

Mg²⁺ 掺杂对正极材料 LiFePO₄ /C 结构和电化学性能的影响

王丽娜^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 以乙酸镁为镁源, 用 LiOH·H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、NH₄H₂PO₄ 为原料通过水溶液法制备了掺杂 Mg²⁺ 的 LiFePO₄/C 正极材料。用 XRD、SEM、恒流充放电测试、循环伏安 (CV) 和交流阻抗谱 (EIS) 方法, 研究了 Mg²⁺ 掺杂对 LiFePO₄/C 的结构、形貌及电化学性能的影响。研究表明, Mg²⁺ 掺杂没有改变 LiFePO₄ 橄榄石型的结构; 在 0.1 C (1C = 170 mAh·g⁻¹) 的充放电倍率下, Mg²⁺ 掺杂使正极材料首次放电比容量从 153 mAh·g⁻¹ 提高到 159 mAh·g⁻¹, 经 20 循环次后, 容量无损失; 电化学交流阻抗显示, 掺杂后材料阻抗 R_{ct} 从 463.1 Ω 减小到 322.8 Ω。

关键词: 乙酸镁; 掺杂; LiFePO₄/C; 锂离子电池

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)04-0053-05

1997 年 Padhi 小组^[1]发现橄榄石型 LiFePO₄ 可以作为锂离子电池正极材料, 因其具有安全性高、比容量高、成本低、高温性能好、环境友好等特点^[2] 而成为动力型锂离子电池的理想正极材料^[3]。但 LiFePO₄ 低的电子电导率和小 Li⁺ 扩散系数导致其应用受到很大的限制, 为了改善 LiFePO₄ 的不足, 近些年的研究主要集中在: 1) 通过改变制备工艺来减小颗粒粒径, 以缩短锂离子的扩散路程; 2) 采用碳包覆^[4], 以提高其表面电子电导率; 3) 掺杂金属离子以提高其本体电子电导率等^[5]。研究者 Barker^[6] 用氢氧化镁 [Mg(OH)₂] 做镁源, 通过碳热还原法首次合成了掺杂 Mg²⁺ 的样品, 改善了 LiFePO₄ 材料的本体电导率, 提高了材料的电化学性能。Zhao 等人^[7] 研究发现, Li_{0.9}Mg_{0.1}FePO₄ 材料的电化学性能优于 LiFePO₄。Mg²⁺ 掺杂提高了 LiFePO₄ 材料的电化学性能。

本研究通过水溶液法制备了掺杂 Mg²⁺ 的 LiFePO₄/C 正极材料, 进一步研究了 Mg²⁺ 掺杂

对正极材料的结构和电化学性能影响。

1 实验

1.1 样品制备

把一定剂量比的一水合氢氧化锂 (LiOH·H₂O)、九水合硝酸铁 [Fe(NO₃)₃·9H₂O]、磷酸二氢胺 (NH₄H₂PO₄) 溶解于去离子水中, 再加入一定量的蔗糖, 在 120 °C 下蒸干, 获得的 LiFePO₄/C 的前躯体。以丙酮为球磨介质, 前躯体于行星式球磨机上球磨 20 h, 转速 400 r·min⁻¹。得到的浆料在真空干燥箱中 60 °C 干燥 12 h, 然后研磨 1 h, 置于氩氢混合气氛的管式炉中, 气体流速为 100 mL/min, 以 5 °C/min 升温至 800 °C 反应 12 h, 制得样品 LiFePO₄/C。用同样品的方法, 以乙酸镁 [Mg(CH₃COO)₂] 为镁源, 按照 LiFe_{0.95}Mg_{0.05}PO₄ 的化学计量比配料, 制备掺杂样品, 记为 LiFe_{0.95}Mg_{0.05}PO₄/C。

收稿日期: 2011-04-08

作者简介: 王丽娜(1985-), 女, 硕士生。E-mail: wanglina850717@163.com。

1.2 样品表征

用 X'Pert PRO 型自动 X 射线衍射仪(荷兰产)分析合成材料的物相, Cu 靶($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$), 管压 20 kv, 管流 40 mA。用 X'Pert HighScore 对 XRD 数据进行了处理, 并用 MDI Jade5.0 软件计算了材料的晶胞参数。用 JSM-5610LV 型低真空扫描电子显微镜(日本产)观察产物的形貌。用 CT2001A 电池测试系统测试充放电性能, 电压范围为 2.7 ~ 4.2 V。在 Thales 电化学工作站(德国产)上测试材料的循环伏安, 扫描速度为 100 μs ; 并测试材料的电化学交流阻抗, 频率范围为 10 mHz ~ 100 kHz, 扰动振幅为 5 mV。

1.3 电池的组装

将制得的样品与乙炔黑(电池级, 上海产)和聚偏二氟乙烯(PVDF, 电池级, 上海产)按 90:5:5 的质量比混合并研磨均匀加入适量的有机溶剂 NMP(N-甲基吡咯烷酮), 研磨成均匀糊状物后, 取约 2.5 mg 均匀涂覆于直径约为 15 mm 的正极圆片, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥至少 4 h 得到正极片。在充满高纯氩的手套箱内, 以金属锂片(电池级, 天津产)为负极, 微孔聚丙烯膜 Celgard2400 膜(上海产)为隔膜, 以溶于 EC(碳酸乙烯酯)、DMC(1,2-二甲基碳酸酯)、EMC(碳酸甲乙酯)(体积比为 1:1:1)的 1.0 mol/L LiPF_6 (上海产)为电解液, 组装成实验电池。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 是样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 XRD 谱图。对照 JCPDS 卡片(PDF#40-1499)可知, 两样品的主要衍射峰与标准卡片完全对应, 表明合成的物质均为单一的橄榄石型层状结构, 空间群为 $Pnmb$ 。样品谱图中均没有出现如 Fe_2O_3 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等含有 Fe^{3+} 的杂质相, 说明镁原子进入了 LiFePO_4 的体相晶格内。此外, 没有发现任何碳

的晶相衍射峰, 说明蔗糖高温分解产生的碳很少或者以无定形态存在, 不影响 LiFePO_4 的晶体结构。根据 XRD 的衍射图谱并利用 Jade5.0 软件计算出样品晶胞参数如下, 样品 LiFePO_4/C : $a = 10.330\ \text{\AA}$, $b = 6.007\ \text{\AA}$, $c = 4.689\ \text{\AA}$; 样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$: $a = 10.312\ \text{\AA}$, $b = 5.998\ \text{\AA}$, $c = 4.686\ \text{\AA}$ 。样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的晶胞参数 a 、 b 、 c 均有减小, 晶胞参数的改变说明了 Mg^{2+} 掺杂进了 LiFePO_4 的橄榄石型的结构。

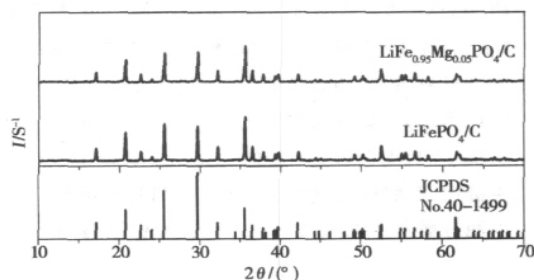


图 1 样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 XRD 图谱

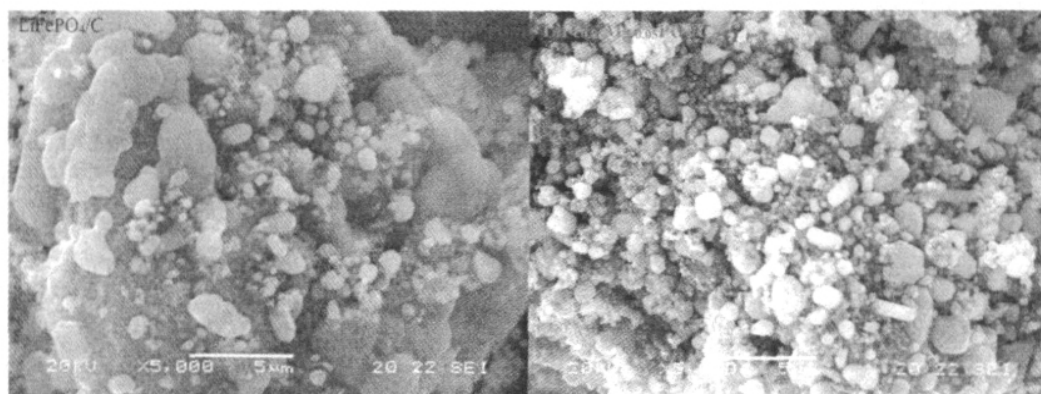
Fig.1 XRD patterns of sample LiFePO_4/C and sample $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$

2.2 样品的 SEM 分析

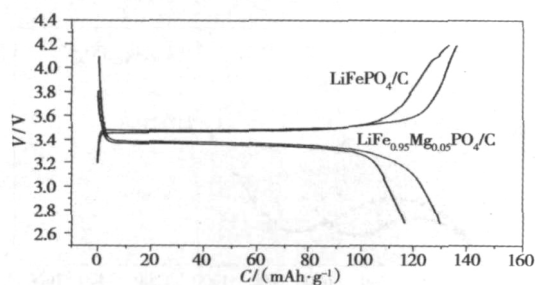
图 2 是样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 SEM 图。从图中可以看出, 样品表面均是光滑的, 说明样品都具有很好的晶体化程度。样品 LiFePO_4/C 的颗粒团聚比较严重, 致使材料比较致密。样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 颗粒的团聚程度低, 样品中分散有大量粒径约 500 nm 的小颗粒。可以看出 Mg^{2+} 的掺杂使样品的平均粒径变小, 材料变得疏松。

2.3 电化学性能

图 3 是样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 在 0.1 C ($1\text{C} = 170\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 下同) 倍率下的首次充放电曲线图, 两样品的充电平台均在 3.5 V, 放电平台均在 3.4 V。样品 LiFePO_4/C 首次放电容量为 $153\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 通过 Mg^{2+} 掺杂后样品的首次放

图2 样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ SEM 照片Fig. 2 SEM images of LiFePO_4/C and $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ samples

电容量提高到 $159 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于锂离子在 LiFePO_4 中的扩散速率对材料的比容量有很大的影响,当材料颗粒较大时,锂离子在材料颗粒中的扩散路径相对就比较长,颗粒中心更多的活性物质将不能充分参加充放电反应,活性材料的容量损失就越多;而分散性好、尺寸细小的颗粒可以降低锂离子的固相扩散距离,使样品中参与充放电反应的活性物质增多,比容量会提高。样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的颗粒细小且分散性好,其放电比容量高。

图3 样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 在 0.1 C 下的首次充放电曲线Fig. 3 Initial charge-discharge curves of LiFePO_4/C and $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ at 0.1 C rate

样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的放电比容量和放电倍率之间的关系见图4。在不同的放电倍率下,样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的放电比容量总是高于未掺杂的样品 LiFePO_4/C 。在 2 C 的高充放电倍率下,样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 具有 65% 的理论容量,而样

品 LiFePO_4/C 只具有 53% 的理论容量,说明 Mg^{2+} 掺杂明显提高了材料的电化学性能,这可能归结于 Mg^{2+} 掺杂削弱了 Li-O 键之间的相互作用,增强了 Li^+ 的扩散能力,提高了材料的电化学性能。

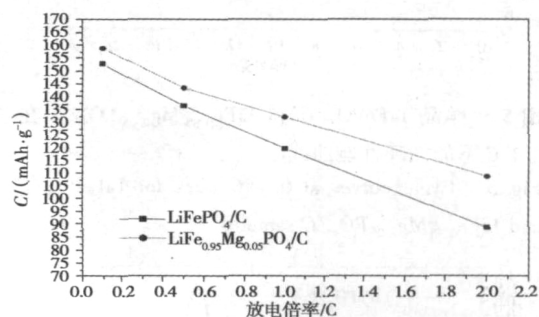
图4 样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的放电比容量和放电倍率之间的关系Fig. 4 Relationship between capacity and discharge rate of the LiFePO_4/C and the $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ samples

图5为 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品在 0.1 C 倍率下前20次的循环性能曲线图。从图中可以看出,样品在前几次循环中容量都逐渐增多,第4次循环时容量达到最大,分别为 $153.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $160.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,这是由于电池材料有活化的过程,活化过程的存在是由于在充放电过程中,晶体能量有趋于最小化的弛豫过程,晶体中存在的缺陷会发生移动或其它变化,从而使材料的脱/嵌锂通道逐渐通

畅,这样嵌入/脱出的锂离子量会随之增加,使材料的放电容量有所增加。 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品在 20 次循环后容量基本保持不变,而样品 LiFePO_4/C 容量有衰减,相对于首次放电容量 $153.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量损失了 1.80%,说明 Mg^{2+} 掺杂提高了材料的循

环性能。这可能与样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的形貌疏松有关^[8],材料结构疏松有助于电解液完全浸透活性材料,并且使材料和电极能更加紧密的接触,便于形成良好的导电通路,提高材料的电子电导,减小电荷转移的阻力,降低电极内阻,提高材料的电化学性能。

表 1 样品 A、B、C 的循环伏安曲线参数

Table 1 Parameter of CV curves of LiFePO_4/C and $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ samples

样品	氧化峰 $\varphi p_a/\text{V}$	还原峰 $\varphi p_c/\text{V}$	$\Delta\varphi p(\varphi p_a - \varphi p_c)/\text{V}$
LiFePO_4/C	3.68	3.15	0.53
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$	3.60	3.25	0.35

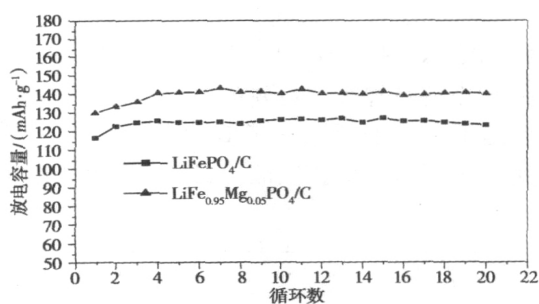


图 5 样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 在 0.1 C 下的循环性能曲线

Fig. 5 Cycle curves at 0.1 C rates for LiFePO_4/C and $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ samples

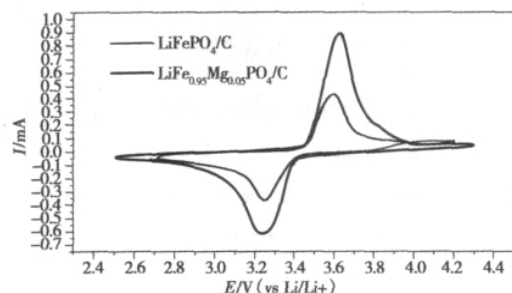


图 6 样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of LiFePO_4/C and $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ samples

为了进一步说明掺杂对样品电化学性能的影响,我们对样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 分别做了循环伏安测试。图 6 为样品在 0.1 mV/s 扫描率下的循环伏安曲线。从图中可以得知,两样品在 CV 图上均

出现了一对氧化还原峰,分别对应着 Li^+ 的嵌入和脱出。对于可逆反应而言,氧化还原峰之间的电位差越小,说明反应的可逆程度越高。表 1 是掺杂前后两样品的 CV 参数,从表中可以看出,样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 氧化还原电位差小(0.35 V),预示着材料具有较好的可逆性。样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的氧化还原峰比样品 LiFePO_4/C 的峰尖锐,峰面积大,表明样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的比容量 LiFePO_4/C 的大,这也与图 3、图 4 和图 5 中样品表现出的电化学性能相一致。

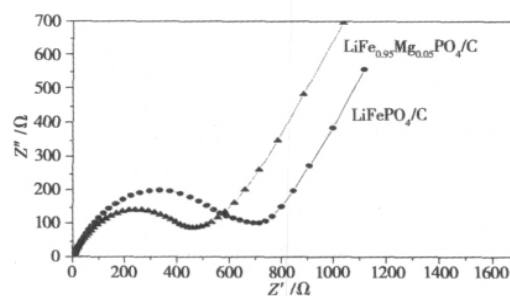


图 7 样品 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 Nyquist 图

Fig. 7 The Nyquist plots of LiFePO_4/C and $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ samples

图 7 是 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的交流阻抗图谱,图 8 是所对应的等效电路图。可以看出,两样品的交流阻抗图谱均由一段高频区的半圆和一段低频区的直线组成,高频区的半圆对应于电解液/电极界面电荷迁移传输的阻抗(R_{ct})^[9],而低频区的直线对应于锂离子

在固相活性物质中扩散的 Warburg^[10] 阻抗 (R_w)。对交流阻抗图谱进行拟合计算出 R_e , 电荷转移阻抗 R_{ct} , 交换电流密度 i_0 等等效电路参数列于表 2。

表 2 EIS 拟和的等效电路参数值

Table 2 Equivalent circuit parameters obtained from simulation of EIS experimental data

样品	R_e/Ω	R_{ct}/Ω	i_0/mA
LiFePO_4/C	9.456	463.1	0.168
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$	9.182	322.8	0.436

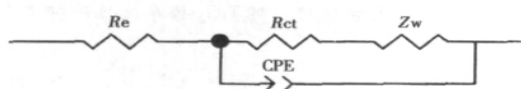


图 8 交流阻抗等效电路

Fig. 8 Equivalent circuit used for fitting the experimental EIS data

交换电流密度 i_0 就是平衡状态下, 氧化态粒子和还原态粒子在电极/溶液界面的交换速度。 R_e 是电极和电解液的电阻之和, 样品在掺杂前后相差不大。与样品 LiFePO_4/C 相比, 样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 的电荷转移电阻 R_{ct} 小, 电荷转移更加容易, 相应的 i_0 大。对于同一电极反应, 在过电势相同的情况下, 交换电流密度越大, 反应速度也越快, 电极反应就越容易进行。通过 Mg^{2+} 掺杂, 增加了材料的导电性能, 降低了充放电过程中的动力学限制, 加速了锂离子的脱嵌, 增大了电极反应速率, 有利于电化学反应的进行, 从而提高了材料在实际充放电过程中的容量和高倍率放电性能。

4 结 论

本文以蔗糖为碳源和还原剂, 用乙酸镁作为镁源, 通过水溶液法制备了样品 LiFePO_4/C 和掺杂 Mg^{2+} 的样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$, 通过 XRD 和 SEM 比较得知, Mg^{2+} 掺杂不仅不影响 LiFePO_4/C 的晶体结构, 而且使样品颗粒分散性更好。同时, Mg^{2+} 掺杂提高了材料的放电比容量和循环性能, 在 0.1 C 的充放电倍率下, 未

掺杂的样品 LiFePO_4/C 的最大放电比容量为 $155.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 前 20 次循环过程中容量衰减 1.8%, 而掺杂的样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 最大放电比容量为 $162 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且前 20 次循环中容量无衰减。通过对样品进行 CV 和 EIS 测试更进一步证实了掺杂 Mg^{2+} 能有效提高材料的电化学性能。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B, *et al.* Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 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]. *Journal of Power Source*, 2004, 132(1–2): 235–239.
- [3] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, *et al.* Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3–4): 283–289.
- [4] Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, *et al.* Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97–98: 503–507.
- [5] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nat. Mater*, 2002, 1: 123–128.
- [6] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. Lithium Iron(II) phosphor-olivines Prepared by a Novel Carbothermal Reduction Method [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(3): A53–A55.
- [7] Zhao L L, Zhang X H. Preparation and electrochemical properties of spherical LiFePO_4 and $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ cathode materials for lithium rechargeable batteries [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39: 2433–2438.
- [8] 卢俊彪, 唐子龙, 张中太, 等. LiFeP_4 材料的制备与电池性能的研究 [J]. *无机材料学报*, 2005, 20(3): 666–669.
- [9] Gao F, Tang Z Y. Kinetic behavior of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(15): 5071–5075.
- [10] Sundarayya Y, Swamy K C, Kumara C S. Oxalate based non-aqueous sol-gel synthesis of phase pure submicron LiFePO_4 [J]. *Materials research bulletin*, 2007, 42(11): 1942–1948.

(下转第 72 页)

Lithium Isotope Geochemical Research Progress

QING De-lin^{1,2}, MA Hai-zhou¹, LI Bin-kai¹

- (1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*
2. *Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100039, China*)

Abstract: Lithium has two stable isotopes(⁶Li and ⁷Li) with great mass difference. Hence, Lithium isotope fractionation is significant. Due to the improvement of analysing and measuring technology, lithium isotope geochemistry has been developing rapidly. Researches have shown that temperature is a key factor which control lithium isotope fractionation. In addition, The difference of lithium coordination in different minerals and bond strength can also affect lithium isotope fractionation. Larger isotope fractionation and different lithium isotopic values in geological reservoirs make lithium isotope geological application very extensive. Up to now, lithium isotope research has made great achievements in continental weathering, submarine hydrothermal solution and oceanic crust altering, plates subduction and brine origin and evolution tracing. Furthermore, lithium isotope has been applied to deposit research.

Key words: Lithium isotope; Fractionation mechanism; Geological application

(上接第 57 页)

Influence of Mg²⁺ Doping on the Structure and Electrochemical Performances of LiFePO₄/C Cathode Material

WANG Li-na

- (1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China*)

Abstract: Mg²⁺ doped LiFePO₄/C cathode material was synthesized from LiOH•H₂O, Fe(NO₃)₃•9H₂O, and NH₄H₂PO₄ by an aqueous solution method with magnesium acetate as magnesium source. Influence of Mg²⁺ doping on the structure, morphology and electrochemical properties of LiFePO₄/C cathode material were tested by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Cyclic voltammetry (CV), EIS and galvanostatic charge-discharge test. The results showed Mg²⁺ doping didn't change olivine structure of LiFePO₄. At 0.1 C (1 C = 170 mAh/g) rate, a initial discharge capacity of Mg²⁺ doped material is 159 mAh/g, but that of undoped material is 153 mAh/g. After 20 cycles, the capacity of Mg²⁺ doped material is almost no fading. Impedance R_{ct} of the Mg²⁺ doped material is 322.8 Ω. while that of the undoped material is 463.1 Ω.

Key words: Magnesium acetate; Doping; LiFePO₄/C; Lithium-ion battery