

文章编号: 1006-3471 (2006) 03-0315-004

Zr⁴⁺ 离子掺杂对 LiFePO₄ 结构及电化学性能的影响

阮艳莉, 唐致远*

(天津大学化工学院应用化学系, 天津 300072)

摘要: 应用固相反应法于惰性气氛下合成掺 Zr 的 LiFePO₄ 正极材料. 考察 Zr⁴⁺ 掺杂浓度对于目标化合物结构及其电化学性能的影响. XRD, 交流阻抗和恒流充放电测试等实验表明, 少量的 Zr⁴⁺ 掺杂并未影响目标材料产物的结构, 反而有利于降低 LiFePO₄ 电荷转移反应的阻抗, 从而有利于克服该电极过程中的动力学限制. 该正极材料表现出优良的倍率放电性能, 在 0.1C 倍率下, Li_{1.99}Zr_{0.01}FePO₄ 的首次放电比容量达 135.6 mAh·g⁻¹. 30 次循环后, 容量衰减仅 3.8%.

关键词: 磷酸铁锂; 正极材料; 掺杂; 电化学性能

中图分类号: O 646.54, TM 911.1

文献标识码: A

LiFePO₄ 是一种最具潜力的新型锂离子电池正极材料^[1-2], 与常见的过渡金属氧化物正极材料相比, 具有价格低廉, 热稳定性好以及对环境无污染等优势. 然而, LiFePO₄ 因其本身较低的电导率^[3]而严重地影响了它的电化学动力学性能. 导电性问题已成为制约 LiFePO₄ 性能发挥的瓶颈因素.

研究表明, LiFePO₄ 的导电性可以通过表面包覆^[4,5]和体相掺杂^[6]予以改善. 表面包覆主要是通过提高活性物质颗粒之间以及活性物质与导电剂之间的电接触 (bulk conductivity) 来改善 LiFePO₄ 的电化学性能^[7], 但对 LiFePO₄ 晶格内部导电性 (true conductivity) 的提高却贡献不大^[8], 并且导电材料的加入还会显著降低材料的堆积密度. 研究表明, 即使是加入低于 1% (by mass) 的碳也会引起振实密度明显下降^[9].

金属离子掺杂主要是利用材料晶格因掺杂而产生的缺陷从而有效地调节材料电性能, 已在 LMn₂O₄、Li₄Ti₅O₁₂、LiCoO₂ 等多种电极材料的改性中得到了广泛应用^[10-11]. 最近, Chiang 等证实, LiFePO₄ 经体相离子掺杂可使其电导率提高 8 个数

量级^[6]. 但目前有关 LiFePO₄ 的离子掺杂改性研究还不甚成熟, 掺杂离子如何影响 LiFePO₄ 的结构及其电化学性能都有待于进一步的探索. 本文应用体相离子掺杂的方法, 从材料晶体结构和电化学性能等方面系统地研究了 Zr⁴⁺ 掺杂及其掺杂浓度对 LiFePO₄ 正极材料改性的影响, 旨在为进一步优化 LiFePO₄ 性能提供理论依据.

1 实验部分

1.1 Li_{1-x}Zr_xFePO₄ 正极材料的合成

将 Li₂CO₃, FeC₂O₄·2H₂O 和 NH₄H₂PO₄ (均分析纯) 按化学计量比称量, 加入丙酮湿磨 2 h 待原料混合均匀后, 放在石英坩锅中于氮气气氛下 350 °C 预热 12 h, 使原料完全分解. 冷却后充分研磨、混匀, 750 °C 下焙烧 24 h, 降至室温后再研磨, 得到未掺杂的 LiFePO₄ 正极材料, 样品标记为 LFP. 如于混料中加入一定摩尔比的超细 ZrO₂, 依照以上方法合成, 即得掺杂的 Li_{1-x}Zr_xFePO₄ 正极材料.

1.2 Li_{1-x}Zr_xFePO₄ 正极材料的表征

合成样品的 XRD 表征使用 D/Max-2500 自动 X 射线衍射仪. Cu K 辐射 (λ = 0.154 056 nm), 石墨单色器, 40 kV, 100 mA. 扫描范围 0° < 2θ < 80°.

收稿日期: 2005-12-30, 修订日期: 2006-04-04 * 通讯作者, Tel: (86-22) 27401794, E-mail: zytang@tju.edu.cn
国家自然科学基金 (No. 20273047) 资助

1.3 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ 正极材料的电化学性能测试

以合成的 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ 作正极活性物质,乙炔黑为导电剂,60%的聚四氟乙烯乳液 (PTFE) 作黏结剂,三者按质量比 80:15:5 混合.用无水乙醇作分散剂,超声波振荡 15 min,使之混合均匀.制成面积约 1 cm^2 ,厚度 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的圆片并压在集流体铝箔上构成正极,于真空干燥箱 (DZG-404,天津天宇) $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 备用.以金属锂片作为负极,进口聚丙烯微孔膜 (Celgard 2300) 作隔膜, 1 mol/L LiPF_6 碳酸乙烯酯 (EC) + 碳酸二乙酯 (DEC) + 碳酸二甲酯 (DMC) (体积比 1:1:1) 的混合溶液为电解液.在充氩气的手套箱 (ZKX3,南京大学仪器厂) 中组装成 2032 型扣式电池.用电池程控测试仪 (PCBT-138-32D,武汉力兴) 以 $C/20$ 倍率作充放电循环测试,电压范围为 $2.8\sim 4.2\text{ V}$.

电池的交流阻抗 (AC impedance) 测试使用 CHI600 电化学工作站 (上海辰华),频率范围 $0.010\text{ Hz}\sim 1\text{ kHz}$

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 是 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$) 样品的 X 射线衍射谱.如图,对掺 Zr^{4+} 量较小 ($0.01 \leq x \leq 0.05$) 的样品,其 XRD 谱线具有橄榄石型晶体结构的特征并且都不出现杂质相衍射峰.相关衍射数据与 LiFePO_4 标准谱 (PDF No. 40-1499) 比较接近.可见掺杂的 Zr^{4+} 能有效地进入了 LiFePO_4 八面体结构的 4a 位置,形成了以

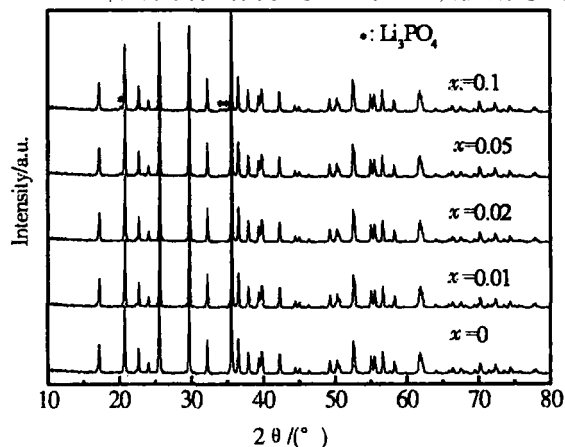


图 1 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$) XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of the $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$)

LiFePO_4 为基质的橄榄石型结构固溶体.但如掺杂量 x 增大至 0.1 时,则在 $2\theta = 20.28$ 及 34.4 附近出现了 Li_3PO_4 的杂质峰 (见图中 $x = 0.1$ 的谱线 * 所示).显然,此时过量的 Zr 可能占据了八面体的其它位置,使得产物变成非纯净的橄榄石结构.

2.2 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ 样品的电化学性能

图 2 示出以不同掺 Zr 量的 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$) 作正极活性物质组装的实验电池在 $2.8\sim 4.0\text{ V}$ 区间内以 0.1 C 倍率恒流充放电的首次充放电曲线.可以看出,对未掺杂的样品,其初始放电容量为 $111.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充电电压平台在 $3.45\sim 3.5\text{ V}$ 之间,放电电压平台 3.4 V .掺入 Zr^{4+} 离子后, $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ 的放电容量即有一定程度的提高,如 $x = 0.01$,其首次放电比容量可达 $135.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.但随着 x 的增加而呈不断下降趋势.至 x 为 0.1 时,其首次放电比容量反而不如未掺杂样品的.原因可能为:进入 LiFePO_4 晶格的掺杂 Zr^{4+} 离子,取代的是前者八面体 4a 位置的 Li ,若掺杂量过多,势必降低充放电过程可逆脱嵌的 Li^+ 数量,更何况,还会引起杂质相之出现 (见图 1).这都在一定程度上影响了 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ 产物的电化学性能.从图 2 还可看出,随着掺杂 Zr 量 (x) 的增加,充、放电平台之电压差逐渐增大,对应于该样品充放电过程极化的增大.这也是导致产物性能变差的原因之一.

图 3 是 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$) 的充放电循环性能曲线.图中显示,未

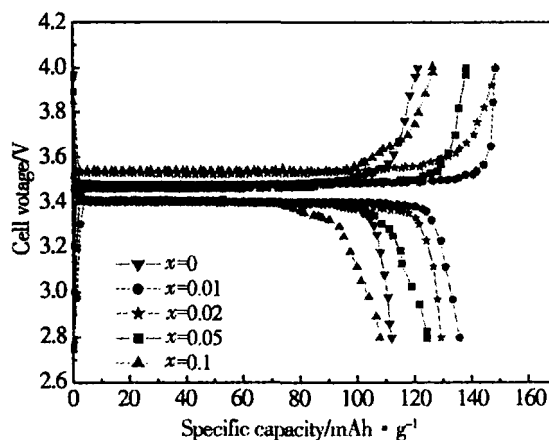


图 2 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ 正极材料的首次充放电曲线

Fig 2 The first charge and discharge curves of the $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ cathode material

经掺杂的样品, 30 次循环之后, 容量衰减至初始放电容量的 12.3%。而掺杂后, 尤其是掺杂量 x 较小时 ($x=0.01, 0.02$), 产物表现出优良的循环稳定性。其中, $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ 在第 5 次循环时仍具有 $136.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量。11 次循环后, 电池容量呈现出下降趋势。30 次充放电循环后, 样品容量保持率为 96.1%。 $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ 样品的初始容量相对较低, 但其放电比容量随充放电循环次数的递增而不断增加, 并于第 16 次循环时达到最大值, 为 $129.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 之后缓慢衰减, 30 次循环后, 容量仍高于初始放电容量。但如 x 增至 0.05 以上, 则样品的衰减速率加剧。如 $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ 和 $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$, 经 30 次循环之后的容量保持率仅分别为 89.3% 和 89.9%。这可能与其充放电过程存在较大极化有关。尽管如此, Zr 的掺入确实能够提高纯 $LiFePO_4$ 电极的充放电可逆性。

存在的 Li^+ 浓度差, 避免因 $LiFePO_4$ 颗粒内部结晶结构发生扭曲而引起的容量下降, 达到改善材料的循环性能的目的。

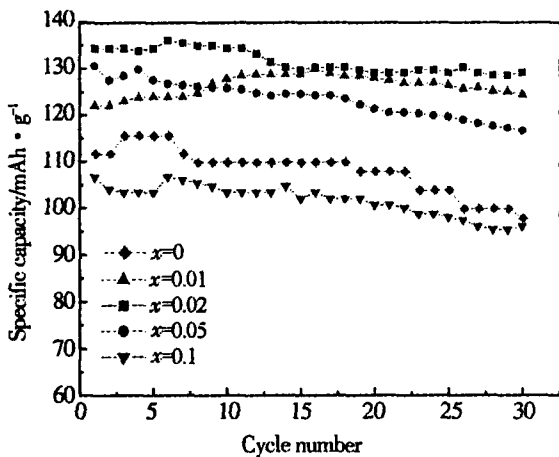


图 3 橄榄石型 $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ 正极材料的循环性能
Fig 3 Cycling performance of the olivine $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ cathode material

图 4 示出 $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ 于其充放电过程的交流阻抗谱。如图, 可根据高频区的半圆计算电解质 / 氧化物界面的电荷传输反应阻抗 R_{ct} , 而由低频区的直线可计算锂离子在电极界面因扩散引起的 Warburg 阻抗。与未掺杂的 $LiFePO_4$ 相比, $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ 的 R_{ct} 明显减小。诚如前述, 由于 Zr^{4+} 占据了 $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ 晶格中的锂离子位置, 使得材料中空穴浓度增加, 从而提高了该材料的电导率, 减小电荷传输反应的阻抗 (R_{ct}), 这有利于克服充放电过程的动力学限制, 能使 $LiFePO_4$ 活性颗粒中的嵌锂深度得到提高, 降低 $LiFePO_4$ 活性颗粒表面与内部

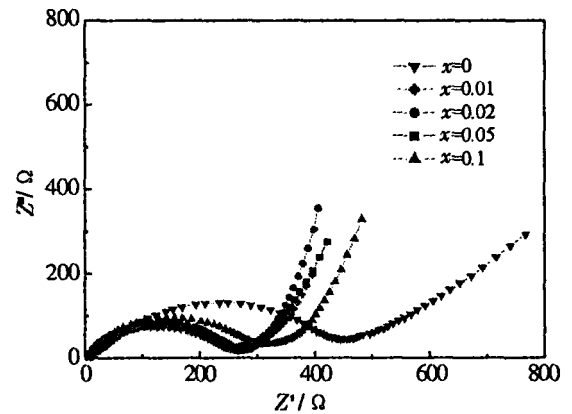


图 4 $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ 样品的交流阻抗图谱
Fig 4 AC impedance spectroscopies of $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ sample

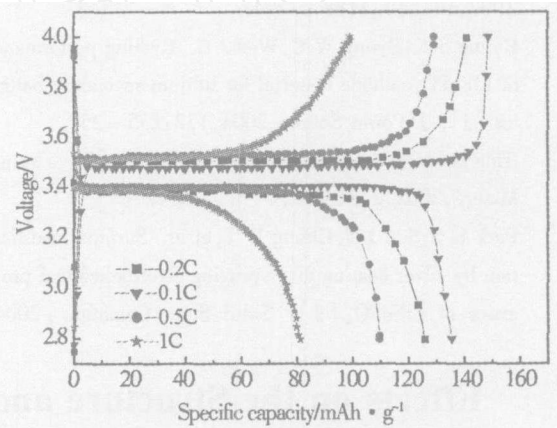


图 5 $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ 在不同倍率下的首次充放电容量
Fig 5 The first charge - discharge curves of $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ at different rate

以上电化学性能测试表明, 低浓度的 Zr^{4+} 掺杂能够取得较好的改性效果。图 5 示出 $Li_{1-x}Zr_xFePO_4$ 正极材料在不同放电倍率下的可逆嵌锂容量变化。如图可见, 改性后的正极材料均表现出较好的倍率放电性能。其中, 0.2C 和 0.5C 倍率放电时, 电池容量分别为 125.9 及 $109.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 为 0.1C 放电容量的 92.8% 和 80.9%。增加放电倍率 (1C), 因电池在充放电过程的极化逐渐增大, 放电容量逐渐减小。1C 倍率放电时, 电池的首次放电容量降至 0.1C 放电容量的 60%。

3 结 论

应用固相法合成了以 LiFePO_4 为基质的橄榄石型结构固溶体 $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ 正极材料。结果表明,低浓度的 Zr^{4+} 掺杂不仅能够提高 LiFePO_4 的初始放电容量,而且对其循环性能的改善还有更为显著的作用。 $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{FePO}_4$ 正极材料的首次放电比容量达 135.6 mAh/g 。30次循环后,容量衰减只有 3.8% 。这主要是由于 Zr^{4+} 的掺入,能够有效改善充放电过程中 LiFePO_4 与 FePO_4 两相界面的电子导电性,降低充放电过程中的阻抗,从而提高了产物的电化学循环性能及倍率放电性能。

参考文献 (References):

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144 (4): 1188 ~ 1194.
- [2] Hyung S K, Byung W C, Won I C. Cycling performance of LiFePO_4 cathode material for lithium secondary batteries [J]. *J. Power Source*, 2004, 132: 235 ~ 239.
- [3] Thackeray M. An unexpected conductor [J]. *Nature Mater.*, 2002, 2: 81 ~ 82.
- [4] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. *Solid State Commun.*, 2004, 129: 311 ~ 314.
- [5] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at High Rates [J]. *Electrochem and Solid-State Lett.*, 2001, 4 (10): A170 ~ A172.
- [6] Chung S Y, Beking J T, Chiang Y M. Electronical conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nat Mater.*, 2002, 2: 123 ~ 128.
- [7] Zane D, Carewska M, Scaccia S, et al. Factor affecting rate performance of undoped LiFePO_4 [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 4259 ~ 4271.
- [8] Wang G X, Bewlay S L, Konstantinov K, et al. Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50: 443 ~ 447.
- [9] Chen Z, Dahn J R. Reducing Carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149: A1184 ~ A1189.
- [10] Komaba S, Sasaki T, Miki Y, et al. Electrochemical characteristics and manganese dissolution of spinel $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.2}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al, Co, and Cr}$) cathode for rechargeable lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry*, 2003, 71 (12): 1236 ~ 1239.
- [11] Tukamoto H, West A R. Electronic conductivity of LiCoO_2 and its enhancement by magnesium doping [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 3164 ~ 3168.

Effects on the Structure and Electrochemical Performance of LiFePO_4 by Zr^{4+} Doping

RUAN Yan-li, TANG Zhi-yuan*

(Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Stoichiometric Zr-doped lithium iron phosphate (LiFePO_4) cathode material was synthesized by a solid-state reaction in an inert atmosphere. The effects of doping content on the physical and electrochemical properties of as-synthesized cathode materials were investigated. The samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), and their electrochemical performance was systematically measured by impedance response and constant current charge/discharge cycling tests. The results indicate that the low concentration Zr^{4+} doping does not affect the structure of the material but considerably improves its kinetics in terms of capacity delivery and cycle performance. At 0.1C discharging rate, the reversible specific capacities of the $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{FePO}_4$ cathode material is 135.6 mAh g^{-1} . After 30 cycles, the capacity fade was only 3.8% . The cathode material also displays a better rate performance.

Key words: LiFePO_4 , Cathode material, Doping, Electrochemical performance