

文章编号: 1006-4710(2006)01-0082-03

正极材料磷酸亚铁锂的共沉淀合成 和 Mn^{2+} 掺杂的研究

杨蓉^{1,2}, 宋晓平¹, 姚秉华², 汪飞¹, 赵铭姝¹

(1. 西安交通大学 理学院, 陕西 西安 710049; 2. 西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 研究了以氢氧化锂、硫酸亚铁铵和磷酸氢二铵为原料, 利用液相共沉淀法制备 $LiFePO_4$ 正极材料和掺杂 Mn^{2+} 的 $LiFePO_4$ 改性正极材料, 并对其进行 XRD、SEM 分析和电化学性能测试。分析得出, 利用液相共沉淀法掺杂 Mn^{2+} 的正极材料的初始放电比容量为 132.9 mAhg^{-1} , 且循环 10 次后, 容量仍有 124.5 mAhg^{-1} , 容量衰减率仅为 6.32%。表明少量 Mn^{2+} 的掺杂没有改变 $LiFePO_4$ 的晶体结构, 且使材料的电化学性能有所提高。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸亚铁锂; 共沉淀法; 掺杂

中图分类号: TM912 文献标识码: A

Research on Co-Precipitation Synthesis and Mn^{2+} Doping of Cathode Materials- $LiFePO_4$

YANG Rong^{1,2}, SONG Xiao-ping¹, YAO Bing-hua², WANG Fei¹, ZHAO Ming-shu¹

(1. Faculty of Sciences, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049, China;

2. Faculty of Sciences, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: This paper studies $LiFePO_4$ cathode materials and Mn^{2+} -doped $LiFePO_4$ denatured cathode material prepared by liquid co-precipitation method with lithium hydroxide, ammonium ferrous sulfate and di-ammonium phosphate as raw materials. Their samples are analyzed by XRD and SEM and their electrochemical performances are tested. The analytical and testing results indicate that the initial discharge specific capacity of Mn^{2+} -doped cathode material prepared by liquid co-precipitation method is 132.9 mAhg^{-1} , and that after the circulations for 10 times, its capacity is still 124.5 mAhg^{-1} , with its attenuation rate of 6.30%, whereby indicating that a small amount of Mn^{2+} doping can not change $LiFePO_4$ crystal structure but improve electrochemical performances of material.

Key words: lithium-ion battery; cathode materials; lithium iron phosphate; co-precipitation method; doping

锂离子电池的应用前景十分广阔。橄榄石型 $LiFePO_4$ 被认为是极有潜力的锂离子电池正极材料^[1~4], 铁的资源丰富, 对环境友好, 价格低廉。 $LiFePO_4$ 理论比容量为 170 mAhg^{-1} , 且相对与锂金属负极具有平坦而适中的电压平台(3.4V)和较好的循环性能。文献报道^[4]用于 $LiFePO_4$ 的合成方法主要是固相法、水热法、碳热还原法、凝胶法等, 大多存在制备周期长、颗粒较大、产物不纯、制备条件苛刻等缺点, 且纯 $LiFePO_4$ 的离子传导率和电子

传导率较低。如何改善 $LiFePO_4$ 的导电性能及提高锂离子在材料本体及固液界面之间的迁移速度是该类材料能否实际应用的关键^[3,5]。因此, 目前该类材料合成和改性研究的重点集中在提高材料的电导率^[6]。对该材料的改性研究主要在两个方面: 一是碳的分散和包覆^[3], 二是金属粒子或金属离子的掺杂^[7]。然而利用碳或金属粒子分散和包覆时, 主要改变了 $LiFePO_4$ 颗粒之间的导电性, 而对 $LiFePO_4$ 颗粒内部的导电性却影响甚微。Chiang^[7]

收稿日期: 2005-10-13

基金项目: 陕西省教育厅资助项目(04JK225); 西安交通大学自然科学基金资助项目(0900573031); 西安理工大学校基金资助项目(210505)。

作者简介: 杨蓉(1973-), 女, 陕西西安人, 讲师, 西安交通大学理学院材料物理系博士生, 研究方向为材料物理化学。
E-mail: yangrong@xaut.edu.cn。

等人采用固相法对 LiFePO₄ 进行了高价金属离子的掺杂研究, 得到了具有优良导电性能的材料。本文利用液相共沉淀法制备纯 LiFePO₄, 用共沉淀法掺杂方式制备出掺 Mn²⁺ 的 LiFePO₄ 粉体正极材料, 并对其进行 XRD、SEM 分析和电化学性能测试。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验仪器: 日本 Piguku Rotaflex D/MAX-RC 多晶转靶 X-射线衍射仪 (CuK α 辐射, $\lambda = 0.15406$ nm, 石磨单色器), 日本电子 JSM-5610 型扫描电子显微镜, ArbinBT-2000 型电化学性能测试仪 (美国 Arbin 公司)。

实验试剂: 氢氧化锂、硫酸亚铁铵、磷酸氢二铵、乙酸锰、抗坏血酸、乙炔黑和锂片。

1.2 正极材料的制备

将适量 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 与溶液 (NH₄)₂HPO₄ 溶液按一定的化学计量比混合置于磁力搅拌器上, 并加入一定量的抗坏血酸溶液, 同时滴加入适量 LiOH 溶液, 并用调节 pH 值, 搅拌反应一段时间, 将沉淀于一定温度下陈化 4~6 h, 抽滤, 用除氧蒸馏水反复洗涤沉淀即得到 LiFePO₄ 前驱体, 将前驱体在 80°C 真空干燥 8 h, 再于 550°C 氩气气氛下煅烧 12 h, 即得到纯的 LiFePO₄ 粉体, 样品记为 A1。

实验方法和条件同上, 只在滴加入 LiOH 溶液的同时加入 1% (摩尔百分比) [Mn(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O] 溶液。制备出掺 Mn²⁺ 的 LiFePO₄ 粉体, 样品编号为 C1。

1.3 电池组装测试

以锂片为负极, 正极材料由样品、乙炔黑和粘结剂按质量比 75 : 20 : 5 组成, 隔膜为聚丙烯微孔膜 (Celgerd 2400), LiPF₆/EC + DMC (1 : 1) 作电解液。在相对湿度小于 2% 的惰性气体手套箱中组装双电极实验电池, 在 ArbinBT-2000 型电池测试仪上测试实验电池的电化学性能, 充放电倍率为 0.1 C, 充放电电压范围为 2.4~4.0 V。

2 结果与讨论

2.1 样品分析

采用日本理学 Rigaku D/MAX-2400 多晶转靶 X-射线衍射仪 (XRD) 进行 X 射线衍射分析, Cu 靶的 K α 为辐射源, 扫描范围为 10°~60°, 扫描速度为 8°/min。图 1 为样品 A1 和 C1 的 XRD 图谱。从 XRD 图可以看出, 由于掺杂的离子量很少, 并且掺

杂离子在其中以固溶体形式存在, 没有改变 LiFePO₄ 的晶体结构, 所以利用液相共沉淀制备的未掺杂的样品 A1 和掺杂 Mn²⁺ 的样品 C1 均保持与 LiFePO₄ 的标准 XRD 谱 (卡片编号 19-0721) 相同的晶体结构, 说明掺杂 Mn²⁺ 不会影响 LiFePO₄ 的晶体结构。

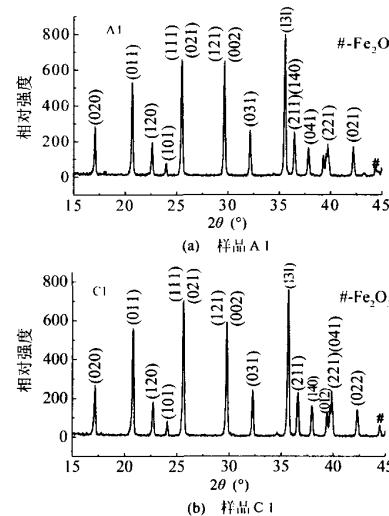


图 1 两种样品 LiFePO₄ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra of two samples of LiFePO₄

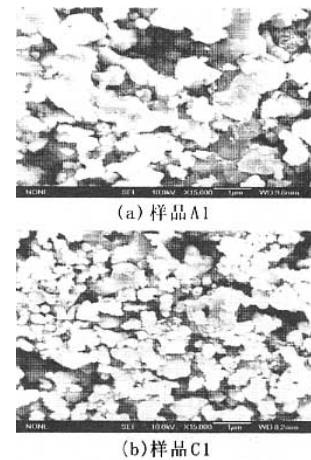


图 2 两种样品 LiFePO₄ 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of two samples of LiFePO₄

2.2 样品形貌

图 2 为样品 A1 和 C1 的 SEM 图。从图中可以看出, 纯的 LiFePO₄ 样品 A1 晶体粒径较大, 晶体生长完整, 且粒径较宽; 而在相同实验条件下制备的掺杂 Mn²⁺ 的 LiFePO₄ 样品 C1 的晶粒明显变小, 粒径在 1 μm 左右, 说明掺杂金属离子在一定程度上降低了 LiFePO₄ 的晶粒大小。锂离子的扩散情况决

定了 LiFePO_4 的实际容量的高低,而锂离子的扩散速率又取决于的粒径的大小。粒径越小,范围越窄,越有利于锂离子的扩散,则实际容量就越大。

图3与表1为样品C1的能谱分析结果。

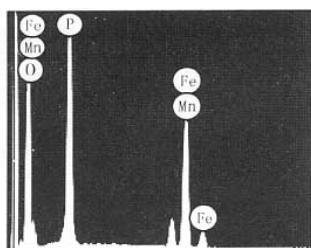


图3 样品C1的能谱图
Fig. 3 EDS spectra of samples C1

表1 样品C1的能谱分析结果
Tab. 1 Energy dispersive spectroscopy (EDS) pattern of sample C1

元素	重量 /%	原子 /%
O K	39.88	64.28
P K	19.39	15.62
Mn K	0.94	3.23
Fe K	38.80	16.87
Totals	100.00	—

2.3 样品的电化学性能

为了考察样品的电化学性能,分别用样品A1和C1作为正极材料组装成实验电池,在室温条件下进行电化学性能测试。

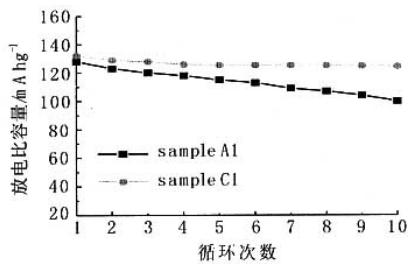


图4 两种样品放电循环性能曲线
Fig. 4 Cycling performance of two samples of LiFePO_4 at room temperature

图4为样品A1和C1在室温以0.1C倍率恒电流充放电所得的放电比容量循环性能曲线。由图可看出,样品A1的首次放电比容量为 127.0 mAhg^{-1} ,样品C1的首次放电比容量为 132.9 mAhg^{-1} ,且容量随循环次数的增加衰减较慢。少量锰的掺杂导致了烧结过程产生晶体结构缺陷,避免了生成过大晶粒不利于 Li^+ 脱出和嵌入,使导电性得到改善;文献报道^[7]未掺杂的 LiFePO_4 活化能接近500 meV,而掺杂的 LiFePO_4 活化能只有60~80 meV。第一

性原理计算的结果表明, LiFePO_4 是一种半导体,导带与价带之间的能级宽度约在0.3 eV。单独的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的导电性都比较差,掺杂后形成的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 混合价态,可以有效地增强 LiFePO_4 导电性,从而使得材料的循环容量和循环可逆性能有所改善。而且液相共沉淀法的反应物混合均匀,其产物粒径小,范围窄,越有利于锂离子的扩散,则实际容量就越大。

3 结论

利用液相共沉淀法制备 LiFePO_4 正极材料和掺杂 Mn^{2+} 的 LiFePO_4 改性正极材料,并对样品进行XRD、SEM分析和电化学性能测试。结果表明,利用液相共沉淀法方式制备的掺杂 Mn^{2+} 的 LiFePO_4 中掺杂离子以固溶体形式存在,没有改变 LiFePO_4 的晶体结构。掺杂 Mn^{2+} 后正极材料的初始放电比容量为 132.9 mAhg^{-1} ,高于未掺杂的 LiFePO_4 ,且循环10次后,容量仍有 124.5 mAhg^{-1} ,容量衰减率仅为6.32%。可见利用液相共沉淀法改性后的正极材料电化学性能有所提高。

参考文献:

- [1] Yamada A, Chung S C, Hino kuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes [J]. J Electrochim Soc, 2001, 148(3): A224-A229.
- [2] Huang H, Yin S C, Naz L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2001, 4(10): A170-A172.
- [3] Prosin P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a LiFePO_4 based composite cathode[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(23): 3517-3523.
- [4] Yang-Rong, Zhao Ming-shu, Wang-fei, et al. Development of LiFePO_4 as cathode material of Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2004, 34(6): 460-461.
- [5] Sylvain Franger, Frederic Le Cras, Carole Bourbon, et al. Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[J]. J Powers Sources, 2003, 119-121: 252-257.
- [6] Ni Jiang-feng, Zhou Heng-hui, Chen Ji-tao, et al. Effect on the electrochemical performance of lithium iron phosphate by Cr^{3+} ion doping[J]. Acta Phys -Chim Sin, 2004, 20(6): 582-586.
- [7] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. Nature Materials, 2002, 2: 123-128.

(责任编辑 陈洁)

正极材料磷酸亚铁锂的共沉淀合成和Mn²⁺掺杂的研究

作者:

杨蓉, 宋晓平, 姚秉华, 汪飞, 赵铭姝, YANG Rong, SONG Xiao-ping, YAO Bing-hua, WANG Fei, ZHAO Ming-shu

作者单位:

杨蓉, YANG Rong(西安交通大学, 理学院, 陕西, 西安, 710049; 西安理工大学, 理学院, 陕西, 西安, 710048), 宋晓平, 汪飞, 赵铭姝, SONG Xiao-ping, WANG Fei, ZHAO Ming-shu(西安交通大学, 理学院, 陕西, 西安, 710049), 姚秉华, YAO Bing-hua(西安理工大学, 理学院, 陕西, 西安, 710048)

刊名:

西安理工大学学报

[ISTIC PKU]

英文刊名:

JOURNAL OF XI'AN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

年, 卷(期):

2006, 22(1)

被引用次数:

2次

参考文献(7条)

1. Chung S Y;Bloking J T;Chiang Y M Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes 2002
2. Ni Jiang-feng;Zhou Heng-hui;Chen Ji-tao Effect on the electrochemical performance of lithium iron phosphate by Cr³⁺ ion doping[期刊论文]-Acta Phys-Chim Sin 2004(06)
3. Sylvain Franger;Frederic Le Cras;Carole Bourbon Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[外文期刊] 2003
4. Yang-Rong;Zhao Ming-shu;Wang-fei Development of LiFePO₄ as cathode material of Li-ion battery[期刊论文]-Battery Bimonthly 2004(06)
5. Prosini P P;Zane D;Pasquali M Improved electrochemical performance of a LiFePO₄ based composite cathode[外文期刊] 2001(23)
6. Huang H;Yin S C;Naz L F Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates 2001(10)
7. Yamada A;Chung S C;Hino kuma K Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes[外文期刊] 2001(03)

引证文献(2条)

1. 钟美娥. 周震涛. 林学好 橄榄石型LiFePO₄的掺锰改性研究[期刊论文]-电池工业 2009(3)
2. 黄兰香. 史鹏飞. 吴仕明 高性能LiFePO₄材料的研究[期刊论文]-化工新型材料 2007(10)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_xalgdxxb200601020.aspx