

文章编号: 1000-324X(2006)01-0115-06

钛离子掺杂对 LiFePO_4 结构和性能的影响

文衍宣¹, 郑绵平², 童张法¹, 栗海锋¹, 薛敏华¹

(1. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004; 2. 中国地质科学院盐湖中心, 北京 100037)

摘 要: 为提高 LiFePO_4 的充放电性能, 用 Ti(IV) 对 LiFePO_4 进行掺杂. 用电化学方法测量了 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FePO}_4$ 的充放电性能, 用 X 射线衍射和里特沃尔特方法表征了掺杂 LiFePO_4 的晶体结构. 固相反应可以制备单相 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FePO}_4$ ($x=0.00$ 、 0.01 、 0.02 、 0.03 、 0.05 和 0.07 , 摩尔分数), 其中 $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 具有更好的电化学性能, 在 80mA/g 的充放电电流下, 第 2 次的放电比容量为 136.606mAh/g , 循环 20 次后为 128.388mAh/g . 研究表明, 少量钛离子掺杂不仅改变了原子间距和位置、引起晶胞收缩, 而且增加了 LiFePO_4 中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 共存态的浓度, 提高了材料的导电能力, 从而能有效地提高 LiFePO_4 的比容量和循环性能.

关 键 词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A

1 引言

锂离子电池具有高能量密度、优良的循环性能等优点, 被认为是理想的高容量大功率电池, 广泛用于便携式电器、军事装备等领域, 也可作为电动汽车和混合动力汽车的动力电池. 目前锂离子电池的正极材料主要有层状 LiMO_2 ($M=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn) 和尖晶石 LiMn_2O_4 , 这些材料由于价格、安全性和电化学性能等原因, 在高容量电池中的应用受到限制^[1].

廉价橄榄石型 LiFePO_4 具有较高的电位 (相对于 Li/Li^+ 为 3.4V)、 170mAh/g 的理论比容量、优良的循环性能和安全性能, 是一类优秀的候选正极材料^[2]. 因此, LiFePO_4 正极材料的研究引人关注^[3~5]. 由于 LiFePO_4 电子导电能力较低, 其大电流充放电性能还有待于进一步改进. 表面包覆导电碳材料^[6]、纳米级的 Cu 粉或 Ag 粉^[7] 能改进 LiFePO_4 导电性能, 提高大电流放电性能. 仇卫华^[8] 和周恒辉^[9] 等的研究表明在 Fe 位或 Li 位掺杂 Mn^{2+} 和 Cr^{3+} 能提高 LiFePO_4 的大电流放电性能. 但有关掺杂离子对材料结构和充放电性能影响的报道较少.

本文用固相反应法合成了钛离子掺杂的 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FePO}_4$, 用恒流充放电法测试其比容量和循环性能, 并用 X 射线衍射 (XRD) 和里特沃尔特 (Rietveld) 方法分析了钛离子掺杂对材料结构的影响.

2 实验

将氧化钛、草酸亚铁、碳酸锂、磷酸氢二氨分别按 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FePO}_4$ 的化学计量配比, 球

收稿日期: 2004-12-20, 收到修改稿日期: 2005-02-28

基金项目: 国家自然科学基金 (50474092); 国土资源部盐湖资源与环境开放实验室基金 (盐开 003)

作者简介: 文衍宣 (1971-), 男, 博士, 副教授. E-mail: wenyanyuan@vip.163.com

磨混合 6h 后, 在氮气气氛下、先以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 300°C 恒温 3h、再以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 600°C 恒温 24h, 反应完成后随炉冷却. 其中 x 表示掺杂元素的摩尔分数, 其值分别为 0.00、0.01、0.02、0.03、0.05、0.07.

XRD 用日本 (理学) Rigaku D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 ($K\alpha_1=0.154\text{nm}$), 电压 50kV, 电流 250mA, 2θ 范围为 $18^{\circ} \sim 120^{\circ}$ 、步长为 0.02° 、每个数据点的采样时间为 2s. 用 DBWS9411 软件修正材料的晶体结构^[10], 用 DMPLLOT 软件绘制材料的空间结构图^[11].

采用恒电流充放电法测定材料的比容量和循环性能. 实验电池采用金属锂片作负极, 正极膜按 $m(\text{活性物质}):m[\text{导电剂 (乙炔黑)}]:m[\text{粘结剂 (聚四氟乙烯)}]=75:20:5$ 制备, 隔膜为 Celgard2400, 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{PC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:4) (广州市天赐高新技术材料有限公司) 作电解液, 在 SUPER1220/750 型氩气手套箱 (米开罗那 (中国) 有限责任公司) 内组装成双电极实验电池, 用 BTS6/2 电池测试仪 (深圳新威尔电子有限公司) 测试材料的充放电比容量. 采用恒电流/恒压法进行充电: 充电电流 80mA/g、充电截止电压 4.2V、恒压充电电压 4.2V, 采用恒电流法放电: 放电电流 80 mA/g、放电截止电压 2.5V.

3 结果和讨论

3.1 钛离子掺杂对充放电性能的影响

图 1 是没有掺杂和钛离子掺杂 LiFePO_4 的比容量-循环性能图, 图 2 是 LiFePO_4 和

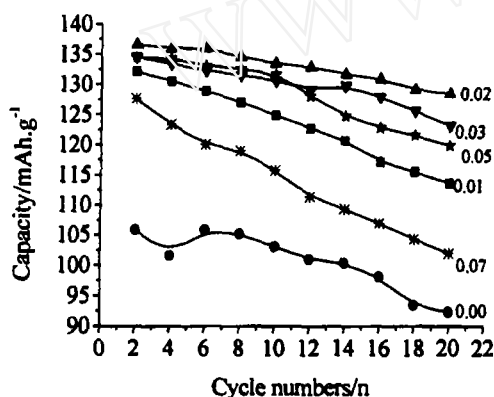


图 1 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FePO}_4$ 的放电比容量-循环曲线
Fig. 1 Discharge capacity vs cycle number for $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FePO}_4$

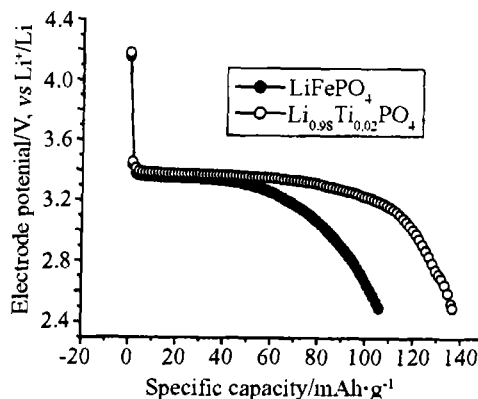


图 2 掺杂 LiFePO_4 的放电曲线
Fig. 2 Discharge curves of doped LiFePO_4

$\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 第 2 次循环的放电曲线. 从图 1 和 2 可以看出: 当钛离子的掺杂量分别为 0.00、0.01、0.02、0.03、0.05 和 0.07 时, 材料的第 2 次放电比容量 (单位 mAh/g) 分别为 105.852、134.172、136.606、136.55、141.512 和 136.633, 循环 20 次后相应的放电容量分别为 92.322、113.625、128.388、121.077、119.809 和 101.948; 在这些掺杂材料中, $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 具有较好的比容量和循环性能, 说明少量钛离子的掺杂能有效提高 LiFePO_4 的比容量和循环性能.

3.2 钛离子掺杂对晶体结构的影响

在 Rietveld 修正过程中, 用 DBWS9411 软件修正 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 的晶体结构, 用赝-沃伊格特函数来模拟衍射峰, 用 DMPLLOT 软件绘制材料的空间结构图. 修正了包括晶格参数、半峰宽、原子位置、点位率、各向同性温度因子在内的 40 个参数. 详细的修正结

果见表 1, 原子位置、占位率和各向同性温度因子见表 2, 表 3 是 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 中邻近原子和次邻近原子间的距离, 图 3 给出了实验测定的 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 的 XRD 数据及其计算值, 图 4 绘制了 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 的空间结构图。

表 1 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 的里特沃尔特分析数据Table 1 Rietveld refinement data of LiFePO_4 and $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$

Formula	LiFePO_4	$\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$
Space group	$Pnma(\text{No.}62)$	$Pnma(\text{No.}62)$
Lattice parameters		
a	1.03297(5)nm	1.03259(2)nm
b	0.60115(3)nm	0.60088(1)nm
c	0.47017(2)nm	0.46980(1)nm
Unit cell volume	0.29160nm ³	0.29149nm ³
Formula unites per unite cell	4	4
Rp	0.0895	0.0693
Rwp	0.1317	0.0934
Rexp	0.0476	0.0477

表 2 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 的晶体结构参数Table 2 Crystal structural parameters of LiFePO_4 and $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$

Atom Position	LiFePO_4						$\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$					
	x	y	z	Occu-	$B_{\text{eq}}/\text{nm}^2$		x	y	z	Occu-	$B_{\text{eq}}/\text{nm}^2$	
Li	4a	0.0	0.0	0.0	1	0.0026	0.0	0.0	0.0	0.985	0.0035	
Ti	4a						0.0	0.0	0.0	0.015	0.0038	
Fe	4c	0.2822(1)	1/4	0.9744(3)	1	0.0024	0.2823(1)	1/4	0.9740(3)	1	0.0017	
P	4c	0.0958(2)	1/4	0.4202(5)	1	0.0026	0.0950(2)	1/4	0.4193(4)	1	0.0019	
O1	4c	0.0948(6)	1/4	0.7395(11)	1	0.0022	0.0958(5)	1/4	0.7412(8)	1	0.0017	
O2	4c	0.4566(6)	1/4	0.2083(10)	1	0.0021	0.4568(5)	1/4	0.2050(8)	1	0.0015	
O3	8d	0.1654(4)	0.0484(6)	0.2855(7)	1	0.0021	0.1660(3)	0.0481(5)	0.2851(5)	1	0.0015	

在表 1 和 2 中, 掺杂 Ti^{4+} 占据 LiFePO_4 中锂的位置、占位率为 0.015, 掺杂后 Fe、P 和 O 原子的位置都有一定的变化; 且 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 都属于 $Pnma(\text{No.}62)$ 空间群, 具有相同的晶体结构, 说明少量掺杂的钛离子在 LiFePO_4 中以固溶体的形式存在。由于 $\text{Ti}^{4+}(0.605\text{\AA})$ 的有效离子半径比 $\text{Li}^+(0.760\text{\AA})$ 的有效离子半径小^[12], 掺杂的钛离子占据部分 $M_1(\text{Li})$ 的位置, 从而引起晶胞收缩。因此, $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ 的 a、b、c 轴长度和晶胞体积稍小于 LiFePO_4 。

在表 3 和图 4 中, M 表示 Li^+ 或 Ti^{4+} , 从中可以看出: 掺杂少量的钛离子后, M-M、M-P、M-O(1)、Fe-M、Fe-O、P-M 和 P-O(2) 的原子间距缩短, 而 M-O(2)、M-O(3)、Fe-P、P-O(1)、P-O(3) 的原子间距变大; 掺杂后, 最邻近 M-O 的平均原子间距从 2.1492Å 增加到 2.1525Å, P-O 的平均原子间距从 1.5347Å 增加到 1.5352Å, 而 Fe-O 的平均原子间距从 2.1793Å 降低到 2.1586Å。

表 3 (a)LiFePO₄和(b)Li_{0.98}Ti_{0.02}FePO₄ 的原子间距(Å)
Table 3 Atomic distance(Å) for (a) LiFePO₄ and (b) Li_{0.98}Ti_{0.02}FePO₄

	a	b		a	b		a	b
M-M×2	3.0057	3.0044	Fe-M×4	3.2819	3.2816	P-M×1	2.6723	2.6644
-P×1	2.6723	2.6644	-M×3	3.5065	3.5027	-M×1	3.2664	3.2652
-P×1	3.2664	3.2652	-P×1	2.8462	2.8490	-Fe×1	2.8462	2.8490
-O(1)×2	2.1720	2.1710	-O(1)×4	2.2827	2.2147	-O(1)×1	1.5013	1.5123
-O(2)×2	2.0834	2.0920	-O(2)×1	2.1106	2.1034	-O(2)×1	1.5579	1.5419
-O(3)×2	2.1922	2.1945	-O(3)×2	2.0736	2.0691	-O(3)×2	1.5449	1.5514
			-O(3)×2	2.2503	2.2472			

M=Li, Ti

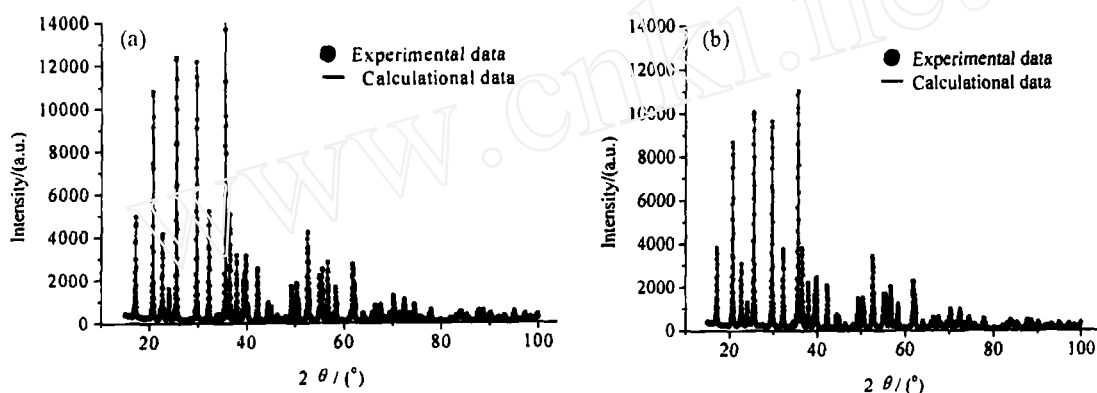


图 3 (a)LiFePO₄ 和 (b)Li_{0.98}Ti_{0.02}FePO₄ 粉末衍射的 XRD 图谱

Fig. 3 Observed and calculated powder diffraction data for (a) LiFePO₄ and (b) Li_{0.98}Ti_{0.02}FePO₄

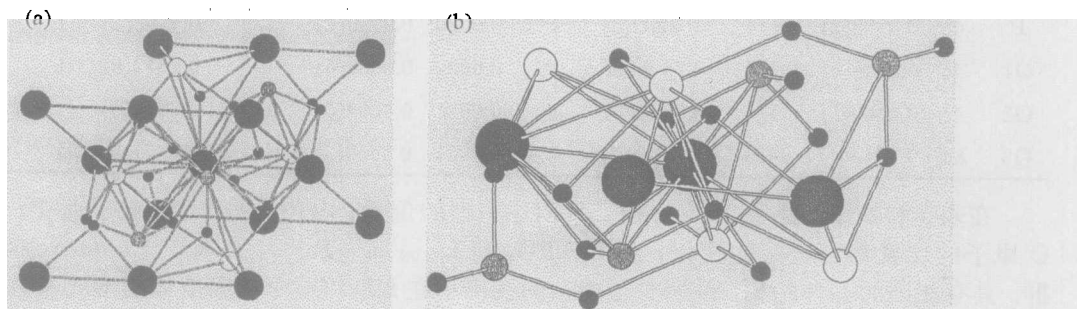


图 4 (a)LiFePO₄ 和 (b)Li_{0.98}Ti_{0.02}FePO₄ 的晶体结构

Fig. 4 Crystal structure for (a) LiFePO₄ and (b) Li_{0.98}Ti_{0.02}FePO₄

● Li,Ti ; ○ Fe; P; • O

3.3 钛离子掺杂对原子价的影响

在离子晶体中, 键价可用下面的公式计算

$$\nu = \left(\frac{r}{r_0} \right)^{-N} \quad \text{或} \quad \nu = \exp \left(- \frac{r - r_0}{B} \right) \quad (1)$$

式中 r 是键长, 即原子与其最邻近原子间的距离, r_0 与 N 或 r_0 与 B 是与原子种类、价态有关的经验常数. 原子的原子价 V_i 等于与 i 原子对邻近 j 原子键价 ν_{ij} 的总和^[12], 即

$$V_i = \sum_j \nu_{ij} \quad (2)$$

假设 LiFePO₄ 和 Li_{0.98}Ti_{0.02}FePO₄ 都可以看作离子晶体, 且 Li 与氧成键的 γ_0 与 B 为 1.292Å 和 0.48, Fe(II) 与氧成键的 r_0 与 N 为 1.764Å 和 5.5, P 与氧成键的 r_0 与 B 为 1.62Å 和 0.37^[12]. 由于 Ti(IV) 的掺杂量较小, 掺杂后 M-O 键的 r_0 与 B 值近似用 Li-O 键的 r_0 与 B 值代替. 掺杂前后 M-O、Fe-O 和 P-O 的原子价可用方程 1 和方程 2 计算, 结果见表 4.

从表 4 可以看出: 掺杂后, M-O 的原子价从 1.0109 降低到 1.0082, P-O 的原子价从 5.0428 降低到 5.0109, 而 Fe-O 的原子价从 2.1637 增加到 2.3560; 由鲍林价键理论可知, M-O 和 P-O 的原子价降低, 意味着掺杂后 M-O 键和 P-O 键的键长增加, 而 Fe-O 的原子价增加, 表示掺杂后 Fe-O 键的键长变短, 与前面的讨论基本相符.

在表 4 中, 铁的平均氧化态稍大于 2.0000, 说明在材料中存在少量的 Fe³⁺; 掺杂后, 铁的平均氧化态从 2.1637 增加到 2.3560, 氧化态增加意味着材料中 Fe³⁺ 量增加, 即掺杂提高了材料中 Fe³⁺/Fe²⁺ 共存态的浓度.

由于 LiFePO₄ 是半导体, 其嵌锂态 (LiFePO₄) 和脱锂态 (FePO₄) 的电子导电能力很差, 且在锂离子的脱嵌过程中 LiFePO₄ 和 FePO₄ 两相共存界面增加了电子传输的难度, 而 Fe³⁺/Fe²⁺ 共存态的存在有利于提高材料的导电能力^[9]. 从前面讨论可知, 掺杂少量的钛离子可以增加材料中 Fe³⁺/Fe²⁺ 共存态的浓度, 使材料具有更好的导电性能, 从而可以提高 LiFePO₄ 的比容量和循环性能.

4 结论

1. 当钛离子掺杂量 x 为 0.01、0.02、0.03、0.05 和 0.07 时, 可用固相反应合成单相化合物 Li_{1-x}Ti_xFePO₄.
2. 少量钛离子掺杂能有效提高 LiFePO₄ 的比容量和循环性能, 最佳掺杂量为 0.02.
3. 掺杂的钛离子占据 LiFePO₄ 中 Li 的位置, 钛离子掺杂后晶体中原子间距离和位置都发生变化, 晶胞收缩.
4. 钛离子掺杂可提高 LiFePO₄ 中 Fe³⁺/Fe²⁺ 共存态的浓度, 使材料具有更好的导电能

表 4 LiFePO₄ 和 Li_{0.98}Ti_{0.02}FePO₄ 中原子的原子价

Table 4 Atomic valence for atom of LiFePO₄ and Li_{0.98}Ti_{0.02}FePO₄

LiFePO ₄		Li _{0.98} Ti _{0.02} FePO ₄	
Li-O(1)×2	0.3198	M-O(1)×2	0.3254
-O(2)×2	0.3846	-O(2)×2	0.3778
-O(3)×2	0.3056	-O(3)×2	0.3051
∑Li-O	1.0109	∑M-O	1.0082
Fe-O(1)×4	0.9690	Fe-O(1)×4	1.1444
-O(2)×1	0.3728	-O(2)×1	0.3799
-O(3)×2	0.8218	-O(3)×2	0.8317
∑Fe-O	2.1637	∑Fe-O	2.3560
P-O(1)×1	1.3906	P-O(1)×1	1.3487
-O(2)×1	1.1883	-O(2)×1	1.2423
-O(3)×2	2.4639	-O(3)×2	2.4198
∑P-O	5.0428	∑P-O	5.0109
O(1)	2.6794	O(1)	2.8185
O(2)	1.9457	O(2)	1.9999
O(3)	3.5923	O(3)	3.5567
∑O	8.2174	∑O	8.3751

力。

参考文献

- [1] 吴宇平, 万春荣, 姜长印, 等著. 锂离子二次电池. 北京: 化学工业出版社, 2002. 12-45.
- [2] Padli A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(4): 1188-1194.
- [3] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**(3): A224-A229.
- [4] Yamada A, Hosoya M, Chung S C, et al. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**: 232-238.
- [5] Shigeto O, Shoichiro S, Monato E, et al. *J. Power Sources*, 2001, **97-98**: 430-432.
- [6] Zhao Hui C, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**(9): A1184-A1189.
- [7] Croce F, Epifanio A D, Hassoun J, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, **5**(3): A47-A50.
- [8] 仇卫华, 赵海雷. 电池, 2003, **33**(3): 134-135.
- [9] 倪江锋, 周恒辉, 陈继涛, 等. 物理化学学报, 2004, **20**(6): 582-586.
- [10] Yong R A, Sakthivel A, Moss T S, et al. *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**: 366-367.
- [11] Marciniak H, Diduszko R. DMPLOT-plot view program for Rietveld refinement method, version 3, 1997. 38.
- [12] 梁敬魁编著. 粉末衍射法测定晶体结构. 北京: 科学出版社, 2003. 132-148; 776-848.

Effect of Ti^{4+} Ion Doping on the Performance and Structure of Lithium Iron Phosphate

WEN Yan-Xuan¹, ZHENG Mian-Ping², TONG Zhang-Fa¹, SU Hai-Feng¹, XUE Min-Hua¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. R&D Center of Saline Lake and Epithermal Deposits, Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China)

Abstract: In order to improve the performance of LiFePO_4 , $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FePO}_4$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ and 0.07 , mol fraction) with Ti(IV) dopant was prepared. Crystal structure and charge/discharge performance of Ti(IV) doped LiFePO_4 were investigated by X-ray diffraction using the Rietveld method and electrochemical measurement, respectively. Single phase $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FePO}_4$ can be prepared by solid state reaction. $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ shows higher capacity than LiFePO_4 through the research on $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$. As $\text{Li}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{FePO}_4$ is charged and discharged at 80mA/g , its 2nd and 20th discharge capacity is 136.606 and 128.388mAh/g , respectively. The results show that low concentration Ti(IV) dopant can increase the capacity and cycle performances of LiFePO_4 . because it not only causes the change of atomic position and distance and the shrinkage of crystal cell, but also increases the concentration of coexisted $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in LiFePO_4 , which increases the electrical conductivity of LiFePO_4 .

Key words lithium ion battery; cathode material; LiFePO_4