

钒钛材料与应用

钒/镍离子掺杂 LiFePO_4 的制备及其电化学性能

刘甜甜¹, 崔旭梅¹, 王宁军², 李娜丽¹

(1.攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2.攀枝花学院土木与建筑工程学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 以水/乙醇作溶剂, 采用溶剂热法制备合成了钒/镍离子掺杂的锂离子电池正极材料 LiFePO_4 , 利用 X 射线衍射仪(XRD) 和扫描电镜(SEM) 对试验所得样品进行物相和形貌分析, 通过恒流充放电测试仪以及电化学工作站对样品的电化学性能进行了研究。结果表明: 掺杂钒和镍离子后样品的充放电电压平台差均比未掺杂样品小, 当钒离子掺杂量 1% 以及镍离子掺杂量为 1% 时, 在 2.5~4.3 V、0.2C 和常温下电池的首次放电比容量分别为 124.9、113.5 mAh/g。常温下钒离子掺杂量 1% 时循环性能最佳, 循环 50 次后放电比容量为 114.4 mAh/g, 容量保持率为 91.59%。镍掺杂量为 1% 样品在低温条件(0 °C) 下具有最高的首次放电比容量 103.1 mAh/g。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸铁锂; 掺杂改性; 电化学性能

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)03-0047-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.03.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation and Electrochemical Performances of Vanadium or Nickel Doped Lithium Iron Phosphates

Liu Tiantian¹, Cui Xumei¹, Wang Ningjun², Li Nali¹

(1.College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2.School of Civil Engineering & Architecture, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In this paper, the vanadium or nickel doped cathode material LiFePO_4 for lithium ion battery was synthesized by solvothermal method using water/ethanol as the solvent. The crystal phases and microstructures of the samples were characterized by XRD and SEM, respectively. Furthermore, the electrochemical performances of LiFePO_4 /carbon composites were studied by the methods of constant AC impedance and cyclic voltammetry. Through the constant current charge and discharge test, the results indicate that the difference between the charge and discharge voltage of the samples doped by vanadium and nickel ions is smaller than that of the undoped sample. The samples with 1% vanadium ion doping and 1% nickel ion doping respectively have an initial discharge specific capacity of 124.9 mAh/g and 113.5 mAh/g at 2.5~4.3 V, 0.2C and room temperature. And the sample with 1% vanadium ion doping has the best cycle performance with 114.4 mAh/g of specific discharge capacity and 91.59% of capacity retention rate after 50 cycles. The sample with 1% nickel ion doping has the highest initial discharge specific capacity of 103.1 mAh/g at 0 °C.

Key words: lithium ion battery; cathode material; LiFePO_4 ; doping modification; electrochemical performances

收稿日期: 2020-01-10

基金项目: 攀枝花市科技计划项目(2017CY-S-1-2); 攀枝花市领军型技术创新人才培养计划项目(2015ZX-7)。

作者简介: 刘甜甜(1988—), 女, 河南商丘人, 硕士研究生, 讲师, 主要研究方向为新能源材料, E-mail: 79087910@qq.com。

0 引言

能源危机和环境污染已成为人类社会进步过程中面临的巨大挑战^[1-4],而在此挑战中,石油资源的稀缺以及汽车尾气对大气的污染这两大问题特别地突出,亟需解决。清洁可再生的新能源,太阳能、风能、潮汐能等绿色自然能源因此走进人们视野,而化学电源可以将这些能源高效地转化为电能并稳定输出,是一种便捷的能源存储和转化装置。锂离子电池作为一种高能二次电池,以其能量密度大、输出电压和功率高、自放电小、绿色环保等优势备受关注,而且应用广泛。随着应用普及,对锂离子电池的能量密度要求越来越高,并要求其寿命更长。目前,制备高能量密度的锂离子电池是科研工作者的共同追求,锂离子的能量储存性能主要由电池材料的性能决定,电池性能的提高主要取决于电极材料性能的提高。

橄榄石型磷酸铁锂(LiFePO_4)具有较高理论比容量(170 mAh/g),适中的充放电电压,高安全性,低廉的价格,环境友好等优点,被认为是很有前途的正极材料^[5-6]。锂离子电池的工作原理主要依赖于锂离子和电子在正负极间传输从而储存能量,因此制约磷酸铁锂应用的一个重要问题是电子和离子的迁移速率低,特别是在高倍率下容量衰减较明显^[7]。为了提高磷酸铁锂的电导率和离子扩散速率,人们进行了大量的研究。目前提高 LiFePO_4 性能的方法主要有碳包覆^[8-9]、金属离子掺杂^[10-15]、控制颗粒尺寸^[16]等,其中离子掺杂是最有效的一种^[17],掺杂主要是指在包覆碳层的 LiFePO_4 晶格中掺杂某些导电性好的离子,造成材料晶格产生缺陷从而改善晶体内部的导电性能。目前为止已有大量文献报道过掺杂少量金属离子可以大大改善 LiFePO_4 的电导率^[18],但掺杂对 LiFePO_4 充放电电压平台影响及材料低温性能研究较少。笔者以水/乙醇作溶剂,采用溶剂热法制备合成了钒和镍离子掺杂的锂离子电池正极材料 LiFePO_4 ,研究了掺杂钒离子及镍离子以及掺杂量对其结构、形貌、电压平台和电化学性能的影响。

1 试验部分

1.1 LiFePO_4 样品制备

首先按照摩尔比 $n(\text{Li}) : n(\text{Fe}) : n(\text{P}) = 3 : 1 : 1$ 称取样品,将称量好的七水硫酸亚铁和一水氢氧化

锂各自配成溶液,用移液管量取适量磷酸加入一水氢氧化锂溶液中,再将配制好的七水硫酸亚铁溶液加入上述氢氧化锂和磷酸的混合溶液中,此时将用于掺杂的六水硫酸镍或五氧化二钒加入溶液中,再量取适量无水乙醇加入上述溶液中,混合均匀后转移到高压釜中进行水热反应,将反应釜在箱式电阻炉中 180 ℃ 保温 12 h,待电阻炉自然冷却后取出抽滤干燥,得到磷酸铁锂前驱体,将干燥后的样品与葡萄糖按质量比 $m(\text{样品}) : m(\text{葡萄糖}) = 8 : 1$ 混合并在行星式球磨机中球磨 4 h,混合好后在真空管式烧结炉中 700 ℃ 煅烧 1 h 得到最终的碳包覆 LiFePO_4/C 样品,将未掺杂的 LiFePO_4/C 、钒掺杂量为 0.5% 和 1% 的 LiFePO_4/C 以及镍掺杂量为 1% 和 2% 的 LiFePO_4/C 样品分别标记为样品 A、B、C、D 和 E。

1.2 材料的分析、表征与性能测试

采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert3 Powder 型 X 射线粉末衍射仪对所得粉末样品进行物相分析,使用 Cu-K α 辐射源,测试时采用的管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,扫描的速度为 2 °/min,步长 0.03°,扫描角度范围(2θ)为 10°~70°。使用日本日立 Hitachi 公司 F3400N 型扫描电子显微镜对所得的粉末样品进行形貌分析。

按 80 : 10 : 10 的质量比,将 LiFePO_4/C 粉末、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)放入玛瑙研钵中混合、研磨均匀后转移至容量瓶中,后加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)在磁力加热搅拌器上搅拌 12 h 得到混合均匀的浆料,将所得的浆料均匀的涂覆在铝箔上,干燥后压制直径为 14 mm 的电极片。

将制备好的电极片为正极,金属锂片为负极,celgard2400 为隔膜,以 1 mol/L LiPF₆ 的(EC : DEC : DMC = 1 : 1 : 1)(体积比)的有机溶液为电解液,采用自制的泡沫镍片填充在电池壳内,在水氧含量值(质量分数)均小于 3×10^{-6} 且充满高纯氩气的手套箱内组装成 CR2016 型扣式电池。采用武汉市蓝电电子有限公司生产的 Land 充放电测试系统对组装后的电池分别在常温和低温下(0 ℃)测试了其充放电性能;常温下采用上海辰华 CHI650C 电化学工作站进行循环伏安测试及阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1 是未掺杂以及不同钒、镍离子掺杂的磷酸铁锂样品的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,五个样品

的 XRD 图谱与 LiFePO_4 标准卡片对比具有相同的特征峰,说明试验制得的样品为纯相 LiFePO_4 ,且金属离子掺杂进入磷酸铁锂晶体结构内部但并未影响磷酸铁锂晶体结构。五个样品的衍射峰峰型尖锐,强度较高,说明试验制得的样品结晶性能良好。同时样品均采用碳包覆提高其电化学性能,掺碳样品与标准图谱的衍射峰位置均相同,说明碳的加入并不会影响磷酸铁锂内在的结构。

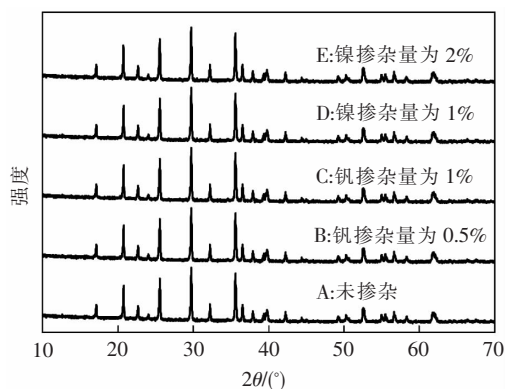


图1 LiFePO_4/C 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LiFePO_4/C samples

2.2 样品的形貌分析

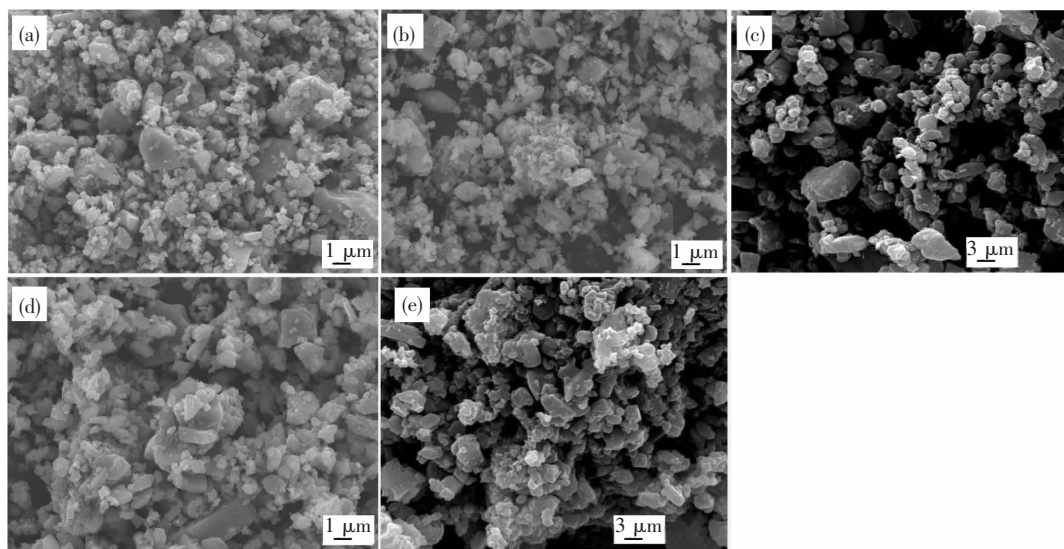
图2是不同掺杂 LiFePO_4 样品的 SEM 形貌,由图2可见,金属离子掺杂对于样品的形貌尺寸都有影响。A 样品少数为片状菱形但大多都是不规则的

形状,粒径在 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$,粒径相差较大且分布相对不均匀。掺钒后的 B、C 样品颗粒形状多为规则的菱形,尺寸范围在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,分布更均匀,颗粒更细小。掺镍的 D、E 样品在形貌上没有多大变化,但是颗粒更均匀细小。理论上来说,样品颗粒更细,更有利于 Li^+ 的嵌入脱出,材料的电化学性能更好。

2.3 电化学性能研究

2.3.1 LiFePO_4/C 样品的恒流充放电性能研究

图3为常温不同掺杂 LiFePO_4 样品在 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ 和 0.2C 倍率下的首次充放电曲线。从图3可以看出,5条充放电曲线均比较平滑,放电平台也比较平稳。未掺杂的 LiFePO_4/C 样品 A 的充电电压平台在 3.51 V ,放电电压平台在 3.34 V ,电压平台差为 170 mV ,掺杂后的试样 B、C、D、E 的充电电压平台分别为 3.45 、 3.47 、 3.46 、 3.48 V ,放电电压平台分别为 3.38 、 3.37 、 3.37 、 3.36 V ,电压平台差分别为 70 、 100 、 90 、 120 mV ,均比未掺杂样品 A 的充放电电压平台差小。掺杂后样品的放电电位升高,充放电电压平台间距减小,说明掺杂后的材料极化降低。另外,未掺杂的 LiFePO_4/C 样品的首次放电比容量为 111.3 mAh/g ,掺钒量为 1% 时,首次放电比容量达到 124.9 mAh/g ,掺镍量为 1% 时,首次放电比容量达到 113.5 mAh/g ,这说明钒离子和镍离子的掺杂提高了 LiFePO_4/C 样品的放电比容量。



(a)试样 A;(b)试样 B;(c)试样 C;(d)试样 D;(e)试样 E

图2 LiFePO_4/C 样品的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of LiFePO_4/C samples

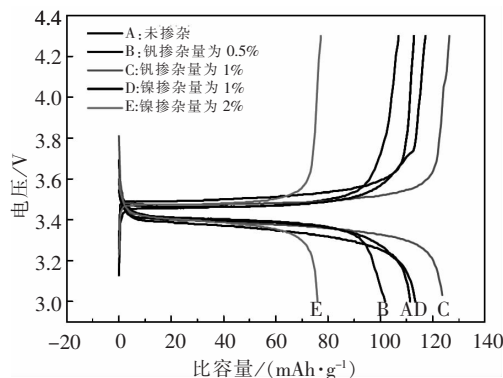


图3 LiFePO_4/C 样品常温下的首次充放电曲线
Fig.3 The initial charge/discharge curves of LiFePO_4/C samples at room temperature

图4是 0°C 下不同掺杂 LiFePO_4 样品在电压 $2.5\sim 4.3\text{ V}$ 和 0.2C 倍率下的首次充放电曲线。从图4可以看出 0°C 下电池充放电曲线平滑,放电平台稳定。充电平台在 3.5 V 左右,放电平台在 3.4 V 附近,充放电平台都和常温下保持一致。A样品、C样品以及D样品在低温时首次放电比容量分别为 91.8 、 97.0 mAh/g 以及 103.1 mAh/g ,这说明,在低温下钒离子和镍离子掺杂仍然能够提高磷酸铁锂样品的放电比容量。

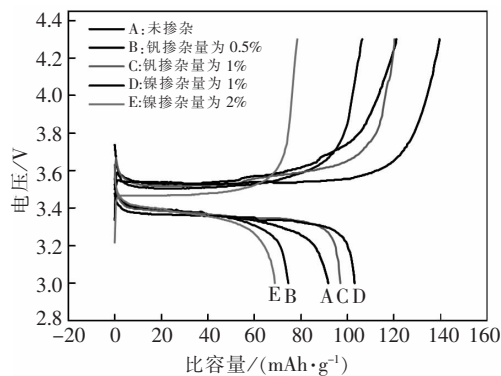


图4 LiFePO_4/C 样品 0°C 下的首次充放电曲线
Fig.4 The initial charge/discharge curve of LiFePO_4/C samples at 0°C

2.3.2 循环性能研究

图5是不同掺杂 LiFePO_4 样品常温下在 $2.5\sim 4.3\text{ V}$ 和 0.2C 倍率下的循环性能曲线。从图5可以看出,5个样品循环50次后循环性能很好,容量保持率均在85%以上。样品A、B、C、D、E首次放电比容量分别为 111.3 、 103.7 、 124.9 、 113.5 、 74.6 mAh/g 。

循环50次后放电比容量分别为 101 、 93.1 、 114.4 、 96.8 、 75 mAh/g ,容量保持率分别为 90.75% 、 89.78% 、 91.59% 、 85.29% 、 100.54% 。从图5可以看出,性能最好的样品是掺杂量为1%的磷酸铁锂,其不仅放电比容量高而且循环性最好。

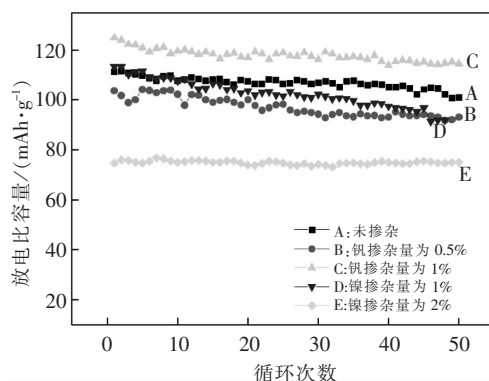


图5 LiFePO_4/C 样品的循环性能
Fig.5 Cycle performance LiFePO_4/C samples

2.4 样品阻抗分析研究

图6为不同掺杂 LiFePO_4 的交流阻抗图谱,由图6可知,图谱均由高频区的半圆和低频区的直线组成,且直线与 X 轴之间有一定夹角。高频区半圆对应电极表面上 Li^+/Li 之间的电荷转移以及相应的电容,低频区的斜线斜率主要表示为锂离子在固相中的半无限扩散阻抗,即材料的本征离子扩散电阻。

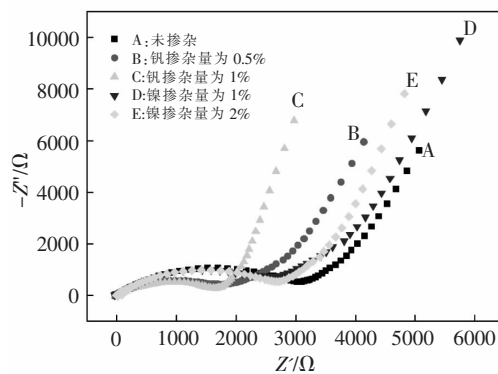


图6 LiFePO_4/C 交流阻抗图谱
Fig.6 The AC impedance spectroscopy of LiFePO_4/C samples

从图6可以看出,样品B、C、D、E在高频区的半圆半径均比不掺杂的样品A小,表明掺杂钒和镍离子能降低材料的电荷转移阻抗,低频处的斜线斜率越大,则材料的本征离子扩散阻抗越小,样品C(掺

杂钒的含量为 1%) 在低频区的斜线斜率最大,表明材料的半无限扩散阻抗最小, Li^+ 离子扩散电阻最小。这也与前面分析样品 C 具有最好的循环性能相一致。

2.5 样品循环伏安分析研究

图 7 为不同掺杂 LiFePO_4/C 样品在 2.5~4.3 V 电压 0.1 mV/s 扫速时的循环伏安曲线。

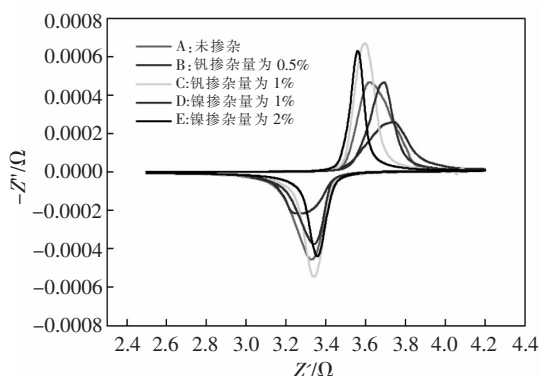


图 7 LiFePO_4/C 样品的循环伏安曲线
Fig.7 The cyclic voltammetric curves of LiFePO_4/C samples

由图 7 可知 5 个 LiFePO_4/C 样品的氧化和还原都分别出现两个面积基本相同的峰,两个峰分别代表锂脱出和嵌入过程的两个反应阶段,与充放电试验结果一致。图中只有一对氧化还原峰,表明在氧化还原过程中发生的是单电子得失的电化学反应,钒和镍取代了 Fe^{2+} 的位置进入 LiFePO_4 骨架并且未改变骨架

的结构,所有的曲线都在 3.5 V 附近出现氧化峰,在 3.4 V 附近出现还原峰,这与其在 3.5 V 附近出现的充电平台和 3.4 V 附近出现的放电平台相对应。曲线还显示掺杂样品比未掺杂样品 LiFePO_4/C 具有更尖锐的氧化还原峰,峰值电流更大,氧化还原峰的电势差明显减小,表明离子掺杂提高了 Li^+ 的迁移速率,在一定程度上增大了电池容量。

3 结论

采用溶剂热法合成了一系列离子掺杂的 LiFePO_4/C 复合材料,研究结果表明:

1) 掺杂后的 LiFePO_4 依然保持着完整的橄榄石型结构,并且钒离子掺杂和镍离子掺杂都能改善 LiFePO_4 正极材料的电化学性能。

2) 掺杂后样品的充放电电压平台差均比未掺杂样品 A 的要小,其中当钒、镍离子掺杂量分别为 1% 时,在 2.5~4.3 V 电压范围 0.2C 下的首次放电比容量分别为 124.9 mAh/g 和 113.5 mAh/g,循环 50 次后放电比容量分别为 114.4 mAh/g 与 96.8 mAh/g,容量保持率分别为 91.59% 和 85.29%。

3) 采用交流阻抗和循环伏安对 LiFePO_4/C 复合材料的动力学过程进行了研究,结果表明 LiFePO_4/C 材料在充放电过程中只发生一种氧化还原反应,经过钒离子和镍离子掺杂后得到的材料,在锂离子嵌入/脱出的过程中极化程度下降,可逆性较好,由于电极表面的电荷传输引起电化学阻抗变小,能有效提高磷酸铁锂材料的电化学性能。

参考文献

- [1] Subramanian V, Karki K, Rambabu B. Synthesis and electrochemical properties of submicron $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. Solid State Ionics, 2014, 175(1-4): 315-318.
- [2] Li X L, Wang W D, Shi C W, et al. Structural and electrochemical characterization of LiFePO_4/C prepared by a sol-gel route with long-and short-chain carbon sources [J]. Solid State Electrochem., 2008, 13(6): 921-926.
- [3] Guo X F, Zhan H, Zhou Y H. Investigation on the microwave-derived LiFePO_4/C cathode material [J]. Solid State Ionics, 2009, 80: 386-391.
- [4] Yang Y X, Xu W W, Guo R S, et al. Synthesis and electrochemical properties of Zn-doped carbon coated lithium vanadium phosphate cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 269(4): 15-23.
- [5] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough G B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochem. Soc., 1997, 144(4): 1188-1194.
- [6] Prosini P P, Cane D, Pasquali M. Versatile synthesis of carbon-rich LiFePO_4 enhancing its electrochemical properties [J]. Electrochem. Acta, 2001, 46: 3517-3523.
- [7] Cheng Fei. Controllable synthesis of lithium iron phosphate as cathode materials for lithium-ion batteries [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.

- (程菲.锂离子电池正极材料磷酸铁锂的可控合成及其电化学行为研究[D].大连:大连理工大学,2013.)
- [8] Liu Quanbing ,Luo Chuanxi ,Song Huiyu *et al.* Review on modification of LiFePO_4 by coating and doping[J]. Chinese Journal of Power Sources ,2011(3) : 325-329.
- (刘全兵,罗传喜,宋慧宇,等.磷酸铁锂包覆与掺杂改性研究进展[J].电源技术,2011(3):325-329.)
- [9] Zhang Xiaoping ,Hu Yong ,Hong Wei *et al.* Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials by a two-step solid-phase carbon coating method[J]. Journal of Functional Materials ,2018 ,49(5) : 5006-5015.
- (张晓萍,胡勇,洪伟,等.两步固相碳包覆法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料及其性能研究[J].功能材料,2018,49(5):5006-5015.)
- [10] Zhang Jing ,Ye Yibin ,Lai Heng. Preparation of Mn-doped LiFePO_4 and studies on its electrochemical behavior[J]. Journal of Fujian Normal University(Natural Science Edition) ,2013(1) : 53-57.
- (张静,叶一斌,赖恒.掺锰磷酸铁锂的制备及电化学特性研究[J].福建师范大学学报(自然科学版),2013(1):53-57.)
- [11] Mao Jiayu ,Xiao Yang. Research progress in doping modification of LiFePO_4/C cathode material[J]. Inorganic Chemicals Industry ,2016(1) : 13-16 ,34.
- (毛佳宇,肖杨.正极材料 LiFePO_4/C 掺杂改性的研究进展[J].无机盐工业,2016(1):13-16,34.)
- [12] Wang Entong. Electrochemical performance test of sodium doped LiFePO_4 in lithium ion battery [J]. World Nonferrous Metals ,2017(23) : 27-29.
- (王恩通.锂离子电池钠掺杂 LiFePO_4 的电化学性能测试[J].世界有色金属,2017(23):27-29.)
- [13] Jiang Hong ,Guo Ruisong ,Sun Dandan *et al.* Electrochemical performance of MnO_2 modified $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society ,2018 ,46(8) : 1162-1168.
- [14] Li Chao ,Liu Shuping ,Feng Xueru *et al.* Carbon thermal reduction preparation and characterization of Mg-doped lithium iron phosphate [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy) ,2018(10) : 60-63.
- (李超,刘述平,冯雪茹,等.镁掺杂磷酸铁锂的碳热还原法制备及表征[J].有色金属(冶炼部分),2018(10):60-63.)
- [15] Liu Yong ,Wang Fei ,Wei Zhizhong *et al.* Effect of Zn doped on electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ [J]. Journal of Henan Science and Technology University(Natural Science Edition) ,2018 ,39(5) : 1-6 ,11.
- (柳勇,王飞,魏治中,等.锌掺杂对包碳磷酸钒锂电化学性能的影响[J].河南科技大学学报(自然科学版),2018,39(5):1-6,11.)
- [16] Tang Hong ,Guo Xiaodong ,Zhong Benhe *et al.* Effect of Nb source and doping site on electrochemical performance of LiFePO_4/C [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry ,2012 ,28(4) : 809-814.
- (唐红,郭孝东,钟本和,等.铌源和掺杂位置对 LiFePO_4/C 电化学性能的影响[J].无机化学学报,2012,28(4):809-814.)
- [17] Wang Jiangfeng ,Chen Dan ,Wu Wei *et al.* Extraction of molybdenum and nickel from roasted Ni-Mo ore by hydrochloric acid leaching ,sulphation roasting and water leaching [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China ,2017 ,27: 2239-2248.
- [18] Hong J ,Wang X L ,Wang Q *et al.* Structure and electrochemistry of vanadium-modified LiFePO_4 [J]. J. Phys. Chem. ,2012 ,116(39) : 20787-20793.

编辑 杨冬梅

攀钢研究院技术发展研究中心完成液态金属专题调研

(2020年3月13日消息)日前,攀钢研究院技术发展研究中心针对高科技领域的战略材料—液态金属展开专题调研,对其性能特征、应用案例和产业化案例展开了详细论述。

报告认为,液态金属是主导未来高科技竞争的超级材料之一,是金属领域少有的拥有高利润增长空间的产品,但由于目前业界在成分体系、微观组织与性能之间的研究方面还不够充分,因而也限制了应用的推广。通过调研,对攀钢研究院是否开展液态金属研究提供了较为详细、可靠的资料参考。

(高爱芳 供稿)