

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的结构与电化学性能

龙云飞¹, 王 凡¹, 吕小艳², 杨克迪¹, 文衍宣¹

(广西大学 1. 化学化工学院; 2. 教务处, 南宁 530004)

摘 要: 为了提高 LiFePO_4 的倍率性能, 用碳热还原法制备了 Na^+ 掺杂的 LiFePO_4/C 复合正极材料, 并用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、红外光谱 (FT-IR)、恒电流充放电技术、循环伏安 (CV) 和交流阻抗 (EIS) 研究了 Na^+ 掺杂对 LiFePO_4/C 材料的结构、微观形貌和电化学性能的影响。结果表明, Na^+ 掺杂的 LiFePO_4/C 复合材料具有单一的橄榄石型晶体结构, 不存在杂质衍射峰, Na^+ 在 Li 位掺杂可提高材料的导电性能和 Li^+ 扩散速率, 降低电极极化, 能有效改善材料的循环性能和倍率性能。与 LiFePO_4/C 相比, $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的 0.5C、2C 和 5C 放电比容量分别为 147.6、126.4 和 105.1 mAh/g, 并表现出良好的循环性能和倍率性能。

关 键 词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4

中图分类号: TQ911

文献标识码: A

Electrochemical Characterizations and Structure of $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ as Cathode Material for Li-ion Battery

LONG Yun-Fei¹, WANG Fan¹, LÜ Xiao-Yan², YANG Ke-Di¹, WEN Yan-Xuan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Educational Administration Department, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: In order to improve the rate performance of lithium iron phosphate, Na^+ doped LiFePO_4/C cathode materials were prepared by carbothermal reduction technology. Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Their electrochemical performances were investigated by galvanostatic charge/discharge in terms of cycling performance and rate capability. The results show that the samples have well regulated olivine type structures without any impurity peaks. Na-doping improves the conductivity and the Li^+ diffusion rate of composite materials and decreases the polarization of electrode, and enhances the cycling performance and rate capability effectively. Compared with LiFePO_4/C , $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ exhibits good electrode properties with discharge capacities of 147.6, 126.4 and 105.1 mAh/g at 0.5C, 2.0C and 5C rates, respectively. In addition, it has excellent cycle stability at different rates and good performance.

Key words: lithium ion battery; cathode material; LiFePO_4

自 1997 年 Padhi 等^[1]首次报道磷酸铁锂可用作锂离子电池正极材料以来, 引起了广泛的关注和大量的研究。与传统的正极材料相比, LiFePO_4 的制备原料来源广泛、价格低廉、环境友好, 具有热稳定性好、循环性能优良、安全性高等特点, 是一种优良的动力锂离子电池正极材料^[1], 但倍率性能差

限制了该材料的实际应用^[2]。

电导率低是影响 LiFePO_4 倍率性能的一个主要原因, 通常采用表面包覆导电碳黑和超细金属粉末来提高 LiFePO_4 颗粒的表面电导率。研究表明, 在合成过程中加入碳可以显著地提高 LiFePO_4 的比容量^[3-5], 但是由于碳材料的比重较小, 因此碳材料的

收稿日期: 2010-08-13; 收到修改稿日期: 2010-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(50474092); 广西省自然科学基金(2011GXNSFA018015)

National Nature Science Foundation of China (50474092); Natural Science Foundation of Guangxi Province (2011GXNSFA018015)

作者简介: 龙云飞(1964-), 男, 高级工程师. E-mail: longyf@gxu.edu.cn

通讯作者: 文衍宣, 教授. E-mail: wenyanxuan@vip.163.com

加入会降低材料的振实密度, 进一步降低材料的体积比能量密度, 从而降低电池的实际能量. 尽管在 LiFePO_4 表面包覆纳米级铜、银或镍等金属粉末能有效地提高电导率, 且不降低材料的振实密度; 但纳米级金属粉末不易实现均匀包覆, 并且成本高^[6-7].

除了电导率影响外, 离子传导率也是制约 LiFePO_4 的高倍率性能的主要因素之一. 自从 Chung 等^[8]报道通过体相掺杂少量的金属离子 (Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+}), 可使 LiFePO_4 的电导率提高 8 个数量级, 室温下的电导率达到 $4.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以来, 许多学者研究了体相掺杂对 LiFePO_4 的结构、电导率和倍率性能的影响^[9-12]. 如 Ouyang 等^[13]用第一性原理研究了在 LiFePO_4 的锂位掺杂 Na^+ 的影响, 计算结果表明, 通过掺杂 Na^+ 提高了 LiFePO_4 的电子导电性能, 并且锂离子的扩散运动也比较理想.

为了综合利用表面包覆和体相掺杂的优势, 本工作用碳热还原法制备了 Na^+ 掺杂 LiFePO_4/C 复合正极材料, 并用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)、恒电流充放电技术、循环伏安(CV)、交流阻抗(EIS)和恒电流充放电技术研究了 Na^+ 掺杂对 LiFePO_4/C 的结构、锂离子脱嵌过程和倍率性能的影响.

1 实验部分

以 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 蔗糖为还原剂和碳源, 以 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为掺杂离子 Na^+ 的来源. 按计量比 $(n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O})) = (1-x) : 1 : x$, 其中 $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ 称取 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、蔗糖(每摩尔 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入 32 g 蔗糖), 球磨混合后在氮气气氛中于 646°C 反应 10 h, 反应完成后随炉冷却得 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 样品.

用日本理学公司 Rigaku D/Max 2500 V 型 X 射线衍射仪测定样品组成和结构, 测试条件为: $\text{Cu K}\alpha$ 射线、波长为 0.15406 nm 、采用的管流 300 mA 、管压 40 kV 、扫描速率 $10^\circ/\text{min}$ 、步长 0.02° 、 2θ 扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$. 在室温下将少量试样与光谱纯溴化钾粉末研磨混和均匀后压片, 用美国 Nicolet 公司的 Nexus470 型傅立叶红外光谱仪测量样品的红外光谱. 用日本 S-3400N 型扫描电子显微镜观察材料的表面形貌.

采用恒流充放电方法测定材料的比容量和循环性能. 正极膜的组成为 $w(\text{活性物质}) : w(\text{乙炔黑}) :$

$w(\text{粘结剂 PVDF}) = 8:1:1$, 实验电池中正极膜的活性物质的质量约为 30 mg . 将活性材料、乙炔黑、PVDF 混合均匀, 在 120°C 真空烘干 24 h, 碾压成膜. 将正极膜、金属锂负极、隔膜(Celgard2400) 和电解液 ($1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 混合溶液(体积比 1:1))在氩气手套箱内组装成实验电池, 用 CTA-2001 电池测试仪(武汉鑫诺)进行恒流充放电循环测试, 充放电电压范围为 $2.5 \sim 4.2 \text{ V}$, 充放电电流为 0.5C 、 2C 和 5C (C 为 175 mA/g).

交流阻抗测试所用的交流电压 5 mV , 频率范围 $10^5 \sim 10^{-3} \text{ Hz}$. 循环伏安的扫描范围为 $2.5 \sim 4.2 \text{ V}$, 测试仪器为美国 Gamry 公司的 PCI 4/750 电化学工作站.

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 的结构和形貌

图 1 是 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) 的 XRD 图谱. 对照 JCPDS83-2092 可知, 五种材料都具有 LiFePO_4 的特征峰, 只是随着掺杂量的改变, 衍射峰尖锐程度稍有变化, 但没有出现任何杂质峰, 表明 Na^+ 以固溶体的形式进入 LiFePO_4 晶格中. 图 1 中也没有碳的衍射峰, 说明蔗糖热解残余的碳以无定形的形式存在.

图 2 是 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 的 FT-IR 图谱. PO_4^{3-} 的红外吸收主要分布于两个区域^[14], 即 $1120 \sim 940 \text{ cm}^{-1}$ 区间的强吸收和 $650 \sim 540 \text{ cm}^{-1}$ 区间的中强吸收. 在更低的波数范围内, 还存在着 O-P-O 弯曲振动或是磷酸盐的晶格振动模式^[15-16]. 许多磷酸盐在 $1150 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 区间里都存在着一个宽峰谱, 而纯粹的 LiFePO_4 的红外光谱也具有相同的现象. PO_4^{3-} 存

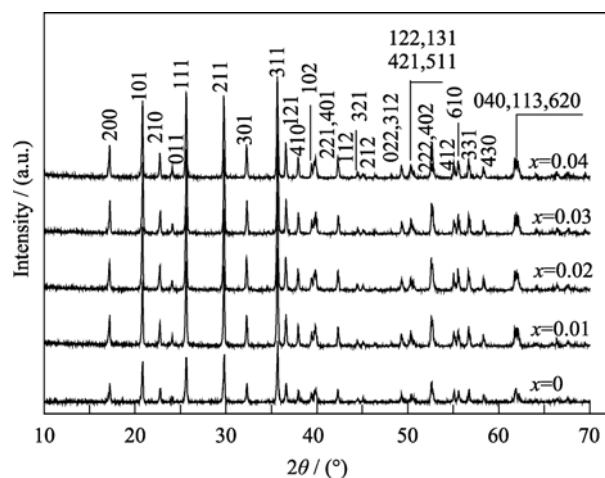
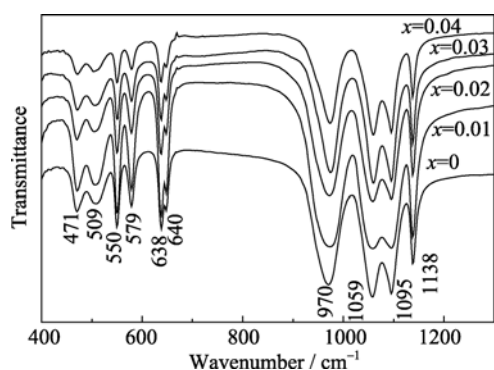


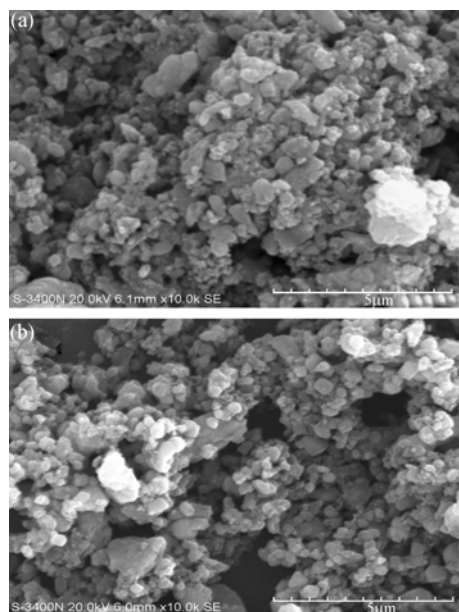
图 1 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$

图2 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 的红外吸收光谱Fig. 2 FT-IR spectra of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$

在4种振动类型^[17]: 对称伸缩振动 ν_1 , 对称弯曲振动 ν_2 , 反对称伸缩振动 ν_3 和反对称弯曲振动 ν_4 .

如图2所示, 样品 LiFePO_4/C 和纯粹的 LiFePO_4 存在相同的光谱特征吸收峰^[17-18]: 1138cm^{-1} 应属于 PO_2 的伸缩振动模式, 970 、 640 和 638cm^{-1} 归结于 $\nu_1(\text{PO}_4)$, 550 和 471cm^{-1} 归属于 $\nu_2(\text{PO}_4)$, 1095 和 1059cm^{-1} 应归结于 $\nu_3(\text{PO}_4)$; 579cm^{-1} 的峰归属于 $\nu_4(\text{PO}_4)$, 509cm^{-1} 还有表示 PO_2 摇摆振动的强峰. 从图2中可以看出 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 与未掺杂 LiFePO_4/C 具有相同的红外吸收光谱. XRD 和 FT-TR 结果表明, Na^+ 掺杂和碳包覆并不显著改变 LiFePO_4 的晶体结构和化学键, Na^+ 也不与 LiFePO_4/C 形成新的物质.

图3为 LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的SEM照片. 由于蔗糖的加入, 两种材料颗粒周围都存在细小的炭黑, 炭黑包覆于材料颗粒表面并在颗粒之间形成连通网络, 有些小颗粒之间通过碳聚合成稍大的导电聚合物, 这样就能够提高颗粒表面和颗粒

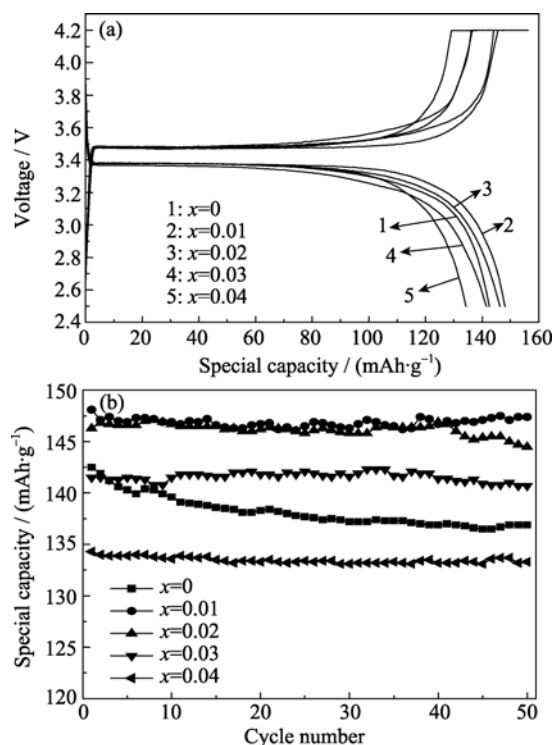
图3 LiFePO_4/C (a)和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ (b)的SEM照片Fig. 3 SEM images of LiFePO_4/C (a) and $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ (b)

之间的电子传输能力, 进而改善材料的电化学性能^[2,5]. 同时, 这种在材料合成过程中形成的炭黑可以有效地抑制正极材料颗粒的长大, 有助于制备颗粒细小均匀的材料^[6]. 从图3可以看出, 两种材料的形貌相差不大, 颗粒粒径大多都在 $1\mu\text{m}$ 以下, 即掺杂 Na^+ 对颗粒形貌影响较小.

2.2 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 的比容量和循环性能

图4为 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 以 0.5C 充放电的首次充放电曲线和循环曲线. 从图4(a)可以看出材料的首次放电比容量随 Na^+ 掺杂量的增加先增加后下降. 说明在锂位掺杂适量的 Na^+ 可以提高材料放电比容量, 原因可能是 Na^+ 掺杂进入橄榄石结构 LiFePO_4 的 Li^+ 位置, 改变了 Fe 电子结构, 提高了材料自身的电导率, 从而提高了材料的充放电比容量^[13]. 但是掺杂过多会降低充放电过程中可逆脱嵌 Li^+ 的数量, 因而导致放电比容量下降. 从图4(a)还可以看出: 不论掺杂还是未掺杂样品的充电电压平台在 3.5V 左右, 放电电压平台在 3.4V 左右, 充放电曲线都比较平整, 符合 LiFePO_4 充放电平台特征^[1].

从图4(b)可以看出: 50次循环后, $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{FePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_{0.96}\text{Na}_{0.04}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的容量保持率分别为 99.5% 、 98.8% 、 99.4% 、 99.3% , 而 LiFePO_4/C 的容量保持率

图4 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 在 0.5C 倍率的首次充放电曲线和循环曲线Fig. 4 Initial charge-discharge curves and cycle performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ at 0.5C rate

为 96.1%, 即 Na^+ 掺杂可提高 LiFePO_4 的循环性能. 原因可能是掺杂少量 Na^+ 可以提高 LiFePO_4 晶体结构的稳定性, 因而提高循环性能.

图 5 给出了 $2C$ 倍率 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 的放电比容量、循环性能和首次充放电曲线. 从图 5(a) 可以看出 LiFePO_4/C 、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{FePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_{0.96}\text{Na}_{0.04}\text{FePO}_4/\text{C}$ 材料的首次放电比容量分别为 116、126.4、122.4、109.2、97.0 mAh/g , 循环 50 次后容量保持率分别为 93.1%、99.4%、99.2%、98.4%、98.7%. 和前面 $0.5C$ 倍率下的测试相比, 图 5(b) 中材料的充电平台更高, 放电平台更低, 说明了电极在大电流充放电时的极化增大, 因而材料的电化学性能也降低了. 另外, 图 5 也表明材料在倍率升高的情况下, 材料的循环性能基本不变, 只是降低了材料的放电比容量.

与其它材料相比, $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 具有更好的倍率性能, 其 $5C$ 放电比容量达 105.1 mAh/g , 循环 50 次后容量保持率为 99.0%, 与 LiFePO_4/C 相比, $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的放电比容量约提高 25 mAh/g , 容量保持率约提高 7%, 说明 Na^+ 掺杂可以有效提高材料的倍率性能和循环性能(图 6(a)). 从图 6(b) 还可以看出, 在高倍率条件下, $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 比

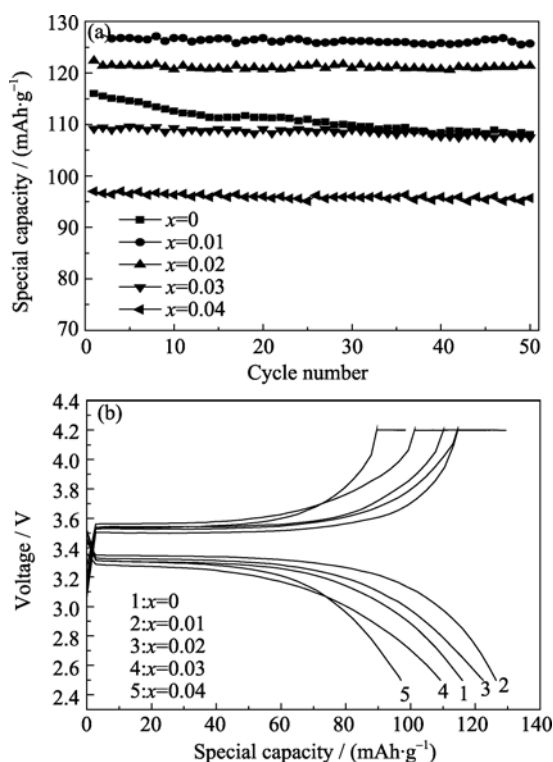


图 5 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 在 $2C$ 倍率的首次充放电曲线和循环性能

Fig. 5 Initial charge-discharge curves (a) and cycle performance (b) of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ at $2C$ rate

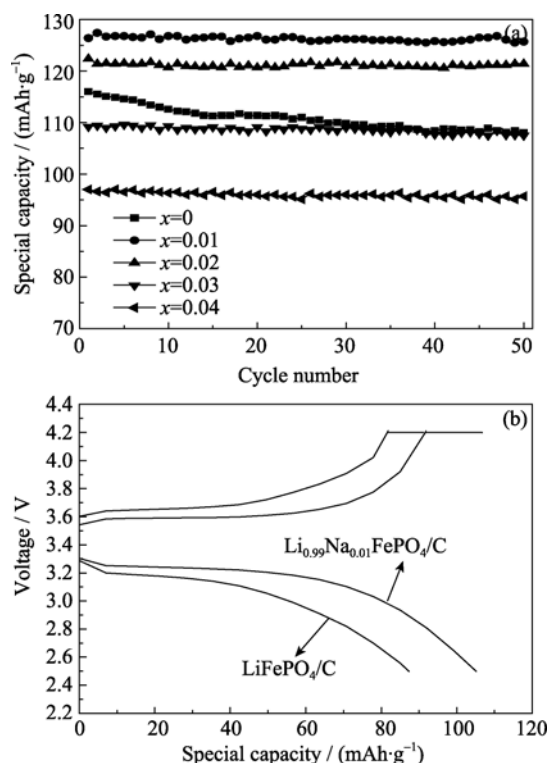


图 6 LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ $5C$ 倍率的首次充放电曲线和循环性能

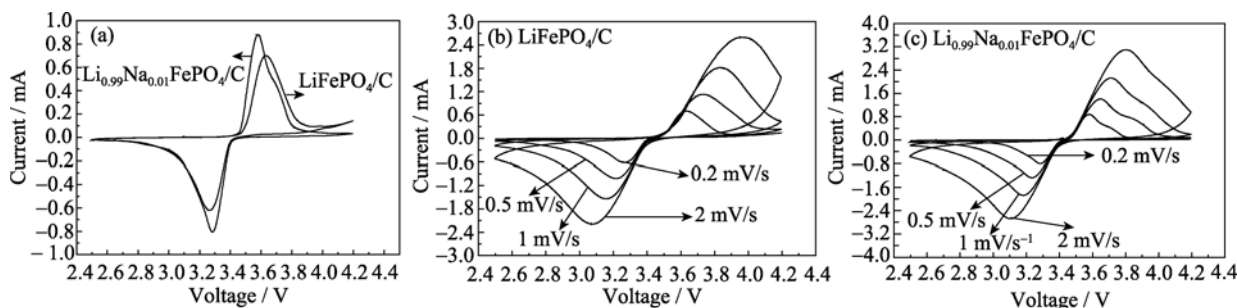
Fig. 6 Initial charge-discharge curves (a) and cycle performance (b) of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0.00, 0.01$) at $5C$ rate

LiFePO_4/C 具有更低的充电平台和更高的放电平台. 同样说明了掺杂 Na^+ 可以有效减少 LiFePO_4/C 复合材料在高倍率下的极化现象, 提高材料的利用率, 增加电极反应速率, 因而提高了材料的倍率性能.

2.3 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的电极反应

图 7(a) 是 LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 在扫描速率为 0.2 mV/s 时的伏安曲线. 在图 7(a) 中, 两种材料的循环伏安曲线上都只有一对氧化还原峰, 表明锂离子的脱出和嵌入具有单一的氧化-还原过程, 即 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原反应. LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的氧化还原峰电位差分别为 0.376 V 和 0.302 V , 掺杂少量 Na^+ 后电位差值变小、峰值电流增大, 说明 Na^+ 掺杂后充放电过程中 LiFePO_4/C 的极化变小、活性材料的利用率提高, 从而放电容量也提高, 与图 4 中的结果一致.

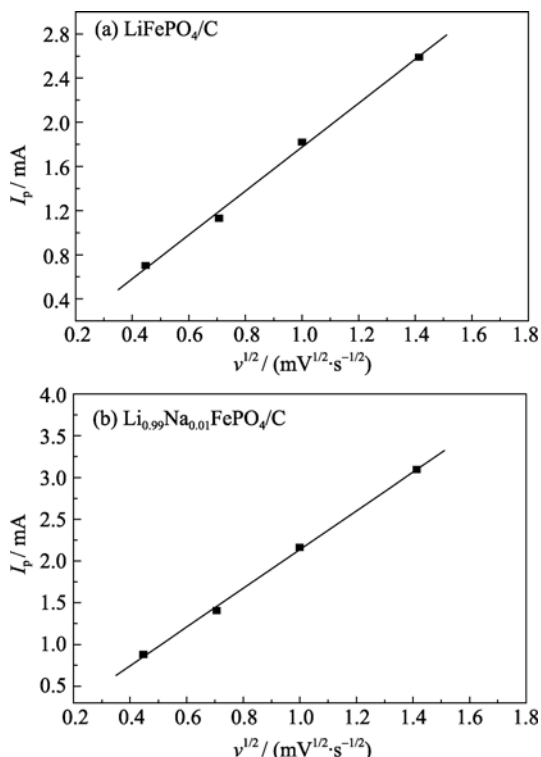
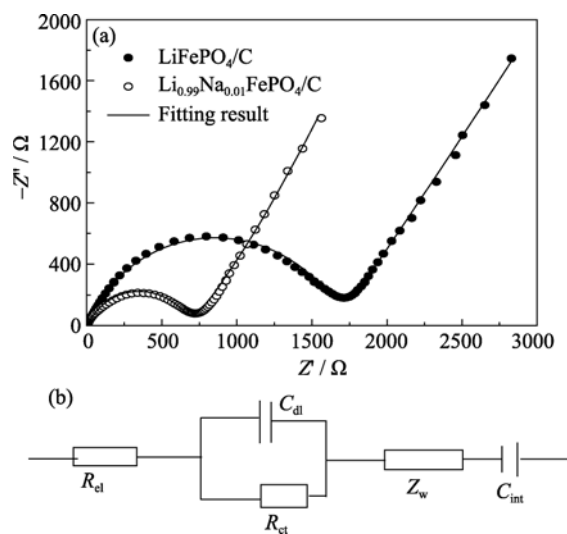
图 7(b) 和图 7(c) 分别给出了 LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 在不同扫描速率下的循环伏安曲线. 从图中可以看出, 随着扫描速率的增大, 峰值电流也越大, 氧化峰往右偏移, 还原峰往左偏移, 峰值电位差增大. 这是因为锂离子扩散速率比较小, 扫描速率越大, 极化也就越大. 当扫描速率为 2 mV/s 时, 相应的循环伏安曲线的氧化峰发生变形, 与还原峰的对称性下降, 说明材料在此时极化增加.

图7 LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的循环伏安曲线Fig. 7 Cyclic-voltammetry curves of LiFePO_4/C and $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$

对比图 7(b)和图 7(c)可以发现, $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的循环伏安曲线即使在扫描速率为 2 mV/s 时仍具有良好的对称性, 同样说明掺杂少量 Na^+ 能够提高 Li^+ 的扩散速率, 可以有效减少极化现象. 这意味着 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的倍率性能优于 LiFePO_4/C , 也与图 5 和图 6 中的结果类似.

将图 7 中两种材料在不同扫描速率下的峰值电流 I_p 对 $v^{1/2}$ 作图, 结果见图 8. 从图 8 可以看出两种材料的 I_p 与 $v^{1/2}$ 作图均为通过原点的直线, 相关系数 R^2 大于 0.99, 表明 Li^+ 的脱出和嵌入过程受扩散控制.

图 9(a)为 LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 在 25°C

图8 LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 峰电流 I_p 与扫描速率平方根 $v^{1/2}$ 的关系Fig. 8 Peak currents I_p vs potential scan rates $v^{1/2}$ of LiFePO_4/C and $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 图9 LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的交流阻抗图谱(a) 及其等效电路(b)Fig. 9 EIS (a) and impedance equivalent circuits (b) of LiFePO_4/C and $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$

的交流阻抗图谱, 其等效电路用图 9(b)表示. 由于弥散效应的存在, 阻抗曲线会出现一定的变形, 即固体电极的电双层电容的频响特性与纯电容并不一致, 因此在图 9(b)的等效电路中采用常相位角元件 CPE 取代电容 C_{dl} 和 C_{int} .

从图 9(a)中可以看出, LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的阻抗谱均由中高频的半圆和低频区的直线所组成. 高频区的半圆与实轴的截距为溶液电阻, 在等效电路图中用 R_{cl} 表示; 中高频的半圆对应于电荷转移电阻及相应的电容, 在等效电路图中用 R_{ct} 和 C_{dl} 表示; 低频区的直线对应于锂离子在颗粒内部扩散引起的阻抗及锂离子嵌入电极时微分电容串联组成的阻抗, 在等效电路图中用 Z_w 和 C_{int} 表示. 由等效电路可得 LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的溶液电阻 R_{cl} 分别为 3.722 和 4.328Ω , 电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 1669 和 670.3Ω , Li^+ 扩散系数分别为 2.615×10^{-14} 和 $20.509 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$.

由此可见, LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的溶液电阻 R_{el} 差别不大, 相对于电荷转移电阻 R_{ct} 其值要小很多, 因此电荷转移电阻在总阻抗起着主导作用, 对电化学反应的进行有重要影响, 但 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的电荷转移电阻明显要低于 LiFePO_4/C 的电荷转移电阻. Li^+ 在 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 中的扩散系数约为 LiFePO_4/C 的 10 倍. 由此可见, 掺杂少量的 Na^+ 能够大幅度提高 Li^+ 的扩散速率, 从而改善材料的倍率性能.

3 结论

研究了 Na^+ 掺杂对 LiFePO_4/C 结构和电化学性能的影响, 在实验范围内可得如下结论:

1) Na^+ 在 LiFePO_4 晶格中以固溶体的形式存在, 蔗糖热解后残留的碳为无定形碳.

2) LiFePO_4 的放电比容量和循环性能均随 Na^+ 掺杂量的增加先增长后下降.

3) Na^+ 掺杂可降低 LiFePO_4/C 的电荷转移电阻、增大 Li^+ 扩散系数, 从而提高倍率性能.

4) $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的 5C 放电比容量为 105.1 mAh/g, 50 次循环后容量保持率大于 99.0%, 显示出良好的倍率性能.

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**(4): 1188–1194.
- [2] Yamada A, Hosoya M, Chung S C, *et al.* Olivine-type cathodes: achievements and problems. *Journal of Power Sources*, 2003, **119-121**(S1): 232–238.
- [3] Akira K, Shinya S, Masaru M. High-rate properties of $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composites as cathode materials for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 2008, **34**(4): 863–866.
- [4] 何雨石, 廖小珍, 马紫峰, 等(HE Yu-Shi, *et al.*). LiFePO_4/C 复合正极材料的制备及其电化学性能研究. 稀有金属材料与工程 (Rare Metal Mat. Eng.), 2007, **36**(9): 1644–1648.
- [5] Wang G X, Yang S L, Bewlay S L, *et al.* Electrochemical properties of carbon coated LiFePO_4 cathode materials. *Journal of Power Sources*, 2005, **146**(1/2): 521–524.
- [6] Croce F, Epifanio A D, Hassoun J, *et al.* A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2002, **5**(3): 47–50.
- [7] Park K S, Son J T, Chung H T, *et al.* Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 . *Solid State Commun.*, 2004, **129**(5): 311–313.
- [8] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes. *Nature Materials*, 2002, **1**(2): A123–A128.
- [9] 任兆刚, 瞿美臻, 于作龙 (REN Zhao-Gang, *et al.*). $\text{LiFeP}_{0.95}\text{B}_{0.05}\text{O}_{4-x}/\text{C}$ 的制备及电化学性能研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2010, **25**(3): 230–234.
- [10] 王恩通, 刘根庆, 任引哲. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 在 Fe 位掺杂的研究进展. 化学研究, 2007, **18**(1): 93–97.
- [11] 杨勇, 张忠如, 朱昌宝. 基于磷位掺杂的磷酸铁锂正极材料及其制备方法. 申请号: 200710008713.2, 2007.03.16.
- [12] 张中太, 罗绍华, 唐子龙, 等. 氧位掺杂型磷酸铁锂粉体的制备方法. 申请号: 200510112562.6, 2005.10.11.
- [13] Ouyang C Y, Wang D Y, Shi S Q, *et al.* First principles study on $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ as cathode material for rechargeable lithium batteries. *Chinese Physics Letters*, 2006, **23**(1): 61–64.
- [14] Nuquist R A. Infrared spectra of inorganic compounds ($3800\text{--}45\text{cm}^{-1}$). New York: Academic Press, 1997.
- [15] Bi H L, Allal I N, Yacoub I A, *et al.* Thermal physical and spectroscopic investigations of $\text{P}_2\text{O}_5\text{--A}_2\text{MoO}_4\text{--A}_2\text{O}$ (A=Li, Na) glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 1999, **40**(4): 229–234.
- [16] Xu J W, Gilson F R, Butler I S. FT-Raman and high-pressure FT-infrared spectroscopic investigation of monocalcium phosphatemonohydrate: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Spectrochimica Acta*, 1998, **54**(12): 1869–1878.
- [17] 韩恩山, 冯智辉, 魏子海, 等. 共沉淀法合成磷酸铁锂掺碳复合正极材料. 无机盐工业, 2008, **40**(1): 22–25.
- [18] 杨威, 曹传堂, 曹传宝. 共沉淀法制备锂离子电池正极材料 LiFePO_4 及其性能研究. 材料工程, 2005, **(6)**: 36–40.