• 研究论文 •

Na 掺杂对 LiFePO_4/C 复合正极材料的结构和倍率性能的影响

陆晓挺 李东林* 樊小勇 赵 鹏
苟 蕾 李 严 李 倩 王 静

(长安大学材料科学与工程学院 长安大学能源材料与器件研究所 西安 710064)

摘要 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, LiNO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 NaNO_3 为原料, 采用简单的液相-碳热还原法合成 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 复合正极材料. 使用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和充放电等测试技术研究了材料的结构及倍率充放电性能. 通过循环伏安(CV)曲线和电化学阻抗谱(EIS)研究电极反应过程中的动力学特点. 结果表明, Na 掺杂形成了具有橄榄石结构的 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4$ 固溶体, 并增大了晶格中 Li^+ 一维扩散通道, 使 LiFePO_4/C 的电荷转移电阻减小了约 2/3, Li^+ 扩散系数提高了 3~4 倍. 因此, $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 首次放电比容量在 0.1 C 和 2 C 倍率下分别达到 $152 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $109 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 比未掺杂的 LiFePO_4/C 的放电比容量分别提高了 4.83% 和 62.69%.

关键词 锂离子电池; LiFePO_4 ; Na 掺杂; 锂离子扩散系数; 倍率充放电

Study on Structure and Rate Performance of LiFePO_4/C Composite Cathode Material via Na Doping

Lu, Xiaoting Li, Donglin* Fan, Xiaoyong Zhao, Peng
Gou, Lei Li, Yan Li, Qian Wang, Jing

(Laboratory of Energy Materials and Devices, School of Materials and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064)

Abstract $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ composite cathode material was prepared by a simple wet chemistry-carbothermal reduction method using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, LiNO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and NaNO_3 as starting materials. The structure and charging-discharging rate properties of the samples were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and charge-discharge test. Furthermore, the kinetics of lithium-ion extraction and insertion at LiFePO_4/C were evaluated from cyclic voltammetry (CV) curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that the $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4$ solid-solution with olivine structure is obtained. Na-doping enlarges one-dimensional lithium-ion diffusion pathway in the olivine structure. Consequently, the materials exhibit a decrease in the charge transfer resistance by 67% and an increase in the lithium-ion diffusion coefficient by 3~4 times. The initial discharge capacities of $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ sample at the rate of 0.1 C and 2 C are $152 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and $109 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, which increase 4.83% and 62.69% compared with that of un-doped LiFePO_4/C .

Keywords lithium-ion battery; LiFePO_4 ; Na doping; lithium-ion diffusion coefficient; rate charge-discharge

* E-mail: dlli@chd.edu.cn

Received July 20, 2011; revised September 28, 2011; accepted October 27, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20903016, 21073021, 21103013), Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project, Ministry of Education of China (No. 708084), Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. CHD2010ZD008, CHD2010JC006, CHD2011ZD007).

国家自然科学基金(Nos. 20903016, 21073021, 21103013)、教育部高等学校科学技术重大项目培育资金项目(No. 708084)和中央高校基本科研业务费专项资金(Nos. CHD2010ZD008, CHD2010JC006, CHD2011ZD007)资助项目.

近年来, 锂离子电池已广泛应用于手机、笔记本电脑等便携式电子产品领域, 并有望成为下一代电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV)和插电式混合动力汽车(PHEV)的电源^[1~5]. 与传统的 LiCoO_2 , LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 正极材料相比, LiFePO_4 具有安全、环保、价格便宜和循环性能稳定等优点^[6~8], 成为最具潜力的锂离子动力电池正极材料之一. 但其低的电子电导率^[9~11]和低的锂离子扩散速率^[12]使 LiFePO_4 的倍率充放电性能较差. 因此, 提高 LiFePO_4 的电导率是改善其倍率性能的关键之一.

LiFePO_4 电导率的提高可从晶粒表面包覆导电相^[13~19]和晶格掺杂^[9~11]两个层次实现. 晶粒表面包覆包括碳包覆^[13,14]、金属^[15]和金属氧化物包覆^[16,17]以及 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ^[2,18]和 Fe_2P ^[19]等其它导电相包覆. 对晶格进行微量金属阳离子掺杂形成固溶体也可有效改善晶格内的电导率. Chung 等^[9]分别采用 $1\% \text{Nb}^{5+}$, Zr^{4+} 和 Mg^{2+} 掺杂取代 Li 位使 LiFePO_4 的电导率提高 8 个数量级以上. 但是, Ouyang 等^[20]采用 Cr^{3+} 掺杂取代 Li 位, 比较了 Li^+ 和 Cr^{3+} 的迁移能, 指出高价金属阳离子掺杂占据 Li 位会阻塞 Li^+ 一维传输通道^[21], 使离子电导率降低. 最近, Ouyang 等^[22]采用第一性原理计算分析 LiFePO_4 和 Na 掺杂 LiFePO_4 的电子结构和离子动态性能, 结果显示, Na 掺杂的 LiFePO_4 具有更窄的能带和更低的能量势垒, 这与 Xu 等^[23]的计算结果相一致. 因此, 相对于高价阳离子(如 Cr^{3+})掺杂, Na^+ 掺杂 LiFePO_4 不但不会阻塞 Li^+ 一维传输通道, 反而有可能提高材料的离子电导率. 另外, Yin 等^[24]采用高温固相法获得 Na 掺杂量不同的 LiFePO_4/C , 从实验上证实了 Na 掺杂可改善 LiFePO_4/C 的电化学性能, 并且采用电感耦合等离子(ICP)光谱仪探测 10 次充放电循环后的电解液当中的 Na^+ 浓度, 但由于 Na^+ 浓度过低而并未探测到, 表明 Na^+ 并未参与电化学反应. 近年来, 以易溶的硝酸盐作为原料的液相法合成 LiFePO_4 已有诸多报道^[25,26], 其优势在于反应物在原子分子水平上混合, 易于合成所需的晶相及控制微米或纳米结构. 但据我们目前所知, 有关液相法合成 Na 掺杂 LiFePO_4/C 正极材料的报道较少. 本文采用前驱体一步简单混合, 碳热还原合成 Na 掺杂 LiFePO_4/C 正极材料, 分析 Na 掺杂对 LiFePO_4/C 的结构和倍率充放电性能的影响, 并利用循环伏安(CV)曲线和电化学阻抗谱(EIS)计算 Na 掺杂对 Li^+ 扩散系数的影响.

1 实验部分

1.1 样品的制备

以市售 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.5\%$), LiNO_3 (99%),

NaNO_3 (99%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99%) 为原料, 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 99.5%) 为碳源, 按物质的量比 1 : 0.97 : 0.03 : 1 : 0.66 均匀混合, 在 100°C 下烘干 12 h, 研磨均匀后在 Ar 气氛下 350°C 保温 6 h, 随后在 700°C 保温 10 h 合成 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 正极材料. 作为对比, 采用相同的方法合成 LiFePO_4/C 复合材料.

1.2 样品的表征

使用日本岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析样品相结构, 以 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 为辐射源($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$. 采用日本电子 JSM-5800 型扫描电镜观察样品形貌.

1.3 样品的电化学性能测试

将活性物质(LiFePO_4/C)、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 80 : 10 : 10 混合均匀成浆, 涂抹于铝箔上并真空烘干. 以所制得的 LiFePO_4/C 电极片为正极, 金属锂片为负极, Celgard2400 微孔膜为隔膜, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)(体积比 1 : 1)溶液为电解液, 在充满氩气的干燥手套箱(北京伊特克斯)中组装成 CR2025 型扣式模拟电池. 采用 LAND CT2001A 型电池测试系统(武汉金诺)在室温下进行恒流充放电测试, 电压范围为 $2.0\sim 4.3 \text{ V}$. 用 VersaSTAT3 型电化学工作站(美国普林斯顿应用研究所)研究样品的循环伏安特性和电化学阻抗特性. 循环伏安测试采用两电极体系, 以 Li/Li^+ 作为参比电极, 扫描的电压范围为 $2.5\sim 4.3 \text{ V}$, 扫描速率为 $0.05\sim 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 电化学阻抗测试所用的振幅为 5 mV , 频率范围 $10^{-2}\sim 10^5 \text{ Hz}$.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 为 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$) 样品的 XRD 图谱. 由图可见, 掺杂与未掺杂样品的晶相均属于正交晶系 $\text{Pnma}^{[6]}$ 空间群的橄榄石结构 LiFePO_4 相(PDF No. 81-1173), 没有观测到其它晶相, 说明少量 Na 掺杂并未影响样品结构. 为了进一步确定 Na 掺杂对晶体结构的影响, 对(111)峰进行慢扫描测试. 插图给出了两种组分在 $25^\circ\sim 26^\circ$ 处(111)峰的慢扫描放大图. 可以看出, $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 样品的峰位相对于 LiFePO_4/C 整体向晶格间距增大的方向移动($d_2-d_1=0.0064 \text{ \AA}$), 说明 Na 掺杂使晶格尺寸变大. 具体计算结果如表 1 所示, 由于 Na^+ 半径($0.95 \text{ \AA}$)大于 Li^+ 半径($0.68 \text{ \AA}$), $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 具有更大的晶格尺寸(a, b, c 轴分别平均增大 $0.03344, 0.00255$ 和 $0.01260 \text{ \AA}$), 并且 a, c 轴比 b 轴变化量更多, 因此 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 样品具有更大的一维

通道, 有利于 Li^+ 脱嵌. 这些结果显示, 采用液相-碳热还原法成功合成了 Na 掺杂 LiFePO_4 固溶体.

图1 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$) samples

表1 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$) samples

Sample	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
LiFePO_4/C	10.30222	6.00046	4.67997	289.30666
$\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$	10.33566	6.00301	4.69257	291.10584

2.2 样品的 SEM 照片

图2是 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品的 SEM 图. LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 样品均由粒状颗粒组成, 平均颗粒尺寸都在 $100\sim 200\text{ nm}$ 之间. 颗粒团聚形成孔隙为电解液渗透提供了通道. 由于碳包覆限制了颗粒长大, 缩短了 Li^+ 的扩散路径, 可提高 Li^+ 的脱嵌速率^[27].

图2 LiFePO_4/C (a)和 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ (b)样品的 SEM 图

Figure 2 SEM images of LiFePO_4/C (a) and $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ (b) samples

2.3 样品的电化学性能测试

图3给出了 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品的充放电曲线图. 在 0.1 C 倍率下 LiFePO_4/C 首次放电比容量为 $145\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 首次放电比容量

为 $152\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且充放电平台电位滞后更小. 在 0.1 C , 0.5 C , 1 C , 2 C , 3 C 和 5 C 倍率下, $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 首次放电比容量分别为 $152, 127, 119, 109, 99$ 和 $88\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 随着充放电倍率的增大, 样品充放电平台电位滞后增大, 表明电极在大电流充放电时的极化增大. 图4为 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品的循环性能和倍率性能图. 在低倍率(0.1 C 和 0.5 C)下, $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的放电比容量略高于 LiFePO_4/C 材料, Na 掺杂使 LiFePO_4/C 的放电比容量分别提高 4.83% 和 5.83% . 但当倍率增大至 1 C , 2 C , 3 C , 5 C 和 10 C 时, $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 相比于 LiFePO_4/C 材料, 首次放电比容量分别提高 22.68% , 62.69% , 90.38% , 91.30% 和 145.83% , 说明 Na 掺杂使 LiFePO_4/C 在高倍率下具有更好的电化学性能. 这些结果表明, 在本实验的制备方法中, 两种材料在 0.1 C 和 0.5 C 下的循环性能相近, 但随着倍率的增大, Na 掺杂显著提高了 LiFePO_4/C 的倍率性能, 并且倍率越大, 放电比容量提高的幅度越大.

图3 (a) $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品在 0.1 C 倍率的首次充放电曲线和(b) $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 样品各倍率的首次充放电曲线

Figure 3 (a) Initial charge-discharge curves of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$) samples at 0.1 C and (b) initial charge-discharge curves of $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ sample at various rates

图4 (a) $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品在不同倍率放电的循环性能和(b) $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品的倍率性能
Figure 4 (a) Cycle performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$) samples at different discharge rates and (b) rate performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$) samples

图5是 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品的循环伏安曲线, 电压范围为 2.5~4.3 V, 扫描速率为 $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 由图可知, 三条曲线上均有一对峰形相似, 对称性良好的氧化还原峰, 对应着锂离子脱嵌时 LiFePO_4 中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化和还原反应. 在首次循环伏安曲线中, $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的氧化和还原峰电流均较大, 氧化电位(3.598 V)和还原电位(3.325 V)之间的电位差与 LiFePO_4/C 的氧化电位(3.572 V)和还原电位(3.299 V)的电位差相同, 表明 Na 掺杂样品性能并未明显优于未掺杂样品的性能, 这与图 4(a)中 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 与 LiFePO_4/C 的初始比容量相近相吻合. 由图 5 同时可观察到 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 第二次循环的氧化还原峰电流增大, 氧化电位(3.562 V)和还原电位(3.336 V)之间的电位差减小, 说明随着循环的进行, 样品的电化学极化减小, 这与图 4 中的初始几周循环比容量增加相吻合.

图6是 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品的电化学阻抗谱图, 其等效电路图由插图表示. 由图可知, LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的阻抗谱均由中高频的半圆和低频区的斜线所组成. 高频区半圆与 Z' 轴的截距

图5 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品在 $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安曲线
Figure 5 CV curves of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$) samples scanned at $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

代表溶液电阻(R_s), 中高频的半圆对应着电荷转移电阻(R_{ct}), 低频区斜线表示 Li^+ 在活性材料颗粒内部扩散引起的 Warburg 阻抗(Z_w), 同时, Q 代表常相位角元件(CPE). 与未掺杂 LiFePO_4/C 样品相比, Na 掺杂 LiFePO_4/C 样品的电荷转移电阻降低了约 67%, 表明 Na 掺杂提高了 LiFePO_4/C 样品的离子电导率, 这也是 Na 掺杂 LiFePO_4/C 样品具有更加优异电化学性能的一个重要因素.

图6 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)样品的电化学阻抗图谱
Figure 6 EIS of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$) samples

2.4 样品的 Li^+ 扩散系数的计算

固体的离子导电性与离子的扩散系数密切相关. Na 掺杂 LiFePO_4 形成固溶体, 引起晶格中 Li^+ 扩散通道的膨胀, 使 Li^+ 更容易扩散, 可增大 Li^+ 的扩散系数. 为了计算 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.03$)颗粒中 Li^+ 的扩散系数, 以不同扫描速率进行循环伏安测试. 结果如图 7 所示, 扫描速率越大, 氧化和还原峰电流越大, 之间的电位差也越大, 但 LiFePO_4/C 的电位差要比 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的电位差大, 表明 LiFePO_4/C 的极化更大. 由

图7 LiFePO_4/C (a)和 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ (b)样品在不同扫描速率下的首次循环伏安曲线

Figure 7 Initial CV curves of LiFePO_4/C (a) and $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ (b) samples with various sweeping rates

图8给出的不同电位峰电流和扫描速率平方根的关系曲线可知,两者呈线性关系,且相关系数 R 均大于 0.99,表明 Li^+ 的脱出和嵌入过程受扩散控制,而对于扩散控制电极反应,通过求解半无限扩散条件下的扩散方程,有如下 Sevcik 公式(式 1)^[28~31]. 因此,根据不同电位的峰电流与扫描速率的斜率,利用 Sevcik 公式可近似计算 Li^+ 的扩散系数.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A n^{3/2} \Delta C_{\text{Li}} D_{\text{Li}}^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

其中 I_p 为电位扫描峰电流(A); A 为电极表面积($A \approx 1.76625 \text{ cm}^2$); n 为反应电子数($n=1$); D_{Li} 为扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); v 为电位扫描速率($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$); C_{Li} 为每个晶胞中 Li^+ 的浓度,计算如下: LiFePO_4/C 每个晶胞中有 4 个 Li^+ , 晶胞体积为 $2.89307 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$, 则 Li^+ 浓度为 $C_{\text{Li}} = 2.29670 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, 脱出一个 Li^+ 后, 浓度下降为 $1.7225 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\Delta C_{\text{Li}} = 0.57417 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. 因此氧化和还原峰对应的扩散系数分别为 $1.8313 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.09607 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 根据相同的计算方法, $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 每个晶胞中有 3.88 个 Li^+ , 晶胞体积

图8 不同电位峰电流与扫描速率平方根的关系曲线

Figure 8 Plot of peak currents to the square root of the sweeping rates

(a) LiFePO_4/C ; (b) $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$

为 $2.91106 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$, 则 Li^+ 浓度为 $C_{\text{Li}} = 2.21403 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, 脱出一个 Li^+ 后, 浓度下降为 $1.64341 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\Delta C_{\text{Li}} = 0.57062 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. 因此氧化和还原峰对应的扩散系数分别为 $5.4548 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.7071 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Li^+ 在 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 中的扩散系数约为 LiFePO_4/C 的 3 倍, 表明 Na 掺杂提高了电极材料的 Li^+ 电导率.

为了印证上述计算结果的可靠性, 根据 EIS 图中低频区的斜线, 利用如下公式(式 2 和 3)也可计算 Li^+ 的扩散系数^[32,33].

$$Z_{\text{re}} = R_{\text{ct}} + R_s + \sigma \omega^{-1/2} \quad (2)$$

$$D_{\text{Li}} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^2 F^4 C_{\text{Li}}^2 \sigma^2} \quad (3)$$

其中 R 为气体常数; T 为绝对温度; A 为电极表面积; n 为反应电子数; F 为法拉第常数; C_{Li} 为 Li^+ 的浓度; D_{Li} 为 Li^+ 扩散系数; σ 为 Warburg 系数, 与 Z_{re} 存在如式(2)的关系; ω 为角频率. 如图 9 为 Z_{re} 和 $\omega^{-1/2}$ 的关系图. 因此,

根据式(3)可计算 LiFePO_4/C 和 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 中 Li^+ 扩散系数分别为 $1.8026 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $7.4966 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与通过 CV 曲线计算所得的结果相近. Li^+ 在 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 中的扩散系数约为 LiFePO_4/C 中的扩散系数的 4 倍, 这与通过 CV 曲线计算所得的结果一致. 正是由于 Li^+ 在 Na 掺杂 LiFePO_4/C 形成的固溶体中的扩散系数的提高, 从而提高了充放电过程中电极材料的 Li^+ 电导率, 改善电极反应动力学, 减小了材料内部的极化效应, 使得充放电过程中的能量损耗更低, 倍率放电性能显著提高.

图9 Z_{re} 和 $\omega^{-1/2}$ 的关系图

Figure 9 Relationship between Z_{re} and $\omega^{-1/2}$

3 结论

采用简单的液相-碳热还原法合成了锂离子电池 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 复合正极材料. XRD 图谱、CV 曲线和 EIS 图结果显示, Na 掺杂形成了 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4$ 固溶体, 可增大 Li^+ 一维扩散通道, 使 LiFePO_4/C 的电荷转移电阻降低了约 67%, Li^+ 扩散系数提高了 3~4 倍. 因此, $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 具有更好的倍率放电性能, 2 C 和 10 C 倍率下首次放电比容量分别达到 109 和 59 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 比相同倍率下 LiFePO_4/C 的首次放电比容量提高了 62.69% 和 145.83%.

References

1 Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359.

2 Kang, B.; Ceder, G. *Nature* **2009**, *458*, 190.

3 Balke, N.; Jesse, S.; Morozovska, A. N.; Eliseev, E.; Chung, D. W.; Kim, Y.; Adamcayk, L.; Garcia, R. E.; Dudney, N.; Kalinin, S. V. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 749.

4 Yuan, L. X.; Wang, Z. H.; Zhang, W. X.; Hu, X. L.; Chen, J. T.; Huang, Y. H.; Goodenough, J. B. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 269.

5 Zhang, W. J. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2962.

6 Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*(4), 1188.

7 Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C.; Okada, S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*(5), 1609.

8 Andersson, A. S.; Thomas, J. O. *J. Power Sources* **2001**, *97*, 498.

9 Chung, S. Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 123.

10 Herle, P. S.; Ellis, B.; Coombs, N.; Nazar, L. F. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 147.

11 Molenda, J.; Ojczyk, W.; Swierczek, K.; Zajac, W.; Krok, F.; Dygas, J.; Liu, R. S. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2617.

12 Prosini, P. P.; Lisi, M.; Zane, D.; Pasquali, M. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 45.

13 Qian, J. F.; Zhou, M.; Cao, Y. L.; Ai, X. P.; Yang, H. X. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3477.

14 Oh, S. W.; Myung, S. T.; Oh, S. M.; Oh, K. H.; Amine, K.; Scrosati, B.; Sun, Y. K. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4842.

15 Park, K. S.; Son, J. T.; Chung, H. T.; Kim, S. J.; Lee, C. H.; Kang, K. T.; Kim, H. G. *Solid State Commun.* **2004**, *129*, 311.

16 Cui, Y.; Zhao, X. L.; Guo, R. S. *J. Alloys Compd.* **2010**, *490*, 236.

17 Cui, Y.; Zhao, X. L.; Guo, R. S. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 844.

18 Zaghib, K.; Goodenough, J. B.; Mauger, A.; Julien, C. J. *Power Sources* **2009**, *194*, 1021.

19 Konarova, M.; Taniguchi, I. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 1029.

20 Ouyang, C. Y.; Shi, S. Q.; Wang, Z. X.; Li, H.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 2265.

21 Morgan, D.; Van der Ven, A.; Ceder, G. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*(2), A30.

22 Ouyang, C. Y.; Wang, D. Y.; Shi, S. Q.; Wang, Z. X.; Li, H.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *Chin. Phys. Lett.* **2006**, *23*, 61.

23 Xu, J.; Chen, G. *Physica B* **2010**, *405*, 803.

24 Yin, X. G.; Huang, K. L.; Liu, S. Q.; Wang, H. Y.; Wang, H. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4308.

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.

26 Yu, C. Y.; Wang, Z. L.; Chen, Y.; Xia, D. G.; Chu, W. S.; Wu, Z. Y. *Rare Metals* **2009**, *28*(4), 317.

27 Wang, Y.; Wang, Y.; Hosono, E.; Wang, K.; Zhou, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7461.

28 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**, p. 218.

29 Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *421*, 79.

30 Das, S. R.; Majumder, S. B.; Katiyar, R. S. *J. Power Sources* **2005**, *139*, 261.

31 Liu, S.-Q.; Li, S.-C.; Huang, K.-L. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 10 (in Chinese).

(刘素琴, 李世彩, 黄可龙, 化学学报, **2007**, *65*, 10.)

32 Liu, G. Q.; Kuo, H. T.; Liu, R. S.; Shen, C. H.; Shy, D. S.; Xing, X. K.; Chen, J. M. *J. Alloys Compd.* **2010**, *496*, 512.

33 Zhu, Y. R.; Xie, Y.; Zhu, R. S.; Shu, J.; Jiang, L. J.; Qiao, H. B.; Yi, T. F. *Ionics* **2011**, *17*, 437.