

文章编号: 1004 - 0609(2006) 10 - 1665 - 07

一步固相合成 Nb 掺杂 LiFePO₄/C 及其电化学性能^①

陈学军, 赵新兵, 曹高劭, 马胜林, 谢 健, 朱铁军
(浙江大学 材料系, 杭州 310027)

摘 要: 用廉价的三价铁离子化合物为铁源, 以聚丙烯为还原剂和碳源, 在一步固相法合成 Nb 掺杂 LiFePO₄ 的同时实现颗粒表面碳导电膜的原位包覆。结果表明: 一步固相合成的 Nb 掺杂 LiFePO₄/C 具有完整的橄榄石型 LiFePO₄ 晶体结构和近似球状的颗粒形貌, 颗粒尺寸为 100~ 500 nm; 聚丙烯分解后在颗粒表面和颗粒之间形成连通的网状碳膜。电化学测试结果表明, 当 Nb 的掺入量为 1.0% (摩尔分数) 时具有最好的倍率放电性能和循环性能; 在 2 C 充放电时具有 130 mA · h/g 的放电容量, 循环 100 次容量无衰减, 在 4 C 充放电时仍具有 105 mA · h/g 的放电容量。

关键词: 磷酸铁锂; 锂离子电池; 正极材料; 固相合成; Nb 掺杂

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Electrochemical properties of Nb doped LiFePO₄/C prepared by one-step solid state synthesis

CHEN Xuejun, ZHAO Xinbing, CAO Gao-shao,
MA Shenglin, XIE Jian, ZHU Tiejun

(Department of Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Nb-doped lithium iron phosphates were synthesized and in-situ carbon coated by one-step solid-state reaction using ferrous compound as the iron source and polypropylene as the reductive agent and carbon source. The results show that the one-step solid-state synthesized Nb doped LiFePO₄/C powders are near-spherical particles of 100 - 500 nm with the olivine type LiFePO₄ structure, and wrapped with carbon nets decomposed from polypropylene. Electrochemical analyses show that LiFePO₄/C with 1.0% Nb (in mole fraction) doping has the best rate performances and cycling stability with a discharge capacity of 130 mA · h/g retained up to 100 cycles at 2 C rate and 105 mA · h/g at 4 C rate.

Key words: lithium iron phosphate; lithium ion batteries; cathode materials; solid-state synthesis; niobium doping

橄榄石型磷酸铁锂(LiFePO₄)具有 170 mA · h/g 的理论容量和 3.5 V 左右的对锂充放电平台电压, 自 1997 年首次报道该材料可被用作锂离子电池正极材料以来^[1], 引起了广泛的关注和大量的研究。与传统的 LiCoO₂ 和 LiMn₂O₄ 正极材料相比, LiFePO₄ 原料来源更广泛、价格更低廉、无环境污染。特别是 LiFePO₄ 在电解质中具有很高的热稳定性和化学相容性^[2], 在充放电过程中具有优异的结

构稳定性^[1, 3], 因此 LiFePO₄ 正极材料具有突出的安全性能和特别优异的循环稳定性^[4]。制约其实际应用的主要问题是 LiFePO₄ 的电导率很低(室温下约为 10⁻⁹ S/cm)^[5, 6]。提高 LiFePO₄ 电导率的主要方法包括: 1) 采用水热法^[7, 8]、共沉淀^[9]等化学方法或机械球磨^[10]等物理方法合成材料, 通过减小颗粒尺寸以缩短电子和离子在颗粒内部的迁移距离; 2) 在 LiFePO₄ 颗粒表面包覆碳^[11, 12]或其他高

① 收稿日期: 2006 - 05 - 24; 修订日期: 2006 - 08 - 16

通讯作者: 赵新兵, 教授; 电话: 0571 - 87951451; 传真: 电话: 0571 - 87951451; E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

导电相^[6]以形成连接活性物质颗粒的导电网络; 3) 通过在 LiFePO₄ 中掺杂高价金属离子^[5, 13, 14]以提高材料的本体电导率。近期的研究显示^[15, 16], 同时采用点阵掺杂和导电相包覆的方法, 是提高 LiFePO₄ 电导率的有效途径。

本课题组曾报道了一种一步固相合成原位碳包覆 LiFePO₄ 的技术^[17], 其特点是采用廉价的三价铁化合物为铁源, 在一次固相焙烧中完成 Fe³⁺ → Fe²⁺ 还原、LiFePO₄ 固相合成和原位碳包覆。700 °C 焙烧 10 h 固相合成材料在 0.1 C 充放电倍率下的最高容量达到 164 mA · h/g, 但在 1 C 倍率下性能显著下降。为此, 本文作者采用一步固相法合成了 Nb 掺杂的原位碳包覆 LiFePO₄ 正极材料, 研究了 Nb 含量对材料电化学性能的影响, 特别是高倍率充放电条件下的循环容量特性。

1 实验

以分析纯试剂 LiOH · H₂O、FePO₄ · 4H₂O 和 Nb₂O₅ 为原料, 按 Li_{1-x}Nb_xFePO₄ (x = 0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02) 化学计量比称量。在每摩尔目标产物的原料中添加 35 g 聚丙烯作为还原剂和碳源。添加适量酒精作为助磨剂, 球磨混合均匀。混合料在 60 °C 下烘干后, 在 N₂ (流量为 1 L/min) 保护下以 10 °C/min 升温速度加热到 600 °C, 焙烧 10 h 后获得 Nb 掺杂的碳包覆磷酸铁锂。

试样的 X 射线衍射 (XRD) 在 Rigaku D/MAX-2550PC 型 X 射线粉末衍射仪上进行。使用 CuK_α 辐射源, λ = 1.5406 Å, Ni 滤波片, 管流 20 mA, 管压 40 kV, 扫描范围 10° ~ 80°, 扫描速度 4(°)/min, 步长 0.02°。采用 FEI Sirion 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 分析粉末形貌。采用配有能量散射谱 (EDS) 和选区电子衍射 (SAED) 分析功能的 Philips-CM 型高分辨电子显微镜 (HRTEM) 分析材料的微观结构和微区成分分布。采用 EA-1112 型元素分析仪分析合成产物中的碳包覆量。

采用钮扣型模拟电池进行正极材料的电化学测试。工作电极中的正极材料活性物质、导电剂乙炔黑、粘接剂聚偏氟乙烯的质量比为 75:15:10, 对电极为金属锂片, 隔膜为聚丙烯微孔膜 (Celgard-2300)。电解液为 1 mol/L 的 LiPF₆ 的等体积比碳酸乙烯酯 (EC)、甲基乙烯碳酸酯 (EMC)、二甲基碳酸酯 (DMC) 溶液。电池在充满纯氩气的手套箱中装配。采用 PCBT-138-32D 多通道电池程控测试仪进行恒电流充放电测试, 充放电倍率为 0.5 C、

1 C、2 C 和 4 C。采用 Solartron 1255B 型频响仪和 1237 型电位仪进行交流阻抗测试, 交流电压振幅为 5 mV, 频率范围为 10⁶ ~ 10⁻² Hz。

2 结果和讨论

根据元素分析, 一步固相合成 Nb 掺杂 LiFePO₄/C 复合材料中的碳含量 (质量分数) 为 2.6%。图 1 所示为 Nb 掺杂量 (原料配比时的名义成分, 摩尔分数下同) x 为 0、0.5、1.0、1.5 和 2.0% 时的合成产物 XRD 谱。从图可以看出, 所有试样都为橄榄石型 LiFePO₄, 可分辨衍射峰都可根据 JCPDS 83-2092 标准谱线标定, 无杂质相衍射峰, 说明在一步固相焙烧中完成了 Fe³⁺ 的还原和 Nb 掺杂 LiFePO₄ 的合成。根据 XRD 数据计算得到的合成产物晶胞参数列于表 1。结果表明, Nb 掺杂的

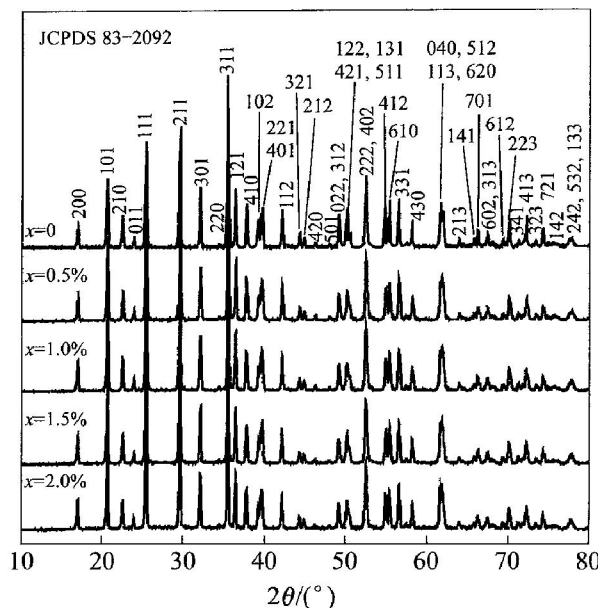


图 1 不同 Nb 掺杂量的 LiFePO₄/C 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of LiFePO₄/C with different doping amounts of Nb

表 1 不同 Nb 掺杂量的 LiFePO₄/C 的晶胞参数

Table 1 Unit cell parameters of LiFePO₄/C with different doping amounts of Nb

x / %	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³
0	10.335	6.013	4.694	291.71
0.5	10.336	6.013	4.695	291.72
1.0	10.336	6.014	4.696	291.91
1.5	10.335	6.013	4.698	291.91
2.0	10.336	6.013	4.698	291.98

LiFePO₄ 在 *a*、*b* 轴方向晶格常数几乎没有变化, 而 *c* 轴晶格常数随 Nb 含量的增加略有增大。尽管 Nb 在 LiFePO₄ 中的具体占位情况尚不清楚, 但一般认为 Nb 在 LiFePO₄ 中以 +5 价离子形式存在^[15, 13], 而根据 Shannon 提出的理论^[18], 在八面体配位中 Nb⁵⁺ 的离子半径小于 Fe²⁺ 的半径, 所以 Nb 不易占据 LiFePO₄ 中的 Fe 位而更倾向于占据 Li 位置。

图 2(a)、(b) 和 (c) 分别所示为 Nb 掺杂量为 0、1.0% 和 2.0% 时的 LiFePO₄/C 的 SEM 照片。根据 SEM 观察, Nb 掺杂 LiFePO₄/C 的颗粒尺寸在 100 ~ 500 nm 范围内。从图 2 中还可以看到, 一步法固相合成的 Nb 掺杂 LiFePO₄/C 具有近似球状的颗粒形貌, 同时 Nb 掺杂与否对颗粒形态特征没有影响。图 2(d) 所示为 150 °C 水热法合成 LiFePO₄ 的 SEM 照片。可以看到, 水热合成产物具有与其晶体结构相似的片状正交六面体形貌, 说明 LiFePO₄ 晶体具有明显的表面能各向异性。从图中我们注意到, 高温固相合成产物的颗粒尺寸与合成温度低得多的水热合成产物相当。说明本文采用的一步固相合成法可以有效地抑制 LiFePO₄ 的颗粒长大。

图 3 所示为 Nb 掺杂量为 1.0% 的 LiFePO₄/C 的 TEM 照片。从图 3(a) 可看出碳膜包覆于 LiFePO₄ 颗粒表面并在颗粒之间形成连通网络。这种形态的碳膜将有助于提高颗粒表面和颗粒之间的电子传输能力, 从而改善材料的导电性能。同时, 这种在 LiFePO₄ 合成过程中原位形成的碳包覆膜也有效地阻碍了 LiFePO₄ 颗粒的长大。这也是我们在图 2 中看到的固相合成产物颗粒尺寸与水热合成产物相当的原因。图 3(b) 所示的高分辨像显示, 在 LiFePO₄ 晶体表面存在一层非晶态物质, 其厚度在 5 nm 左右。Delacourt 等^[15] 也曾观察到类似特征的微结构, 他们认为是非晶态 Fe₂P。但 Fe₂P 是直至熔点(1370 °C)稳定的金属间化合物, 固相反应条件下形成 Fe₂P 非晶的热力学依据不充分。从图 3(b) 中看到, 表面非晶层与 LiFePO₄ 晶体之间结合完好。因此我们推测, 这是由于材料制备过程中表层锂烧损而形成的某种 Fe、P、O 化合物非晶表层。

FePO₄/C 晶粒的 TEM 形貌和对应的 Fe、Nb、P 元素面分布。由图可见, 虽然 Nb 元素的分布由于含量较低而不是非常均匀, 但 Nb 在颗粒中的分

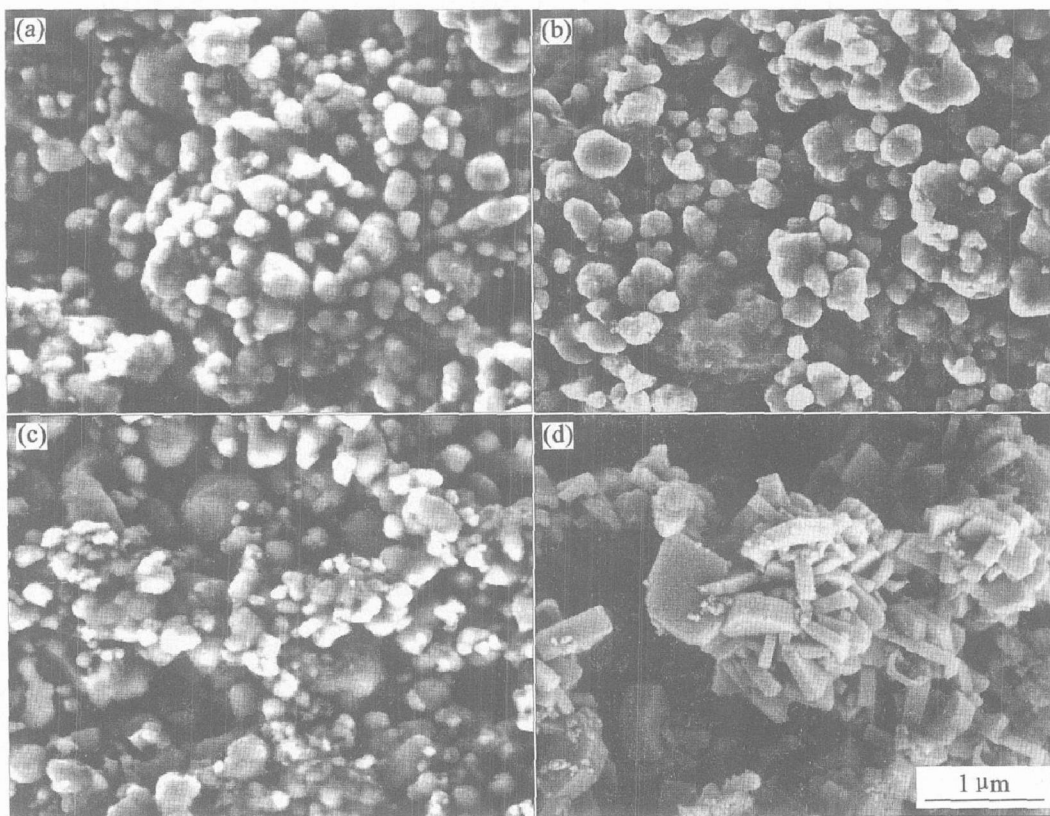


图 2 固相合成 Nb 掺杂 LiFePO₄/C (掺杂量: (a) $x = 0$, (b) $x = 1.0\%$, (c) $x = 2.0\%$) 和水热合成纯 LiFePO₄ (d) 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the solid-state calcined LiFePO₄/C composite powders with various Nb doping of $x = 0$ (a), $x = 1.0\%$ (b), $x = 2.0\%$ (c) and hydrothermally synthesized LiFePO₄ powders (d)

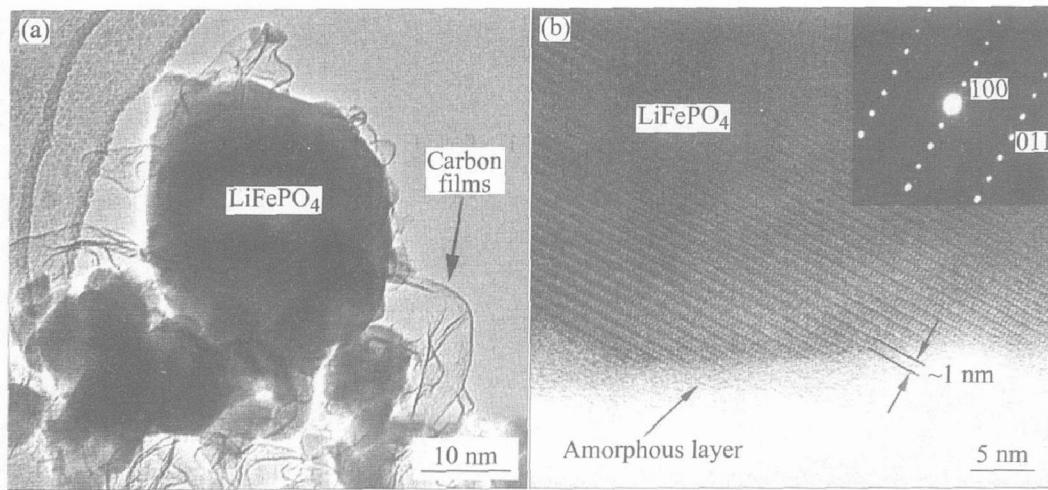


图 3 Nb 掺杂量为 1.0% 的 LiFePO_4/C 的 TEM 照片 (a) 和 HRTEM 像及其 SAED 谱 (b)

Fig. 3 TEM photo (a) and HRTEM image with SEAD pattern (b) of LiFePO_4/C doped with 1.0% Nb

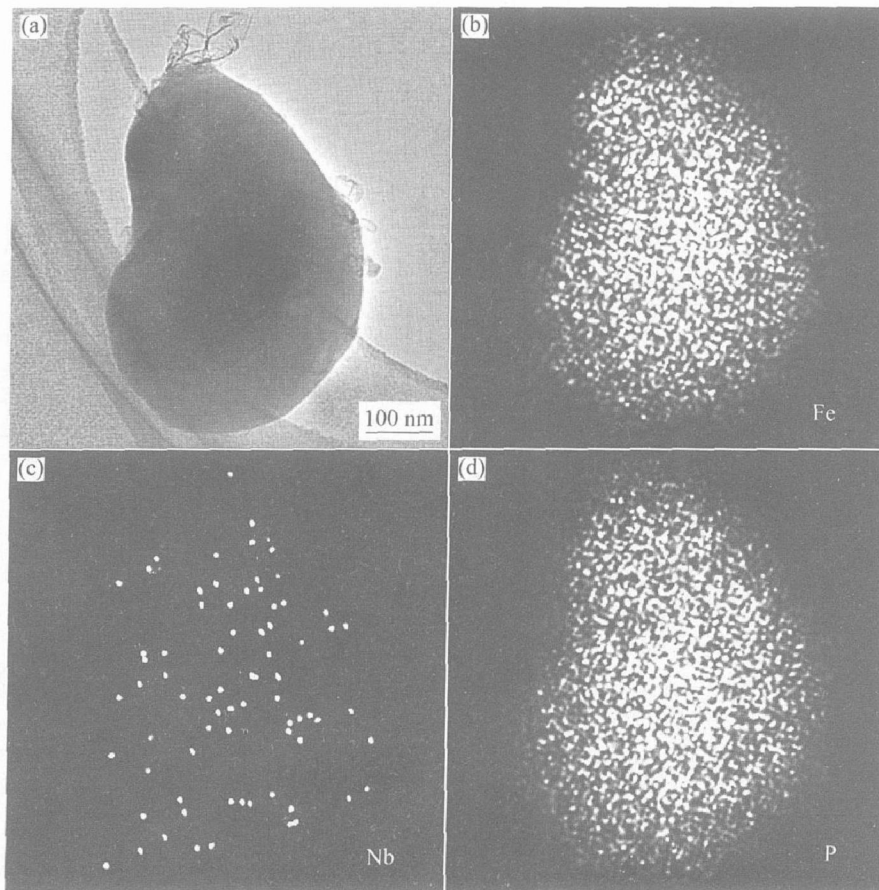


图 4 Nb 掺杂量为 1.0% 的 LiFePO_4/C 的 HRTEM 像及元素的面分布

Fig. 4 HRTEM image (a) and elemental mapping distributions ((b), (c) and (d)) of LiFePO_4/C doped with 1.0% Nb

布呈现明显的“中间多、四周少”特征。这种分布特征与 P、Fe 基本一致，属于典型的“体内分布”特征。这一点与 Delacourt 等^[15]的研究结果不同。他们分别采用溶液干燥和机械球磨制备前驱体，然后

经 350 °C 和 700 °C 两次焙烧制备 Nb 掺杂 LiFePO_4 。他们发现无论采用哪种方法，合成时添加的 Nb 并没有掺杂到 LiFePO_4 晶格中，而是形成了包覆于 LiFePO_4 颗粒外面的 $\beta\text{-NbOPO}_4$ 或含 Fe、P、Nb、C、O 的非晶态复杂化合物。但图 4 所示的 Nb 的元

素分布特征表明, 本文作者采用一步法固相合成的 Nb 掺杂 LiFePO₄/C 中, 掺杂元素 Nb(至少其中的一部分)已经固溶到 LiFePO₄ 晶体中。但由于掺杂量(或固容量)较少, 有关 Nb 的占位特征和分布特征尚待进一步的深入研究。

图 5 所示为 Nb 掺杂 LiFePO₄/C 正极材料的首次 1 C 充放电曲线。从图中可以看出, 未掺杂试样首次 1 C 放电容量接近 120 mA · h/g, 高于本课题组的前期研究结果^[17]。说明在确保合成反应完全的前提下, 适当降低焙烧温度是有益的。当掺杂 0.5 和 1.0 mol% Nb 后, LiFePO₄/C 正极材料的首次 1 C 放电容量分别上升到 130 和 140 mA · h/g 左右。证明 Nb 掺杂可有效提高材料的大电流充放电容量。但是, 当 Nb 掺杂量继续增加时, 材料的放电容量依次降低。由于本实验 Nb 的最高含量只相当于 Li 摩尔量的 2%, Nb 掺杂所引起的材料中 Li 量的减少最多只相当于 3.4 mA · h/g 容量。所以过量 Nb 掺杂所引起的容量下降只能被认为是形成了某种阻碍电子或 Li⁺ 迁移的微结构特征, 例如形成非导电相。进一步的影响机制讨论尚待研究。

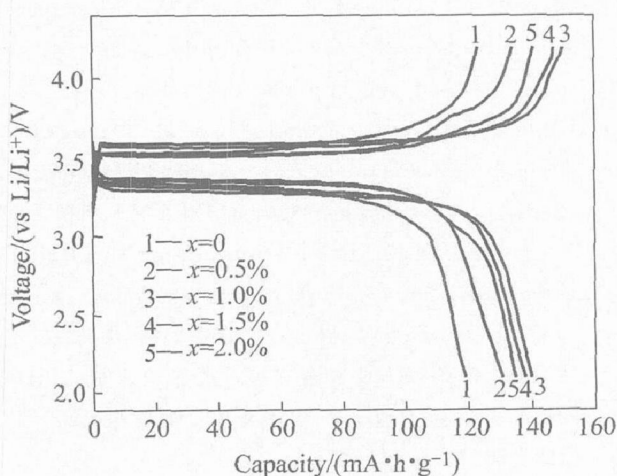


图 5 固相合成 Nb 掺杂 LiFePO₄/C 正极材料的首次 1 C 充放电曲线

Fig. 5 Initial charge/discharge voltage profiles of Nb doped LiFePO₄/C at 1 C

图 6 所示为 Nb 掺杂 LiFePO₄/C 在充放电前的交流阻抗谱。由图可见, 所有试样的阻抗谱都由一个压扁的高频半圆和一条低频直线构成, 说明所有试样具有相似的阻抗特征。随着 Nb 掺杂量从 $x = 0$ 到 $x = 1.0\%$, 高频半圆的 Z' 值从 600 Ω 下降到 370 Ω ; 当掺杂量继续升高到 $x = 1.5\%$ 和 $x = 2.0\%$

时, Z' 值又随之上升。这种随 Nb 掺杂量变化的阻抗特征与在图 5 所示的 1 C 充放电容量变化趋势是一致的。

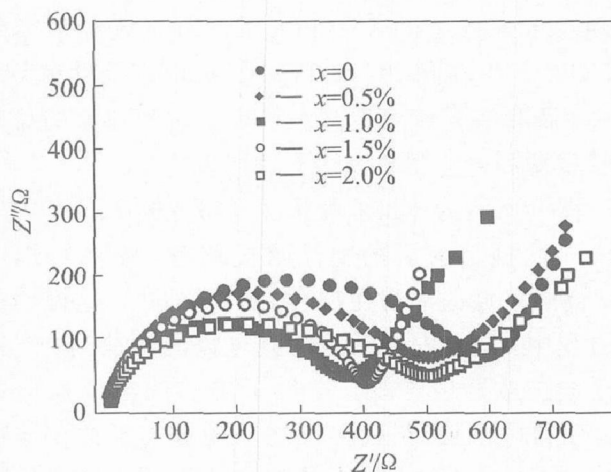


图 6 Nb 掺杂 LiFePO₄/C 正极材料的交流阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance plots of Nb doped LiFePO₄/C

图 7 所示为 LiFePO₄/C 和 Nb 掺杂量为 1.0% 的 LiFePO₄/C 在不同充放电倍率下连续循环时的放电容量。从图中可以看到, 与未掺杂的 LiFePO₄/C 相比, 1.0% Nb 掺杂的 LiFePO₄/C 不仅在相同倍率下容量较高, 而且表现出更优异的循环性能。2 C 放电容量在 130 mA · h/g 左右并保持 100 次循环无衰减, 4 C 放电容量也达到 105 mA · h/g。特别是经过 100 次 2 C 循环和近 10 次 4 C 充放电后, 1 C 循环放电容量仍接近 145 mA · h/g, 甚至略高

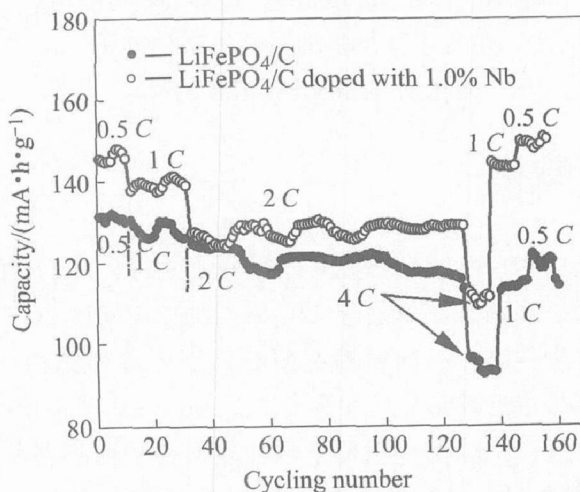


图 7 固相合成 LiFePO₄/C 和 Nb 掺杂量为 1.0% 的 LiFePO₄/C 在不同倍率下连续循环时的放电容量

Fig. 7 Discharge capacities of LiFePO₄/C and 1.0% Nb doped LiFePO₄/C in continuous cycling at various rates

于初始的 $140 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 容量。这表明, 适量掺杂 Nb, 不仅有助于提高材料的电化学容量, 而且有利于材料循环稳定性的进一步提高。在图 7 中, 我们发现对于未掺杂的 LiFePO_4/C , 当充放电倍率从 0.5 C 依次提高到 1 C 和 2 C 时, 放电容量没有突然下降, 而呈现连续衰退现象。有关这种现象的材料特性根源和电化学机制还有待研究。

图 8 所示为 Nb 掺杂量为 1.0% 的 LiFePO_4/C 在 158 次循环前后的交流阻抗比较。由图可以看到, 高频区域的半圆在循环后明显缩小。这说明循环过程中, 随着电解液渗透到电极的颗粒当中, 锂离子的扩散通道增加, 产生了更多的激活反应位置, 使得电解液/正极界面之间的锂离子的传输速度加快, 导电性增加, 电解液和正极之间的阻抗随之下降^[19]。

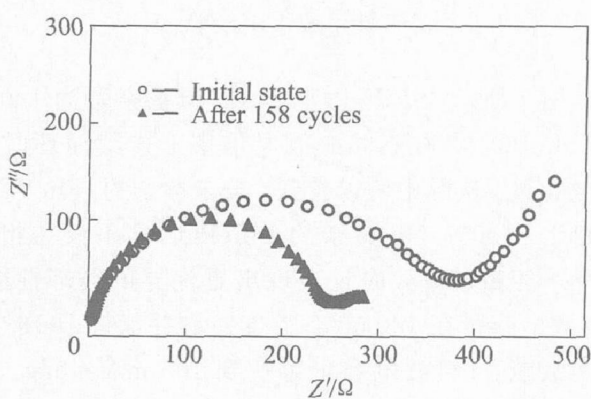


图 8 Nb 掺杂量为 1.0% 的 LiFePO_4/C 在 158 次循环前后的交流阻抗谱

Fig. 8 Electrochemical impedance plots of 1.0% Nb doped LiFePO_4/C before and after 158 cycles

3 结论

用 Nb_2O_5 、 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和聚丙烯一步固相法合成了 Nb 掺杂的 LiFePO_4/C 。合成产物具有完整的橄榄石型 LiFePO_4 晶体结构, 粉末形状接近球形, 尺寸为 $100 \sim 500 \text{ nm}$, 碳含量(质量分数)为 2.6% , 包覆于颗粒表面并呈薄膜网状连通颗粒之间。Nb 掺杂 LiFePO_4/C 正极材料的电化学性能在 $x = 0 \sim 1.0\%$ (摩尔分数) 范围内随 Nb 掺杂量增加而显著提高, 但继续增加 Nb 掺杂量会下降。在本实验范围内, 名义成分为 $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的合成产物具有最好的电化学性能: 2 C 放电容量在 $130 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 左右并保持 100 次循环无衰减, 4 C 放电容量也达到 $105 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。特别是

经过 100 次 2 C 循环和近 10 次 4 C 充放电后, 1 C 循环放电容量仍接近 $145 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 表现出良好的高倍率充放电循环特性。

REFERENCES

[1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phosphor-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188 - 1194.

[2] MacNeil D D, Lu Z H, Chen Z H, et al. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes [J]. J Power Sources, 2002, 108(1-2): 8 - 14.

[3] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(5): 1609 - 1613.

[4] Takahashi M, Ohtsuka H, Akuto K, et al. Confirmation of long-term cyclability and high thermal stability of LiFePO_4 in prismatic lithium-ion cells [J]. J Electrochem Soc, 2005, A152(5): 899 - 904.

[5] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes [J]. Nat Mater, 2002, 1(2): 123 - 128.

[6] Herle P S, Ellis B, Coombs N, et al. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates [J]. Nat Mater, 2004, 3(3): 147 - 152.

[7] Yang S F, Zavalij P Y, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. Electrochem Commun, 2001, 3(9): 505 - 508.

[8] 庄大高, 赵新兵, 曹高劭, 等. 水热法合成 LiFePO_4 的形貌和反应机理 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 2034 - 2039.

ZHUANG Da-gao, ZHAO Xin-bing, CAO Gao-shao, et al. Morphology and reaction mechanism of LiFePO_4 prepared by hydrothermal synthesis [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2034 - 2039.

[9] Franger S, Le Cras F, Bourbon C, et al. Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties [J]. J Power Sources, 2003, 119: 252 - 257.

[10] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes [J]. J Electrochem Soc, 2001, A148(3): 224 - 229.

[11] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates [J]. Electrochem Solid State Lett, 2001,

- A4(10): 170 - 172.
- [12] 张 宝, 罗文斌, 李新海, 等. LiFePO₄/C 锂离子电
池正极材料的电化学性能[J]. 中国有色金属学报,
2005, 15(2): 300 - 304.
ZHANG Bao, LUO Wen-bin, LI Xin-hai, et al.
Electrochemical properties of LiFePO₄/C for cathode
material of lithium ion batteries [J]. The Chinese
Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 300 -
304.
- [13] Chung S Y, Chiang Y M. Microscale measurements
of the electrical conductivity of doped LiFePO₄ [J].
Electrochem Solid State Lett, 2003, A6(12): 278 -
281.
- [14] 倪江锋, 周恒辉, 陈继涛, 等. 金属氧化物掺杂改善
LiFePO₄ 电化学性能[J]. 无机化学学报, 2005, 21
(4): 472 - 476.
NI Jiang-feng, ZHOU Heng-hui, CHEN Ji-tao, et
al. Improvement of LiFePO₄ electrochemical perform-
ance by doping metal oxides [J]. Chinese J Inorg
Chem, 2005, 21(4): 472 - 476.
- [15] Delacourt C, Wurm C, Laffont L, et al. Electro-
chemical and electrical properties of Nb and/or C-
containing LiFePO₄ composites [J]. Solid State Ion,
2006, 177(3/4): 333 - 341.
- [16] Xie H, Zhou Z T. Physical and electrochemical prop-
erties of mix-doped lithium iron phosphate as cathode
material for lithium ion battery [J]. Electrochim Ac-
ta, 2006, 51(10): 2063 - 2067.
- [17] Mi C H, Zhao X B, Cao G S, et al. In situ synthesis
and properties of carbon-coated LiFePO₄ as Li ion
battery cathodes [J]. J Electrochem Soc, 2005, A152
(3): 483 - 487.
- [18] Shannon R D. Revised effective ionic radii and sys-
tematic studies of interatomic distances in halides and
chalcogenides [J]. Acta Crystallogr A, 1976, A32
(5): 751 - 767.
- [19] Liao X Z, Ma Z F, He Y S, et al. Electrochemical
behavior of LiFePO₄/C cathode material for recharge-
able lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 2005,
A152(10): 1969 - 1973.

(编辑 何学锋)