[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201304231

www.whxb.pku.edu.cn

两步固相法合成 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 复合正极材料及其电化学性能

曹雁冰^{1,2} 罗亮¹ 杜柯¹ 彭忠东^{1,*} 胡国荣¹ 姜锋²(¹中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083; ²中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以 LiH_2PO_4 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用分步添加聚乙烯醇和葡萄糖两种碳源的方式, 通过两步固相法合成了碳包覆的 LiFePO_4 材料. 700 °C 下处理的产物结晶良好, 颗粒分布均匀, 具有良好的电化学性能, 0.1C 和 1C 倍率下放电比容量分别为 157.3 和 138.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 在碳包覆的基础上, 选择高价 Nb^{5+} 进行铁位取代获得了复合改性的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) 材料. 优化的 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料显示了良好的倍率充放电能力和循环稳定性, 0.1C 和 5C 倍率下放电比容量分别为 160.5 和 136.0 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 5C 倍率下循环 50 次后比容量保持在 134.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 99.1%. 循环伏安测试结果表明, Nb^{5+} 离子掺杂减少了锂离子扩散阻力, 降低了充放电过程中的动力学限制, 提高了电极的可逆性.

关键词: 聚阴离子型正极材料; LiFePO_4 ; 两步固相法合成; Nb 掺杂

中图分类号: O646; TM912

Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ Composite Cathode Material by Two-Step Synthesis Route

CAO Yan-Bing^{1,2} LUO Liang¹ DU Ke¹ PENG Zhong-Dong^{1,*}HU Guo-Rong¹ JIANG Feng²(¹School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;²School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

Abstract: LiFePO_4/C composite was prepared by two-step synthesis route, with LiH_2PO_4 and $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as starting materials. In the process, the carbon sources polyvinyl alcohol (PVA) and glucose were added in a stepwise fashion. The well-crystallized LiFePO_4/C composite with homogeneous small particles was obtained after reacting at 700 °C for 4 h. This composite had a discharge specific capacity of 157.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1C rate and 138.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 1C rate. On the basis of carbon coating modification, Nb-ion-doped $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) composites were prepared. The optimized $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode displayed a discharge specific capacity 160.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1C discharge rate, 136.0 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 5C and maintained 134.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50 cycles, showing good rate properties and cycling stability. Cyclic voltammetry (CV) measurements indicated that aliovalent dopant substituting on the Fe sites can reduce the resistance of Li ion diffusion in the electrode process, increase phase transformation kinetics during cycling, and enhance the reversibility of LiFePO_4 electrodes.

Key Words: Polyanion cathode material; LiFePO_4 ; Two-step synthesis; Nb doping

Received: January 18, 2013; Revised: April 19, 2013; Published on Web: April 23, 2013.

*Corresponding author. Email: cybcsu@csu.edu.cn; Tel: +86-731-88830474.

The project was supported by the National Key Technology R&D Program of China (2007BAE12B01), Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (2012QNZT018), China Postdoctoral Science Foundation (2012M521546), and Postdoctoral Science Foundation of Central South University, China.

国家科技支撑计划(2007BAE12B01), 中央高校基本科研业务费(2012QNZT018), 中国博士后科学基金(2012M521546)和中南大学博士后基金资助项目

1 引言

近来聚阴离子型正极材料以其具有安全性好、循环更稳定等优点而引起了人们的研究兴趣. 特别是 LiFePO_4 以资源丰富、价格低廉、环境友好、长寿命与高安全性引起了人们的极大关注.¹⁻³ LiFePO_4 固有的晶体结构使其电子电导低与锂离子扩散慢而导致材料的可逆性差, 倍率性能不好.⁴⁻⁶ 因此, 提高磷酸铁锂材料的大电流充放电性能和体积能量密度是推动其在长寿命型动力电池和储能电池中应用的关键. 改善磷酸铁锂材料的倍率充放电性能必须同时提高其电子电导和离子电导. 目前主要通过形貌控制和降低颗粒尺寸、^{7,8} 表面包覆导电相^{9,10} 和离子掺杂^{11,12} 等途径来改善其导电性和电化学性能.

其中, 碳包覆技术是改善 LiFePO_4 电化学性能最实用的手段, 在提高磷酸盐系正极材料倍率性能方面起着十分重要的作用.^{13,14} 但是碳是非活性物质, 碳加入量过多则会导致电极的体积能量密度降低并使材料的加工性能变差. 这就需要对碳包覆工艺进行优化来平衡体积比能量与质量比能量的关系, 一是在材料中形成分布均匀的导电网络,¹⁵ 使导电碳均匀分散在磷酸铁锂表面和颗粒间, 形成纳米导电网络降低电荷迁移阻力; 二是通过离子掺杂和表面包覆结合的改性技术来改善锂离子的扩散速率,¹⁶ 同时弥补碳减少对电化学性能产生的负面影响, 获得较好倍率性能的 LiFePO_4 . 由于锂离子脱嵌只能通过一维的通道进行, 离子迁移通道具有合适的尺寸, 而锂位掺杂很可能导致锂离子迁移中的通道受阻, 铁位掺杂则有助于确保材料中具有畅通的锂离子扩散通道.¹⁷⁻¹⁹

实际改性手段的关键一环是在于原材料和制备工艺的合理选择. 本文采用 LiH_2PO_4 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 探索较为经济可行、高效清洁、利于工业应用的制备路线. 为此, 采用聚乙烯醇和葡萄糖两种有机碳源, 将其在合成工艺中的不同阶段分别投入完成分步碳包覆工艺, 以保证正极复合材料中碳的均匀分布, 有效控制活性颗粒的尺寸. 在优化碳包覆基础上, 在 LiFePO_4 的铁位进行低浓度 Nb^{5+} 取代制得 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) 复合正极材料, 改善材料的高倍率性能.

2 实验部分

2.1 样品制备

以磷酸二氢锂(99.5%, 沈阳北丰化学试剂厂), 草酸亚铁(99.5%, 合肥亚龙), 草酸铌(99.9%, 宁夏东方钨业)为原料, 按照 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) 配比混合, 其中聚乙烯醇加入量为 10 g (1 mol LiFePO_4). 干法球磨机械活化 4 h 后, 在气氛炉中 450 °C 保温 4 h 预烧结后自然冷却至室温得到灰色粉末. 将制取的灰色物料和葡萄糖按比例混合(10 g·mol⁻¹ LiFePO_4), 在行星球磨机上无水乙醇介质中液相球磨 4 h, 得到的浆料在 70 °C 下干燥后于氩气氛炉中升温到一定温度下保温 4 h, 随炉冷却到室温, 最后制得 LiFePO_4/C 复合材料.

与葡萄糖相比, 在以 LiH_2PO_4 为原料的球磨混料或干燥工序中选择添加 PVA 不会发生物料间及物料与设备间的粘接现象, 利于原料的均匀混合和操作方便. 为此, 在第一步合成中, 以 PVA 为碳源采用干法球磨混和原料, 然后进行低温热处理. 第二步则以葡萄糖为碳源, 利用其与低温处理后的物料在无水乙醇介质中进行分散性湿法球磨, 经过焙烧后完成碳包覆正极材料的合成. 采用分步碳包覆可利于获得均匀的碳导电网络结构, 同时可以抑制活性颗粒生长, 利于对正极材料颗粒尺寸的有效控制.

2.2 表征测试

使用的 X 射线粉末衍射(XRD)仪为日本理学 Rigaku D/max 2550VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪: Cu K α 辐射, 40 kV, 100 mA, 扫描速率 0.5 (°)·min⁻¹, 扫描角度 2 θ 为 10°–90°, 步长为 0.02°. 采用日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)在 20 kV 下分别以不同的放大倍数对样品的形貌进行观察. 采用 Tecnai G²20 型透射电子显微镜(TEM)观察 LiFePO_4 的碳包覆状态. 采用 HW2000 型红外碳硫分析仪器进行碳含量分析.

2.3 电极制备及半电池组装

将材料制作成 CR2025 型扣式电池进行充放电循环测试. 采用涂膜法制备电极, 以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 按质量比 80:10:10 分别称取活性物质、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF), 混合均匀后涂在预处理过的铝箔上, 放入真空干燥箱中在 120 °C 干燥得到正极片. 在充满氩气的手套箱中, 以金属锂片为负极, 1 mol·L⁻¹ LiPF_6 溶解于碳酸乙烯酯(EC)+二甲基碳酸酯(DMC)+乙基甲基碳酸酯(EMC) (体积比为 1:1:1)为电解液, Celgard2400 多孔聚丙烯膜为隔膜, 组装成扣式电池.

在Land电化学仪上进行电化学测试, 充电终止电压为4.1 V, 放电终止电压为2.5 V. 其中, 碳包覆的 LiFePO_4 中碳被看作活性物质; 电流密度 $1\text{C}=170\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$; 测试环境为 $25\text{ }^\circ\text{C}$. 循环伏安测试在Potentiostat/Galvanostat Model 2273A(PerkinElmer Instrument, USA)电化学工作站上进行, 采用的程序为Electrochemistry Powersuite Program. 电位扫描区间为2.5–4.2 V. 待测电极体系以 LiFePO_4 作正极, 金属锂片作负极, 组装形式为扣式电池.

3 结果与讨论

对机械活化处理的混合物进行XRD分析, 如图1所示. 各原料的XRD也被示出, 以便于比较. 从图中可以看到, 随着球磨时间延长, 从1 h增加到4 h后, 球磨对原料晶体的破坏明显, 前驱体中 LiH_2PO_4 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰均发生了宽化和减弱, 有晶格应变发生, 这主要是机械活化使物料表面产生大量晶体缺陷所引起的. 可见, 通过机械活化处理不仅使反应物充分混合, 而且可明显地降低原料的晶格完整性, 促使反应物的晶格缺陷增加, 这将有利于提高原料的反应活性以便后续固相合成顺利进行.²⁰

第一步低温合成的物料XRD谱见图2, 低温预烧产物与 LiFePO_4 材料的标准衍射峰一致, 为正交晶系橄榄石结构. 但从图2中可以看到衍射峰明显的宽化, 样品衍射峰不尖锐, 表明 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 处理下纯相的磷酸铁锂已经形成, 样品结晶性不好. 预烧产物的SEM见图3, 产物颗粒非常细小, 颗粒的表面能较高, 一些细小颗粒聚集一起. 在 LiFePO_4 晶粒形成

图1 LiH_2PO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和聚乙烯醇机械活化球磨1、4 h产物的XRD图谱

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of products of LiH_2PO_4 and $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with addition of polyvinyl alcohol (PVA) after mechanical activation for 1 and 4 h

图2 第一步合成及后续不同温度制备的产物的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of products prepared at the first step and after different heating temperatures

图3 第一步合成产物的SEM图

Fig.3 Scanning electron microscopy (SEM) image of products prepared at the first step

的同时PVA分解的无定形碳会沉积在晶粒表面或晶粒之间, 可阻止第二步高温热处理过程中晶粒的过分长大.²¹

第二步选择 $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ 作为合成 LiFePO_4 的焙烧温度, 合成的 LiFePO_4/C 材料的XRD谱见图2. 从图中可以看各温度下产物的衍射峰都符合橄榄石结构的 LiFePO_4 , 无其它杂相, 属于正交晶系. XRD图谱上没有出现碳的特征衍射峰, 表明热解生成的碳为无定形. 随着温度的逐渐升高, LiFePO_4 的衍射峰强度增大, 各衍射峰变得更加尖锐. 说明随着温度的升高, 结晶度不断增高. 结晶性能的提高有利于磷酸铁锂电极材料电化学性能的提高. 同时, 高的焙烧温度又促进了晶粒的长大, 晶粒的长大延长了锂离子在晶格内的扩散路径, 不利于电极材料电化学性能的改善. 因此, 为了获得良好的电化学性能, 需要选择合适的焙烧温度.

第二步不同温度下合成的产物形貌如图4所示. 经过两次高能球磨处理, 反应前驱体中的有机碳源分布得更加均匀, 在焙烧过程中热分解的碳分散在产物表面或颗粒之间, 能有效地阻止产物颗粒

图4 不同热处理温度合成产物的SEM图

Fig.4 SEM images of products synthesized at different heating temperatures

(a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C

长大. 500 °C 的样品颗粒较小, 颗粒与颗粒之间的界限不明显; 600 °C 时颗粒仍比较细小, 一些颗粒聚集在一起, LiFePO_4 的颗粒仍未结晶完整; 随着焙烧温度的升高, 颗粒之间的晶界也比较明显, 颗粒结晶程度逐渐完善, 同时产物的粒径有所增大, 700 °C 时, LiFePO_4 生长完整, 颗粒尺寸分布均匀, 微小粒子之间接触紧密, 形成了一定尺寸的聚集体, 可提高材料的紧密堆积程度. 800 °C 时合成的样品颗粒发生了不规则生长, 小颗粒之间发生部分融合长成较大颗粒, 颗粒间团聚的趋势变大, 颗粒尺寸不规则.

图5是在不同处理温度下合成的 LiFePO_4/C 的首次充放电曲线图. 从图中可以看出, 500、600、700、800 °C 各个温度下合成的 LiFePO_4/C 都具有明显的 3.4 V 左右的放电电压平台, 0.1C 下放电比容量在分别为 145.7、151.8、157.3 和 140.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 700 °C 下烧结得到的材料制备的电极具有最小的极化, 最高的放电比容量. 500 和 600 °C 下合成的材料结晶度不高, 可能包含有非晶类物质, 这必然会降低活性物质的含量而导致较低的比容量; 提高处理温度产

物结晶更加完美, 但其颗粒粒度也随之增大. 800 °C 下制备的产物一次颗粒过大, 也就意味着锂离子在其中的扩散路径增大, 致使颗粒中部分的 LiFePO_4 未得到利用而导致可逆放电比容量减小. 而 700 °C 下产物结晶良好具有分布均匀、细小的活性颗粒, 所以具有较高的可逆比容量和良好的充放电平台, 因此, 本体系中较为理想的焙烧温度为 700 °C.

同时考察 700 °C 下 LiFePO_4/C 复合材料的倍率放电性能, 如图 6 所示. LiFePO_4/C 材料在 0.5C、1C 和 2C 倍率下放电比容量分别为 145.7、138.4、126 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在不同倍率下都对应着较好的放电平台, 较高倍率下材料的可逆比容量和放电电压仍需要进一步提高.

为改善材料在较高倍率下的充放电能力, 在 LiFePO_4 的铁位进行低浓度 Nb^{5+} 取代. 图 7 为所制备的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) 复合材料的 XRD 图谱. 从 XRD 图谱可知, 不同掺杂量的 Nb 取代 Fe 位获得的材料晶型均为橄榄石结构, 没有出现 Fe_2P 和 Li_3PO_4 杂相峰, 说明掺杂元素 Nb 可能进入了 LiFePO_4 体相内部, 以固溶体形式存在, 形

图5 不同热处理温度下合成的 LiFePO_4/C 的 0.1C 倍率首次充放电曲线Fig.5 Initial charge-discharge curves for LiFePO_4/C synthesized at different heating temperatures at 0.1C rate 图6 700 °C 下合成的 LiFePO_4/C 的不同倍率的充放电曲线
Fig.6 Charge-discharge curves of LiFePO_4/C synthesized at 700 °C with different rates

图7 不同Nb掺杂量(原子分数)合成的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的XRD图

Fig.7 XRD patterns of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ prepared with different Nb doping contents (atomic fraction)

表1 不同Nb掺杂浓度下的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的XRD数据

Table 1 XRD data of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ prepared with different Nb doping contents

Sample	Crystal parameters			
	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
LiFePO_4/C	1.03225	0.60084	0.46934	0.291093
$\text{LiFe}_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{PO}_4/\text{C}$	1.03229	0.60085	0.46935	0.291115
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$	1.03236	0.60087	0.46937	0.291157
$\text{LiFe}_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{PO}_4/\text{C}$	1.03242	0.60090	0.46939	0.291201
$\text{LiFe}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$	1.03249	0.60092	0.46940	0.291236

成了单一相。²² 表1给出了不同Nb含量掺杂的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 样品的晶胞参数. 与未掺杂样品相比, Nb在Fe位的掺杂导致晶胞体积略有增大, 并不会造成晶格结构的破坏.

图8(a, b)为 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) 在0.1C倍率时的充放电曲线. 由图可以看出, 微量掺杂Nb的 LiFePO_4/C 材料首次充放电性能优于未掺杂的样品, 掺杂量为0.005、0.01和0.015的样品首次放电比容量分别为158.9、160.5、和160.0 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 而当 Nb^{5+} 浓度较高时致使 LiFePO_4/C 电化学性能受到影响, 掺杂量为0.02样品的首次放电比容量下降为155.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 同时比较了 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 在1C倍率时的充放电性能, 如图8(c)所示. 掺杂量为0.005、0.01、0.015和0.02的样品首次放电比容量分别为147、150.4、143.5和139.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 与 LiFePO_4/C 相比, 掺杂Nb的材料在高倍率下具有更好的充放电平台和较高的放电比容量.

$\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料在不同倍率下具有最高的放电比容量, 进一步分析了其微观形貌、倍率充放电以及循环性能. 图9给出了此条件下制备的 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的TEM图, 如图所示, 产物的一次颗粒近似球形, 粒子的尺寸大多在100 nm左

图8 不同Nb掺杂量合成的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的充放电曲线

Fig.8 Charge-discharge curves of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ prepared with different Nb doping contents

右, 且粒径分布均匀. 粒径细小的粒子缩短了锂离子在本体中扩散路径, 有利于提高 LiFePO_4 材料的脱嵌过程中的动力学性能. 同时可从区域放大图中清楚地看到 LiFePO_4 晶粒表面有一层紧密连续的纳米碳膜包覆且分布均匀, 厚度在2 nm左右, 经碳硫分析仪检测样品的碳含量为2.63% (w). 均匀的纳米碳层在材料晶粒表面和颗粒间构成有效的导电网络, 有利于颗粒与电解液的接触和 Li^+ 脱嵌活性位增多, 这样颗粒表面能同时发生锂离子脱嵌和电子传递的场所就越多, 可有效改善电极-电解液的界面电荷传递能力.²³

图9 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 样品的透射电镜图Fig.9 TEM images of $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ samples 图10 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 在不同倍率下的电化学性能Fig.10 Electrochemical performance of $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ at different charge rates

(a) charge-discharge curves; (b) cycle capability performance

$\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料在不同倍率下放电性能曲线如图10所示. 该材料在0.2C、0.5C、1C、2C和5C倍率下放电比容量分别为157.4、154.3、150.4、144.5和136 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 保持了0.1C容量的98.1%、96.1%、93.7%、90.0%和84.7%, 不同倍率放电时电压平台下降较小. $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 不仅具有较好的倍率放电性能, 同时保持了较好的循环稳定性, 如图10(b)所示. LiFePO_4/C 材料在各个倍率下循环放电比容量都没明显的衰减, 5C倍率下循环50次后放电比容量保持在134.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为99.1%. 倍率测试后, $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 电池材料在1C和0.1C倍率下进行恢复, 容量仍保持很好, 在0.1C的倍率下进行恢复, 容量仍保持在160.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明材料具有很好的结构稳定性. 图11对比了 LiFePO_4/C 和 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极在1C倍率下的循环性能. 如图所示, 在1C倍率下循环200次以后, LiFePO_4/C 材料放电比容量为136.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 保持率为98.9%; $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极放电比容量保持为149.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 保持率为99.3%. $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 良好的倍率循环性能得益于样品结晶良好、均匀

的碳包覆及高价离子掺杂改性. 良好的结晶性能保证了材料在循环过程中结构的稳定性; 在碳包覆改善 LiFePO_4 材料颗粒之间的导电性基础上, 少量高价 Nb^{5+} 离子铁位掺杂通过电荷补偿机制产生了阳离子空位, 有利于锂离子的扩散; 同时高价 Nb^{5+} 的掺杂可能产生微区晶格结构缺陷, 减小了本体材料的能带间隙, 从而有效提高本体材料的导电性能.^{22,24,25} 离

图11 LiFePO_4/C (a)和 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ (b)电极在1C倍率下的循环性能图Fig.11 Cycle performance of LiFePO_4/C (a) and $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ (b) electrodes at 1C rate

图 12 扫描速率为 $0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时 LiFePO_4/C (a) 和 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ (b) 电极的循环伏安图

Fig.12 CV curves of LiFePO_4/C (a) and $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ (b) electrodes at a sweep rate of $0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

子掺杂与表面碳包覆结合复合改性促使电极过程中离子与电荷的快速转移, 改善了正极材料的电化学反应动力学过程, 有利于增强其高倍率充放电性能。

图 12 为 LiFePO_4/C 和离子掺杂 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极材料所测得的循环伏安曲线, 扫描速率为 $0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描电压范围为 $2.5\text{--}4.2 \text{ V}$ 。从图中可以看出, 每条曲线都存在一对强的氧化还原峰, 分别对应着 Li^+ 在电极中的脱出和嵌入过程, 氧化峰和还原峰对称性较好, 显示了复合正极材料具有良好的可逆性。可以看出, LiFePO_4/C 材料的氧化峰峰位出现位置为 3.79 V , 对应的还原峰峰位出现的位置为 3.09 V , 相对应氧化还原峰的电位差为 0.70 V , 在较大的扫描速率下 ($0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 电极极化偏大, 而极化现象的实质是电极反应速度跟不上电子运动速度而造成的电荷在界面的积累。离子掺杂后, 氧化峰与还原峰之间的电势差减少, $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极极化变小, 电极过程中的氧化还原反应更容易发生。在相同扫描速率下 LiFePO_4/C 材料具有较小的峰值电流, 说明在较大扫描速率下, Li^+ 扩散阻力很大。掺杂改性后的电极材料峰值电流增大, 表明该材料 Li^+ 扩散能力提高, 有利于锂离子脱嵌的动力学过程。^{26,27} 电极过程中锂离子脱嵌能力增强主要得益于在控制颗粒尺寸生长基础上, 采用高价离子进行铁位掺杂可以诱导晶格缺陷, 使骨架离子与 Li 离子之间离子键削弱, 有利于锂离子扩散通道的扩展, 有效地提高了 LiFePO_4 的锂离子迁移速率和电荷传输性能。

4 结 论

采用机械活化辅助两步法制备了 LiFePO_4/C 复合材料, 通过分步添加不同有机碳源, 可有效地抑制颗粒生长, 获得的材料结晶良好、晶粒细小, 电化学性能较好, 有利于 LiFePO_4 材料的清洁化生产。在表面碳包覆颗粒基础上, 采用铁位离子掺杂改性制备了 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 材料, 在 LiFePO_4 晶粒表面原位形成了 2 nm 左右分布均匀的碳导电层, 其中 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料具有最好的电化学性能, 在 0.1C 倍率下首次放电比容量为 $160.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 1C 和 5C 倍率下放电比容量分别为 150.3 、 $136.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 5C 倍率下循环 50 次后, 容量保持在 $134.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 保持率为 99.1% , 表现出优异的倍率性能和循环稳定性。高价离子铁位掺杂使电极过程的锂离子脱嵌能力变强, 电极的可逆性得到了提高, 有效地改善了材料的倍率性能。

References

- (1) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188. doi: 10.1149/1.1837571
- (2) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C.; Okada, S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1609.
- (3) Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587. doi: 10.1021/cm901452z
- (4) Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K. J. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A224.
- (5) Morgan, D.; Van der Ven, A.; Ceder, G. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A30.
- (6) Fisher, C. A. J.; Hart Prieto, V. M.; Islam, M. S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5907.
- (7) Delacourt, C.; Poizot, P.; Levasseur, S.; Masquelier, C. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A352.
- (8) Lim, S. Y.; Yoon, C. S.; Cho, J. P. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4560. doi: 10.1021/cm8006364
- (9) Wang, Y. G.; Wang, Y. R.; Hosono, E.; Wang, K. X.; Zhou, H. S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 7461. doi: 10.1002/anie.v47:39
- (10) Kang, B.; Ceder, G. *Nature* **2009**, *458*, 190.
- (11) Chung, S. Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 123.
- (12) Chen, Y.; Wang, Z. L.; Yu, C. Y.; Xia, D. G.; Wu, Z. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1498. [陈宇, 王忠丽, 于春洋, 夏定国, 吴白玉. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1498.] doi: 10.3866/ PKU.WHXB20080829
- (13) Zhang, W. J. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1040.
- (14) Dominko, R.; Gabersček, M.; Drofenik, J.; Bele, M.; Pejovnik, S.; Jamnik, J. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 770.
- (15) Yu, H. M.; Zheng, W.; Cao, G. S.; Zhao, X. B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2009**, *25*, 2186. [余红明, 郑威, 曹高劭,

- 赵新兵. 物理化学学报, **2009**, 25, 2186.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20091113
- (16) Wang, Z. P.; Liu, W.; Wang, Y.; Zhao, C. S.; Zhang, S. P.; Chen, J. T.; Zhou, H. H.; Zhang, X. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 2084. [王震坡, 刘文, 王悦, 赵春松, 张淑萍, 陈继涛, 周恒辉, 张新祥. 物理化学学报, **2012**, 28, 2084.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201207043
- (17) Wang, D. Y.; Li, H.; Shi, S. Q.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 2955. doi: 10.1016/j.electacta.2004.11.045
- (18) Wang, G. X.; Bewlay, S.; Needham, S.; Liu, H. K.; Liu, R. S.; Drozd, V. A.; Lee, J. F.; Chen, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A25
- (19) Maier, J.; Amin, R. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, A339.
- (20) Ning, L. J.; Wu, Y. P.; Fang, S. B.; Rahm, E.; Holze, R. *J. Power Sources* **2004**, 133, 229. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.01.048
- (21) Ong, C. W.; Lin, Y. K.; Chen, J. S. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A527
- (22) Zhang, P. X.; Wang, Y. Y.; Lin, M. C.; Zhang, D. Y.; Ren, X. Z.; Yuan, Q. H. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A402.
- (23) Wang, J. J.; Sun, X. L. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5163. doi: 10.1039/c1ee01263k
- (24) Nonglak, M.; Yu, H. K.; Scott, A. S.; Chiang, Y. M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1060. doi: 10.1002/adfm.v19:7
- (25) Sun, C. S.; Zhou, Z.; Xu, Z. G.; Wang, D. G.; Wei, J. P.; Bian, X. K.; Yan, J. *J. Power Sources* **2009**, 193, 841. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.03.061
- (26) Yang, M. R.; Ke, W. H. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, A729.
- (27) Ma, J.; Li, B. H.; Du, H. D.; Xu, C. J.; Kang, F. Y. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A26.