

Synthesis, Structure and Performance of LiFePO_4 Doped by Ion Conductor

Xiaowei He¹, Jincheng Liu², Zhentao Zhou¹

¹College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China;

²EVE Energy Co., Ltd, HuiZhou, 516006, P. R. China

Abstract: In order to improve the ion conductivity of lithium iron phosphate, the $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite were synthesized by high temperature solid state method. The influences of firing time, firing temperature and doping contents of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ on the structure and performance of the material were investigated. The structure and properties of the composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and galvanostatic charge-discharge method, respectively. The results showed that the material doped by 2wt.% of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ which was sintered for 25h at 650°C exhibited the best electrochemical performances and finest particle size distribution about 50nm. When discharge at 0.1C, its discharge specific capacity was 157.7mAh/g.

Key words: $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$; ion conductor; dope; LiFePO_4 ; specific capacity

离子导体掺杂磷酸铁锂材料的制备、结构与性能

何小伟¹, 刘金成², 周震涛¹

¹华南理工大学材料科学与工程学院, 广州, 中国, 510641

²惠州亿纬锂能股份有限公司, 惠州, 中国, 516006

摘要: 为了提高磷酸铁锂材料的离子传导率和电性能, 本文以 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 TiO_2 、 Al_2O_3 为原料, 采用高温固相法制备了离子导体 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 掺杂的 LiFePO_4/C 正极材料, 通过正交试验考察了各主要制备条件对所制材料结构与性能的影响, 并进一步研究了烧结温度、离子导体 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的掺杂量和烧结时间等对材料结构与性能的影响, 还用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和恒流充放电技术对材料的结构和性能进行了分析测试。研究表明, 在烧结温度为650°C、离子导体 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的掺杂量为2wt.%、烧结时间为25h的条件下, 所制磷酸铁锂正极材料具有最优的电性能, 其0.1C倍率放电的重量比容量达到157.7 mAh/g, 材料的晶体结构完美, 粒径大小较均匀, 没有出现团聚结块现象。

关键词: $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$; 离子导体; 掺杂; 磷酸铁锂; 比容量

橄榄石型晶态结构的 LiFePO_4 具有价格便宜、对环境友好、循环寿命长、安全性高以及抗过充性能好等优点^[1]。然而, 其还存在堆积密度低、电子电导率和离子传导率均低等缺点^[2]。目前, 人们的大多数研究主要集中在提高 LiFePO_4 的电子电导率上^[3], 而专注提高磷酸铁锂离子传导率方面的研究却较少。Wang Chunsheng 等人^[4]通过掺杂 Mg^{2+} 提高了磷酸铁锂的离子传导率, 使材料的电性能有所提高; Atsuo Yamada 等人^[5]通过减小 LiFePO_4 的粒径来减小锂离子在材料中的迁移距离而增大了材料的离子传导率。然而, 对于用离子导体掺杂来提高磷酸铁锂材料的离子传导率

和电性能方面的研究却至今未见有文献报道。本文以在室温下具有较高离子传导率的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 为掺杂剂, 用高温固相法制备了用该离子导体掺杂的 LiFePO_4/C 材料。

1. 实验部分

1.1 材料的制备

1.1.1 离子导体 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 掺杂剂的制备

按照 0.65:3:1.7:0.15 的摩尔比分别称取 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等原料, 以无水乙醇为球磨介质, 用 QM-1SP12 型行星式球磨机(南京大学仪器厂

造)球磨 4h, 取出材料干燥 12h。干燥后的材料在高纯氮气保护下, 以 5°C/min 的升温速率在 KBF11Q 型气氛箱式炉(南京大学仪器厂造)中升温到 700°C 保温 2h, 再以 5°C/min 的升温速率升温到 900°C 保温 5h, 冷却研磨后便得 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 。

1.1.2 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料的制备

以 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和聚乙二醇为原料, 按照 Li:Fe:P=1:1:1 的摩尔比例称量后, 添加上节所制的离子导体 [$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 与 LiFePO_4 的质量比在 0~5wt.% 之间] 和聚乙二醇(聚乙二醇与 LiFePO_4 的质量百分比为 5wt%), 以无水乙醇作球磨介质, 在球磨机上球磨 4h。将球磨好的材料以 1°C/min 或 5°C/min 的升温速度在高纯氮气气氛箱式炉中升温到 200~350°C 恒温 5~10h, 再以 1 或 5°C/min 的升温速度升温到不同温度, 保温数小时, 冷却, 研磨后便得到磷酸铁锂材料。

1.1.3 正交试验的设计

Table 1 Factor and standard of orthogonal experiment
表 1 材料合成的正交试验因子水平设计安排表

水平	掺杂量	预处理温度	烧结温度	烧结时间	预处理时间	升温速率	降温方式
1	1 wt. %	200°C	550°C	5 h	5h	1°C/min	自然冷却
2	2 wt. %	250°C	650°C	15 h			
3	3 wt. %	300°C	750°C	25 h	10h	5°C/min	快速冷却
4	5 wt. %	350°C	800°C	35 h			

根据正交试验的有关原理, 主要考虑掺杂量、预处理温度、预处理时间、烧结温度、烧结时间、升温速率和降温方式来设计正交试验。表 1 是一个包含 4 因子 4 水平和 3 因子 2 水平的混合型正交试验方案, 选用 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ 混合型正交表来安排实验。

1.2 材料的表征

用 D/MAX 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司产)进行材料的物相分析, 材料的微观形貌采用 Nova NanoSEM 430 型超高分辨率场发射扫描电子显微镜(荷兰 FEI 公司产)进行观察。

1.3 模拟电池的组装及其电化学性能的测试

正极极片按活性物质:乙炔黑:PVDF=80:10:10 的重量百分比, 以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂将物料搅拌成为浆糊状, 再用框式涂布器将浆料均匀地涂布

在 20um 厚的铝箔上, 烘干后分切成正极片; 以金属锂为负极; 隔膜为 Celgard 2400; 电解液为 1mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})$ (体积比 1:1)(广州天赐高新材料股份有限公司产, 电池级), 最后组装成叠片式软包装模拟电池在 CT-3008W-5V10mA-S1 型充放电仪(深圳新威尔公司产)上进行电性能测试。充放电倍率为 0.1C, 充放电截止电压为 4.3V 和 2.0V。

2. 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 掺杂高温固相法制备磷酸铁锂材料的正交试验结果分析

Table 2 Arrangement and result of orthogonal experiment
表 2 正交试验结果表

实验次数	掺杂量	预处理温度	烧结温度	烧结时间	预处理时间	升温速率	降温方式	比容量
1	1	200	550	5	5	1	自然冷却	95.9
2	1	250	650	15	5	5	快速冷却	121.2
3	1	300	750	25	10	1	快速冷却	117.6
4	1	350	800	35	10	5	自然冷却	110.2
5	2	200	650	25	10	5	自然冷却	138.8
6	2	250	550	35	10	1	快速冷却	115.1
7	2	300	800	5	5	5	快速冷却	122.8
8	2	350	750	15	5	1	自然冷却	131.7
9	3	200	750	35	5	5	快速冷却	117.7
10	3	250	800	25	5	1	自然冷却	118.9
11	3	300	550	15	10	5	自然冷却	112.5
12	3	350	650	5	10	1	快速冷却	124.2
13	5	200	800	15	10	1	快速冷却	111.6
14	5	250	750	5	10	5	自然冷却	109.6
15	5	300	650	35	5	1	自然冷却	118.5
16	5	350	550	25	5	5	快速冷却	103.1

为了考察制备条件对所制磷酸铁锂材料电性能的影响, 我们通过正交试验来考察掺杂量、预处理温度、预处理时间、烧结温度、烧结时间、升温速率和降温方式等因素对材料性能的影响。正交试验的结果如表 2 和表 3 所示。从表 3 的极差 R_j 数据可以看出, 各因素对材料电化学性能影响的大小顺序为: 烧结温度 > 离子导体掺杂量 > 烧结时间 > 预处理温度 > 预处理时间 > 升温速率及冷却方式。由表 2 和表 3 的正交试验结果综合分析得到制备磷酸铁锂材料较优的合成条件为: 离子导体掺杂量为 2 wt.%, 在 350°C 保温 10h, 然后以 5°C/min 的升温速率升温至 600~700°C 烧结

15~25h, 然后快速冷却至室温。

Table 3 Data analysis sheet
表 3 正交试验数据分析表

因子	掺杂量	预处理温度	烧结温度	烧结时间	预处理时间	升温速率	降温方式
I _j	444.9	464.0	426.6	452.5	929.8	933.5	936.1
II _j	508.4	464.8	502.7	477.0			
III _j	473.3	471.4	476.6	478.4			
V _j	442.8	469.2	463.5	461.5	939.6	935.9	933.3
K ₁	111.2	116.0	106.7	113.1	116.2	116.7	117.0
K ₂	127.1	116.2	125.7	119.3			
K ₃	118.3	117.9	119.2	119.6			
K ₄	110.7	117.3	115.9	115.4			
R _j	16.4	1.8	19.0	6.5	1.2	0.3	0.3

2.2 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ 掺杂制备磷酸铁锂材料的烧结温度对材料结构与性能的影响

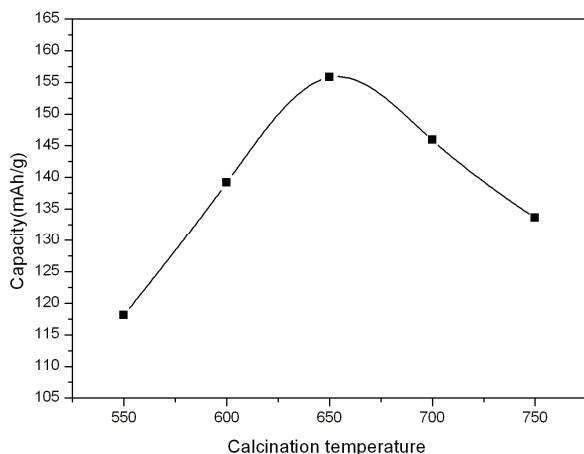


Fig.1 Effect of calcination temperature on electrochemical performance of samples

图 1 烧结温度对磷酸铁锂材料放电性能的影响

从正交试验的结果分析中已知烧结温度是影响材料电化学性能最大的工艺参数。因此, 本节在其他条件都相同的条件下, 进一步优化了烧结温度。我们选择离子导体掺杂量为 2 wt.%, 以 5°C/min 的升温速度升温到 350°C 恒温 10h, 再以 5°C/min 的升温速度分别升温到 550°C、600°C、650°C、700°C 和 750°C, 保温 25h, 冷却研磨后即得到不同烧结温度的正极材料。材料的电性能测试结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着烧结温度的升高, 所得磷酸铁锂材料的放电比容量出现先逐渐增大, 达到最大值后 155.8mAh/g 却又逐渐降低的规律。这是因为烧结温度的增加会使材料的结晶更加充分完美, 而结晶充分对材料的电化学性能

有利^[7]。但是当烧结温度过高时, 磷酸铁锂材料中的二价铁容易被氧化成三价铁, 而三价铁的产生会毒害磷酸铁锂活性材料的电化学性能, 从而使其放电性能降低^[7]。

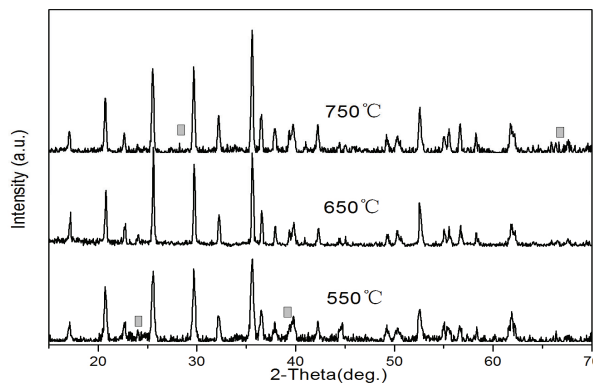


Fig.2 XRD patterns of samples prepared with different calcination temperature

图 2 不同烧结温度所制材料的 XRD 图

为了找出不同烧结温度所得材料电性能差异在微观结构上的原因, 我们对烧结温度为 550°C、650°C 和 750°C 所得材料进行了 XRD 分析, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 所有材料的主要衍射峰都归属于正交晶系橄榄石型晶态结构的磷酸铁锂, 但是每种材料的衍射峰强度却有所不同。随着烧结温度的升高, 材料的衍射峰强度也随之而增大, 说明随着烧结温度的升高, 材料的结晶度也不断提高; 同时从图中还可以看出, 烧结温度为 550°C 所制材料在 24° 和 39° 处的衍射峰不明显, 说明此时材料的晶粒生长还不完全, 进而影响材料的电性能。而烧结温度为 750°C 所得材料的衍射峰在 38° 和 67° 处出现了杂质峰, 说明此时磷酸铁锂材料出现了降解而有杂质生成^[7], 从而导致材料中的有效活性物质的相对量减少, 使其放电比容量降低。相对而言, 只有当烧结温度为 650°C 时, 反应物之间的相互扩散较充分, 反应进行得较彻底^[7], 有利于材料晶粒的生长, 使材料既具有完美的结晶度而又没有杂质生成, 所以表现出最优的电性能。

2.3 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ 掺杂制备磷酸铁锂材料的掺杂量对材料结构与性能的影响

从正交试验的结果已知掺杂量对磷酸铁锂电性能的影响排第二位。为了进一步优化出离子导体的最佳掺杂量, 我们选择掺杂量分别为 0、1、2、3、4 和 5wt.%, 同以 5°C/min 的升温速度升温到 350°C 恒温 10h, 再以

5°C/min 的升温速度升温到 650°C 保温 25h, 冷却研磨后便得到不同掺杂量的材料。材料的电性能测试结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 掺杂离子导体可以有效提高材料的电性能, 随着掺杂量的增加, 所得材料的放电比容量也随之而增大, 掺杂量为 2wt.% 时所得材料的放电比容量达到最大值 156.3mAh/g; 但是当掺杂量大于 2wt.% 以后, 所得材料的放电比容量随着掺杂量的增加反而减小。这是因为 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 具有较高的锂离子传导率^[8], 少量掺杂就可以有效提高材料的离子传导率, 从而提高材料的电性能; 但是当掺杂量过多时, 因为该离子导体是电化学惰性物质^[8], 随着掺杂量的增加, 使材料中的有效活性物质的相对量却逐渐减少, 从而使材料的放电比容量反而逐渐下降。

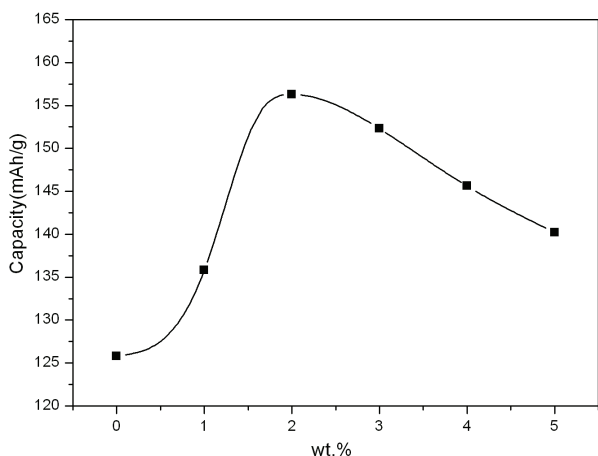


Fig.3 Effect of doping amount on electrochemical performance of samples

图 3 离子导体掺杂量对材料放电性能的影响

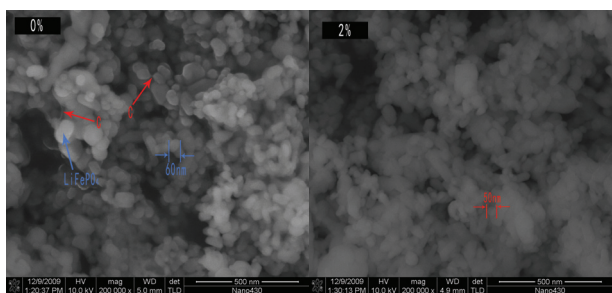


Fig.4 SEM of samples prepared with different doping amount

图 4 不同掺杂量所制材料的 SEM 图

为了考察离子导体掺杂对材料结构的影响, 本节采用电子显微镜对材料的形貌进行了观察, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 掺杂量为 0 wt.% 材料的表观形貌(左侧图)为类球形, 粒径的大小不均匀, 出现

了团聚结块现象。而掺杂量为 2 wt.% 材料的表观形貌(右侧图)为球形, 粒径较小, 大小较均匀, 没有出现团聚结块现象。这可能正是掺杂量为 2 wt.% 材料的电性能较好的原因之一。因为在材料的合成过程中, 离子导体可能在磷酸铁锂的晶粒之间除了能起传导离子的作用之外, 同时还能起到表面活性剂的作用, 使晶粒之间不会出现团聚结块现象。这有利于电解液对活性材料的渗透; 粒径较小并且材料较均匀则可以缩短锂离子在材料中的迁移路径, 从而都有利于提高材料的电性能。

2.4 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 掺杂制备磷酸铁锂材料的烧结时间对材料结构与性能的影响

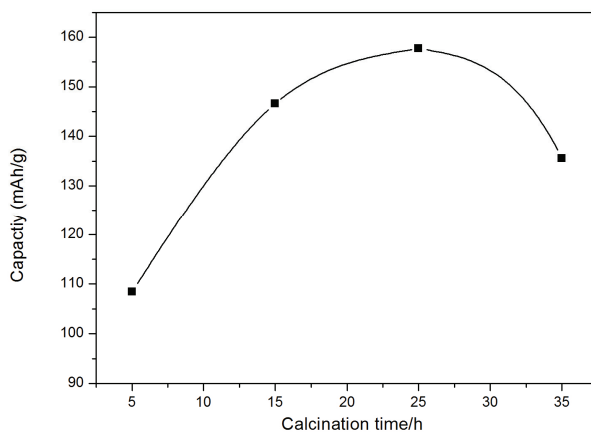


Fig.5 Effect of calcination time on electrochemical performance of samples

图 5 烧结时间对材料电性能的影响

从正交试验的结果分析中已知烧结时间对磷酸铁锂材料电性能的影响位列第三。为了进一步优化材料制备的最佳烧结时间, 我们选择了掺杂量为 2wt.%, 同以 5°C/min 的升温速度升温到 350°C 恒温 10h, 再以 5°C/min 的升温速度升温到 650°C 分别保温 5、15、25 和 35h, 冷却研磨后便得到不同烧结时间的材料。材料的电性能测试结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着烧结时间的延长, 所得材料的放电比容量出现先逐渐增大, 达到最大值后却逐渐降低的趋势。这是因为烧结时间的延长使材料的结晶更加完全, 而结晶完全对材料的电化学性能有利^[7]。但是当烧结时间过长时, 反应物会发生分解, 生成杂质, 导致材料中的有效活性物质的相对量减少, 从而使其放电性能降低。

为了从结构上找出引起上述不同烧结时间材料电性能差异的原因, 我们对烧结时间分别为 5h、25h 和 35h 时所得材料进行了 XRD 分析, 研究结果如图 6 所

示。从图 6 可以看出,不同烧结时间所得材料的主要衍射峰都归属于磷酸铁锂晶态结构,随着烧结时间的增加,材料衍射峰的强度也随之而增大,说明材料的结晶度不断提高;烧结时间为 5h 材料在 24.5° 处的衍射峰不明显,说明材料的晶粒生长还不完全;而烧结时间为 35h 材料在 23° 、 27° 和 35° 处出现了三个明显的杂质峰,说明反应物发生了分解,已有杂质生成,从而使材料的放电性能降低。

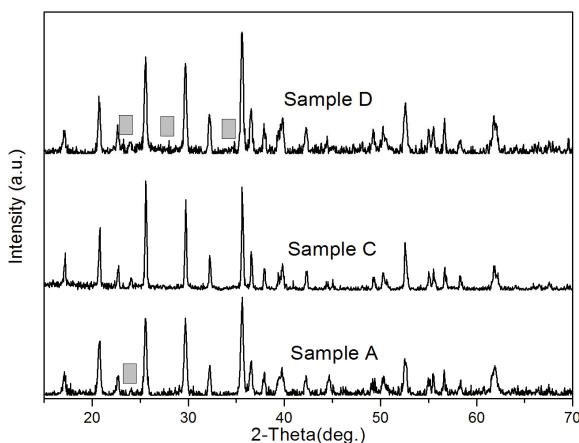


Fig.6 XRD patterns of samples prepared with different calcination time

图 6 不同烧结时间所制材料的 XRD 图

3.结论

1.正交试验的结果表明,各主要制备条件对材料电化学性能影响的大小顺序为:烧结温度>离子导体掺杂量>烧结时间>预处理温度>预处理时间>升温速率及冷却方式。

2.对不同烧结温度所得材料的晶态结构和电化学

性能的分析测试结果表明,烧结温度为 650°C 所得材料的晶体结构完美,没有杂质生成,电化学性能最优。其 0.1C 的放电比容量达到 155.8 mAh/g 。

3.对不同掺杂量所得材料的表观形貌和电化学性能的观察和测试结果表明,掺杂量为 2 wt.% 材料的晶粒大小均匀,没有团聚结块现象,并具有最佳电性能。其 0.1C 的放电比容量为 156.3 mAh/g 。

4.对不同烧结时间所得材料的晶态结构和电化学性能的分析测试结果表明,烧结时间为 25h 的晶态结构完美,没有杂相生成,电化学性能最优。其 0.1C 的放电比容量达到 157.7 mAh/g 。

References(参考文献)

- [1] Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Goodenough, J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144: 1188-1194.
- [2] Andersson Anna S., Thomas John O. S. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 498-502.
- [3] Heike Gabrisch, James D. Wilcox, Marca M. Doeff. Carbon Surface Layers on a High-Rate LiFePO_4 [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(7): A360-A363.
- [4] Chunsheng Wang, Jian Hong. Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO_4 Cathode Materials [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(3): A65-A69.
- [5] Genki Kobayashi, Shin-ichi Nishimura, Min-Sik Park, et al. Isolation of Solid Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO_4 at Room Temperature [J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18: 1-9.
- [6] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, et al. One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochemically Active LiMnPO_4 Powders [J]. Chem. Mater., 2004, 16: 93-99.
- [7] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B, et al. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144: 1609-1615.
- [8] K. Arbi, S. Mandal, J. M. Rojo, et al. Dependence of Ionic Conductivity on Composition of Fast Ionic Conductors $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 0.7$ [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14: 1091-1097.