

2007-05-28

## Electrochemical Performance of $\text{Li}_{(1-x)}\text{M}_x\text{FePO}_4$ Cathode Materials Synthesized by Polymer Pyrolysis Route

Ting LI

Jiang-feng QIAN

Yu-liang CAO

Han-xi YANG

Xin-ping AI

---

### Recommended Citation

Ting LI, Jiang-feng QIAN, Yu-liang CAO, Han-xi YANG, Xin-ping AI. Electrochemical Performance of  $\text{Li}_{(1-x)}\text{M}_x\text{FePO}_4$  Cathode Materials Synthesized by Polymer Pyrolysis Route[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(2): 136-139.

DOI: 10.61558/2993-074X.1795

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss2/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2007)02-0136-04

# $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 阴极材料的合成和电化学性能

李 婷, 钱江峰, 曹余良\*, 杨汉西, 艾新平

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 应用聚丙烯酸盐热解法合成掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  或  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的  $\text{LiFePO}_4$  正极材料, 研究掺杂离子对目标化合物电化学性质的影响. XRD 和 SEM 实验表明, 该材料微米级颗粒是由约 200nm 的粒子团聚而成的, 具有橄榄石型结构, 且未出现杂质相. 电化学测试表明, 掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{LiFePO}_4$  在高倍率(3C)放电下的首周放电容量为 97 mAh/g, 相当于 0.15C 率容量的 66%, 其循环性能优异, 充分显示离子掺杂能显著改善材料的高倍率放电性能和循环性能.

**关键词:**  $\text{LiFePO}_4$ ; 正极材料; 离子掺杂; 电化学性能

**中图分类号:** O 646; TM 911

**文献标识码:** A

橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  具有材料低廉、热稳定性好等特点, 被认为是动力锂离子电池的理想正极材料<sup>[1]</sup>. 但这一材料的导电性差, 大电流充放电性能有待提高. 目前, 有关  $\text{LiFePO}_4$  的研究大多集中在提高其电子和离子导电性, 并借助包覆碳<sup>[2-3]</sup> 或导电剂<sup>[4]</sup> 或掺杂金属离子<sup>[5-6]</sup> 等方法来改善它的表面和内部的导电性. 鉴于由固相法合成的  $\text{LiFePO}_4$  材料大多存在原料不易均匀分散, 产物粒度大, 而且也难以施行微量掺杂, 本文报道了应用聚丙烯酸盐热解法合成  $\text{LiFePO}_4$ , 其优点是原料能以分子级水平均匀混合, 产物粒度小, 并研究不同金属离子掺杂对  $\text{LiFePO}_4$  电化学性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 样品合成

按一定比例将丙烯酸(AA)、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  与  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (或  $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 不掺杂的样品不加)和适量水混合均匀, 加入引发剂过硫酸铵, 于 80 °C 下聚合, 烘干后得到聚合物前体. 然后在 800 °C 氩气中烧结 3 h,

即得到分别掺杂  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  和未掺杂的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  正极材料, 该样品的碳含量为 4% ~ 8%.

### 1.2 样品表征

材料的 X 射线衍射分析使用 XRD-6000 型粉末衍射仪(日本岛津),  $\text{CuK}\alpha$  线, 电压 40 kV, 电流 30 mA. 用 KYKY-EM3200 型电子扫描显微镜(SEM)观察样品形貌, 电压 30 kV.

### 1.3 电化学性能测试

将上述正极材料、乙炔黑、聚四氟乳液(PTFE), 按质量比 80: 12: 8 混合均匀后, 碾压成薄膜, 经真空干燥后取其圆形膜片(直径 1.4 cm)压在集流体铝网上作为正极, 以金属锂片作负极和参比电极, 聚丙烯微孔膜为隔膜, 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  + EC/DMC 为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成三电极模拟电池. 使用 BTS-55 型新威电池测试系统于室温下以不同倍率作充放电循环测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的结构和形貌

图 1 示出未掺杂和掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  或  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、

Ni<sup>2+</sup> 的 LiFePO<sub>4</sub> 样品的 X 射线衍射谱. 可以看出, 这几种样品的衍射谱线都与 LiFePO<sub>4</sub> 标准谱(JCPDS 数据库, 卡号: 83-2092) 相近, 均具橄榄石型晶体衍射特征, 归属于 *Pmnb* 空间群, 且衍射谱中并未观察到 Cr<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 形成杂质相的峰. 这说明样品中的掺杂离子都以固溶物的形式存在, 没有改变 LiFePO<sub>4</sub> 的晶体结构.

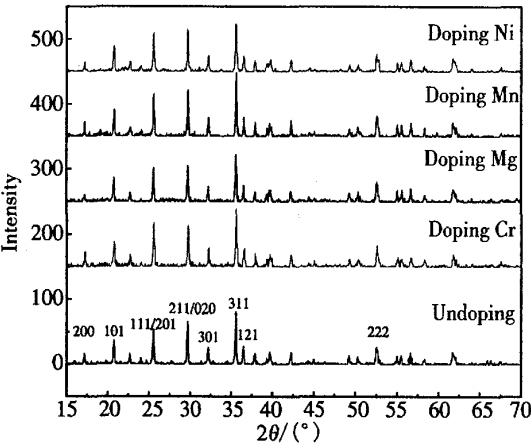


图 1 未掺杂与掺杂 LiFePO<sub>4</sub> 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of the undoped and doped LiFePO<sub>4</sub> samples

表 1 列出未掺杂和掺杂的 LiFePO<sub>4</sub> 的晶胞参数. 如表, 掺杂后的材料晶胞体积都有不同程度的缩小, 这主要是由于掺杂离子的离子半径均小于 Li<sup>+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的离子半径. 虽然 Cr<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 都有可能占据 LiFePO<sub>4</sub> 结构中 M1 (Li) 或 M2 (Fe) 的位置. 由于本实验是严格按化学计量 Li<sub>0.99</sub>M<sub>0.01</sub>FePO<sub>4</sub> 配比合成, 倘若掺杂离子进入 M2 (Fe) 位, 则多余的 Fe<sup>2+</sup> 必然会析出生成杂相, 但其对应的 XRD 却没有显示任何杂质峰, 因此, 可以认为上

述掺杂离子仅占据 LiFePO<sub>4</sub> 结构中 M1 (Li) 的位置. 又据 LiFePO<sub>4</sub> 是半导体, 其嵌锂态 (LiFePO<sub>4</sub>) 和脱锂态 (FePO<sub>4</sub>) 的电子导电能力很差, 且在锂离子的脱嵌过程中形成的 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 共存界面更阻碍了电子的传输. 而具有阳离子缺陷的 Li<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> 是一种较好的 P 型半导体材料<sup>[6]</sup>, 晶格中的缺陷有利于提高材料的电子导电能力. 所以, 可通过掺杂产生晶格缺陷, 以改善材料本体的导电能力, 进一步提高 LiFePO<sub>4</sub> 的倍率和循环性能.

LiFePO<sub>4</sub> 颗粒的粒径越大, Li<sup>+</sup> 的固相扩散路程越长, 嵌脱就越困难, 材料的电性能就越易受到 Li<sup>+</sup> 扩散的限制<sup>[7]</sup>. 有效控制 LiFePO<sub>4</sub> 的粒子尺寸, 是改善 LiFePO<sub>4</sub> 中 Li<sup>+</sup> 的扩散能力和提高材料电化学性能的一种重要途径. 图 2 显示出应用聚合-热解法制备的掺杂 Cr<sup>3+</sup> 的 LiFePO<sub>4</sub> 扫描电镜照片. 由图可见, 该样品具有二级形貌结构特征. 而且, 是由几十微米尺寸的大颗粒组成 (b, 1000 ×), 但粒度分布不匀, 又从 5000 × 的 SEM 照片即可看出, 大颗粒的表面和内部并不是致密的材料本体, 存在微小粒子的聚集体, 同时拥有丰富的空隙结构, 粒子的尺寸约为 200 nm, 且粒径分布均匀. 这种主次分明的多级结构能够充分发挥纳米粒子和大粒径的各自优势, 一方面二级结构中纳米粒子提供了高的反应比表面和缩短了离子在本体中扩散路径, 有利于提高 LiFePO<sub>4</sub> 材料的电化学性能, 同时丰富的空隙也保证了电解液的充分润湿, 有效改善了离子的扩散通道; 另一方面由大颗粒组成的一级结构可提高材料的紧密堆积程度, 从而避免了由于单纯采用纳米粒子而造成材料密度低的问题, 有利于提高材料整体的振实密度和体积比能量.

表 1 未掺杂与掺杂的 LiFePO<sub>4</sub> 样品的晶胞参数

Tab. 1 The Structure parameter of undoped and doped LiFePO<sub>4</sub> samples

Sammles	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>
Undoping	0.60123	1.03371	0.46925	0.2916352
Doping Cr	0.59976	1.03146	0.46948	0.2904336
Doping Mg	0.60012	1.03236	0.46941	0.2908171
Doping Mn	0.59994	1.03223	0.46887	0.2903581
Doping Ni	0.60029	1.03264	0.46928	0.2908984

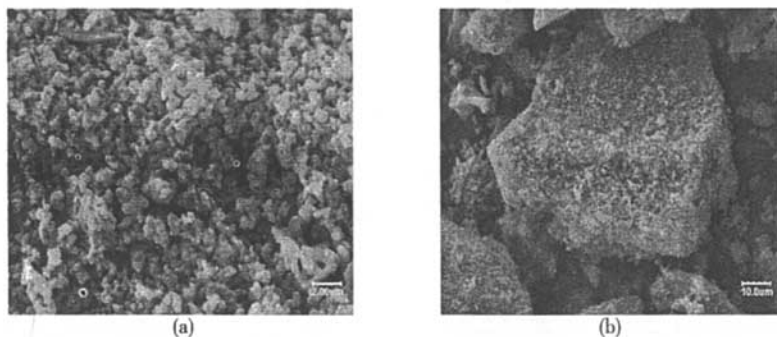


图2 掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{LiFePO}_4$  扫描电镜照片 a)5000  $\times$ , b)1000  $\times$

Fig. 2 SEM images of the doped  $\text{LiFePO}_4$

## 2.2 电化学性能表征

图3为未掺杂与掺杂的  $\text{LiFePO}_4$  在 0.15C (1C = 130 mA/g) 倍率下的首周充放电曲线. 与未掺杂相比, 掺杂样品的电化学性能与未掺杂的差别不大. 其首次放电容量按未掺杂及掺  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  顺序依次为 140、146、153、142、143 mAh/g. 一般而言, 掺杂离子后, 为了保持电荷平衡,  $\text{LiFePO}_4$  与  $\text{FePO}_4$  两相均存在一定量的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  混合价态<sup>[8]</sup>, 这将有助于改善锂离子脱嵌过程  $\text{LiFePO}_4$  与  $\text{FePO}_4$  两相界面的电子导电性, 从而降低了充放电循环中容量的损失. 但在 0.15C 倍率下, 掺杂的  $\text{LiFePO}_4$  容量没有明显提高. 这主要是由于合成的  $\text{LiFePO}_4$  本身存在少量的碳包覆 (聚丙烯酸盐热解残留下的碳), 增加了颗粒间的

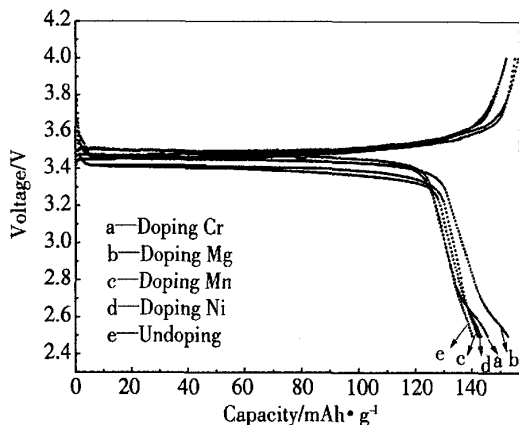


图3 未掺杂与掺杂  $\text{LiFePO}_4$  在 0.15C 下的首周充放电曲线

Fig. 3 The initial charge-discharge curves of the undoped and doped  $\text{LiFePO}_4$  at 0.15C (4 ~ 2.5V)

导电接触, 以致离子掺杂的效果在小电流密度下未能有所体现.

图4示出掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  和未掺杂的  $\text{LiFePO}_4$  在不同倍率下的充放电曲线. 可以看出, 掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{LiFePO}_4$  在高倍率下的放电容量较未掺杂的有明显地提高, 于 3C 下仍可给出 97 mAh/g 的容量, 而相同条件下未掺杂  $\text{LiFePO}_4$  容量仅为 53 mAh/g. 且掺杂后的充放电平台间隔明显低于未掺杂  $\text{LiFePO}_4$ , 说明掺  $\text{Cr}^{3+}$  之后, 改善了  $\text{LiFePO}_4$  的倍率性能.

图5示出未掺杂与掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{LiFePO}_4$  于不同倍率下放电容量的变化. 如图可出, 无论掺杂与否, 循环后容量基本不变. 掺  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{LiFePO}_4$  在高

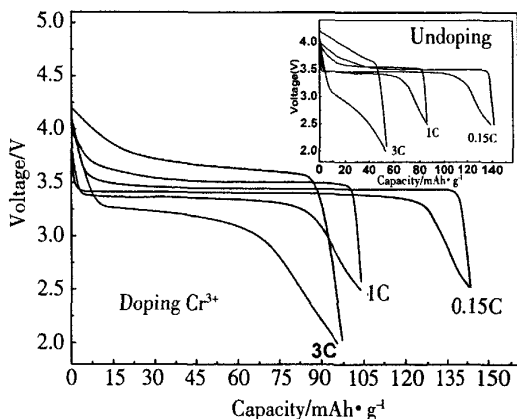


图4 未掺杂和掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{LiFePO}_4$  在不同倍率下的充放电曲线

Fig. 4 Charge-discharge curves of the undoped and  $\text{Cr}^{3+}$  doped  $\text{LiFePO}_4$  at different current density

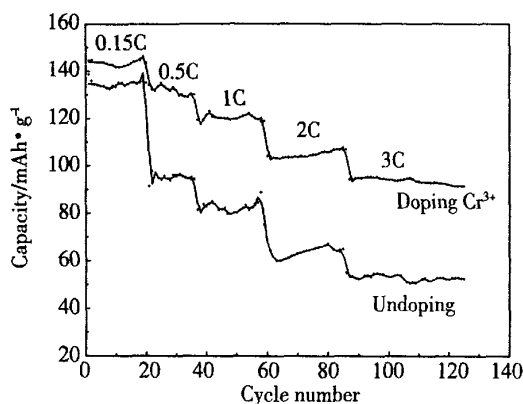


图5 未掺杂和掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{LiFePO}_4$  在不同倍率下放电的循环性能比较

Fig. 5 Comparison of cycling properties for undoped and  $\text{Cr}^{3+}$  doped  $\text{LiFePO}_4$  discharged at different current density

倍率下的放电容量和循环性能都明显优于未掺杂的  $\text{LiFePO}_4$ , 表明掺杂离子能够提高  $\text{LiFePO}_4$  材料的导电性, 尤其是高倍率下的放电性能。

### 3 结 论

1) 应用聚丙烯酸盐热解还原有效合成掺杂了  $\text{Cr}^{3+}$  或  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的  $\text{LiFePO}_4$  正极材料, 形成了以  $\text{LiFePO}_4$  为基质的橄榄石型结构的固溶体  $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ 。

2) 以该方法合成的  $\text{LiFePO}_4$  正极材料是由粒径 ( $\sim 200\text{nm}$ ) 分布均匀的微小颗粒聚集一起构成的, 具有纳米粒子和大粒径各自优势, 不仅缩短了粒子本体扩散路径, 同时可提高材料的振实密度。

3)  $\text{LiFePO}_4$  经掺杂离子后即能明显提高它的高倍率放电性能。掺  $\text{Cr}^{3+}$  的材料在 3C 下可释出  $97\text{mAh/g}$  的容量, 同时具有优异的高倍率循环性能。而未掺杂的放电容量仅为  $53\text{mAh/g}$ 。

### 参考文献 (References):

- [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): 1188-1194.
- [2] Cushing B L, Goodenough J B. Influence of carbon coating on the performance of a  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  cathode [J]. Solid State Sci, 2002, 4(11-12): 1487-1493.
- [3] Prosini P P, Zane D, Pasquali M. Improved electrochemical performance of a  $\text{LiFePO}_4$  based composite cathode [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46 (23): 3517-3523.
- [4] Croce F, D'Epifanio A, Hassoun J, et al. A novel concept for the synthesis of an improved  $\text{LiFePO}_4$  lithium battery cathode [J]. Electrochem. and Solid State Lett. 2002, 5(3): A47-A50.
- [5] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. Nature Mater, 2002, 1(2): 123-128.
- [6] Chung S Y, Chiang Y M. Microscale measurements of the electrical conductivity of doped  $\text{LiFePO}_4$  [J]. Electrochem. and Solid State Lett, 2003, 6 (12): A278-A281.
- [7] Yoshinori A, Masahiro Y, Yasuo O. Non-aqueous electrolyte secondary cell: EP, 1180811A2 [P]. 2002.
- [8] Thuckera M. An unexpected conductor [J]. Nat Mater, 2002, 1 (2): 81-82.

## Electrochemical Performance of $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ Cathode Materials Synthesized by Polymer Pyrolysis Route

LI Ting, QIAN Jiang-feng, CAO Yu-liang\*,

YANG Han-xi, AI Xin-ping

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** Olivine  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$  ( $\text{M} = \text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ ) were synthesized by a polyacrylates-pyrolysis route. The structural and electrochemical properties of the as-synthesized cathode materials were investigated by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and electrochemical charge/discharge cycling. The results indicate that the metallic ions doped at low concentration do not affect the crystalline structure of the material, but considerably improve the rate capability and cycle performance of  $\text{LiFePO}_4$  at high rate.

**Key words:**  $\text{LiFePO}_4$ ; cathode material; ion doping; electrochemical performance