

LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C 纳米复合材料的制备与电化学性能研究

苏 婧, 吴兴隆, 郭玉国

(中国科学院 化学研究所 分子纳米结构与纳米技术重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 结合溶胶-凝胶和高温固相合成方法成功制备了橄榄石结构的 LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C 固溶体材料, X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征结果表明纳米尺度的 LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ 颗粒均匀分散于原位形成的碳导电网络中。将该纳米复合材料用作锂离子电池正极材料时, 充放电曲线中除了对应于 Fe³⁺/Fe²⁺ 电对的较短平台(~3.5 V vs Li⁺/Li)外, 更高电压的长平台(~4.1 V vs Li⁺/Li)对应于 LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ 晶格中 Mn 随 Li⁺ 脱出嵌入的氧化还原反应, 该高的电压平台可明显提高相应锂离子电池的能量密度。此外, 使用恒电流间歇滴定技术(GITT)和电化学阻抗谱(EIS)详细研究了 LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C 电极中锂的化学扩散行为, GITT 和 EIS 所得的锂化学扩散系数 D_{Li} 分别为 $5 \times 10^{-15} \sim 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.27 \times 10^{-13} \sim 2.11 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。研究结果表明, D_{Li} 值随测试温度的升高而增加, 因此可以通过提高工作温度来改善该类材料的电化学性能。

关 键 词: LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C 纳米复合材料; 恒电流间歇滴定技术; 电化学阻抗谱; 锂化学扩散系数; 锂离子电池
中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Preparation and Electrochemical Properties of LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C Nanocomposite

SU Jing, WU Xing-Long, GUO Yu-Guo

(CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Olivine-structured LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C solid solution was successfully prepared by a Sol-Gel approach combined with a high-temperature solid-state reaction, and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results revealed that LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ nanoparticles were evenly dispersed in the *in-situ* formed carbon conductive network. When the nanocomposite served as a cathode material for lithium-ion batteries (LIBs), except a short plateau (~3.5 V vs Li⁺/Li) ascribed to Fe³⁺/Fe²⁺ couples in the charging/discharging profile, the long plateau at higher voltage (~4.1 V vs Li⁺/Li) is corresponding to the redox reaction of Mn during the Li⁺ extraction/insertion in the LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ lattice, and this high voltage plateau can significantly enhance the energy density of relevant LIBs. In addition, the chemical diffusion behavior of lithium in the LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C electrode was investigated in detail using galvanostatic intermittent titration technique (GITT) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and the chemical diffusion coefficients of lithium, D_{Li} , obtained by GITT and EIS were $5 \times 10^{-15} - 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $1.27 \times 10^{-13} - 2.11 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. The results indicate that the value of D_{Li} increases with elevated test temperature, and it can be inferred that the electrochemical properties of such materials can be improved by raising the working temperature.

收稿日期: 2013-03-08; 收到修改稿日期: 2013-04-24

基金项目: 国家杰出青年科学基金(51225204); 国家重大科学研究计划项目(2012CB932900); 国家 863 计划 (2012AA110407); 新能源汽车产业动力电池创新项目((2012)1110 号)
National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (51225204); 973 Program (2012CB932900); 863 program (2012AA110407); Technical Innovation Project for New Energy Automotive Industry (2012(1110))

作者简介: 苏 婧(1986-), 女, 博士研究生. E-mail:sujing@iccas.ac.cn

通讯作者: 郭玉国, 研究员. E-mail:ygguo@iccas.ac.cn

Key words: $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ nanocomposite; galvanostatic intermittent titration technique; electrochemical impedance spectroscopy; chemical diffusion coefficient of lithium; lithium-ion battery

锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、无记忆效应、对环境污染小及自放电率低等特点,已在便携用电设备如移动电话、摄像机、笔记本电脑甚至交通工具等应用上占据了较大的份额^[1-3]。目前,商品化锂离子电池中主要使用的正极活性材料为层状结构钴酸锂,但是它存在毒性较大、安全性能较差和钴资源稀缺等问题,因此人们一直致力于寻找绿色环保且价格低廉的替代品^[4]。

在已开发出的各类新型正极材料中,橄榄石型 LiFePO_4 因结构稳定、比容量高(170 mA h/g)及铁资源丰富等诸多优点,已成为最具潜力的锂离子电池正极材料之一^[5-7]。然而, LiFePO_4 充放电过程中电压平台相对较低(~ 3.5 V)导致其电池的能量密度难以提高,从而严重地限制了其在高能量密度锂离子电池中的应用^[8]。为了提高 LiFePO_4 电池的工作电压,选择具有更高氧化还原电位的 Mn、Co 或 Ni 等过渡金属元素来部分取代晶格中的 Fe 元素是一种切实可行的途径。例如, $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ ^[9-16] 固溶体作为锂离子电池正极材料时,不仅能够发挥出较高的放电容量,而且可以表现出位于 ~ 4.1 V 处对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的放电平台,从而提高了相应电池的工作电压。另外,磷酸金属锂材料本身所表现出来的电子导电性差^[6]和锂扩散系数低^[17]等缺点,严重地限制了其在高功率锂离子电池中的应用^[18],这可以通过减小粒径^[11, 16, 19-20]、包覆导电性材料^[13, 21-23]或掺杂^[24]等方法来有效地解决。

化学扩散系数通常用于描述可移动物质在一定浓度下的传输特性。对于锂离子电池体系来说,锂在工作电极尤其是电极活性材料晶格中的扩散行为通常是决定电池性能的关键因素。因此,深入研究橄榄石结构固溶体材料中锂的扩散行为并确定化学扩散系数(D_{Li})对理解电极材料的本征动力学性能是非常重要的^[25]。目前,恒电流间歇滴定技术(GITT)和电化学阻抗谱(EIS)被广泛用于计算 D_{Li} ^[17, 26-28]。

本工作通过溶-胶凝胶法结合高温固相法制备得到 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料,其中 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 纳米颗粒均匀分散于原位形成的碳导电基底中。将其用作锂离子电池正极材料时,它表现出优异的电化学性能。采用 GITT 和 EIS 计算得到 D_{Li} 值,并研究了固溶体的动力学性能。

1 实验部分

1.1 合成方法

为了制备 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料,首先使用溶胶-凝胶法制备高温固相反应的前驱体。称取 0.9 g F127 嵌段共聚物(Aldrich)、10 mmol $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (北京化学试剂公司,分析纯)、10.5 mmol $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar,分析纯)、0.5 g 柠檬酸(国药集团化学试剂有限公司,99.5%)、8 mmol $\text{MnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar,分析纯)和 2 mmol $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar,99%) 在剧烈搅拌下依次溶解于 8 mL 水和 2 mL 乙二醇的混合溶液中,采用浓硝酸调节得到均匀透明的溶胶。该溶胶体系在 60℃ 干燥后,便得到多孔的凝胶固体。然后,将该凝胶前驱体在氩气气氛下 400℃ 热处理 8 h 后,冷却研磨压片并在氩气气氛下 650℃ 再次热处理 12 h,便可制得 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料。

1.2 结构表征

所得样品的 XRD 分析利用 Rigaku D/max-2500 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154056$ nm, 40 kV, 200 mA)测得。样品的形貌和粒径通过场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL 6701F)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai F20)来观察。拉曼测试在 Thermo Scientific 的 DXR 上激发波长为 532 nm 测得。碳含量通过 Leco CS-344 红外碳-硫仪测得。

1.3 电化学表征

工作电极的制备是将 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合活性材料、炭黑和粘结剂聚偏氟乙烯以 7:2:1 的质量比混合均匀后,涂覆于铝箔集流体表面。使用 Whatman 的玻璃纤维(GF/D)作为隔膜,锂片作为对电极。电解液为 1 mol/L 的 LiPF_6 溶解于碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯以体积比为 2:3:5 的混合液中(天津金牛电源材料有限公司)。在充满氩气的手套箱中,将对电极、隔膜和工作电极依次装入 Swagelok 型电池后,注入电解液并密封,得到可进行测试的半电池。电池的恒流充放电测试是在 Arbin BT2000 电池测试仪上以不同的电流密度进行,电压区间为 2.2~4.4 V(vs Li^+/Li)。使用的 C-倍率基于 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 的理论容量(170 mA·h/g)。各电化学测试分别在不同温度(25℃、35℃、45℃和 55℃)下进行。

2 结果与讨论

2.1 结构分析与形貌表征

$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料的 XRD 谱图如图 1(a)所示,所有的衍射峰均对应于正交晶系的橄榄石结构,且无杂峰存在,表明合成的样品具有较好的晶相纯度。用谢勒公式对材料的(200)、(101)和(311)三组晶面进行计算,结果显示晶粒的平均粒径在 20~30 nm。另外,在 XRD 图谱中没有观察到石墨化碳的衍射峰,表明制得的 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构中碳为无定形的。图 1(b)是 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的拉曼光谱测试结果,其中 800~1120 cm^{-1} 处的谱带对应于 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 晶格内 PO_4^{3-} 的对称伸缩模式^[29],而 1170~1460 cm^{-1} 和 1470~1730 cm^{-1} 处的谱带则分别为碳材料的 D 带(无序碳结构的拉曼振动)和 G 带(石墨化碳结构的拉曼振动)。以上 XRD 和拉曼光谱的表征结果表明, $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料是由纳米尺度的 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 和无定形碳

所组成。通过红外碳-硫仪分析进一步测试了其精确的化学组成,结果显示:在该 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料中,碳含量为 13wt%, $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 的含量为 87wt%。

使用 SEM 和 TEM 技术进一步表征和分析了 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料的形貌和组成。如 SEM 图像(图 2(a))所示,样品的颗粒尺寸在亚微米到微米之间,表明样品具有微米-纳米复合的结构,纳米尺度可以加快电化学反应动力学,微米尺度又可保证电极良好的加工性能。如 TEM (图 2(b))所示,该 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 是由 30 nm 左右的 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 纳米颗粒均匀分散于碳网络中所形成,其中具有高电子导电性的碳有望解决活性材料导电性差的问题,从而提高其倍率性能^[6]。

2.2 电化学性能

为了测试 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料在锂离子电池中的潜在应用,首先对其在 25℃ 下脱嵌锂过程中的电化学行为进行了研究。由于在 2.2~4.4 V

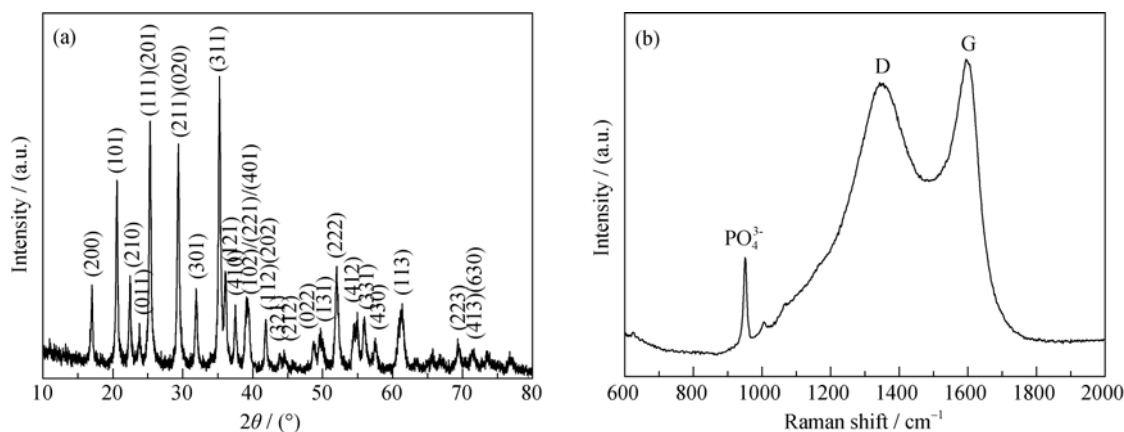


图 1 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的 XRD 图谱(a)和拉曼光谱(b)

Fig. 1 XRD pattern (a) and Raman spectrum (b) of the $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ nanocomposite

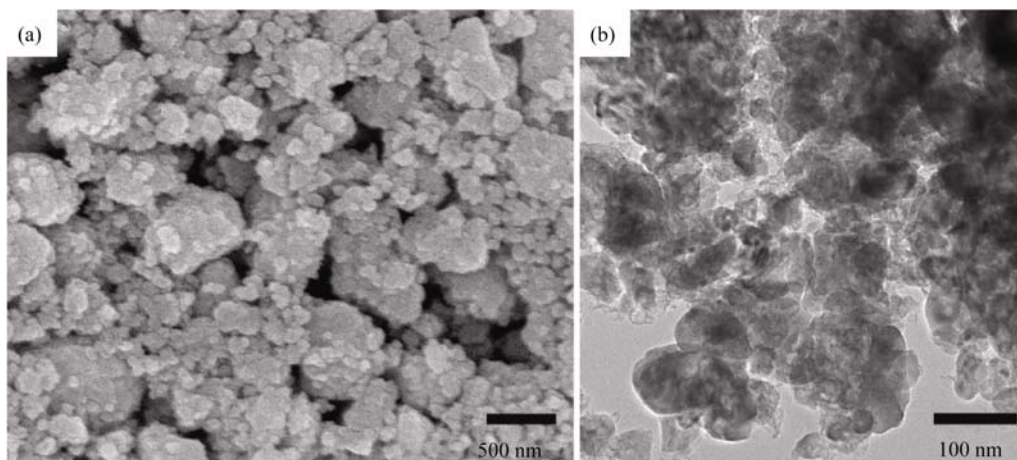


图 2 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的 SEM(a)和 TEM 照片(b)

Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of the $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ nanocomposite

(vs Li^+/Li) 的电压区间内, 碳材料的容量贡献几乎可以忽略不计。因此, 在计算 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的比容量时, 可以只考虑活性 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 组分的质量。当倍率为 0.05C (在 20 h 内完成充电或放电过程) 时, $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品前 10 次的充放电曲线如图 3(a) 所示。充放电曲线中均有两个电压平台, 分别对应于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对。样品首次放电比容量为 147 mAh/g , 在循环 10 次后容量稳定在 144 mAh/g 左右。图 3(b) 和 3(c) 所示不同倍率下的充放电测试结果表明, 当充放电电流密度提高 40 倍 (从 0.05C 到 2C) 时, 该 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的容量保持率仍达 54% (从 144 mAh/g 到 78 mAh/g), 表现出较为优异的倍率性能。此外, 当循环 60 次后电流重新回到 0.05C 时, 电极能够恢复其可逆容量至 142 mAh/g , 表明 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料在高倍率长时间循环后仍具有良好的稳定性。同时, 该 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料具有良好的循环能力。如图 3(d) 所示, 在 0.1C 的倍率下充放电 130 次后, 其可逆放电容量没有明显的衰减, 保持在 135 mAh/g 左右。

$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料中 Mn 和 Fe 表

现出高的电化学活性, 主要在于: 1) 橄榄石材料本身高度稳定的晶格结构; 2) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 颗粒在纳米尺度内, 保证了锂嵌入脱出时较快的动力学; 3) 结构中的碳导电网络可以充分且有效地传输锂离子和电子; 4) 碳网络有利于均匀分散的活性颗粒与电解液间的充分接触, 从而降低界面接触电阻^[16]。

2.3 GITT 测试

采用 GITT^[30] 及相关电压弛豫分析技术^[31] 对 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料进行了动力学分析。GITT 测试是通过在恒定的电流密度 4.25 mA/g (0.025C) 下对电池充电 1 h, 然后弛豫 4 h 来达到近平衡状态, 一直重复该过程直到达到电压极限 4.4 V 。图 4 为电极在 25°C 下充电至 3.576 V 的单个 GITT 滴定曲线, 其中, 过电势 (ΔV) 是弛豫阶段中初始电压 (ϕ_0) 和平衡态电压 (ϕ_∞) 间的差值, 表示电极的极化。化学扩散系数 (D_{Li}) 根据下述扩散公式通过拟合每段电压弛豫曲线计算得到:

$$\ln\left[\exp\frac{F}{RT}(\phi - \phi_\infty) - 1\right] = -\ln N - \frac{4.49^2}{r_0^2} D_{\text{Li}} t$$

如图 4 中的插图所示, 通过拟合 $\ln[\exp(\phi - \phi_\infty) F/RT - 1]$ 与时间的曲线得到斜率: $-4.49^2 D_{\text{Li}}/r_0^2$, 进而

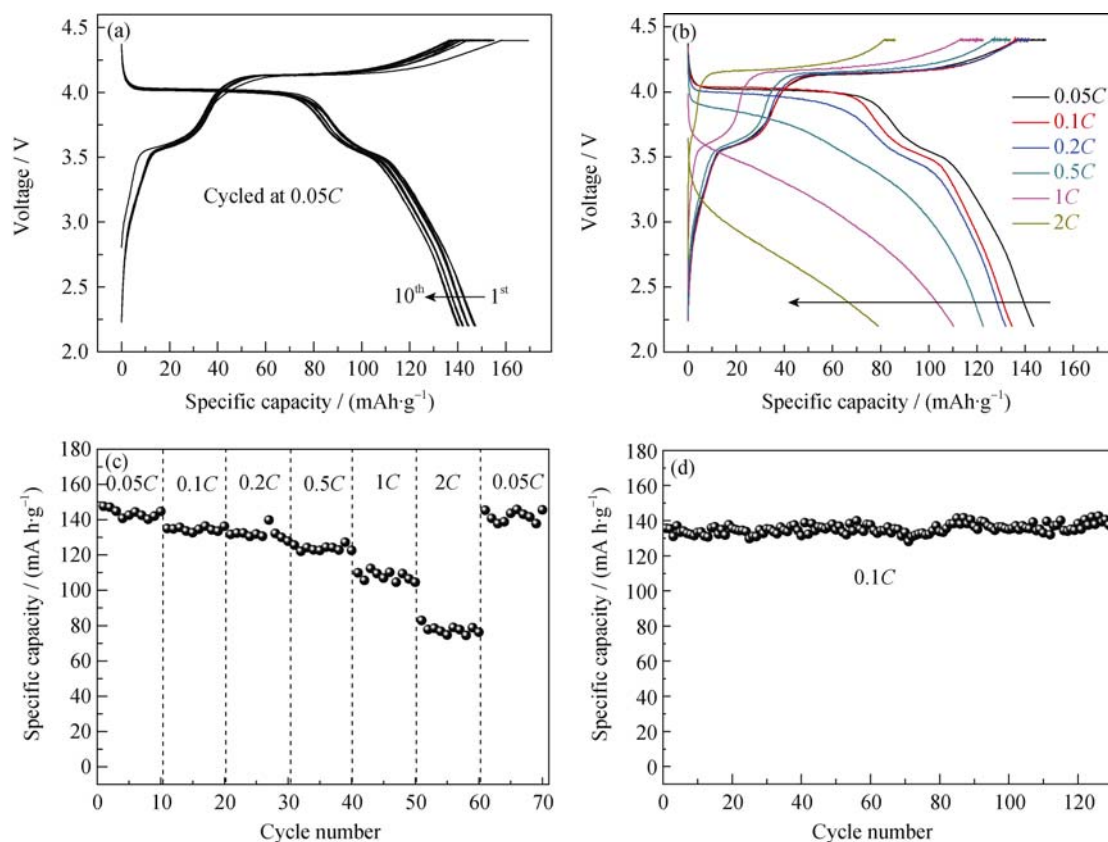


图 3 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料在 $2.2\sim 4.4 \text{ V}$ (vs Li^+/Li) 电压范围内 25°C 下的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical characterization of the $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ nanocomposite in the voltage range of $2.2\sim 4.4 \text{ V}$ (vs Li^+/Li) at 25°C : (a) Galvanostatic charge/discharge profiles at 0.05C for the first 10 cycles; (b) Charge/discharge curves at various charge/discharge rates; (c) Rate performance; (d) Cycling performance at 0.1C

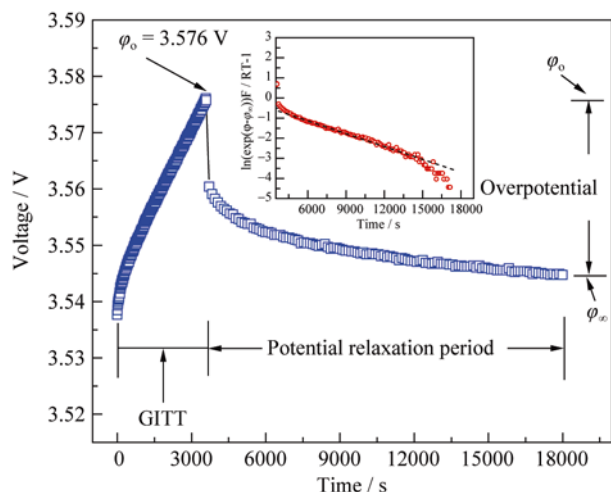


图 4 25℃下电极充电至 3.576 V(vs Li^+/Li) 的单个滴定曲线和相应 $\ln[\exp((\phi-\phi_\infty)F/RT-1)]$ 与时间的曲线(插图)

Fig. 4 A single titration when the electrode is charged to 3.5753 V (vs Li^+/Li) at 25℃ and corresponding curve of $\ln[\exp((\phi-\phi_\infty)F/RT-1)]$ vs t (inset)

The dash line indicates the linear fitting result

计算得到 D_{Li} 。此处, r_0 是锂离子的扩散长度, 取自研究样品的平均粒子直径, 即 30 nm。值得指出的是, 由于该过程的本质是相转变, 因此从电压弛豫曲线所得的 D_{Li} 不能被认为是通常的化学扩散系数。但是, 它可以作为动力学的参数表示体系达到平衡态的速度, 这是由相转变过程中相边界运动的动力学决定的^[27]。

如图 5 所示, GITT 曲线中除了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的较短平台(~3.5 V)外, ~4.1 V 处的长平台对应于 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 晶格中 Mn 元素随 Li^+ 脱出嵌入的氧化还原反应, 该高的电压平台可明显提高相应锂离子电池的能量密度。 D_{Li} 的值在 $5 \times 10^{-15} \sim 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 范围内, 平台区的扩散系数相对较低, 与文献所报

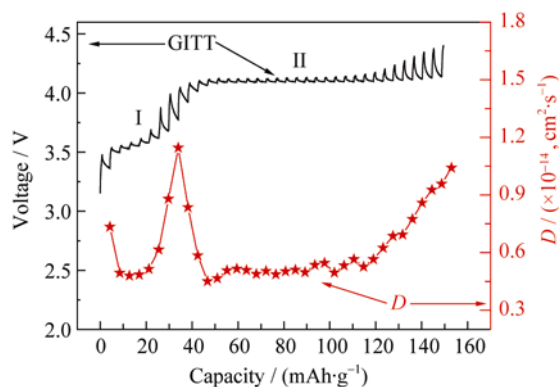


图 5 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极在 25℃下充电时的 GITT 和表观扩散系数曲线

Fig. 5 GITT and apparent chemical diffusion coefficient curves of the $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ electrode in the charging process at 25℃

道的结果相一致^[32]。以上结果表明固溶体的动力学行为非常复杂, 需要对不同组分二元、三元和四元橄榄石固溶体进行更深一步系统的研究来阐明固溶体状态对多过渡金属磷酸盐动力学的影响。

2.4 EIS 测试

电化学阻抗谱是研究锂离子嵌入/脱嵌动力学的有力工具。图 6(a)所示为 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料在开路时不同测试温度 25℃、35℃、45℃ 和 55℃ 下于 100 mHz~100 kHz 范围内的阻抗谱, 等效拟合电路如插图所示。高频区 Z_{re} 轴上的截距对应于电解液和电极的结合阻抗(R_e), 高-中频区的半圆对应于电极-电解液界面的电荷转移阻抗(R_{ct}), 低频区的斜线对应于锂离子扩散过程或所谓的 Warburg 扩散(Z_w)。通过拟合曲线, 可以得出不同温度下的 R_e 和 R_{ct} 。正如可以预期的, R_e 和 R_{ct} 随着温度的升高逐渐减小, 结果如表 1 所示。

$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极在不同测试温度下的锂

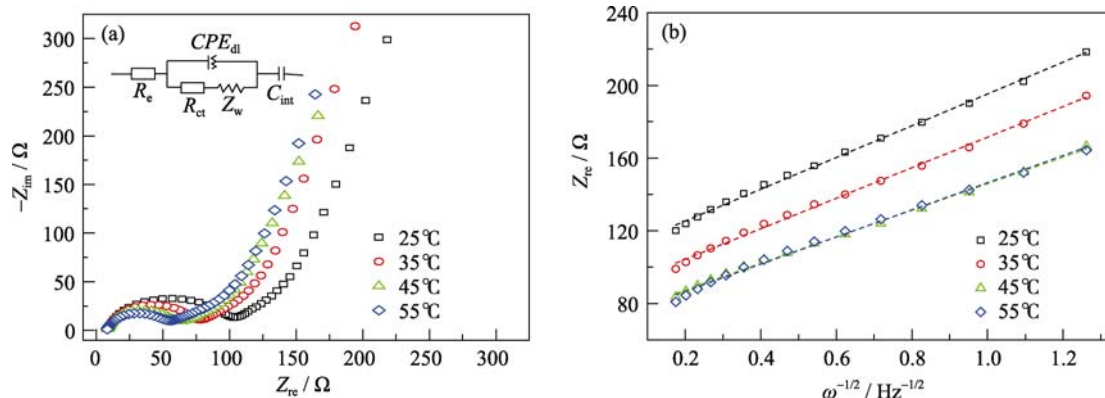


图 6 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极在不同测试温度下的(a)阻抗谱和等效拟合电路(插图) (100 mHz~100 kHz)(b)低频区 Z_{re} 与 $\omega^{-1/2}$ 的曲线和相应的线性拟合

Fig. 6 (a) The impedance spectra (100 mHz – 100 kHz), equivalent circuit used for curve fitting is shown inset. (b) Z_{re} vs $\omega^{-1/2}$ at low-frequency region and corresponding linear fitting of $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ electrode at various test temperatures

表 1 不同测试温度下 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极采用等效电路所得的阻抗参数和锂扩散系数 D_{Li}

Table 1 Impedance parameters derived using equivalent circuit model and lithium diffusion coefficient D_{Li} of $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ electrode at various test temperatures

Temperature / °C	R_e / Ω	R_{ct} / Ω	σ	$D_{\text{Li}} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
25	9.53	103.5	87.3	1.27×10^{-13}
35	8.85	77.6	84.0	1.47×10^{-13}
45	8.55	62.1	74.6	2.08×10^{-13}
55	8.18	56.2	72.9	2.11×10^{-13}

扩散系数可以通过公式 $D = (R^2 T^2) / (2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2)$ 计算得出^[33]。其中, R 为气体常数, T 为绝对温度, A 为正极的表面积, n 为每个分子中参加氧化反应的电子数($n=1$), F 为法拉第常数, C 为电极中的锂离子浓度($7.69 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$), σ 为与 Z_{re} 相关的 Warburg 因子: $Z_{\text{re}} = R_e + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}$ 。图 6(b)为 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 在不同测试温度下低频区 Z_{re} 与 $\omega^{-1/2}$ 所做的直线和相应的线性拟合, 斜率为 σ 。计算所得的 σ 和扩散系数也列于表 1 中, D_{Li} 的值在 $1.27 \times 10^{-13} \sim 2.11 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 范围内。同时可以看出随着测试温度的升高, $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极的 D_{Li} 值逐渐增加, 因此可以通过提高工作温度来改善该类材料的电化学性能。实验中进一步测试了 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极在 55°C 下的充放电曲线, 其基本形状与 25°C 下的相类似, 可逆容量可达 163 mAh/g , 与推断结果相一致。

需要指出的是, 采用 EIS 和 GITT 这两种方法测得的锂的扩散系数实际上是包括电极材料在内的整个电极体系的表观扩散系数, 而两者之间通常还会有一定的偏差。由于阻抗谱中 Warburg 部分的斜线会偏离 45° , 使得通过 EIS 拟合出的 D_{Li} 值一般比较大。所以在多数情况下, GITT 所测得的 D_{Li} 值比 EIS 方法更为可取^[28]。

3 结论

结合溶胶-凝胶法和高温固相法成功制备了橄榄石结构的 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 锂离子电池正极材料。电化学测试结果表明, 在 $2.2 \sim 4.4 \text{ V}$ 电压范围内, 固溶体中的 Mn 和 Fe 显示出高的电化学活性, 主要归因于纳米尺寸的 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 颗粒均匀镶嵌于原位形成的碳导电网络中。在恒流充放电和 GITT 曲线中均能清晰看到分别对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原过程的两个电压平台。通过 GITT 和 EIS 计算所得锂扩散系数分别在 $5 \times 10^{-15} \sim 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.27 \times 10^{-13} \sim 2.11 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 范围内。 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极的 D_{Li} 值随测试温度的升高而增加, 表明

在高温下该纳米复合材料的电化学性能得到改善。

参考文献:

- [1] Xin S, Guo Y G, Wan L J. Nanocarbon networks for advanced rechargeable lithium batteries. *Accounts of Chemical Research*, 2012, **45**(10): 1759-1769.
- [2] Wu X L, Liu Q, Guo Y G, *et al.* Superior storage performance of carbon nanosprings as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(7): 1468-1471.
- [3] Yin Y X, Xin S, Wan L J. SnO_2 hollow spheres: polymer bead-templated hydrothermal synthesis and their electrochemical properties for lithium storage. *Science China-Chemistry*, 2012, **55**(7): 1314-1318.
- [4] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, *et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 2005, **4**(5): 366-377.
- [5] 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.
- [6] Park O K, Cho Y, Lee S, *et al.* Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(5): 1621-1633.
- [7] Cao A M, Hu J S, Wan L J. Morphology control and shape evolution in 3D hierarchical superstructures. *Science China-Chemistry*, 2012, **55**(11): 2249-2256.
- [8] Gwon H, Seo D H, Kim S W, *et al.* Combined first-principle calculations and experimental study on multi-component olivine cathode for lithium rechargeable batteries. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(20): 3285-3292.
- [9] Yamada A, Kudo Y, Liu K Y. Reaction mechanism of the olivine-type $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**(7): A747-A754.
- [10] Martha S K, Grinblat J, Haik O, *et al.* $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$: an advanced cathode material for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**(45): 8559-8563.
- [11] Wang H L, Yang Y, Liang Y Y, *et al.* $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ nanorods grown on graphene sheets for ultrahigh-rate-performance lithium ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**(32): 7364-7368.
- [12] Tan Z, Wang X Y, Zhou H H. Highly energy density olivine cathode material synthesized by coprecipitation technique. *Electrochimica Acta*, 2012, **90**(15): 597-603.
- [13] Park H S, Kim T H, Lee M H, *et al.* Catalytic carbonization of an uncarbonizable precursor by transition metals in olivine cathode materials of lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*,

- 2012, **22**: 20305-20310.
- [14] Oh S M, Myung S T, Park J B, *et al.* Double-structured $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$ coordinated with LiFePO_4 for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(8): 1853-1856.
- [15] Zou Q Q, Zhu G N, Xia Y Y. Preparation of carbon-coated $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ cathode material and its application in a novel battery with $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ anode. *Journal of Power Sources*, 2012, **206**(15): 222-229.
- [16] Zhong Y J, Li J T, Wu Z G, *et al.* $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ solid solution materials synthesized by rheological phase reaction and their excellent electrochemical performances as cathode of lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 2013, **234**(15): 217-222.
- [17] Prosini P P, Lisi M, Zane D, *et al.* Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 . *Solid State Ionics*, 2002, **148**(1/2): 45-51.
- [18] Wu X L, Jiang L Y, Cao F F, *et al.* LiFePO_4 nanoparticles embedded in a nanoporous carbon matrix: Superior cathode material for electrochemical energy-storage devices. *Advanced Materials*, 2009, **21**(25/26): 2710-2714.
- [19] Zhang C J, He X, Kong Q S, *et al.* A novel assembly of LiFePO_4 microspheres from nanoplates. *CrystEngComm*, 2012, **14**: 4344-4349.
- [20] Wang T, Yin Y, Liu H W. Synthesis of FePO_4 from Fe_2O_3 and its application in synthesizing cathode material LiFePO_4 . *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(2): 207-211.
- [21] Li H Q, Zhou H S. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future. *Chemical Communications*, 2012, **48**: 1201-1217.
- [22] Su J, Wu X L, Yang C P, *et al.* Self-assembled LiFePO_4/C nano/microspheres by using phytic acid as phosphorus source. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**: 5019-5024.
- [23] Hu Y S, Guo Y G, Dominko R, *et al.* Improved electrode performance of porous LiFePO_4 using RuO_2 as an oxidic nanoscale interconnect. *Advanced Materials*, 2007, **19**(15): 1963-1966.
- [24] Wang Z H, Pang Q Q, Deng K J, *et al.* Effects of titanium incorporation on phase and electrochemical performance in LiFePO_4 cathode material. *Electrochimica Acta*, 2012, **781**(1): 576-584.
- [25] Tang K, Yu X, Sun J, *et al.* Kinetic analysis on LiFePO_4 thin films by CV, GITT, and EIS. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(13): 4869-4875.
- [26] Liu H, Li C, Zhang H P, *et al.* Kinetic study on LiFePO_4/C nanocomposites synthesized by solid state technique. *Journal of Power Sources*, 2006, **159**(1): 717-720.
- [27] Wang X J, Yu X Q, Li H, *et al.* Li-storage in $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ solid solution. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(9): 1347-1350.
- [28] Xie J, Imanishi N, Matsumura T, *et al.* Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(9): 362-370.
- [29] Christopher M B, Roger F. Raman and FTIR spectroscopic study of Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$). *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**(7): A1032-A1038.
- [30] Weppner W, Huggins R A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb . *Journal of the Electrochemical Society*, 1977, **124**(10): 1569-1578.
- [31] Wang Q, Li H, Huang X, *et al.* Determination of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads with potential relaxation technique. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**(7): A737-A741.
- [32] Chen Q Q, Qiao X C, Wang Y B, *et al.* Electrochemical performance of $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **201**: 267-273.
- [33] Liao X Z, Ma Z F, Gong Q, *et al.* Low-temperature performance of LiFePO_4/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(5): 691-694.