

钛掺杂 LiFePO_4 的还原插锂合成及其性能

伍 凌, 王志兴, 李新海, 李灵均, 郑俊超, 郭华军, 彭文杰

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 用共沉淀法制备掺钛前驱体 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 对 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 经常温还原插锂合成 LiFePO_4 的前驱混合物, 后经热处理得橄榄石型 LiFePO_4 ; 用 SEM, XRD 和恒流充放电等对样品进行表征, 考察 Ti 掺杂和合成温度对 LiFePO_4 的物理和电化学性能的影响。研究表明, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时合成的 Ti 掺杂样品具有优异的电化学性能, 该样品在 0.1C, 1C 和 2C 倍率下的首次放电比容量分别为 150, 130 和 125 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 循环 40 次后的放电比容量均无衰减。

关键词: 锂离子电池; LiFePO_4 ; 共沉淀; 常温还原; 钛掺杂

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Reduction and lithiation synthesis and properties of Ti-doped LiFePO_4

WU Ling, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, LI Ling-jun, ZHENG Jun-chao, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ti-doped precursors ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were prepared by co-precipitation method. Olivine-type LiFePO_4 were synthesized by sintering the LiFePO_4 precursor-mixtures which were obtained via reduction and lithiation of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at room temperature. The samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffractometry and electrochemical charge and discharge tests. Effects of Ti-doping and sintering temperature on physical and electrochemical performance of LiFePO_4 were investigated. The results show that the Ti-doped sample sintered at $600\text{ }^\circ\text{C}$ has excellent electrochemical performance. Its initial discharge capacities are 150, 130 and 125 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ at 0.1C, 1C and 2C rates, respectively, and no capacity fading is found after 40 cycles.

Key words: lithium ion battery; LiFePO_4 ; co-precipitation; room temperature reduction; Ti-doping

橄榄石结构的 LiFePO_4 因其具有理论比容量高 ($170\text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 电压适中 (3.4 V), 循环性能和安全性能好, 无毒, 价廉等优点, 成为新一代锂离子电池正极材料的有力竞争者。然而, 其具有极低的导电率 ($10^{-9}\sim 10^{-10}\text{ S/cm}$)^[1] 和锂离子扩散速率 ($1.8 \times 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$)^[2], 阻碍了其大规模应用, 因此, 如何提高 LiFePO_4 的导电性成为当前研究热点。目前, 主要通过高价金属阳离子掺杂^[1]、制备 LiFePO_4 /金属粉末^[3] 或 LiFePO_4/C ^[4] 复合材料以及优化合成工艺^[5] 来提高 LiFePO_4 的导电性。对 LiFePO_4 掺杂的方法大多为固相法^[1, 6] 和溶胶-凝胶

法^[7-8], 而采用共沉淀法的报导较少。在此, 本文作者采用一种新的掺杂方式, 即首先通过共沉淀得到钛元素均匀掺杂的前驱体 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 然后, 通过还原插锂合成 LiFePO_4 。在还原插锂工序中, 选用一种新型的还原剂——乙二酸, 该还原剂在常温下与铁源及锂源球磨混合得到浅绿色的无定形 LiFePO_4 前驱混合物, 后经热处理得橄榄石型 LiFePO_4 。关于常温还原的研究见文献[9]。在此, 本文作者重点研究 Ti 掺杂和合成温度对 LiFePO_4 的结构、形貌以及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

1.1.1 前驱体的制备

分别称取 1 mol FeSO₄·7H₂O(AR, 广东省台山市化工厂), 1 mol H₃PO₄(AR, 汕头市西陇化工厂), x mol($x=0, 0.03$) Ti(SO₄)₂·H₂O(CP, 国药集团化学试剂有限公司), 溶于去离子水中, 在强烈搅拌下加入足量 H₂O₂(AR, 汕头市西陇化工厂), 用 NH₃·H₂O(AR, 汕头市西陇化工厂)调节 pH 值至 2.1 左右, 反应 10 min, 将得到的乳白色沉淀洗涤、过滤数次, 然后, 于 120 °C 干燥 12 h 即得前驱体 FePO₄·2H₂O。

1.1.2 LiFePO₄ 的制备

按化学计量比称取一定量的前驱体、Li₂CO₃(AR, 新余市赣丰锂业有限公司)和乙二酸(AR, 国药集团化学试剂有限公司), 以乙醇为介质, 在室温下球磨 3 h 后得到浅绿色的 LiFePO₄ 前驱混合物, 将混合物于 80 °C 烘干后置入程序控温管式炉, 在高纯氩(99.999%)气氛中于不同温度(550, 600 和 650 °C)煅烧 12 h, 随炉冷却即得橄榄石型 LiFePO₄。将 600 °C 时合成的掺杂和未掺杂样品分别记为 Doping 和 Undoping。

1.2 材料的表征

本实验采用日本 Rigaku D/max2550VB⁺18 kW 转靶 X 射线衍射仪进行物相分析, 分析条件为: Cu K_α 辐射, 40 kV, 300 mA, 步宽 0.02°。用 WinPLOTR 软件计算晶胞常数, 用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 扫描电镜在 20 kV 下观察样品的表面形貌。用电感耦合光谱 ICP 离子探针(IRIS intrepid XSP 等离子体发射光谱仪, Thermo electron corporation)测定前驱体的钛含量; 用重铬酸钾滴定法(SnCl₂-HgCl₂ 测铁法)测定前驱体的铁含量。

1.3 电池的组装与测试

将 LiFePO₄、导电碳黑和粘结剂(PVDF)按质量比 8:1:1 混合, 以铝箔为基体制成直径为 14 mm 的正极片, 将正极片与负极片(锂)、电解液(浓度为 1 mol/L 的 LiPF₆/EC+EMC+DMC, 体积比为 1:1:1)和隔膜(Celgard 2300 PP/PE/PP)在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 型扣式电池, 电池静置 12 h 后用新威 BTS-5 V/1 mA 电池测试系统进行测试, 测试条件为: 室温, 2.5~4.1 V, 以 0.1C, 1C 和 2C 恒流充放电。交流阻抗

测试在美国 CHI660 电化学工作站上完成, 测量频率为 0.01 Hz 至 100 kHz, 正弦波振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

掺 Ti 前驱体(FePO₄·2H₂O)的 Ti 与 Fe 摩尔比为 2.97%, 与目标值(3%)非常接近, 表明共沉淀制备前驱体时 Ti 几乎全部进入前驱体中。

图 1 所示为掺杂与未掺杂 LiFePO₄ 的 XRD 谱, 与 LiFePO₄ 的标准谱(JCPDS No. 40-1499)相比, 两样品均为有序的橄榄石结构, 且均未发现有杂相, 说明少量的 Ti⁴⁺ 掺杂不会改变 LiFePO₄ 的晶体结构。Ti⁴⁺ 可能占据 M1(Li)位或者 M2(Fe)位, 当占据 M1 位时, Ti⁴⁺ 与 LiFePO₄ 形成固溶体, 不会产生杂相^[7, 10]; 而当 Ti⁴⁺ 占据 M2 位时可能出现 Li₃PO₄, Fe₃P 和 Li₃Fe₂(PO₄)₃ 等杂相^[8, 11]。此外, 根据 CHUNG 等^[1]提出的掺杂机理, Ti⁴⁺ 更趋向于占据 M1(Li)位。因此, 断定 Ti⁴⁺ 占据 Li 位与 LiFePO₄ 形成了固溶体。

表 1 所列为掺杂与未掺杂样品的晶胞参数和晶粒粒径。可见, 与未掺杂样品相比, 掺杂样品的晶胞参数 a , b , c 和晶胞体积均稍减小, 这是由于:

1) Ti⁴⁺ 的有效离子半径(0.0605 nm)比 Li⁺ 的有效离子半径(0.0760 nm)小^[12], Ti⁴⁺ 占据部分 M1 位后引起晶胞收缩。

2) 1 mol Ti⁴⁺ 占据 M1 位产生 4 mol Li 缺陷, 导致 Li⁺ 的浓度降低, 从而引起晶胞收缩。

Li 缺陷的产生使得 LiFePO₄ 中形成一定量的 Fe³⁺/Fe²⁺ 混合价态, 有助于提高 LiFePO₄ 导电性^[1, 13]。

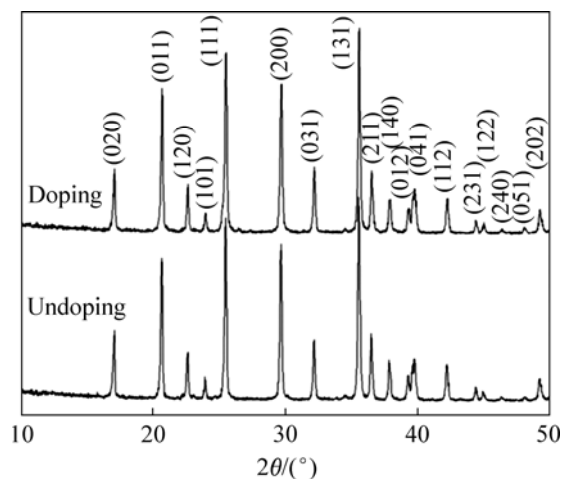


图 1 掺杂与未掺杂 LiFePO₄ 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of doped and undoped LiFePO₄

表 1 掺杂与未掺杂 LiFePO₄ 的晶胞参数和晶粒粒径Table 1 Lattice parameters and crystallite size of doped and undoped LiFePO₄

Samples	Lattice parameters				Crystallite size D_{131}/nm
	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	
Undoping	1.032 2	0.600 2	0.469 5	0.290 9	46.3
Doping	1.031 7	0.600 0	0.469 3	0.290 5	44.1

另外, 掺杂样品的晶粒粒径(D_{131})比未掺杂样品的小, 这说明 Ti⁴⁺能抑制 LiFePO₄ 晶粒长大。

图 2 所示为不同温度下合成的 Ti 掺杂 LiFePO₄ 的 XRD 谱。随着合成温度的升高, LiFePO₄ 衍射峰的相对强度逐渐增强, 由此可见, 升高合成温度有利于提高 LiFePO₄ 的结晶度。然而, 合成温度的提高也使得 LiFePO₄ 的晶粒粒径增大, 在 550, 600 和 650 °C 合成样品的晶粒粒径(D_{131})分别为 41.0, 44.1 和 49.4 nm。

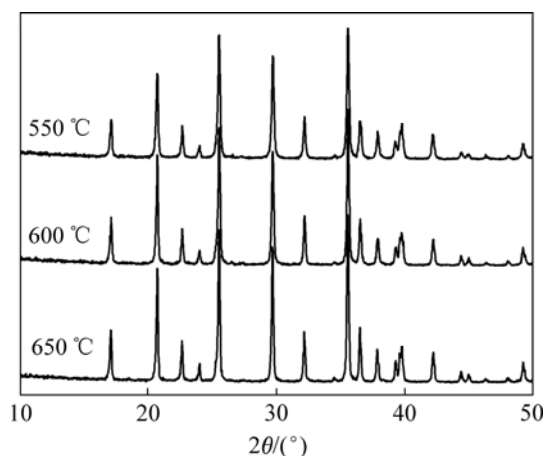
图 2 不同温度下合成的 Ti 掺杂 LiFePO₄ 的 XRD 谱Fig.2 XRD patterns of Ti-doped LiFePO₄ synthesized at different sintering temperatures

图 3 所示为掺杂前后 LiFePO₄ 的 SEM 图。可见, 未掺杂样品与掺杂样品相比, 二者都同时存在细小的一次颗粒(粒径 < 1 μm)和由一次颗粒团聚而成的二次颗粒, 但前者颗粒的团聚程度明显比后者严重得多, 这说明 Ti⁴⁺的掺入能有效地抑制颗粒团聚, 使材料细化。颗粒的细化增加了材料的比表面积, 有利于提高大电流放电时 LiFePO₄ 的利用率^[14]。

图 4 所示为不同温度下合成的 Ti 掺杂 LiFePO₄ 的 SEM 图。可见, 随着合成温度的升高, LiFePO₄ 的颗粒团聚越来越严重。结合图 2 和图 4 可知, 于 650 °C 时合成的 LiFePO₄ 虽然结晶度高, 但颗粒团聚太严重,

使得 Li⁺在 LiFePO₄ 中扩散的距离增大^[15]。相对而言, 于 600 °C 时合成的 LiFePO₄ 颗粒细小且具有较高的结晶度。

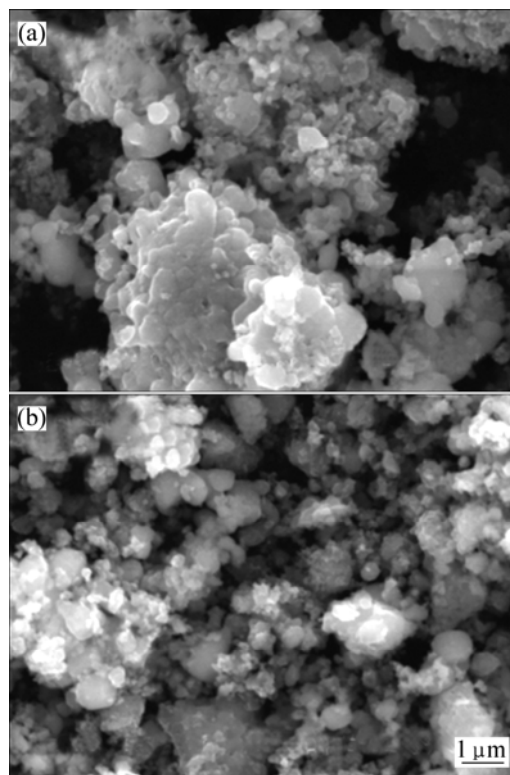
图 3 掺杂与未掺杂 LiFePO₄ 的 SEM 图Fig.3 SEM images of doped and undoped LiFePO₄: (a) Undoping; (b) Doping

图 5 所示为掺杂与未掺杂 LiFePO₄ 样品的交流阻抗谱, 图中 2 条谱线均由 1 个半圆和 1 条直线组成, 高频区的半圆对应于电解质/氧化物电极界面的电荷传输阻抗(Z_{ct}), 低频区的直线代表 Li⁺在电极材料中扩散所引起的 Warburg 阻抗(Z_w)^[16]。由图 5 可知, Ti 的掺入使得 Z_{ct} 从 830 Ω 降低到 130 Ω, 这说明 Ti 掺杂能大幅度提高电解质/氧化物电极界面的电荷传递速率; 另外, Ti 的掺入也使得低频区直线的斜率增大, 即 Warburg 阻抗减小, 从而有利于 Li⁺在电极材料中的扩散。 Z_{ct} 和 Z_w 减小有利于克服充放电过程中的动力学限制, 使得 Li⁺在 LiFePO₄ 颗粒中的脱/嵌深度提高, 降低 Li⁺在颗粒内部和表面的浓度差, 从而有助于材料比容量的提高和循环性能的改善。

图 6 和图 7 所示分别为掺杂和未掺杂样品在不同倍率下的首次放电曲线和循环性能曲线。由图 6 可知, 掺杂样品在 0.1C, 1C 和 2C 倍率下的首次放电比容量分别为 150, 130 和 125 mA·h/g, 比未掺杂样品(144,

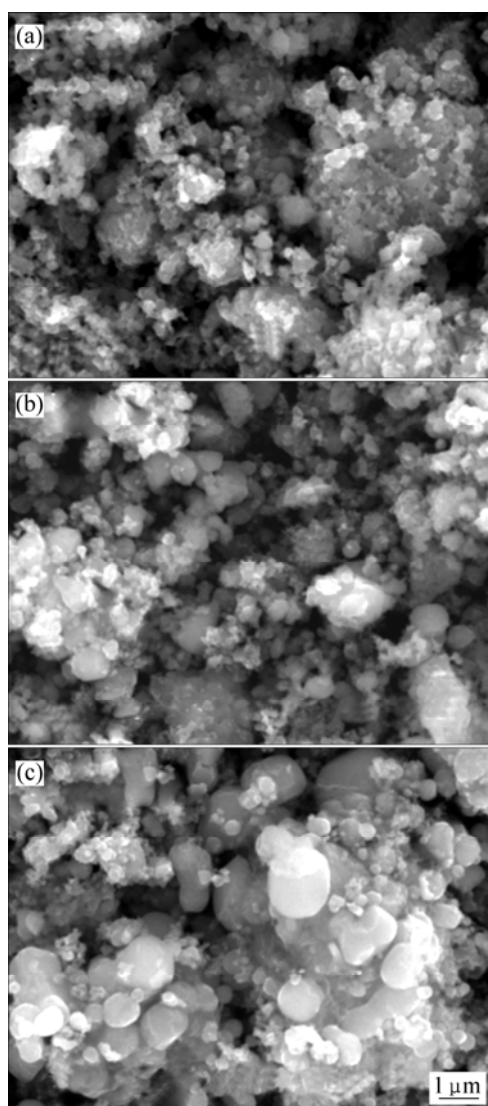


图 4 不同温度下合成的 Ti 掺杂 LiFePO₄ 的 SEM 图
 Fig.4 SEM images of Ti-doped LiFePO₄ synthesized at different sintering temperatures: (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C

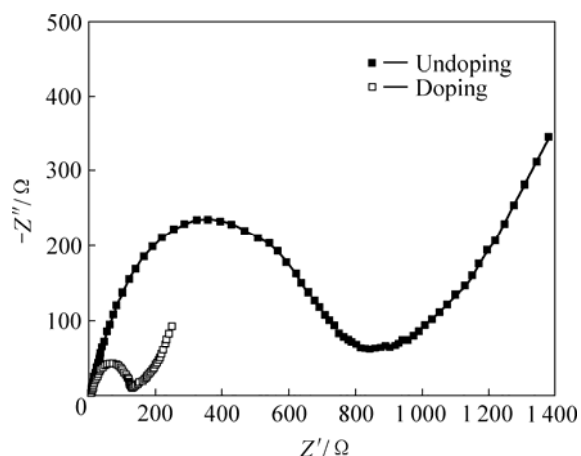


图 5 掺杂与未掺杂 LiFePO₄ 的 Nyquist 图
 Fig.5 Nyquist plots of doped and undoped LiFePO₄

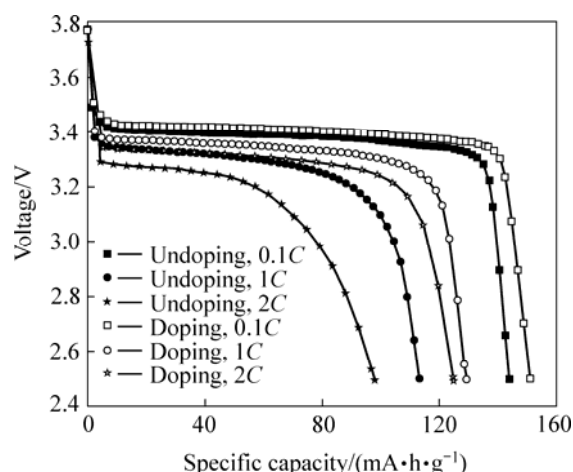


图 6 掺杂与未掺杂 LiFePO₄ 在不同倍率下的首次放电曲线
 Fig.6 Initial discharge curves of doped and undoped LiFePO₄ at different rates

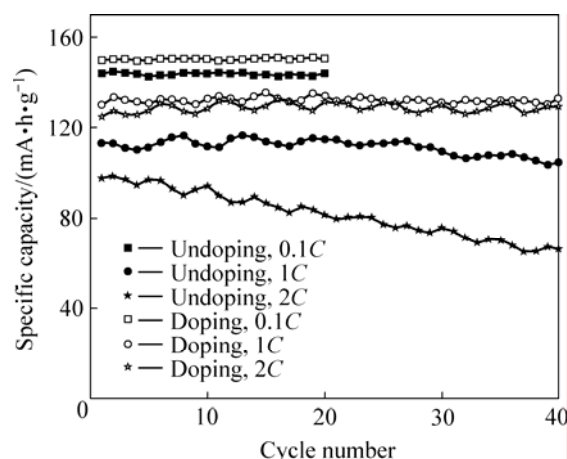


图 7 掺杂与未掺杂 LiFePO₄ 在不同倍率下的循环性能
 Fig.7 Cycling performance of doped and undoped LiFePO₄ at different rates

113 和 98 mA·h/g) 分别提高 4.2%, 15.0% 和 27.6%。由图 7 可知, 2 种样品在低倍率下均具有很好的循环性能, 未掺杂样品和掺杂样品在 0.1C 倍率下循环 20 次后的放电比容量分别为 144 和 151 mA·h/g, 与首次容量相比均无衰减。然而, 二者在大倍率下的循环性能相差很大, 未掺杂样品在 1C 和 2C 倍率下循环 40 次后的放电比容量分别为 104 和 66 mA·h/g, 相对于首次容量分别衰减 8.0% 和 32.7%; 而掺杂样品在 1C 和 2C 倍率下循环 40 次后的放电比容量分别为 133 和 130 mA·h/g, 相对于首次容量不仅没有衰减, 反而有所升高。根据前面的分析, Ti 的掺入对 LiFePO₄ 电化学性能有显著改善的原因可归结如下:

- 1) Fe³⁺/Fe²⁺混合价态的形成有助于提高 LiFePO₄

导电性;

2) Ti^{4+} 的掺入能有效地抑制颗粒团聚, 材料的细化有利于提高大电流放电时 LiFePO_4 的利用率;

3) 电荷传输阻抗 Z_{ct} 和 Warburg 阻抗 Z_{w} 减小有利于克服充放电过程中的动力学限制, 从而有助于材料比容量的提高和循环性能的改善。

图 8 所示为不同温度下合成的 Ti 掺杂 LiFePO_4 在 1C 倍率下的首次充放电曲线和循环性能曲线。由图 8 可知, 在 550, 600 和 650 °C 合成的样品在 1C 倍率下的首次放电比容量分别为 107, 130 和 121 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 循环 40 次后的放电比容量分别为 100(衰减 6.5%), 132(升高 1.5%)和 116 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ (衰减 4.1%)。从前面的分析可知, 当合成温度太低(550 °C)时, 虽然 LiFePO_4 的粒径细小, 但结晶度较低, 因此, 放电容量不高, 放电平台较短, 循环性能较差; 而当合成温度太高(650 °C)时, 虽然 LiFePO_4 的结晶度较高, 但颗粒团聚得较大, 增大了 Li^+ 在 LiFePO_4 中扩散的距离。600 °C 时合成的 LiFePO_4 颗粒细小且具有较高的结晶度, 因此, 电化学性能优异。

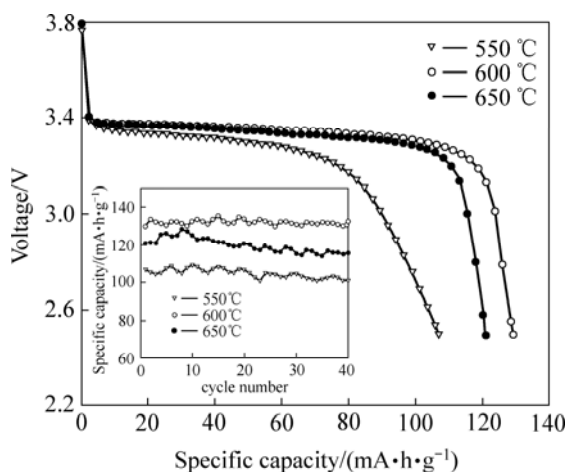


图 8 不同温度下合成的 Ti 掺杂 LiFePO_4 在 1C 倍率下的首次放电曲线和循环性能

Fig.8 Initial discharge curves at 1C rate and cycling performance of Ti-doped LiFePO_4 synthesized at different sintering temperatures

3 结论

1) 采用共沉淀法将 Ti 掺入到前驱体 $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中, 通过 $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对 LiFePO_4 掺杂是一种新的掺杂途径; 于常温还原插 Li 是一条合成 LiFePO_4 的新思路。

2) Ti 占据 M1(Li)位与 LiFePO_4 形成固溶体, 不会影响其晶体结构, Ti 的掺入可以有效地抑制 LiFePO_4 颗粒的团聚。

3) 合成温度太低或太高都不利于 LiFePO_4 电化学性能的改善。在 600 °C 合成的 Ti 掺杂 LiFePO_4 具有最优的电化学性能, 该样品在大倍率下的放电性能良好, 循环性能优异。

REFERENCES

- [1] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 123-128.
- [2] PROSINI P P, LISI M, ZANE D, PASQUALI M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 45-51.
- [3] CROCE F, EPIFANIO A D, HASSOUN J, DEPTULA A, OLCZAC T. A Novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(3): A47-A50.
- [4] CHEN Z, DAHN J R. Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(9): A1184-A1189.
- [5] KIM D, KIM J. Synthesis of LiFePO_4 nanoparticles in polyol medium and their electrochemical properties[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(9): A439-A442.
- [6] WANG D, LI H, SHI S, HUANG X, CHEN L. Improving the rate performance of LiFePO_4 by Fe-site doping[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 2955-2958.
- [7] HU Y, DOEFF M M, KOSTECKI R, FINONES R. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO_4 in lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(8): A1279-A1285.
- [8] WANG G X, BEWLAY S, NEEDHAM S A, LIU H K, LIU R S, DROZD V A, LEE J F, CHEN J M. Synthesis and characterization of LiFePO_4 and $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ cathode materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(1): A25-A31.
- [9] ZHENG Jun-chao, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, ZHOU Shao-yun. LiFePO_4 with enhanced performance synthesized by a novel synthetic route[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, In Press.
- [10] HU Guo-rong, GAO Xu-guang, PENG Zhong-dong, DU Ke, TAN Xian-yan, LIU Yan-jun. Influence of Ti^{4+} doping on electrochemical properties of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17: 296-300.

- [11] SUN Yu-heng, LIU Xing-quan. Preparation and characterization of novel Ti-doped M-site deficient olivine LiFePO_4 [J]. Chinese Chemical Letters, 2006, 17(8): 1093–1096.
- [12] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 132–148, 776–848.
LIANG Jing-kui. Measurement of crystal structure by powder diffraction method[M]. Beijing: Science Press, 2003: 132–148, 776–848.
- [13] THACKERAY M. Lithium-ion batteries: An unexpected conductor[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 81–82.
- [14] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH G B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [15] PROSINI P P, CAREWSKA M, SCACCIA S, WISNIEWSKI P, PASSERINI S, PASQUALI M. A new synthetic route for preparing LiFePO_4 with enhanced electrochemical performance[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(7): A886–A890.
- [16] CHANG Y C, SOHN H J. Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphitized carbons[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(1): 50–58.

(编辑 陈灿华)