

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

掺杂 Mo 的 LiFePO₄ 正极材料的电化学性能

陈宇¹ 王忠丽¹ 于春洋^{1,2} 夏定国^{1,*} 吴自玉^{3,*}¹北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022; ²北京联合大学生物化学工程学院, 北京 100023;³中国科学院高能物理研究所, 北京同步辐射实验室, 北京 100049

摘要: 通过固相法以(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 为钼源, 在氮气气氛下合成出掺杂 Mo 的 LiFePO₄ 正极材料. 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和正电子湮没进行结构表征, 通过不同放电倍率研究掺 Mo 的 LiFePO₄ 电化学性能. 结果表明, 掺 Mo 的 LiFePO₄ 呈橄榄石结构, Mo⁶⁺同时占据着 Fe 位及 Li 位, 提高了 LiFePO₄ 的电导率, 1C 放电可逆容量为 141 mAh·g⁻¹, 表现出良好的电化学性能.

关键词: 磷酸亚铁锂; 固相法; 离子掺杂; 电子电导率

中图分类号: O646

Electrochemical Properties of Mo-Doped LiFePO₄ Cathode Material

CHEN Yu¹ WANG Zhong-Li¹ YU Chun-Yang^{1,2} XIA Ding-Guo^{1,*} WU Zi-Yu^{3,*}¹College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, P. R. China;²Biochemical Engineering College of Beijing Union University, Beijing 100023, P. R. China; ³Beijing Synchrotron

Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: Mo-doped LiFePO₄ was prepared using (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O as doping starting material by solid state method under N₂ atmosphere. The Mo-doped LiFePO₄ samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectrum, extended X-ray absorption fine structure, positron annihilation technique, and electrochemical performance testing at different discharge rates. The results showed that Mo-doped LiFePO₄ preserved pure olivine structure. Mo⁶⁺ occupied Fe site and Li site simultaneously and the electronic conductivity of LiFePO₄ increased. The Mo-doped LiFePO₄ had a reversible capacity of 141 mAh·g⁻¹ at 1C discharge rate, and showed good electrochemical properties.

Key Words: LiFePO₄; Solid-state reaction; Doping-ion; Electronic conductivity

LiFePO₄ 具有原料来源广泛、价格低廉、热稳定性好、循环性能好、安全性能突出及对环境无污染等特点, 其理论容量为 170 mAh·g⁻¹, 工作电压为 3.45 V 左右, 是最具潜力的正极材料之一^[1-3]. 但是, 纯 LiFePO₄ 的离子电导率和电子电导率均比较低, 在脱锂后形成两相的 LiFePO₄/FePO₄ 结构, 不利于 Li⁺离子扩散和电子传导, 这一现象在大倍率充放电时尤为明显, 严重限制了 LiFePO₄ 的应用范围. 研究

表明, 对材料颗粒表面进行改性, 进行碳的包覆, 能够提高表现电导, 合成颗粒均匀细小的材料, 缩短锂离子脱嵌锂路径以改善材料的电化学性能^[4-8], 但是这些表面修饰以及颗粒细化工艺对改变材料晶体结构以提高电子电导率和锂离子扩散速率意义不大^[9,10], 也不利于实际振实密度的提高; 对材料掺杂金属离子, 进行离子取代, 从而改变晶格局域能级, 提高材料体相电导, 在晶格中形成锂离子空位,

Received: February 4, 2008; Revised: March 21, 2008; Published on Web: June 25, 2008.

*Corresponding author. Email: dgxia@bjut.edu.cn, wuzy@ihep.ac.cn; Tel: +8610-67396158.

北京市属市管高等学校人才强教计划及北京市自然科学基金(207001)资助

有利于提高锂离子在材料中的扩散速率^[11-14]. 关于 LiFePO₄ 中的金属离子掺杂的作用机理, 目前理论认识还不尽一致.

本文以 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 为前驱体, 合成掺钼的 LiFePO₄, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和正电子湮没对样品进行结构表征, 通过不同的放电倍率研究掺 Mo 的 LiFePO₄ 的电化学性能.

1 实验

LiFePO₄ 样品和掺杂样品均采用固相法合成. 按化学计量比称取 Li₂CO₃、FeC₂O₄·2H₂O、NH₄H₂PO₄、(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 与适量丙酮混合球磨 6 h 后自然风干(所用试剂均为分析纯), 得到前驱体材料, 在玛瑙研钵中研磨, 然后在氮气保护下 350 °C 预烧 6 h, 再升温至 700 °C 并保温 12 h, 自然冷却后得到掺钼的 LiFePO₄ 样品. Mo⁶⁺ 的掺杂量分别为 0%、1%、1.5% 和 3%(*x*, 原子分数).

组装扣式模拟电池对正极材料进行性能测试. 正极片按 LiFePO₄、乙炔黑、PTFE(聚四氟乙烯)的质量比 75:20:5 混合均匀后压片制成. 将极片于 80 °C 真空干燥 12 h. 负极为金属锂片, 隔膜为聚丙烯多孔膜(Celgard-2400), 电解液为 1.0 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+DMC. 电池在充 Ar 的手套箱中装配. 电池性能用 Neware 电池测试仪(深圳新威)进行测试, 测试电压范围为 2.4–4.2 V. 常温下, 电池分别以 0.1C、1C、5C 倍率进行充放电实验(1C=170 mA·g⁻¹).

XRD 测试采用德国布鲁克公司 D-8 型 XRD 衍射仪分析, 为了提高分辨率, 步长选为 0.02°, 每步扫描时间为 10 s. 粉末的微观形貌用日本电子 JSM-6500F 场发射扫描电子显微镜观察. XPS 测试采用 ESCALAB MKII 多功能电子能谱仪, 发射源 Al K_α (1486.6 eV), 功率为 12 kV×12 mA, 真空度为 5×10⁻⁷ Pa. 电流测试采用两探针法在 Picoammeter/Voltage Source(Keithley 6487)上进行, 以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率均匀加热样品, 升至 150 °C 保温 10 min, 然后缓慢降温并开始记录电流数据. 正电子湮没寿命测量采用快快符合电子湮没寿命谱仪(美国), 试验测量中以 ²²Na 为正电子源, 源强为 8×10⁵ Bq, 测试温度为 (15±1) °C, 每个寿命谱的累积计数为 10⁶, 用 ⁶⁰Co 放射源测量了谱仪时间分辨为 205 ps. EXAFS 测试在北京同步辐射装置(BSRF)的 1W1B 束线上进行, 储

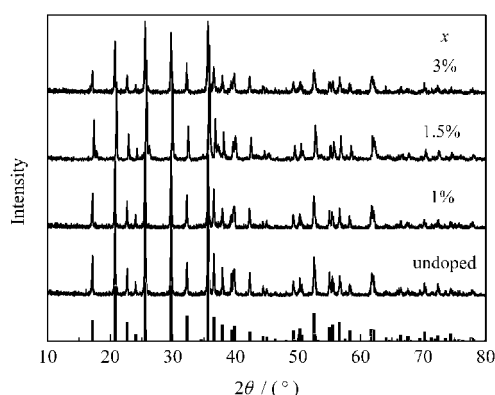


图 1 700 °C 下合成的未掺杂及不同 Mo 掺杂量的 LiFePO₄ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of undoped and Mo-doped LiFePO₄ prepared at 700 °C

能环电子能量为 2.5 GeV, 电流强度为 150–250 mA, 采用 Si(111)双晶单色器, 第一电离室充混合气(25% Ar+75%N₂), 第二电离室充纯氩气.

2 结果与讨论

图 1 为 700 °C 下, Mo 掺杂量分别为 1%、1.5% 和 3%(*x*)的样品 XRD 图. 从图 1 可以发现, 不同样品均具有尖锐的衍射峰, 说明样品结晶良好. 掺杂量为 1.5% 和 3% 时有明显的杂质峰. 降低掺杂量到 1% 时, 没有检测到杂质峰, 说明掺杂的 Mo 可能进入样品晶格内部, 同时样品的晶体结构没有发生变化, 未生成与钼相关的杂质(下文中提到的掺杂样品均为 Mo 掺杂的原子百分含量为 1% 的样品). 与未掺杂的样品相比, 由于 Mo⁶⁺ 半径(0.62 nm)较之 Li⁺ 半径(0.68 nm)和 Fe²⁺ 半径(0.74 nm)小, 所以掺杂后样品的晶胞尺寸沿各轴收缩, 晶胞体积减小. 改变反应温度, 样品的 XRD 图没有明显变化.

图 2 是 700 °C 下合成的掺杂(1%)样品 SEM 图. 从图可见, 样品具有良好的结晶形貌, 晶粒尺寸为

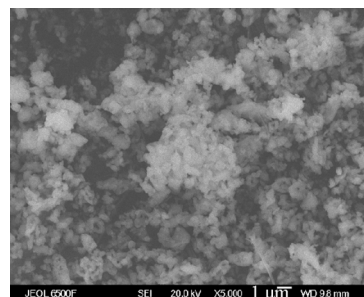


图 2 700 °C 下合成 Mo 掺杂(1%)的 LiFePO₄ 的 SEM 图
Fig.2 SEM image of Mo-doped (1%) LiFePO₄ prepared at 700 °C

200 nm 左右, 粒径较小. 对于橄榄石结构的 LiFePO_4 , 较细小的颗粒和充分的结晶是影响材料电化学性能的重要因素^[15], 本实验得到细小的粒子, 缩短了锂离子在充放电过程中的脱嵌路径^[7,16,17], 克服了 LiFePO_4 中 Li^+ 离子扩散系数小的缺点, 从而提高了样品的容量.

图 3 为未掺杂和不同温度下合成的掺杂样品在室温下分别以不同倍率放电的循环性能曲线. 从图中可以看出, 掺杂后样品的性能有很大提高. 充放电电流为 $17 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.1C , 1C 以 $170 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 计) 时, 未掺杂样品, 600 、 700 和 800 °C 合成的掺杂样品首次放电容量分别为 147 、 152 、 160 和 $151 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 当放电速率为 1C 时, 未掺杂样品, 600 、 700 和 800 °C 合成的掺杂样品首次放电容量为 101 、 139 、 141 和 $131 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 当以 5C 充放电时, 未掺杂样品, 600 、 700 和 800 °C 合成的掺杂样品首次放电容量分别为 41 、 53 、 60 和 $57 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 循环一定周次后, 掺杂后样品的容量保持率高. 比较而言, 700 °C 合成的掺杂样品相对于 600 和 800 °C 的掺杂样品有较好的电化学性能. 较之未掺杂样品, 掺杂的样品在大倍率放电时保持了较高的容量, 表现出了优良的大电流放电性能. 另外, 对 700 °C 合成的掺杂磷酸铁锂进行了高温 (60 °C) 下的大倍率循环实验. 该样品高温下以 5C 倍率充放电, 首次放电容量为 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 30 次循环后放电容量降至 $104 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 74%

图 4(a, b) 分别是未掺杂样品和 60 °C 合成的掺杂样品在不同充放电倍率 (0.1C 和 1C) 下的首次充放电曲线. 较之未掺杂样品, 我们发现掺杂后的样品在高倍率下的极化依然小于未掺杂样品, 且仍然具

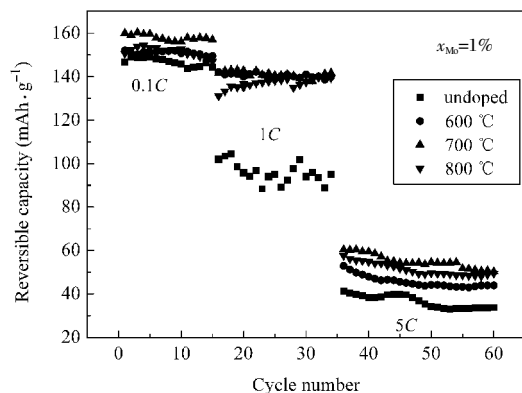


图 3 未掺杂和不同温度下合成的掺杂样品的循环性能
Fig.3 Cycling test for undoped and Mo-doped LiFePO_4 prepared at different temperatures

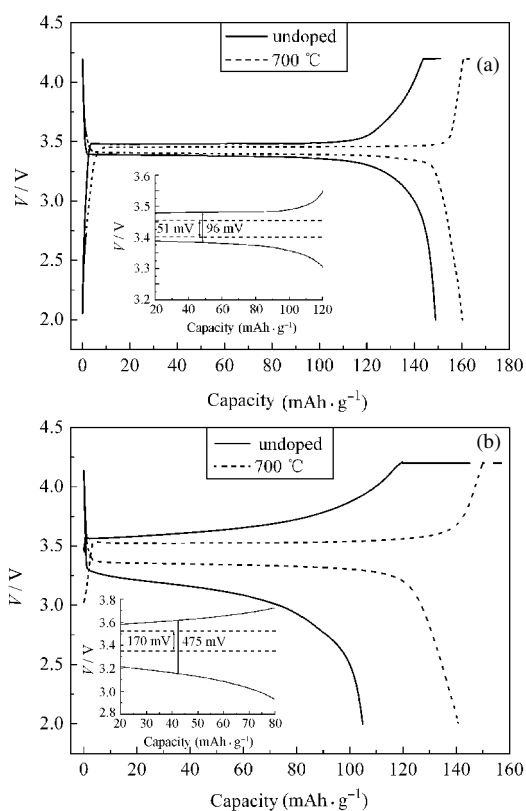


图 4 0.1C (a) 和 1C (b) 充放电倍率下未掺杂样品和 700 °C 下制备的掺杂样品的首次充放电曲线
Fig.4 The first charge-discharge curves for undoped and Mo-doped LiFePO_4 prepared at 700 °C at 0.1C (a) and 1C (b)

有良好的充放电平台 (未掺杂样品的充放电平台已消失), 保持了良好的电化学性能, 充分说明掺杂改善了样品的电子电导率, 使得样品在大倍率下放电容量得到有效提高. 对比两图, 放电速率从 0.1C 改变到 1C , 未掺杂样品的极化电压^[18] 从 96 mV 增大到 475 mV , 而掺杂后样品的极化电压仅由 51 mV 变化

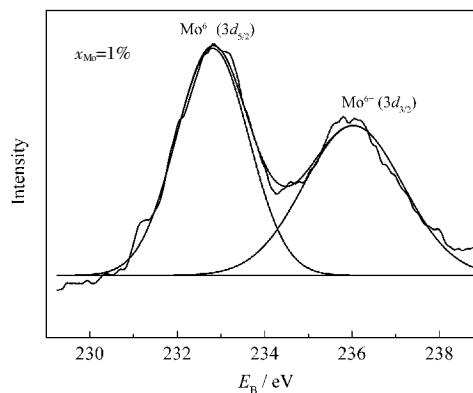


图 5 700 °C 下制备的掺杂样品中 Mo 的 XPS 能谱分析图
Fig.5 XPS spectra of Mo in Mo-doped LiFePO_4 prepared at 700 °C

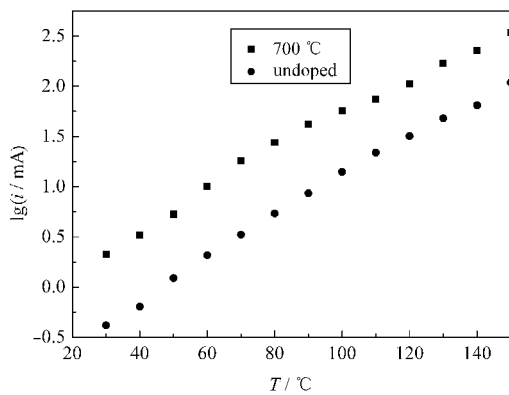


图6 未掺杂及 700 °C下制备的掺杂样品的电流-温度曲线
Fig.6 Current-temperature plots for undoped and Mo-doped LiFePO₄ prepared at 700 °C

为 170 mV, 提高倍率后对掺杂样品极化度的影响远远小于对未掺杂样品极化度的影响. 这也解释了掺杂样品大倍率放电性能远远优于未掺杂样品.

图 5 为 700 °C 合成的掺杂量 1% Mo 样品的 XPS 谱图, 图中在 232.7 和 235.9 eV 出现 2 个峰, 分别对应于 Mo⁶⁺(3d_{5/2})和 Mo⁶⁺(3d_{3/2})^[19]. 拟合结果表明, Mo 离子在反应掺杂过程中没有发生变价, 反应后仍然以 +6 价离子形式存在. XRD 分析结果没有发现其它与 Mo 相关的化合物. 以最高正价存在的 Mo⁶⁺离子进入磷酸铁锂晶格后, 比以其他价态形式更能使材料的电子排布发生改变, 形成电子空穴, 提高磷酸铁锂材料的电子电导率.

为了分析掺杂后 LiFePO₄ 样品电子电导率的变化, 将相同质量的未掺杂样品和掺杂 1% Mo 样品分别压制成直径为 13 mm 的圆形薄片. 一定的温度范围内, 在薄片两端用两探针持续施加 30 V 直流电压, 同时记录精密电流表的电流示数, 结果见图 6. 由图可见, 相同条件下掺杂样品的电流值始终大于未掺杂样品的电流值, 与未掺杂样品相比, 随着温度

表 1 样品的正电子湮没数据

Table 1 Positron annihilation parameters for samples

Sample	τ_1 /ps	τ_2 /ps	I_1 (%)	I_2 (%)	τ /ps
undoped	219	574	93.7	6.3	241
	219	577	93.8	6.2	241
doped(700 °C)	251	654	93.7	6.3	276
	250	652	93.6	6.4	276

τ_1 is assumed to be a weighted average of annihilation lifetimes of the free positions and the positions trapped at mono-vacancy and divacancies and dislocation, and τ_2 is attributed to small vacancy clusters or voids. I_1 and I_2 are the intensities of τ_1 and τ_2 , respectively.

$$I_1 + I_2 = 1; \tau = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2$$

的升高掺杂样品的电流呈指数型增加.

掺杂后材料较之未掺杂材料表现出优越的导电性能, 大量研究者^[5,14,20-22]认为是掺杂造成材料晶格内部缺陷, 使得材料的电子导电能力得到增强. 为了进一步通过实验研究其原因, 对未掺杂和掺杂样品采用快符合谱仪测试正电子湮没寿命. 由于正电子湮没技术对材料的点阵十分敏感, 故广泛应用于固体材料局域电子结构和原子尺度的缺陷研究^[23]. 我们把样品分别压片进行了两组平行实验, 以保证数据的准确性. 实验测量的正电子湮没寿命谱用 LT 程序^[24]拟合, 实验结果见表 1. 按照两态捕获模型^[25], 寿命参量 τ_1 、 I_1 和 τ_2 、 I_2 分别对应于自由态和缺陷捕获态的正电子湮没寿命和强度, 其中短寿命分量 τ_1 主要反映正电子在完整晶格点阵中的本征湮没过程, 可给出材料内部电子密度的分布和结构细节($\tau = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2$). 我们测得短寿命参量 τ_1 、 I_1 和长寿命参量 τ_2 、 I_2 . 表中掺杂样品的 τ_1 值大于未掺杂样品的 τ_1 值, 表明掺杂样品内有缺陷存在, 使得正电子在掺杂样品内的湮没时间更长. 该结果说明就未掺杂样品来说, 高价态 Mo⁶⁺的掺入确实使得样品晶格产生了空位缺陷.

EXAFS 技术近几年被广泛用于分析相关原子的电子结构和局域结构, EXAFS 现象来源于吸收原子周围最近邻的几个配位壳的作用, 它决定于短程有序作用, 不依赖晶体结构, 可对不同元素原子分别研究, 提供量化的结构参数, 如原子间距、Debye-Waller 因子、配位数等.

为了研究 Mo⁶⁺离子在 LiFePO₄ 中的掺杂位置,

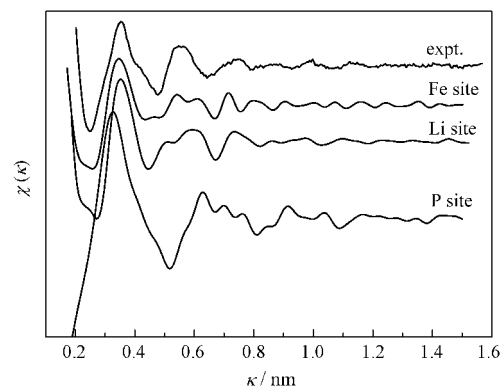


图7 700 °C下制备的掺杂样品的 EXAFS 震荡信号
Fig.7 Experimental EXAFS oscillation of Mo-doped LiFePO₄ prepared at 700 °C at Mo K-edge and theoretical EXAFS curves using three potential Mo occupancy sites

EXAFS: extended X-ray absorption fine structure

我们对 700 °C 合成的掺杂样品进行了 EXAFS 测试, 得到 Mo 的 *K*-edge 谱, 图 7 是 Mo 的 *K* 边的振荡实验谱. 理论谱数据由软件计算得到: 从 LiFePO₄ 空间结构取一原子簇, 将 Mo 分别放置在其 Fe 位、Li 位和 P 位, 分别得到 Mo 占据 Fe 位、Li 位和 P 位的空间结构模型. 随后通过 Feff8 程序^[26]计算得到了 Mo 分别占据 Fe 位、Li 位和 P 位的理论谱图. 通过对比发现 Mo 的实验谱图与计算得到的 Mo 占据 Fe 位和 Li 位的谱图, 其峰位和峰形较 Mo 占据 P 位的谱图更接近. 由此推断, 我们所合成的掺杂 Mo 的 LiFePO₄ 有可能同时占据 LiFePO₄ 的 Fe 位和 Li 位.

3 结 论

以 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 为钼源合成了掺杂 Mo 的 LiFePO₄ 正极材料, 其中掺杂量为 1% 的正极材料具有较高的电化学性能, 0.1C 放电时首次放电容量达到 160 mAh·g⁻¹, 接近理论容量. 该样品高温(60 °C) 下以 5C 倍率放电, 首次放电容量为 140 mAh·g⁻¹, 经过 30 次循环后容量降至 104 mAh·g⁻¹, 样品的容量保持率为 74%, 说明掺杂改善了样品的高温循环稳定性. 正电子湮没、XPS 和 EXAFS 测试表明, 掺杂的 Mo 进入了 LiFePO₄ 晶格, 同时占据 LiFePO₄ 的 Fe 位和 Li 位.

References

- 1 Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(4): 1188
- 2 Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature*, **2001**, **414**: 359
- 3 Hyung, S. K.; Byung, W. C.; Won, I. C. *J. Power Sources*, **2004**, **132**: 235
- 4 Thackeray, M. *Nature Mater.*, **2002**, **1**: 81
- 5 Chung, S. Y.; Blocking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nature Mater.*, **2002**, **2**: 123
- 6 Park, K. S.; Son, J. T.; Chung, H. T.; Kim, S. J.; Lee, C. H.; Kang, K. T.; Kim, H. G. *Solid State Commun.*, **2004**, **129**: 311
- 7 Huang, H.; Yin, S. C.; Nazar, L. F. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, **4**(10): A170
- 8 Zane, D.; Carewska, M.; Scaccia, S.; Cardellini, F.; Prosini, P. P. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 4259
- 9 Wang, G. X.; Bewlay, S. L.; Konstantinov, K.; Liu, H. K.; Dou, S. X.; Ahn, J. H. *Electrochim. Acta*, **2004**, **50**: 443
- 10 Chen, Z. H.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(9): A1148
- 11 Ni, J. F.; Zhou, H. H.; Chen, J. T.; Su, G. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(6): 582 [倪江锋, 周恒辉, 陈继涛, 苏光耀. 物理化学学报, **2004**, **20**(6): 582]
- 12 Zhang, M.; Jiao, L. F.; Yuan, H. T.; Zhao, M.; Wang, Y. M. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2006**, **22**(5): 839 [章明, 焦丽芳, 袁华堂, 赵明, 王永梅. 无机化学学报, **2006**, **22**(5): 839]
- 13 Wang, D. Y.; Li, H.; Shi, S. Q.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *Electrochim. Acta*, **2005**, **50**: 2955
- 14 Molenda, J.; Stoklosa, A. *Solid State Ionics*, **1989**, **36**: 53
- 15 Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**: 224
- 16 Prosini, P. P.; Carewska, M.; Scaccia, S.; Wisniewski, P.; Passerini, S.; Pasquali, M. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(7): A886
- 17 Andersson, A. S.; Thomas, J. O. *J. Power Sources*, **2001**, **97-98**: 498
- 18 Hu, Y. S.; Guo, Y. G.; Dominko, R.; Gaberscek, M.; Jamnik, J.; Maier, J. *Advanced Materials*, **2007**, **19**: 1963
- 19 Wang, J. Q.; Wu, W. H.; Feng, D. M. Introduction of electronic spectrum (XPS/XAES/UPS). Beijing: National Defense Industry Press, 1992: 513 [王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论. 北京: 国防工业出版社, 1992: 513]
- 20 Yamada, A.; Hosoya, M.; Chung, S. C.; Kudo, Y.; Hinokuma, K.; Liu, K. Y.; Nishi, Y. *J. Power Sources*, **2003**, **119**: 232
- 21 Ni, J. F.; Zhou, H. H.; Chen, J. T.; Zhang, X. X. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**: 2361
- 22 Chung, S. Y.; Chiang, Y. M. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, **6**(12): A278
- 23 Li, L. J.; Wang, Z. X.; Wu, J. L. *Acta Phys. Sin.*, **1998**, **47**: 844 [李丽君, 王作新, 吴锦雷. 物理学报, **1998**, **47**: 844]
- 24 Kinsky, J. *Nucl. Instr. Methods A*, **1996**, **374**: 235
- 25 Zhang, J. C.; Liu, F. Q.; Cheng, G. S.; Shang, J. X.; Liu, J. Z.; Cao, S. X.; Liu, Z. X. *Phys. Lett.*, **1995**, **70**: A201
- 26 Ressler, T. *J. Synchrotron Rad.*, **1998**, **5**: 118