

镁铝联合掺杂对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电化学性能的影响研究

张天睿¹ 罗明标^{1,2*} 黄阳辉² 徐志良²

(1.江西省新能源工艺及装备工程技术研究中心,南昌 330013;

2.东华理工大学省部共建核资源与环境国家重点实验室培育基地,南昌 330013)

摘 要 通过 X 射线衍射、扫描电镜、恒流充放电、循环伏安和阻抗(EIS)等技术对材料的形貌和电化学性能进行分析,研究了 Mg、Al 同时掺杂对溶胶-凝胶法合成单斜晶型 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料电化学性能的影响。结果表明:相对纯的磷酸钒锂/C(LVP/C),少量的掺杂没有影响材料的结构,电化学性能有显著提升,并且 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料具有最好的电化学性能。在室温 3~4.3V 充放电平台下,以 0.1C 首次放电比容量达到 130.7mAh/g,第 50 次循环的放电比容量仍有 127.2mAh/g,容量保持率为 97.3%。

关键词 正极材料, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 掺杂,电化学性能

Influence of Mg^{2+} and Al^{3+} united doping on the electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Zhang Tianrui¹ Luo Mingbiao^{1,2} Huang Yanghui² Xu Zhiliang²

(1.Jiangxi Province Engineering Research Center of New Energy Technology and Equipment,
Nanchang 330013;2.State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and
Environment,East China University of Technology,Nanchang 330013)

Abstract The effect of Al and Mg united doping on $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ anode material prepared by sol-gel method was discussed.By XRD,SEM,constant current charge discharge,CV and EIS,the microstructure,particle morphology and electrochemical performance of material were analyzed.The effect of Al and Mg united doping with different amount on the structure and electrochemical properties of material was studied.The results showed that compared LVP/C,the doping amount can decrease the grain and improved the electrochemical performance. $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ had the best electrochemical performance.Under the room temperature 3~4.3V charging and discharging platform with 0.1C,the initial specific discharge capacity reached 130.7mAh/g.The discharge specific capacity after 50 cycles was still 127.2mAh/g capacity.And retention rate can still 97.3%.

Key words anode material, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, Mg^{2+} and Al^{3+} doping,electrochemical performance

磷酸钒锂作为锂离子电池正极材料具有较高的能量密度、较好的电化学性能和稳定性、较高的电压,适合应用于动力型锂离子电池正极材料,成为近年来的研究热点^[1-2]。而 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的电子导电率较低^[3],使其实际比容量达不到理论比容量。刘丽英等^[4]用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,在 3.0~4.3V 范围内首次放电比容量达 153.0mAh/g,但还是难以达到理论容量 197mAh/g。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料较差的导电性严重制约了其在动力电池领域的广泛应用。近年来,国内外大量文献研究

表明: $\text{Mn}^{[5]}$ 、 $\text{Na}^{[6]}$ 、 $\text{Cl}^{[7]}$ 等原子掺杂可以在不影响材料本身振实密度的前提下,显著提高其电导率。

Chen 等^[8]以 MnOOH 为锰源合成了 Mn^{3+} 掺杂的 $\text{Li}_3\text{V}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ 。其充放电性能和循环性能都十分突出,在 3.0~4.3V 范围内,0.1C 倍率下首次放电比容量为 137mAh/g,且 50 次循环后比容量保持率为 98%。Yao 等^[9]成功制备 Ce 掺杂化合物 $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Ce}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。当放电在 0.2C 时, $\text{Li}_3\text{V}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ 首次放电容量可达到 120mAh/g,容量保持率在 100 圈循环时达到

96.8%,表现出优秀的循环性能。Bai 等^[10]使用超声波辅助溶胶-凝胶法合成 Sn 掺杂的 $\text{Li}_3\text{V}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料。发现在 Li^+ 脱嵌过程中, Sn^{4+} 能够起到缓冲支架的作用,防止 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格塌陷,极大提高了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的倍率性能和循环性能。

本研究的创新点在于首次运用溶胶-凝胶法制备出 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 联合掺杂的磷酸钒锂/C(LVP/C)材料,并研究了在 Li 位和 V 位同时进行掺杂金属元素对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的制备

将 NH_4VO_3 溶于去离子水中,加热磁力搅拌得到黄色溶液。依次加入 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和柠檬酸,四者摩尔比为 2:3:3:2。混合溶液在 80℃ 下继续搅拌使水蒸发掉,最后得到浅绿色的凝胶。将得到的凝胶在 80℃ 烘箱中干燥,得到蓬松的绿色多孔前驱体,研磨后置于真空管式炉中,在氮气气氛下 350℃ 预烧 5h,然后 750℃ 煅烧 10h,冷却得到最终产物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。实验所采用的焙烧温度和焙烧时间均是之前实验探索的结果。采用相同的制备工艺,将适量的氧化铝和硝酸镁加入到前驱体溶液中。制备出镁铝联合掺杂的 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.03, 0.05, 0.1$)。

1.2 样品的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司)对粉末样品作物相分析,以 Cu 靶和 $\text{K}\alpha$ 射线为辐射源, $\lambda=15.406\text{nm}$,扫描范围为 $10\sim60^\circ$,测试温度为 25℃,扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$;采用扫描电子显微镜(SEM,Oxford x-max 型)观察材料的粒径大小、颗粒形貌。

1.3 电池的组装和电化学性能测试

称取质量比为 8:1:1 的活性材料、4% 聚偏氟乙烯(PVDF)的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液和乙炔黑于 25mL 烧杯中,将烧杯置于磁力搅拌器上搅拌 3h。将混合均匀的材料涂在铝箔上,铝箔置于室温中风干 12h,其后将风干后的铝箔于 110℃ 真空干燥箱中干燥 12h,使 NMP 挥发完全。再用辊压机碾压烘干后的薄片。将薄片冲压成所需正极片(电极片 $\Phi=10\text{mm}$)。以锂片为负极,隔膜为聚丙烯多孔膜,电解液为 1mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯+碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯(EC:DMC:EMC=1:1:1,质量

比),在充满氢气的手套箱中装配好扣式电池(CR2025 型)。

使用蓝电电池测试系统对电池进行充放电测试。采用科斯特电化学工作站进行循环伏安(CV)和阻抗(EIS)测试。其中,CV 的扫描速率为 0.1mV/s,EIS 测试的频率范围为 10mHz~100kHz。

2 结果与讨论

2.1 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 共掺杂对 LVP/C 结构的影响

图 1 为不同掺镁量的 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.03, 0.05, 0.1$) 材料和 LVP/C 的 XRD 谱图。由图可见,各谱图衍射峰基本对齐,和标准卡片 ICSD # 96962 一致,表明制备出的 LVP/C 及其镁铝共掺杂的 LVP/C 晶体结晶度良好,并没有出现 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的异常杂峰,说明掺杂并没有改变晶相结构。且衍射峰未出现碳的衍射峰,说明包覆在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 外层的碳是以无定形式存在的。

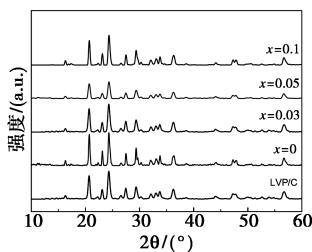


图 1 不同掺镁量所得 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料和 LVP/C 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为 LVP/C 和 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 材料的 SEM 图片。由图可知,颗粒的粒径不超过 $2\mu\text{m}$,材料基本呈球形状。图 2(b)中样品的粒径比其他 4 种都小,说明适量的 Al^{3+} 掺杂,使颗粒的尺寸减小,有利于降低电池的极化,提高电化学性能。图 2(c)~(e)表明,随着掺 Mg^{2+} 量的增加,样品的粒径有增大的趋势,说明镁的加入增大了产物的粒径, Mg^{2+} 作为杂质离子促进了晶核的生长。

2.3 充放电性能分析

LVP/C 和 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.03, 0.05$ 和 0.1) 材料在 0.1C 下的首次充放电曲线如图 3 所示。由图可知, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 在 3~4.3V 范围内对应着 3 个充放电平台,其第一个放电平台为 3.61~3.56V,第二个为 3.69~3.64V,

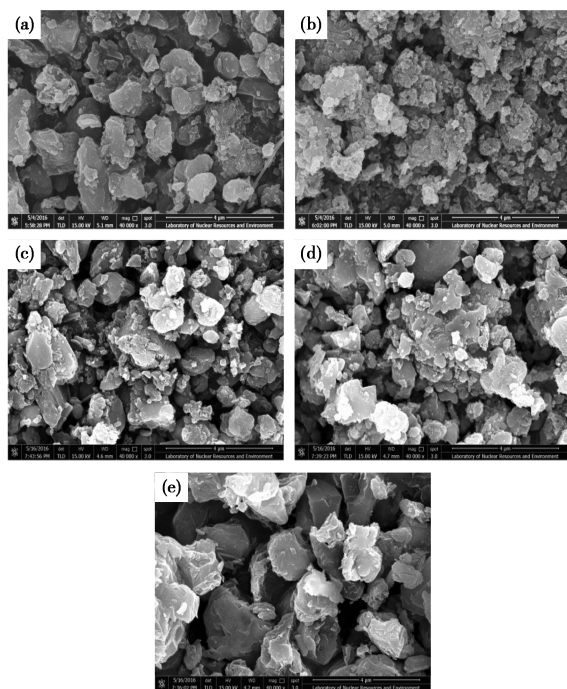


图 2 LVP/C 和不同镁量 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ 材料的 SEM 图

[(a) LVP/C; (b) $x=0$; (c) $x=0.03$; (d) $x=0.05$; (e) $x=0.1$]

第三个为 4.09~4.03V。在 0.1C 时, LVP 的首次放电比容量为 119.3mAh/g, 而 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.03, 0.05$ 和 0.1) 材料的首次放电比容量分别为 122.3、130.2、130.4 和 117.1mAh/g。结果表明, 适量的掺杂 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 可以提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的首次充放电性能, 主要原因是掺杂后材料内部产生了一定的晶格缺陷, 促进了 Li^+ 的传输, 提高了导电率。其中 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料具有最好首次放电容量。

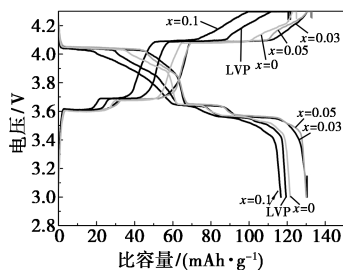


图 3 LVP/C 和 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.03, 0.05$ 和 0.1) 材料在 0.1C 下的首次充放电曲线图

图 4 显示了材料在 3~4.3V 范围, 0.1C 倍率下循环 50 次的性能测试结果。由图可知, 前 50 圈循环, 镁铝共掺杂的 LVP 比容量始终高于 LVP。 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 首次放电比容量达到

130.7mAh/g, 第 50 次循环的比容量仍有 127.2mAh/g, 50 圈循环的容量保持率为 97.3%。而 LVP 第 1 次循环和第 50 次循环的放电比容量分别为 117.5 和 108.3mAh/g, 前 50 圈循环的容量保持率只有 92.1%。可以看出适量的镁铝掺杂能显著提高 LVP 的循环性能。

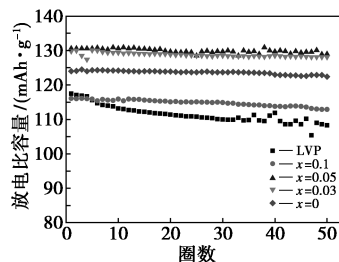


图 4 LVP/C 和 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.03, 0.05$ 和 0.1) 材料在 0.1C 倍率下的循环性能变化图

图 5 对比了 LVP/C 掺杂前后的倍率特性变化。由图可知, LVP/C 在 0.2C、0.5C、1C、5C 和 10C 的比容量分别为 114、113、112、111 和 85mAh/g。 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的可逆比容量分别为 127.5、127.3、126.8、125.4 和 123.5mAh/g。与未掺杂的纯相材料相比, Mg、Al 联合掺杂体系在相同的倍率下释放出更高的比容量。特别在 10C 的超快充放电倍率下, $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 依然可以提供高达 123mAh/g 的放电容量, 远超过 LVP/C 的 85mAh/g, 展示出优异的高倍率特性。

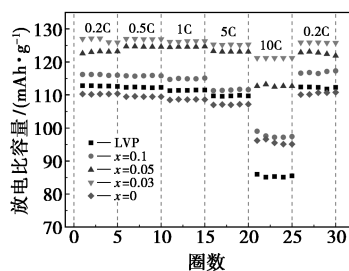


图 5 LVP/C 和 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.03, 0.05$ 和 0.1) 材料的倍率特性变化曲线图

2.4 CV 分析

LVP/C、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 CV 曲线如图 6 所示。由图可知, 在 3~4.3V 电压窗口下, 充电过程中出现了 3 对氧化峰/还原峰, 这 3 个氧化峰分别位于 3.6、3.7 和 4.1V 附近, 3 个还原峰分别位于 3.5、3.6 和 4.0V 附近, 对应于 Li^+ 的脱嵌。与 LVP/C 相比较, 单独掺杂 Al^{3+} 和 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 共掺杂的 LVP 材料的峰都发生了偏移。在所有材料中, $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}$

$\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的阳极峰值最小, 阴极峰值最大, 说明其电位差最小, 电极极化也最小, 其电化学性能最优。这与上面的讨论结果相一致。这表明 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 共掺杂可提高 LVP/C 的电化学性能。

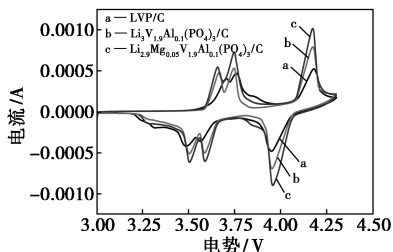


图 6 LVP/C、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 CV 曲线图

2.5 EIS 分析

LVP/C、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 EIS 谱图如图 7 所示。阻抗谱由高频区、中频区和低频区 3 部分组成。高频端与实轴的交点对应于电解液的欧姆电阻 R_s ^[11], 其代表 Li^+ 从电解液内部迁移到电解液与正极活性物质界面时的阻抗。由图 7 可知, 掺杂对 R_s 的影响很小, 说明正极表面膜的稳定性良好, 中高频区的半圆表示的是电极界面上电荷转移电阻 (R_{ct})。低频区的斜线反映了 Li^+ 在固相中的扩散过程, 代表 Warburg 电阻。3 种样品的阻抗谱中频区半圆直径相差很大, $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 LVP/C 的极化阻抗分别为 68、147.9 和 230 Ω , 说明掺杂材料能减轻充放电过程中的极化, 提高电池的可逆性。

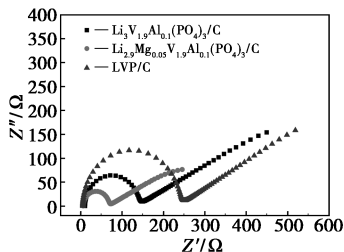


图 7 LVP/C、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 EIS 谱图

2.6 Li^+ 扩散系数计算

LVP/C、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 $Z' - \omega^{-1/2}$ 关系曲线如图 8 所示。由图可知, 通过 $Z' - \omega^{-1/2}$ 的线性关系, 计算斜率可得 σ 值, 根据公式^[12] $D = R^2 T^2 / 2n^2 A^2 F^4 C^2 \sigma^2$ 可以计算出 LVP/C、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的扩散系数分别为

1.64×10^{-11} 、 2.87×10^{-11} 和 $5.33 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。由结果可知, 掺杂后的扩散系数高于未掺杂的纯相, 其中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 共掺杂的扩散速率优于 Al^{3+} 单独掺杂, 意味着 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 联合掺杂使得 LVP/C 材料更有利于锂离子的扩散, 从而导致材料具有更好的电化学性能。

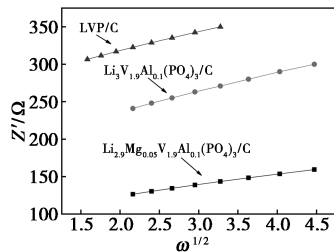


图 8 LVP/C、 $\text{Li}_3\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 和 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 $Z' - \omega^{-1/2}$ 关系图

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 LVP/C 和 $\text{Li}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($x=0, 0.03, 0.05$ 和 0.1) 正极材料。发现 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 联合掺杂并不会改变 LVP/C 的晶型结构。 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 联合掺杂比 Al^{3+} 单独掺杂效果更加优异, 联合掺杂能有效抑制正极材料在充放电过程中的极化, 使电池的可逆性增加, 提高电池的循环性能, 提高了材料的电导率, 降低了电荷转移电阻, 改善了电池的高倍率放电性能。并且 $\text{Li}_{2.9}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.9}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料具有最好的电化学性能。

参考文献

- [1] 程睿, 张宁. 新型锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(5): 11-13.
- [2] 刘素琴, 李世彩, 唐联兴, 等. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的溶胶-凝胶法合成及其性能研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(4): 645-650.
- [3] Morgan D, Ceder G, Saidi M Y, et al. Experimental and computational study of the structure and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ compounds with the monoclinic and rhombohedral structure[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14: 4684-4693.
- [4] 刘丽英, 陈炼, 张海燕, 等. 磷酸钒锂溶胶-凝胶制备及电化学性能研究[J]. 电化学, 2010, 16(4): 451-455.
- [5] Xiao Z, Xia Y, Ren ZH, et al. Electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials prepared by a sol-gel method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41: 681-685.
- [6] Tang Yuanhao, Wang Chenyun, Zhou Jingjing, et al. $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$: a novel composite cathode material with high ratio of rhombohedral phase[J]. Journal of Power Sources, 2013, 227: 199-203.