

# Synthesis and Characterizations of V-Doped LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries

Jun-xi Zhang<sup>1</sup>, Ming-yu Xu<sup>1</sup>, Li-cheng Yan<sup>2</sup>, Xi Yang<sup>1</sup>, Tong Zhou<sup>1</sup>, Zhi-hao Gu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Electrochemical Research Group, Shanghai University of Electric Power, Shanghai, 200090 China

<sup>2</sup> Hangzhou Normal University, Hangzhou, 310036 China

Email: zhangjunxi@shiep.edu.cn

**Abstract:** different sites V-doped LiFePO<sub>4</sub> materials were synthesized via a co-precipitation process combined with calcinations at temperature of 700°C over three hours. The morphology, size, phase structure, EDS and electrochemical properties of synthesized materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM-EDS), powder X-ray diffraction (XRD) and electrochemical measurement techniques. The results show that the diameters of the as-prepared materials are about 300 nm and V<sup>5+</sup> ions were distribute uniformly in the LiFePO<sub>4</sub>. V-doped LiFePO<sub>4</sub> exhibits better electrochemical properties and cycle performances than the un-substituted LiFePO<sub>4</sub>, while the properties of the sample substituting V on the Fe site were better than that substituting V on the Li site.

**Keywords:** Lithium iron phosphate; cathode materials; doping; co-precipitation; V<sup>5+</sup> ions; lithium-ion batteries

## 锂离子电池正极材料磷酸铁锂的钒掺杂改性研究\*

张俊喜<sup>1</sup>, 许明玉<sup>1</sup>, 颜立成<sup>2</sup>, 杨希<sup>1</sup>, 周同<sup>1</sup>, 顾志浩<sup>1</sup>

<sup>1</sup>上海电力学院电化学研究室 上海, 中国, 200090

<sup>2</sup>杭州师范大学教务处, 杭州, 中国, 310036

Email: zhangjunxi@shiep.edu.cn

**摘要:** 采用共沉淀法合成了不同位钒离子掺杂的磷酸铁锂材料, 采用扫描电子显微镜 (SEM-EDX) 和X-射线衍射仪 (XRD) 对材料的结构和形貌进行了分析, 采用电化学测量技术和电池测试系统考察了不同位钒离子掺杂对磷酸铁锂性能的影响。结果表明: 采用共沉淀法可以获得分布更均匀的掺杂材料, 钒离子在不同位掺杂均可以提高磷酸铁锂的性能, 但掺杂机制有所不同, 铁位掺杂效果要优于锂位掺杂。

**关键词:** 磷酸铁锂; 正极材料; 掺杂改性; 钒离子; 锂离子电池

### 1 引言

LiFePO<sub>4</sub>是一种最具潜力的新型锂离子电池正极材料之一<sup>[1-2]</sup>。然而, 导电性问题已成为制约LiFePO<sub>4</sub>应用的瓶颈因素<sup>[3]</sup>。已有的研究表明, LiFePO<sub>4</sub>的导电性可以通过表面包覆<sup>[4-5]</sup>和金属离子掺杂<sup>[6]</sup>改善。其中, 金属离子掺杂主要是利用材料晶格因掺杂而产生的缺陷从而有效地调节材料导电性能。自2002年Chiang等<sup>[3]</sup>采用掺杂金属离子 (Ni<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、W<sup>6+</sup>

等)使LiFePO<sub>4</sub>的电导率提高了8个数量级的研究报道后, 研究人员开始对磷酸铁锂的掺杂改性进行了更深入地研究。从已有的研究报道来看, 研究者们根据第一性原理结合材料的结构对大量的金属离子作了尝试<sup>[7-10]</sup>, 目前的研究主要集中在通过掺杂不同的金属离子改善材料的电导性, 而从文献报道来看, 研究者在Li位和Fe位掺杂都进行了研究, 其掺杂效果也不尽相同。而对离子掺杂的作用机理的研究也较少报道。

在合成方面, 由于掺杂离子的量很少, 采用固相合成很难保证这些离子的均匀分布。而采用共沉淀法可以使反应物在分子水平上均匀混合<sup>[11]</sup>, 可以获得混

\*基金项目: 上海市科委地方院校能力建设专项 (09230501400)、教育部科学技术研究重点项目 (205055)、中国航天科工集团支撑技术基金 (DL01-2004)、上海市重点学科建设基金 (P1304)

合均匀、晶粒小的前驱体，从而降低了热处理温度，缩短了热处理时间，得到性能良好的  $\text{LiFePO}_4$  材料。本工作在前期共沉淀合成  $\text{LiFePO}_4$  的基础上<sup>[12]</sup>，进一步研究了钒离子对  $\text{LiFePO}_4$  的不同位掺杂改性的影响，并对掺杂后的结构和性能进行了表征分析。讨论了不同位钒离子掺杂对  $\text{LiFePO}_4$  性能的影响机制。

## 2 试验

### 2.1 钒离子掺杂的磷酸铁锂的合成

采用共沉淀法合成掺杂的磷酸铁锂样品<sup>[12]</sup>。以磷酸和 Fe 粉为原料，按  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_x\text{FePO}_4$  或  $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) 的化学计量配比加入一定量的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ，温度控制在  $90^\circ\text{C}$ ，不断搅拌，控制体系反应至  $\text{pH}=4$ ；随后缓慢滴加等摩尔比的氢氧化锂溶液，继续反应至  $\text{pH}=6.5\sim 7$ ，得到悬浮状的反应产物。然后，采用喷雾干燥的方法将反应产物干燥后得到前驱体。所得前驱体在高温管式炉（GWG-1-1400 型，东南大学仪器仪表厂） $700^\circ\text{C}$  焙烧 3h 后得合成样品。根据掺杂位的不同，铁位掺杂样品系列简称为  $\text{FeV}_x$ ，锂位样品系列简称为  $\text{LiV}_x$  ( $x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ )。为防止体系中  $\text{Fe(II)}$  组分被氧化，整个过程在氮气氛围保护下完成。以上所用试剂均为分析纯。

### 2.2 样品的结构与形貌表征

采用 D8 ADVANCE (Brute) X-射线衍射仪对所合成产物的结构进行表征，其条件为  $\text{Cu K}\alpha$ ，扫描速度为  $0.5^\circ/\text{min}$ ，扫描范围为  $10^\circ\sim 90^\circ$ 。

采用 FEI Sirion200D1615 扫描电子显微镜结合能谱分析对合成样品的形貌和掺杂离子的分布进行分析。

### 2.3 电化学性能测试

将样品、乙炔黑(AB)、聚四氟乙烯(PTFE)乳液按  $m_{\text{样品}}:m_{\text{AB}}:m_{\text{PTFE}}=82:10:8$  比例在行星球磨机中充分混合，采用辊压法制作极片。测试电池采用 2016 型扣式电池，负极采用金属锂片，隔膜为进口聚丙烯微孔膜(Celgard2300)；电解液为  $\text{LiPF}_6$  的 EC:DMC:EMC=1:1:1(w/w)溶液，浓度  $1.0\text{ mol/l}$ 。在充氩气的 MB10 Compact 手套箱(德国 Braun)内装成扣式模拟电池。

样品所得电极的循环伏安测试和电化学阻抗谱分析在 CHI660C 电化学工作站上完成，循环伏安测试的扫描速度为  $0.01\text{ mA/s}$ ，阻抗谱测试频率范围为

$100\text{kHz}\sim 50\text{mHz}$ ，扰动信号为  $5\text{mV}$ 。电池充放电测试在电池充放电测试系统(LAND CT-2001A, 武汉金诺)上进行，电压范围为  $2.5\sim 4\text{V}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 钒掺杂的磷酸铁锂材料的共沉淀法合成

与干法固相合成相比，共沉淀方法具有诸多优点，该方法可以使反应物中的锂源、铁源和磷源在分子层次上均匀混合，这样就缩短了前驱体在烧结中形成  $\text{LiFePO}_4$  晶体时各元素的扩散路径，从而避免了晶粒的长大。尤其是对小比例的离子掺杂改性而言，采用共沉淀方法可以使掺杂离子更好地分布到  $\text{LiFePO}_4$  晶粒中，更好地起到改善材料性能的作用。

图 1 是采用共沉淀法合成样品的扫描电镜图。从图中可以看出，所获得材料呈棒状粒子，其直径在  $300\text{nm}$  左右，各个颗粒之间独立存在便于分散。对磷酸铁锂材料而言，由于其导电性较差，通过降低颗粒的尺寸可以缩短材料充放电过程中锂离子的扩散路径，提高其离子导电性；同时，粒子越小，通过粒子外围导电炭黑连接使得其电子导电性也会提高。因此，所合成的材料颗粒越小，材料的性能会越好。

图 2 是钒离子掺杂量为 0.04 时钒离子在样品中的二维能谱分布图。从图中可以看出，钒离子可以均匀地分布在合成的样品中。在共沉淀合成时，钒离子可以均匀地分布在溶液相中，在共沉淀过程中钒离子与其中的铁离子和锂离子共同形成沉淀。

图 3 是不同位钒离子掺杂量为 0.04 时合成样品的 XRD 图谱。掺杂后的合成产物无论在铁位掺杂还是锂位掺杂都保持了与  $\text{LiFePO}_4$  相同的橄榄石晶型结构(标准 PDF No.40-1499)，属正交晶系的  $\text{Pnmb}$  空间群。

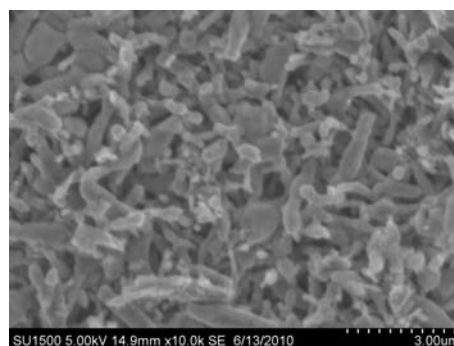


Figure 1. SEM micrograph of the as-prepared  $\text{LiFePO}_4$  by co-precipitation

图 1. 共沉淀法合成的掺杂磷酸铁锂样品的 SEM 图

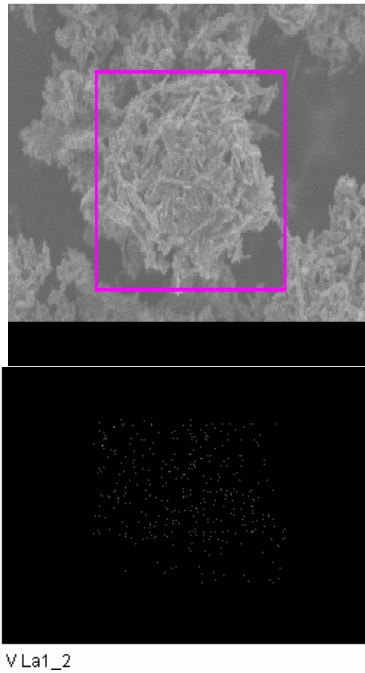


Figure 2. SEM micrograph and elemental mapping of  $V^{5+}$

图 2. 钒离子掺杂的磷酸铁锂样品的能谱二维分析中钒离子的分布

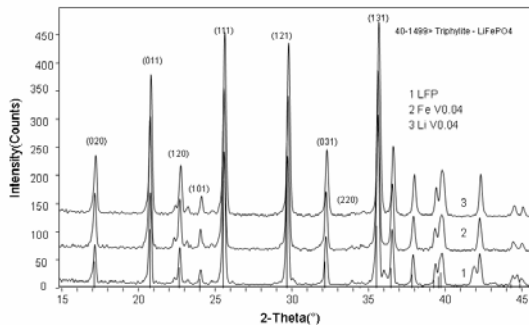


Figure 3. XRD patterns of V-doped  $LiFePO_4$  samples  
图 3. 不同位钒离子掺杂的磷酸铁锂样品的XRD图谱

### 3.2 钒离子掺杂对磷酸铁锂材料性能的影响

金属离子对磷酸铁锂材料掺杂改性的主要作用有两个方面，一个是通过掺杂金属离子进入磷酸铁锂晶格使得晶格发生畸变，晶格尺寸发生改变，拓宽了晶格中锂离子嵌入-迁出的通道，便于锂离子扩散，从而提高了锂离子的离子导电性能；另一方面，由于掺杂金属离子的存在，使得磷酸铁锂材料在充放电过程中，

$LiFePO_4/FePO_4$ 转换中的电荷平衡发生变化，改善了  $FePO_4$  电子导电性能<sup>[13]</sup>。而实际的掺杂中，掺杂金属离子可以进入磷酸铁锂的锂位(M1)或者铁位(M2)，那么这两种掺杂的作用效果是否相同？

图 4 是铁位掺杂和锂位掺杂的磷酸铁锂材料的循环伏安曲线。从图中可以看出，不同金属离子掺杂量其循环伏安曲线有较大的差异。随着掺杂量的增加，其峰电流逐渐增加，但当掺杂量超过 0.04 时，峰电流又有所降低。同时，比较两种不同位掺杂可以看出，铁位掺杂的磷酸铁锂材料对应的循环伏安曲线的峰电位差值要大于锂位的掺杂的磷酸铁锂材料。而且，扫描中当电位由低电位开始扫描时，其电流峰电位要早于锂位掺杂的磷酸铁锂材料。这主要是由循环伏安曲线的产生过程决定的，当电极电位逐渐正移接近  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  的平衡电位时，电极开始发生阳极反应，出现阳极电流，并且随着电极电位正移，电流逐渐增大，由于铁位掺杂后材料的电子导电性提高，使得其与平衡电位的偏离值减小，较早地出现阳极电流峰。而锂位掺杂的磷酸铁锂没有这一现象，但是由于锂位的掺杂，使得锂离子的扩散变得通畅，使得  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  的反应速度提高，其峰形较窄<sup>[14]</sup>。

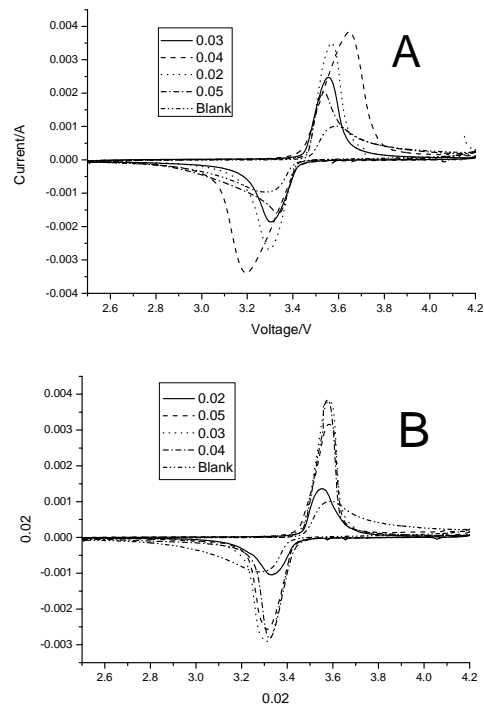


Figure 4. CV profile of  $LiFe_{1-x}V_xPO_4$  ( $x=0\sim0.05$ ) (A) and  $Li_{1-x}V_xFePO_4$  ( $x=0\sim0.05$ ) (B) at the scanning rate of 0.05 mV/s  
图 4.  $LiFe_{1-x}V_xPO_4$  ( $x=0\sim0.05$ ) (A) 和  $Li_{1-x}V_xFePO_4$  ( $x=0\sim0.05$ ) (B) 的循环伏安曲线

两种掺杂产生的效果还可以从其电化学阻抗谱中看出，图 5 是两种掺杂材料的电化学阻抗谱，图中的阻抗谱由一个圆弧和斜线组成，其圆弧向直线的转化点的频率在 10Hz 左右，则意味着这一圆弧对应的电极过程是电极材料的双电层电容和荷移电阻[15]。从两个图的数据拟合来看，铁位掺杂的材料电阻要小于同样掺杂量的锂位掺杂材料，说明铁位掺杂后，材料的电子导电性得到提高。

图 6 是两种掺杂材料的充放电曲线。总体来看，铁位掺杂的效果要好于锂位掺杂。引入钒离子改善了材料的电子结构，也使材料晶格结构畸变，改善了锂离子在晶体中的扩散路径。同时，铁位掺杂的钒离子在充放电过程中也会发生价态变化，不影响材料的电化学容量。而锂位掺杂使得材料中锂离子总量减小，影响到材料的容量。由于掺杂提高了材料的导电性，降低了充放电中的电极极化值，提高了其在充放电范围内的容量。

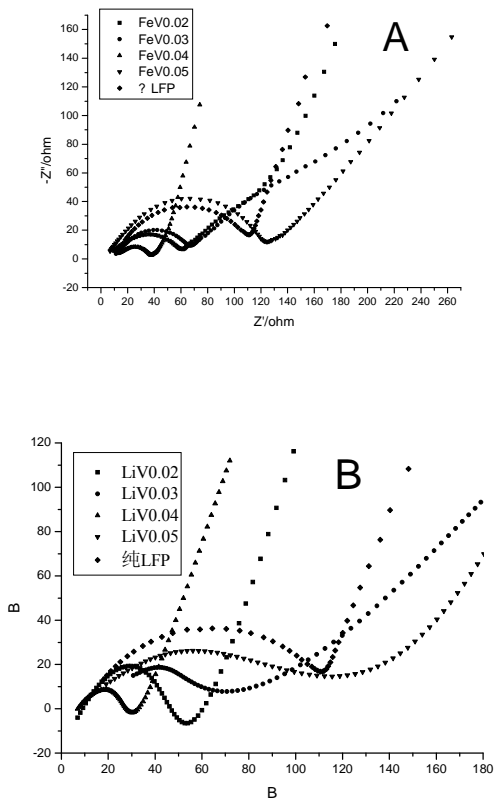


Figure 5. EIS profile of  $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.02\sim0.05$ ) (A) and  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_x\text{FePO}_4$  ( $x=0\sim0.05$ ) (B)

图 5.  $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.02\sim0.05$ ) (A) 和  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_x\text{FePO}_4$  ( $x=0\sim0.05$ ) (B) 的交流阻抗曲线

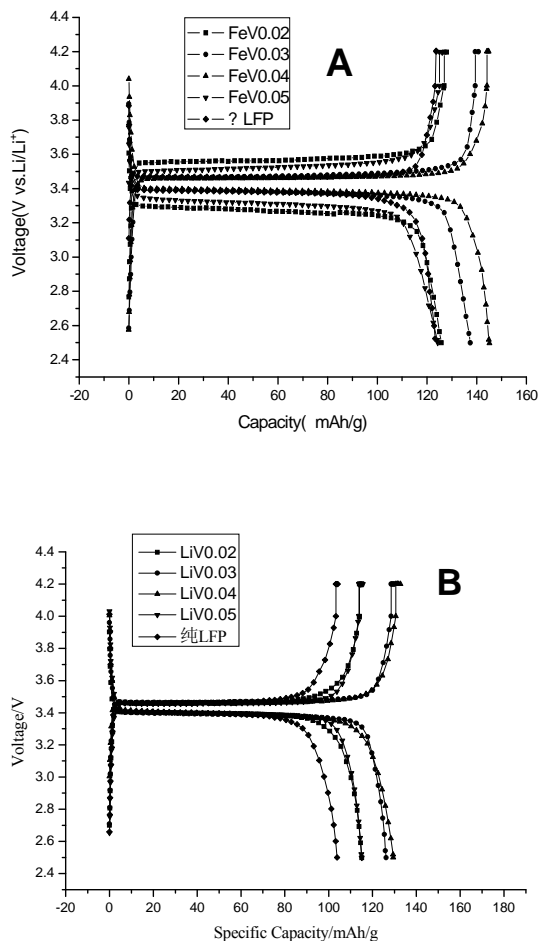


Figure 6. Initial charge and discharge curves for  $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.02\sim0.05$ ) (A) and  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_x\text{FePO}_4$  ( $x=0\sim0.05$ ) (B)

图 6.  $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.02\sim0.05$ ) (A) 和  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_x\text{FePO}_4$  ( $x=0\sim0.05$ ) (B) 的充放电曲线 (0.1C)

### 4 结论

通过对磷酸铁锂材料进行不同钒离子位掺杂研究结果表明，采用共沉淀方法可以获得粒径较小且分布均匀的棒状磷酸铁锂掺杂材料。掺杂不影响材料的晶体结构特征。但是，不同位的钒离子掺杂对磷酸铁锂材料的电化学性质和充放电性能有一定的影响，而铁位掺杂具有更好的效果。

### 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]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144:4-8.
- [2] Hyung S K, Byung W C, Won I C. Cycling performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium secondary batteries [J]. *J. Power Sources*, 2004, 132: 235-239.
- [3] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nat. Mater.*

- 2002, 1:23-26.
- [4] Ravet N, Choccinard Y, Magman J, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. *J Power Sources*, 2001, 97: 503-507.
- [5] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of  $\text{LiFePO}_4$  at room temperature at high rates [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, 4, 10-15.
- [6] Liu H, Cao Q, Fu L J, Li C, Wu Y P, Wu H Q. Doping effects of zinc on  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochem Commun.*, 2006, 8: 1553-1558.
- [7] Shi S Q, Liu L J, Ouyang C Y, et al. Enhancement of electronic conductivity of  $\text{LiFePO}_4$  by Cr doping and its identification by first-principles calculations [J]. *Phys. Rev.*, 2003, B68:195108.
- [8] Zhang M, Jiao L F, Yuan H T, The preparation and characterization of olivine  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  doped with  $\text{MoO}_3$  by a solution method [J]. *Solid State Ionics*, 2006,177: 3309-13.
- [9] Herle P S, Ellis B, Coombs N, et al. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates [J]. *Nature mater*, 2004, 3: 147-150.
- [10] Abbate M, Lala S M, Montoro L A, et al. Ti-,Al-,and Cu-doping induced gap states in  $\text{LiFePO}_4$  [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, 8: A288-90.
- [11] Wang G X, Bewlay S, Yao J, et al. Characterization of  $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  (M = Mg, Zr, Ti) Cathode Materials Prepared by the Sol-Gel Method [J]. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, 7: A503-506.
- [12] Zhang J X, Cao X W, Xu N, et al. A novel synthesis method for lithium iron phosphate cathode material [J]. *Chinese J. Materials Research*, 2008, 40: 44-49 (Ch).  
张俊喜, 曹小卫, 徐娜, 等. [J]. *材料研究学报*, 2008, 40: 44-49.
- [13] Ping T, Holzwarth A W, Electronic structure of  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  and related materials [J]. *Phys. Rev.*, 2003, B68: 165107.
- [14] Arumugam D, Paruthimal K G, Manisankar P. Synthesis and electrochemical characterizations of nano-crystalline  $\text{LiFePO}_4$  and Mg-doped  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2009, 13: 301-307.
- [15] Shi Z C, Attia A, Ye W L. et al. Synthesis of  $\text{FePO}_4$  by direct solid state reaction at ambient temperature and its charge-discharge properties [J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 53: 2665-73.