

2011-08-28

Electrochemical performances of C-coating and Co-doping LiFePO₄

Ying BAI

Jue-Ming YANG

Chun-Bo QING

Wei-Feng ZHANG

Recommended Citation

Ying BAI, Jue-Ming YANG, Chun-Bo QING, Wei-Feng ZHANG. Electrochemical performances of C-coating and Co-doping LiFePO₄[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(3): Article 17.

DOI: 10.61558/2993-074X.2850

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss3/17>

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.

包覆碳掺 Co LiFePO₄ 正极的电化学性能研究

白莹, 杨觉明, 卿春波, 张伟风*

(河南省光伏材料重点实验室, 河南大学物理与电子学院, 河南 开封 475004)

摘要: 应用水热法在 200 °C 下合成了橄榄石结构 LiFePO₄ 正极材料, 合成过程中添加蔗糖作为包覆用碳源, 并同时掺 Co. 实验表明, 包覆碳掺 Co 能更有效地改善 LiFePO₄ 电极的电化学性能. 样品可后退火处理, 400 °C 退火 LiFePO₄ 样品结晶度和颗粒尺寸均影响其电化学性能. 包覆碳掺 Co LiFePO₄ 样品可使颗粒细化, 改善电极倍率性能.

关键词: 锂离子电池; LiFePO₄; 碳包覆; Co 掺杂; 颗粒大小

中图分类号: TM 911; TQ152

文献标识码: A

锂具有最负的标准电极电位 (−3.045 V, vs. SHE), 理论比容量达 3860 mAh · g^{−1}, 而锌、铅分别只有 820 mAh · g^{−1} 和 260 mAh · g^{−1}[1]. Goodenough 等[2-3] 发现 LiFePO₄ 具有可逆的储锂性能. 材料的充电平台 3.5 V, 放电平台 3.4 V, 理论比容量接近 170 mAh · g^{−1}, 但以其作正极, 电子电导低、动力学性能差. 常用合成方法有固相法、水热法、溶胶凝胶法、机械合金化法[4-5]、共沉淀法[6-7]、乳液-干燥法[8-9]、微波合成法[10-11]、溅射法[12]、熔融盐法[13]、氧化还原法[14-15] 及软化学合成法[16-17] 等. 此外, 还可利用包覆碳、掺杂金属离子、掺入金属颗粒和球磨活化以改善 LiFePO₄ 的电化学性能.

据 Shanmukaraj 等报道, 掺钴并不能改善 LiFePO₄ 电极的电化学性能[18], 但 Co 和 Fe 共存却能够改善 LiFePO₄ 电极的充放电动力学性能和充放电效率. Wang 等指出应用固相法掺 Co 能够改善 LiFePO₄ 的倍率性能[19], 与无掺杂的 LiFePO₄ 相比, 其 0 1s 和 Li 1s 的束缚能分别下降了 0.3 ~ 0.5 和 0.1 ~ 0.2 eV. LiFePO₄ 掺入 10% 的 Mg, Li—O 键的键长由 0.205 nm 增加至 0.206 nm, 从而提高了离子的迁移率和扩散系数, 改善了该电极的倍率性能. Ou 等研究了于 LiFePO₄ 中掺 Mg [20], 指出只有经过大量的包覆碳才能改善

LiFePO₄ 的电化学性能.

本文应用水热法同时合成了 LiFePO₄、包覆碳和掺 Co 包覆碳的 LiFePO₄ 3 种样品, 测试该电极材料的电化学性能.

1 实验部分

1.1 材料制备

应用水热法合成 LiFePO₄ 及其包覆碳和掺 Co 包覆碳的 LiFePO₄ 3 种样品. 方法如下: LiFePO₄: 将 FeSO₄ · 7H₂O、LiOH · H₂O、H₃PO₄ 按 1: 3: 1 (by mass) 比例分别溶于去离子水中, 磁力搅拌, 溶解. 然后将 H₃PO₄ 滴入 LiOH · H₂O 溶液, 继之, 再将 FeSO₄ · 7H₂O 溶液逐滴加入 H₃PO₄ 与 LiOH · H₂O 的混合溶液. 如此可以避免反应过程中生成 Fe(OH)₂ 及氧化生成 Fe(OH)₃; 如为包覆碳的则另添加蔗糖, 并按 15g · mol^{−1} 量加到 FeSO₄ · 7H₂O 的溶液; 对包覆碳又掺钴的样品制备, Li: Fe: P: Co 按 3: 0.9: 1: 0.1 (by mass) 溶解, 合成方法同上. 将上述 3 种混合液分别移入高压反应釜中 (200 °C 加热 2 h). 待冷却至室温, 将生成物 LiFePO₄ 过滤, 去离子水反复冲洗, 真空干燥 5 h (100 °C) 即得.

1.2 物性表征

使用 DX-2500 (Fangyuan, CuKα, λ = 0.154145

收稿日期: 2011-03-31, 修订日期: 2011-06-10 * 通讯作者, Tel: (86-378)3880659, E-mail: wfzhang@henu.edu.cn

国家自然科学基金 (50902044, 60976016), 河南省创新人才培养工程 (2002006), 河南省教育厅自然科学基金 (2010B480004) 和河南大学自然科学基金 (2008YBZR018) 资助

nm, 40 kV, 40 mA) 分析 3 种 LiFePO₄ 样品物相, JSM-5600LV 扫描电镜 (JEOL, 加速电压 20 kV, 光斑尺寸 20 nm, 管电流 1×10^{-8} A, 真空度 10^{-4} Pa) 观察样品表面形貌。

1.3 电化学性能测试

将 LiFePO₄、乙炔黑、PVDF 按 7: 2: 1 (by mass) 比, 在研钵中研磨 30 min, 充分混匀。尔后将该材料均匀地涂抹在干净的铝箔上, 红外灯照射 (5 h), 真空烘干 (12 h), 冷却, 5 MPa 压片, 成型 (8 mm² 的正方形小片), 再真空干燥。在高纯氩气保护的手套箱中 (水、氧含量 10^{-6}) 与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆ 电解液 (混合溶剂: 碳酸乙烯 (EC): 碳酸乙二酯 (DEC) = 1: 1, by volume)、铝箔对电极组成半电池。由 Land CT 2001A 恒电流充放电仪测试, 充放电电压 2.3 ~ 4.2 V。

2 结果与讨论

2.1 LiFePO₄ 样品的 XRD 分析

图 1 是 LiFePO₄ (a)、包覆碳的 LiFePO₄ (b)、掺钴包覆碳的 LiFePO₄ (c) 3 种样品的 XRD 图谱。如图, 3 种样品显示的谱线与卡片库数据 (PDF#81-1173) 的相吻合, 图中没有出现杂峰, 说明应用水热法可合成纯 LiFePO₄。该法在高压绝氧的环境中, 大大降低了反应温度, 缩短了反应时间, 有效避免了高温或氧化而导致的杂质生成^[21]。据 Scherrer 公式, 估算上述 3 种样品的晶粒尺寸依次为 26.1 nm、25.8 nm 和 24.7 nm。

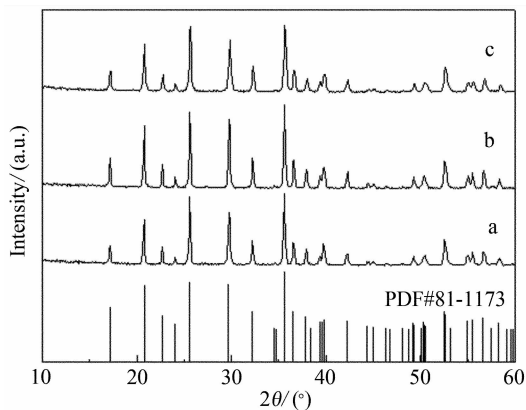


图 1 LiFePO₄ (a) 及其包覆碳的 LiFePO₄ (b) 和掺钴包覆碳的 LiFePO₄ (c) 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of LiFePO₄ (a), C-coated (b) and Co-doped-C-coated (c) LiFePO₄

2.2 LiFePO₄ 样品的 SEM 照片

图 2 示出 3 种 LiFePO₄ 样品的 SEM 照片。可以看出, 由水热法合成的各 LiFePO₄ 样品颗粒均较为均匀, 其中 LiFePO₄ (A) 和包覆碳的 LiFePO₄ (B) 颗粒较为规整 (边长 500 nm, 厚度 200 ~ 500 nm)。由于水热的反应温度只有 200 °C, 可有效阻止颗粒的团聚。加之, 在高温高压下, 更有利于物质在水介质中的扩散, 加快了晶体生长, 减少枝晶形成, 呈现出良好的晶粒形貌^[22]。掺钴 LiFePO₄ (C) 的晶体颗粒尺寸大为减小 (200 nm), 而且更加均匀, 极利于锂离子的脱出和嵌入。该样品在 10% 的氩氢混合气的保护下 600 °C 退火 (2 h) 后的 SEM 照片如图 2C' 所示。由图可见, 退火后颗粒发生了明显的团聚, 这不利于 LiFePO₄ 中锂离子的脱嵌, 导致电极性能下降。

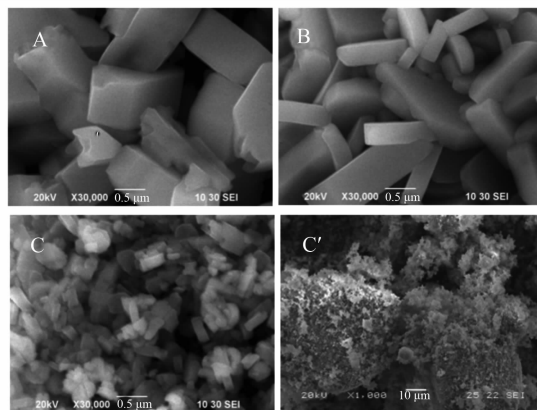


图 2 LiFePO₄ (A) 及其包覆碳 (B) 和掺钴包覆碳的 LiFePO₄ (C, C' 600 °C 热处理) 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of LiFePO₄ (A), C-coated (B) and Co-doped-C-coated (C, C' annealed 600 °C) LiFePO₄

2.3 LiFePO₄ 电极电化学性能

图 3 示出 LiFePO₄ (a) 及其包覆碳 (b) 和掺钴包覆碳的 LiFePO₄ (c) 电极首周充放电比容量曲线。由图可知, LiFePO₄ 的充放电比容量最低; 包覆碳的比容量稍有提高; 掺钴包覆碳 LiFePO₄ 的充放电比容量则有较大提高, 其首次放电比容量达 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电效率达 95%。LiFePO₄ 电极放电比容量是 $88 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电效率为 89%。这说明了颗粒细化对电极电化学性能有着决定性作用。

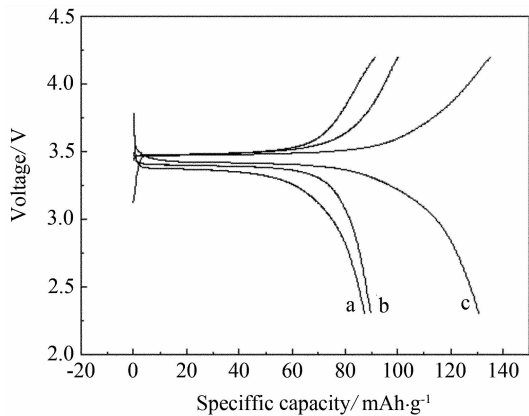


图3 LiFePO_4 (a) 及其包覆碳的(b)和掺钴包覆碳的 LiFePO_4 (c) 的首周充放电曲线(0.1C 倍率)

Fig. 3 The initial charge-discharge curves at 0.1C of LiFePO_4 (a), C-coated(b) and Co-doped-C-coated (c) LiFePO_4

图4 示出 LiFePO_4 、包覆碳的 LiFePO_4 、掺钴包覆碳的 LiFePO_4 电极 0.1C、1C 和 2C 倍率下循环寿命曲线图。如图,0.1C 倍率经 10 周循环,3 种电极放电比容量分别为 75、76 和 118 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中前两者的比容量相近,而掺钴包覆碳的 LiFePO_4 电极的放电比容量却明显提高。1C 倍率,3 种电极放电比容量分别为 35、49 和 87 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。2C 倍率,前 2 种电极放电比容量分别为 22 和 30 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而掺钴包覆碳 LiFePO_4 电极的放电比容量似乎存在一个活化过程,其放电比容量由 73 逐升至 80 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该电极颗粒细化,有利于高倍率下电极放电比容量不致明显下降。

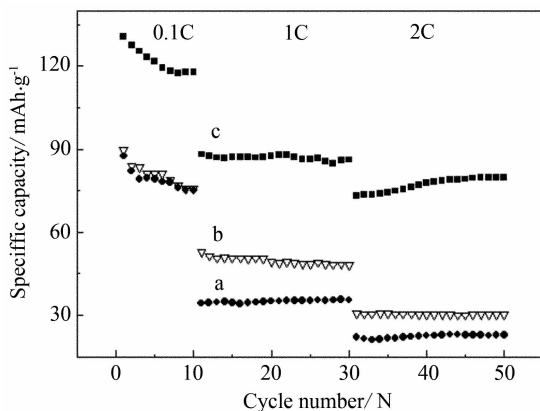


图4 LiFePO_4 (a) 及其包覆碳的(b)和掺钴包覆碳的 LiFePO_4 (c) 电极不同倍率放电的循环寿命曲线

Fig. 4 The rate and cycle life performances of LiFePO_4 (a), C-coated (b) and Co-doped-C-coated (c) LiFePO_4

Co 掺杂不仅提高了 LiFePO_4 电极放电比容量,还改善了电极倍率性能。水热合成的 LiFePO_4 , 生成物中有 7% ~ 8% 的 Fe 占据 Li 八面体位置,阻碍了 Li 离子在结构通道中的扩散。高温退火可降低占据 Li 八面体点位 Fe 的比例,从而改善电极电化学性能^[23]。为了进一步探明掺钴包覆碳 LiFePO_4 电极电化学性能改善的原因,图 5 比较了上述 3 种 LiFePO_4 样品(电极)在 10% 氩氢混合气保护下,各分别经过 400 °C、500 °C 和 600 °C 退火处理(2 h)后 0.1C 的倍率充放电的循环寿命曲线。从图看出,200 °C 水热合成未经退火的 LiFePO_4 电极(A)首周放电比容量是 88 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 10 周放电比容量降至 75 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 30 周比容量为 72 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 前后比容量下降近 18%。如经 400 °C 退火,电极首周放电比容量达 107 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 10 周期放电比容量降到 97 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 30 周比容量为 92 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 前后下降为 14%。这是由于在此温度(400 °C)下退火,电极占据 Li 八面体点位的 Fe 离子比例有所下降,从而使其电化学性能相应改善。500 °C 退火,首周放电比容量为 119 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 10 周放电比容量降至 112 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 30 周比容量仍有 107 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 前后下降 9%。电极电化学性能得到了进一步的改善。虽然样品在 400 °C 或 500 °C 下退火时,其颗粒团聚仍会发生,但 Fe 元素在 Li 八面体点位的占据还是起主导作用。600 °C 退火,首周电极放电比容量只有 75 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 原因即在 LiFePO_4 已经明显发生团聚,颗粒变大,不利于 Li^+ 脱嵌,电极电化学性能随之变差。对比包覆碳的 LiFePO_4 (图 5B), 该电极放电比容量变化与退火的 LiFePO_4 相似,但略高。如上可知,最佳退火温度当在 500 °C 左右。

对掺钴包覆碳 LiFePO_4 电极,因其颗粒较小,退火时易团聚,只能在较低的温度下退火。400 °C 退火,即如图 5C 所见,其放电性能比前二者(A, B)大有改善。由于此颗粒仍发生轻度的团聚,其首周电极放电比容量与未退火的相比略下降,但经几周循环后放电比容量又逐升,这是电极的活化过程。500 °C 退火,首周放电比容量为 91 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。600 °C 退火,首周放电比容量只有 76 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与同温度退火的 LiFePO_4 相比,二者的电化学性能相近。

总而言之,颗粒大小是影响 LiFePO_4 电极电化学性能的主要因素之一。从本文结果看,掺杂可减

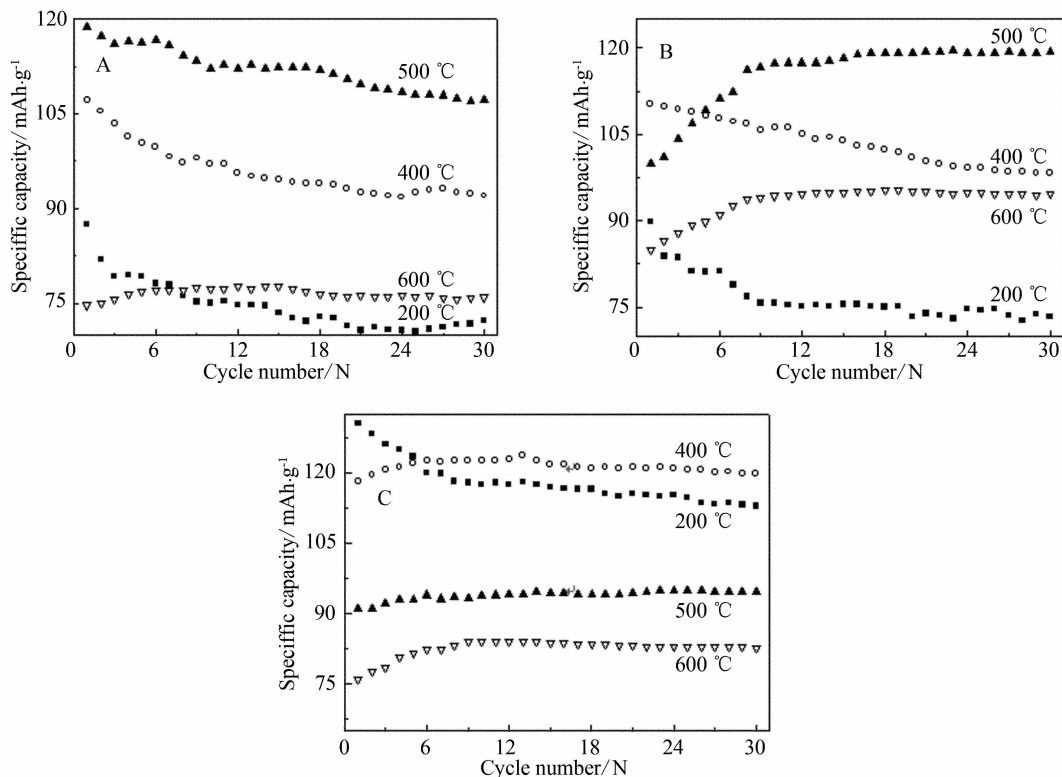


图5 LiFePO₄(A)、包覆碳(B)和掺钴包覆碳的LiFePO₄(C)在不同温度下退火的电极循环寿命曲线

Fig. 5 Charge-discharge cycle performances of the electrodes annealed at various temperatures

A. LiFePO₄, B. C-coated LiFePO₄, C. Co-doped-C-coated LiFePO₄

小材料颗粒的尺寸,利于Li⁺的脱出和嵌入,进而改善LiFePO₄电极电化学性能。

3 结论

应用水热法可以制备出高纯度、小粒径的LiFePO₄正极材料。如于包覆碳的同时掺Co,可使LiFePO₄颗粒均匀细化。掺Co包覆碳LiFePO₄电极改善了该材料的充放电比容量和倍率性能,若选择适宜退火温度(如400 °C),还可减缓LiFePO₄颗粒团聚的机率,从而大幅度提高LiFePO₄电极的电化学性能。正因为如此,合成的LiFePO₄样品在进行退火时,还可实现二次包覆碳。

参考文献(References):

- [1] Vincent C A. Lithium batteries; a 50-year perspective, 1959-2009[J]. Solid State Ionics, 2000, 134 (1/2): 159-167.
- [2] 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.
- [3] Losey A, Rakovan J, Hughes J M, et al. Structural variation in the lithiophilite-triphylite series and other olivine-group structures [J]. The Canadian Mineralogist, 2004, 42 (4): 1105-1115.
- [4] Franger S, Cras F L, Bourbon C, et al. LiFePO₄ synthesis routes for enhanced electrochemical performance [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2002, 5 (10): A231-A233.
- [5] Kosova N, Devyatkina E. On mechanochemical preparation of materials with enhanced characteristics for lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2004, 172 (1/4): 181-184.
- [6] Yang M R, Ke W H, Wu S H. Preparation of LiFePO₄ powders by co-precipitation [J]. J Power Sources, 2005, 146 (1/2): 539-543.
- [7] Arnold G, Garche J, Hemmer R, et al. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO₄ synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 247-251.
- [8] Xu Z, Xu L, Lai Q, et al. Microemulsion synthesis of LiFePO₄/C and its electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion cells [J]. Mater Chem Phys,

- 2007, 105 (1): 80-85.
- [9] Cho T H, Chung H T. Synthesis of olivine-type LiFePO_4 by emulsion-drying method[J]. *J Power Sources*, 2004, 133 (2): 272-276.
- [10] Higuchi M, Katayama K, Azuma Y, et al. Synthesis of LiFePO_4 cathode material by microwave processing [J]. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 258-261.
- [11] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. Synthesis of LiFePO_4 by co-precipitation and microwave heating [J]. *Electrochem Commun*, 2003, 5 (10): 839-842.
- [12] Konstantinov K, Bewlay S, Wang G X, et al. New approach for synthesis of carbon-mixed LiFePO_4 cathode materials [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 50 (2/3): 421-426.
- [13] Ni J F, Zhou H H, Chen J T, et al. Molten salt synthesis and electrochemical properties of spherical LiFePO_4 particles [J]. *Materials Letters*, 2007, 61 (4/5): 1260-1264.
- [14] Wang B, Qiu Y, Yang L. Structural and electrochemical characterization of LiFePO_4 synthesized by an HEDP-based soft-chemistry route [J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8 (11): 1801-1805.
- [15] Wang Y, Wang J, Yang J, et al. High-rate LiFePO_4 electrode material synthesized by a novel route from $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Funct Mater*, 2006, 16 (16): 2135-2140.
- [16] Prosini P P, Carewska M, Scaccia S, et al. A new synthetic route for preparing LiFePO_4 with enhanced electrochemical performance [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149 (7): A886-A890.
- [17] Prosini P P, Carewska M, Scaccia S, et al. Long-term cyclability of nanostructured LiFePO_4 [J]. *Electrochim Acta*, 2003, 48 (28): 4205-4211.
- [18] Shanmukaraj D, Wang G X, Murugan R, et al. Electrochemical studies on $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ /carbon composite cathode materials synthesized by citrate gel technique for lithium-ion batteries [J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, B 149 (1): 93-98.
- [19] Wang D, Li H, Shi S, et al. Improving the rate performance of LiFePO_4 by Fe-site doping [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50 (14): 2955-2958.
- [20] Ou X Q, Liang G C, Liang J S, et al. LiFePO_4 doped with magnesium prepared by hydrothermal reaction in glucose solution [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19 (3): 345-349.
- [21] Zhang J (张静), Liu S Q (刘素琴), Huang K L (黄可龙), et al. LiFePO_4 : hydrothermal synthesis and properties [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2005, 21 (3): 433-436.
- [22] Shi E W (施而畏), Xia C T (夏长泰), Wang B G (王步国), et al. Development and application of hydrothermal method [J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 1996, 11 (2): 193-205.
- [23] Lei M (雷敏), Ying J R (应皆荣), Wan C R (万春荣), et al. LiFePO_4 as the new cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Functional Material (功能材料)*, 2004, (35): 1834-1838.

Electrochemical Performances of C-Coating and Co-Doping LiFePO_4

BAI Ying, YANG Jue-ming, QING Chun-bo, ZHANG Wei-feng*
 (Key Laboratory of Photovoltaic Materials of Henan Province and School of Physics
 & Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: Phospho-olivine LiFePO_4 cathode materials were prepared by hydrothermal reaction at 200 °C. Sucrose was added as C-coating resource and Co was doped into the crystal lattice of LiFePO_4 . In order to investigate the improvements in the electrochemical properties of Co-doped LiFePO_4 , three samples, LiFePO_4 , C-coated LiFePO_4 and C-coating-Co-doped LiFePO_4 , were synthesized under the same preparation conditions. Charge/discharge studies reveal that the Co-doped LiFePO_4/C composite annealed at 400 °C exhibits marked improvement of specific capacity by diminishing the particle sizes and enhancement in the degree of crystallinity. The C-coating and Co-doped into the LiFePO_4 crystal lattices improve the rate performance through the reduction of the particle sizes.

Key words: lithium ion batteries; cathode material; carbon-coating; Co-doping; particle size