料的亚微米颗粒和 PVA 裂解产生的碳黑形成了粒径在 10 μm 左右的团簇体. 在循环伏安特性曲线中, 存在两个小的肩峰, 表明在循环过程中, 锂离子可以通过由掺杂产生的锂空位进行插入和脱出. 材料在 0.1 C 的充放电速率下, 首次充放电曲线具有平稳的电压平台和较大的充放电容量. 当充放电速率为 0.5 C 时, 材料仍然具有大于 $120 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电容量; 经过 100 次循环后, 基本上没有发现材料的循环容量衰减的情况.

关键词: 正极材料, LiFePO_4 , 造粒, Mg 离子掺杂

中图分类号: TM911, O646

铁基的聚阴离子化合物, 例如含 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 以及 AsO_4^{3-} 等离子的铁化合物等, 由于具有环境相容性好, 价格便宜, 矿藏丰富等特点为广大的科研工作者所关注^[1]. 在这类材料中, LiFePO_4 因其较高的理论容量 ($170 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), 易于合成, 在完全充电状态下具有良好的热稳定性, 与常用的电解液不发生反应等特点倍受青睐^[2]. 但是纯的 LiFePO_4 是一种以电子导电为主的 n 型半导体材料, 其电子导电率在 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[3-4]; 并且其锂离子迁移能力较小, Prosini 等人测量了表征锂离子迁移参数 g 约为 -3.8 (当锂离子迁移能力为 0 时 g 值为 -4)^[5]. 目前通过低阻相的包覆或者与高分子物质共烧可以很大程度上降低材料的电阻率^[6-8], 通过增大材料的比表面积可以增大材料中锂离子扩散面积, 从而提高材料的锂离子迁移速率^[9]. 但是这些表面修饰以及颗粒细化工艺不能够改善材料中锂离子扩散系数, 并且太多的添加物容易降低电极中有效物质的含量和能量密度. 通过适当的掺杂可以在晶格中形成锂离子空位, 有利于提高锂离子在材料中的扩散速率. 本实验在包覆碳黑的基础上探讨了镁离子掺杂对材料性能的影响.

1 实验

实验中用的试剂分别为 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (自制)、 Li_2CO_3 (AR) 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (AR). 首先将三种原料用无水乙醇作为介质, 球磨 6 h. 烘干后, 在氮气气氛中 673 K 下保温 12 h 预合成磷酸铁锂, 然后将掺杂物 $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR) 按照一定原子百分含量 (x , %) 加入预合成料中并球磨 8 h, 在 60 $^\circ\text{C}$ 下烘干后, 加入质量百分含量为 5% (w) 的 PVA (聚乙烯醇) 溶液, 让 PVA 均匀包裹在材料颗粒上, 实现碳黑前驱体对材料的包覆. 为了表征 LiFePO_4 粉体的电阻率和电导率的变化, 取部分预处理后的粉体材料将之压成直径为 10 mm, 厚度为 2 ~ 3 mm 的圆片. 然后将粉体材料和圆片料置入炉膛中, 通入氮气气氛中进行合成. 合成温度为 823 ~ 1073 K, 保温 16 h, 然后随炉冷却至室温. 整个过程中氮气流速为 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

在氮气气氛的手套箱中封装电池. 按照质量百分比正极由 75% 的活性物质, 17% 乙炔黑, 8% 聚偏氟乙烯 (PVDF) 组成. 混合物溶解于 N -甲基吡咯烷酮中, 均匀地涂覆于铝箔上, 在 393 K 下于真空中干燥 4 h, 然后在辊压机上压平. 将薄膜冲成 1

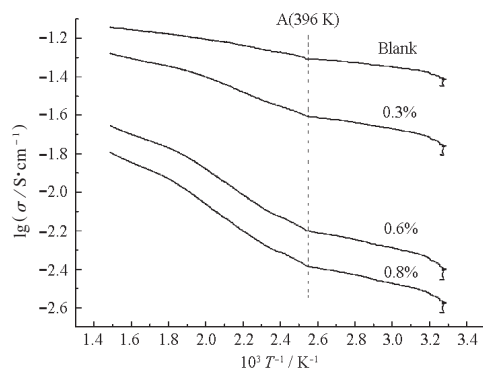


图1 不同 Mg 离子掺杂含量下 1023 K 合成 LiFePO₄ 材料的电导率 (σ) 特性曲线

Fig. 1 Conductivity (σ) curves of LiFePO₄ synthesized at 1023 K at different Mg²⁺ doping contents

cm² 大小的圆片, 作为备用电极, 其中 LiFePO₄ 含量为 2 ~ 4 mg · cm⁻²; 电解液采用 1 mol · L⁻¹ LiPF₆ 的 EC(碳酸乙烯酯): DMC(二甲基碳酸酯)(MERCK 公司)1:1 混合液; 隔膜采用 Celgard 2400; 金属锂片作为负极.

由 X 射线粉末衍射仪 (Rigaku D/max III B) 确定最终产物的物相. 用扫描电子显微镜 (S-450) 研究其形貌. 用 LAND2001A 测试系统和电化学工作站 CHI-660A 表征材料的电化学性能. 充放电电压范围为 2.5 ~ 4.2 V, 测试温度为室温. 利用块体材料来表征合成 LiFePO₄ 的电学性能, 高温电导和室温电阻的测定主要由两电极高温电导全自动测控系统 (惠普的仪表) 完成, 采用单质银作为材料的电极. 为了准确计量电极中 LiFePO₄ 的有效质量, 必须确定合成材料中碳黑的含量. 具体方法为, 取一定量的材料溶于浓盐酸中, 清洗并收集残余物质, 干燥后称重, 从而确定碳的含量.

2 结果与讨论

根据缺陷化学的掺杂原理, 用二价的镁离子掺杂 LiFePO₄ 可以在材料中形成锂离子空位等缺陷, 从而提高锂离子在 LiFePO₄ 中的迁移速率; 同时掺杂也对材料的导电状况产生较大影响. 图 1 为 1023 K 合成的不同含量镁离子掺杂 LiFePO₄ 块体的高温特性曲线, 由图可以看出在掺杂含量为零时, 材料的特性曲线近似为一条直线, 随着掺杂含量的增加, 曲线在 396 K 附近出现一个转折点. 转折点温度以下表现出来的电导性能主要为杂质的掺杂效应. 由图中还可以看出, 经过掺杂后材料的电导率

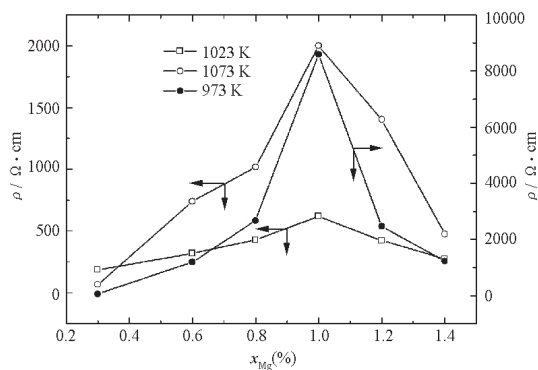


图2 LiFePO₄ 材料室温下电阻率 (ρ) 随掺杂含量的变化

Fig. 2 The dependence of LiFePO₄ resistivity (ρ) on Mg ion doping content (x) at room temperature

存在较大幅度的降低. 通过分析在室温下不同温度合成材料的电阻率随掺杂含量的变化规律同样发现了类似现象. 随着掺杂含量的增加, 材料的表观电阻率呈逐渐增加的趋势, 当掺杂含量超过 1.0% (x) 以后, 电阻率又迅速降低, 如图 2 所示, 这一现象与 Sung 等人^[10]前期的工作报道有较大的差异. 利用经典缺陷化学, 可以进行如下解释. 首先镁离子的离子半径为 0.66 nm, 掺入 LiFePO₄ 材料中, 则会优先取代与它半径相近的锂离子 (0.68 nm), 在材料中形成如下缺陷:

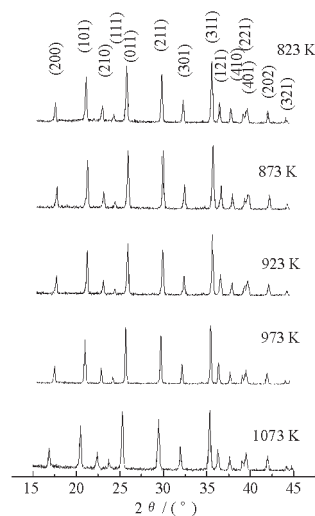
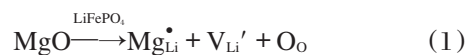


图3 Mg 掺杂为 0.3% (x) 时 LiFePO₄ 在不同合成温度下的 XRD 衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of LiFePO₄ doped by Mg at 0.3% (x) and synthesized at different temperatures

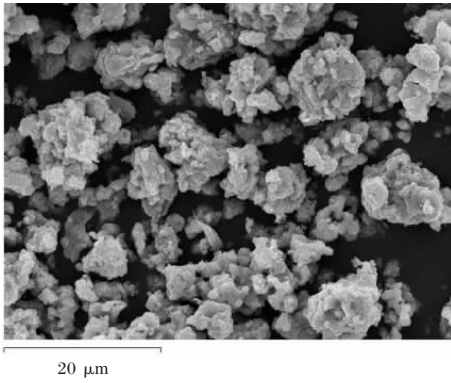


图4 Mg 掺杂为 0.3% (x), 973 K 合成材料的 SEM 图像形貌

Fig. 4 SEM photograph of LiFePO₄ doped by Mg at 0.3% (x) and synthesized at 973 K

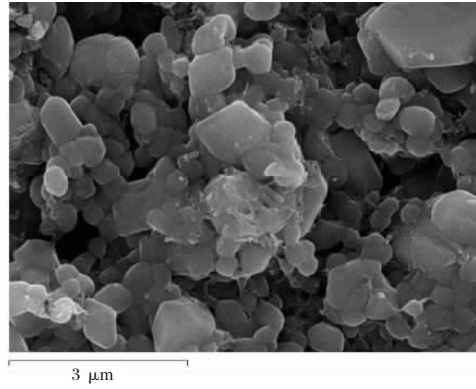
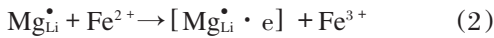


图5 Mg 掺杂为 0.3% (x), 1073 K 合成材料的 SEM 图像

Fig. 5 SEM photograph of LiFePO₄ doped by Mg at 0.3% (x) and synthesized at 1073 K

其中 O_o 为处于晶格中的氧, V_{Li'} 为锂离子空位, Mg_{Li}[•] 为镁离子占据锂离子晶格位置. 带正电荷的缺陷 Mg_{Li}[•] 一方面会捕获材料中的电子以得到补偿, 从而使得材料中的电子电导率降低. 而 LiFePO₄ 材料在室温下为 n 型半导体^[10], 故此随着掺杂含量的增加, 材料中主导载流子电导率必然降低. 与此同时 Mg_{Li}[•] 也可以被亚铁离子所补偿:



从而使得材料中空穴浓度增加, 其中 h[•] 为电子空穴. 因此, 随着电子有效浓度的降低和空穴浓度的增加, 材料中必然存在由 n 型向 p 型转换的导电机制, 故此材料电阻率随掺杂含量的增加出现峰值.

由于掺杂格点为锂位, 故此过量的掺杂会使材料中锂离子含量降低, 综合考虑材料的电化学性能和掺杂效应, 实验中采用镁离子掺杂含量为 0.3% (x). 图 3 为该掺杂含量下不同温度合成的 LiFePO₄ 的 XRD 谱. 随着烧成温度的升高, 材料的结晶性能变好, 并且保持着橄榄石型微观结构. 图 4 为 973 K 下合成 Mg 掺杂量为 0.3% (x) 的 LiFePO₄ 的 SEM 形貌. 由于在合成工艺中引入 PVA 包覆过程, 因此可以保证粉体具有球状的团簇体结构. 且 PVA 在高温下裂解, 形成碳黑原位包覆于材料颗粒上, 从而有效抑制了颗粒的长大, 实现了材料的表面改性. 从图中可以看出, 973 K 下合成的材料具有几百纳米的一次粒径, 和在 10 μm 左右的二次粒径. 随着烧成温度的进一步升高, 虽然在较低的氧分压下, 碳黑也会逐渐被氧化, 形成气体逸出. 因此材料可以越过碳黑层阻挡而迅速长大, 并且二次大颗粒之间的界面也变得比较模糊, 如图 5 所示, 材料在宏观上表现出

结成块体的现象. 裂解的碳黑包覆在材料颗粒表面, 可以有效阻止 LiFePO₄ 颗粒自身的氧化.

由于 1023 K 和 1073 K 合成材料具有明显的结块现象, 故此实验中表征了在 973 K 下合成材料的电化学性能. 图 6 为该材料的循环伏安特性曲线, 实验中扫描速率为 40 μV · s⁻¹. 从图中可以看出, 两次循环过程中具有较好的一致性. 在 3.5 V 附近存在两个较大的氧化还原峰, 对应着 LiFePO₄ 中, Fe³⁺ / Fe²⁺ 氧化还原对以金属锂片为参比的氧化还原峰. 除了这两个较大的氧化还原峰以外, 曲线上还有两个肩峰, 表明电极材料在充放电过程中嵌锂和脱锂分别具有两个不同的途径. 而对于 LiFePO₄ 来说, 正常的嵌锂和脱锂行为都是沿径向进行, 具有严格的秩序. 处于内层的锂离子往往不可能越过中

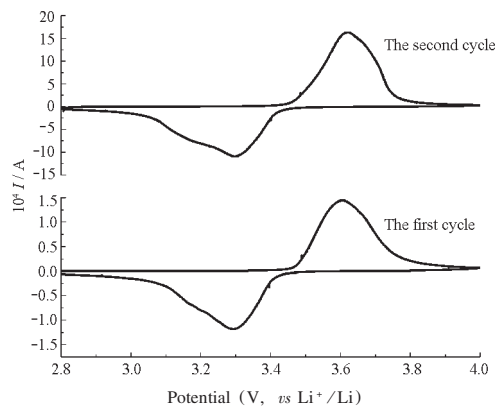


图6 973 K 合成 Mg 掺杂量为 0.3% (x) 的材料的循环伏安特性曲线

Fig. 6 The cycle voltammety curves of LiFePO₄ synthesized at 973 K with the Mg ion dopant of 0.3% (x)
Scan rate was 40 μV · s⁻¹.

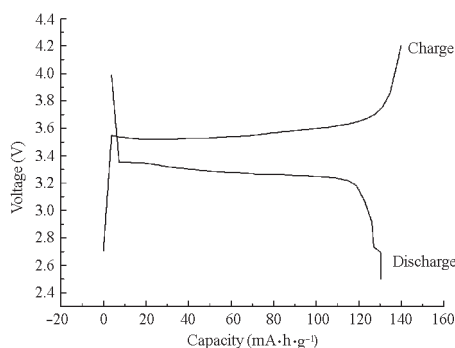


图7 973 K合成镁掺杂为0.3% (x)的材料在0.1 C的充放电速率下的首次循环曲线

Fig. 7 The first cycle performance curve of LiFePO_4 doped by 0.3% (x) Mg ion and synthesized at 973 K with a charge-discharge rate of 0.1 C

间层参与电化学过程. 但是镁离子掺杂后, 在材料中形成了有利于锂离子迁移的锂离子空位, 如缺陷反应式(1)所示. 在沿径向进行迁移的同时, 内层的锂离子可以通过缺陷形成的锂离子空位进行跃迁, 参与电化学反应, 从而在材料的循环伏安特性曲线上表现出两个肩峰.

图7为镁离子掺杂含量为0.3% (x), 973 K合成材料的首次充放电曲线, 材料中PVA裂解产生的炭黑质量百分含量为5.01% (w), 充放电速率为0.1 C. 从图中可以看出, 材料具有较好的电化学性能, 其充放电容量分别为139.8和130.3 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. 并且电池具有比较平稳的充放电平台. 进一步增加充放电速率, 实验发现, 材料的容量只有略微的降低. 图8为973 K下, 同炉合成的掺杂与未掺杂的材料在0.5 C的充放电速率下的循环稳定性对比. 按照缺陷反应式(1), 镁离子掺杂可以在材料中形成较多的锂离子空位, 使得处在颗粒核心的惰性锂能够参与电化学反应, 因此进行掺杂的材料与未掺杂的材料相比具有更大的充放电容量. 从图8中还可以看出, 经过掺杂的材料具有更好的循环稳定性, 经过100次充放电循环以后, 材料的容量损失可以忽略, 并且其容量基本保持在120 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. 但是对于未掺杂材料来说, 当循环次数超过60次以后, 其充放电容量存在较大的损失. 这主要对应着每次充放电循环后在材料中形成的电化学惰性区域增加的缘故^[11]. 而对于具有较多锂离子空位的材料来说, 充放电过程中由于锂离子迁移速率能够满足实际的需要, 因此这种电化学惰性区域不容易形成, 故而可以保证材料仍然具有好的循环稳定性.

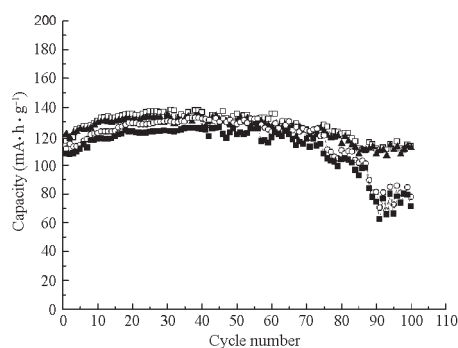


图8 973 K合成掺杂与非掺杂材料在0.5 C的充放电速率下的循环稳定曲线

Fig. 8 Cycle stability of Mg ion doped LiFePO_4 and blank sample synthesized at 973 K with a charge-discharge rate of 0.5 C

- □ - charge of sample doped by Mg
- ▲ - discharge of sample doped by Mg
- ○ - charge of sample without doping
- ■ - discharge of sample without doping

3 结论

(1) 利用固相法合成出了具有碳包覆和镁离子掺杂的 LiFePO_4 材料. 该材料具有亚微米尺度的一次粒径和10 μm 左右的二次粒径.

(2) 锂离子的掺杂一方面降低了材料中锂离子的浓度, 另一方面增大了空穴的浓度, 当掺杂含量高于1% (x)时, 材料由原来的 n 型半导体转变成 p 型半导体.

(3) 材料的循环伏安特性曲线表明, 材料分别在嵌锂和脱锂过程中具有两个不同的过程, 由于缺陷产生的锂离子空位的存在, 增大了材料的锂离子迁移速率.

(4) 同时经过碳黑包覆和镁离子掺杂的材料具有优良的导电性能和较大的锂离子迁移速率, 当充放电速率为0.5 C时, 材料具有大于120 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量, 经过100次循环后, 材料的电容量与首次容量相比较没有明显的衰减.

References

- 1 Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature*, **2001**, *414*: 359
- 2 Andersson, A. S.; Thomas, J. O. *Solid State Ionics*, **2000**, *130* (1-2): 41
- 3 Takahashi, M.; Tobishima, S.; Takei, K.; Sakurai, Y. *Journal of Power Sources*, **2001**, *97-98*: 508
- 4 Takahashi, M.; Tobishima, S.; Takei, K.; Sakurai, Y. *Solid*

- State Ionics*, **2002**, **148**(3-4): 283
- 5 Prosini, P. P.; Lisi, M.; Zane, D.; Pasquali, M. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**(1-2): 45
- 6 Chen, Z. H.; Dahn J. R. *Journal of the Electrochemical Society*, **2002**, **149**(9): A1184
- 7 Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K. *Journal of the Electrochemical Society*, **2001**, **148**(3): A224
- 8 Bewlay, S. L.; Konstantinov, K.; Wang, G. X.; Dou, S. X.; Liu, H. K. *Materials Letters*, **2004**, **58**(11): 1788
- 9 Arnold, G.; Garche, J.; Hemmer, R.; Strobele, S.; Vogler, C.; Wohlfahrt-Mehrens, A. *Journal of Power Sources*, **2003**, **119**: 247
- 10 Sung, Y. C.; Jason, T. B. *Nature Materials*, **2002**, **1**(10): 123
- 11 Andersson, A. S.; Thomas, J. O. *Journal of Power Sources*, **2001**, **97-98**: 498

Influence of Mg Ion Doping on the Battery Properties of LiFePO₄/C*

LU, Jun-Biao TANG, Zi-Long ZHANG, Zhong-Tai JIN, Yong-Zhu

(*State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract LiFePO₄/C doped by Mg ion was obtained by solid phase reaction synthesis route with PVA (polyvinyl alcohol) coating processing. Conduction properties at different temperatures and resistivity change at different dopant contents indicate that conduction mechanism of LiFePO₄ will change from *n* type to *p* type along with the increasing of doping content. Crystallization of LiFePO₄/C with the dopant content of 0.3% (*x*) at different synthesis temperatures was characterized. For the sample synthesized at 973 K, the particles with a diameter of several hundred nanometers together with carbon decomposed by PVA formed secondary particles with a diameter of 10 micrometer. Along with curves of cyclic voltammetry, two shoulder-peaks showed that another way for lithium ion extraction/insertion in cathode existed. When batteries were cycled at a rate of 0.1 C, the charge and discharge curves showed flat work voltages and large capacities. When the charge-discharge rate was increased to 0.5 C, LiFePO₄ covered by carbon and doped by Mg ion showed capacity of more than 120 mA · h · g⁻¹. After 100 cycles, the capacity fade was neglectable.

Keywords: Cathode material, LiFePO₄, Granulating processing, Mg ion doping