

前驱体掺杂-常温球磨还原法制备锂离子电池 正极材料 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$

吕凡, 伍凌, 管淼, 钟胜奎, 刘洁群

(苏州大学 沙钢钢铁学院, 苏州 215021)

摘要: 采用共沉淀法制备掺 Al^{3+} 前驱体 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并以乙二酸为还原剂, 与 Li_2CO_3 反应在常温下球磨合成 LiFePO_4 前驱混合物, 后经热处理得到橄榄石型 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 。用 XRD、SEM、HRTEM 和恒流充放电等对样品进行表征。结果表明: 适量 Al^{3+} 掺杂不会破坏 LiFePO_4 的晶体结构, 当掺杂量较低时 ($y=0.01$), Al^{3+} 优先占据 Fe 位; 当掺杂量较高时 ($y \geq 0.02$), Al^{3+} 同时占据 Li 位和 Fe 位。电化学测试表明: $\text{LiFe}_{0.985}\text{Al}_{0.01}\text{PO}_4$ 拥有最优的电化学性能, 该样品在 0.1C、1C 和 2C 倍率下的首次放电比容量分别为 162.4、152.2 和 142.0 mA·h/g, 在 1C 倍率下循环 100 次后的放电比容量高达 149.7 mA·h/g。

关键词: 正极材料; 磷酸铁锂; Al^{3+} 掺杂; 球磨; 常温还原

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Preparation of $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ cathode material by precursor-doping combined room temperature reduction via ball-milling

LÜ Fan, WU Ling, GUAN Miao, ZHONG Sheng-kui, LIU Jie-qun

(School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract: Al^{3+} -doped precursors ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were prepared via a co-precipitation method. LiFePO_4 precursor-mixtures were obtained by ball milling at room temperature using $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 and oxalic acid as raw materials, and then olivine-type $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ were synthesized by the following heat treatment. The samples were characterized by using X-ray diffraction, scanning electron microscope, high resolution transmission electron microscope and galvanostatic charge/discharge test. The results show that a proper amount of Al doping does not obviously change the structure of LiFePO_4 . When $y=0.01$, Al^{3+} ions tend to occupy Fe site, and when $y \geq 0.02$, Al^{3+} ions occupy both Fe and Li sites. $\text{LiFe}_{0.985}\text{Al}_{0.01}\text{PO}_4$ exhibits the most impressive electrochemical performance as follows: its initial discharge capacities are 162.4, 152.2 and 142.0 mA·h/g at 0.1C, 1C and 2C rates, respectively, its discharge capacity is 149.7 mA·h/g even after 100 cycles at 1C rate.

Key words: cathode material; lithium iron phosphate; Al^{3+} doping; ball milling; room temperature reduction

橄榄石型 LiFePO_4 因具有理论比容量高、安全性好和循环性能优良等多种优点, 成为一种非常有前景的锂离子电池正极材料^[1-3]。然而, LiFePO_4 的电子导电率 ($10^{-9} \sim 10^{-10}$ S/cm)^[2] 和锂离子扩散速率 (1.8×10^{-14} cm²/s)^[3] 较低, 使得其高倍率下的电化学性能较

差。通过在 LiFePO_4 颗粒表面包覆导电剂(碳或金属粉末)^[4-7] 和掺杂高导电率金属离子^[8-12] 的方法, 可以大幅度提高 LiFePO_4 的导电率, 从而提高材料高倍率放电性能; 优化合成工艺, 制备精细(如纳米级、亚微米级) LiFePO_4 粉末^[13-16], 可以缩短 Li^+ 的扩散路径。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51204114); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2012216); 中国博士后科学基金资助项目(2013M540464)

收稿日期: 2013-06-05; 修订日期: 2013-10-14

通信作者: 伍凌, 讲师, 博士; 电话: 0512-67164815; E-mail: lwu_suda@163.com

研究者们多是以 FeC_2O_4 为原料,采用固相法^[1-4]制备掺杂型 LiFePO_4 ,但是,在掺杂量较低的情况下,机械法难以将锂源、铁源、磷源和掺杂源4种原料混合均匀;而采用溶胶-凝胶法^[17-18]虽然能将各原料混合均匀,但成本较高,工业应用价值不大。本文作者采用共沉淀法先将 Al^{3+} 均匀地沉积在 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒中,然后将其与锂源混合煅烧制备 LiFePO_4 ,相对于4种原料,两种原料更易混合均匀,获得成分均一、电化学性能优异的 LiFePO_4 。最后详细探讨 Al^{3+} 掺杂对 LiFePO_4 的结构以及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

称取一定量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,溶于去离子水中,在强烈搅拌下加入足量的 H_2O_2 ,使得全部 Fe(II) 氧化成 Fe(III) ,用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值至 2.0 左右,反应 30 min,将得到的乳白色沉淀洗涤-过滤 3 次,然后于 100 °C 干燥 12 h 即得不同掺 Al 量的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

按摩尔比 $n(\text{Li}):n(\text{Fe}):n(\text{C})=(1+y/2):1:1.8$ (其中 y 为 0、0.01、0.02、0.03 和 0.05) 称取一定量的 Li_2CO_3 、前驱体和乙二酸;以乙醇为介质,在常温下球磨 4h 后得到浅绿色无定形前驱混合物;将混合物于 80 °C 烘干后置入程序控温管式炉,在氩气气氛下于 600 °C 煅烧 12 h,随炉冷却即得橄榄石型 Al^{3+} 掺杂 LiFePO_4 。

1.2 材料的分析与表征

本研究采用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线衍射仪对材料的物相进行表征,用 Fullprof 对 XRD 数据进行精修。用 JEOL 公司的 JSM6380 扫描电镜观察样品的形貌,用 HRTEM-EDS 分析样品的微区结构及成分。采用电感耦合等离子体发射光谱 ICP-AES (Thermo electron corporation) 测定前驱体的 Al 含量;采用重铬酸钾滴定法测定前驱体中的 Fe 含量。

1.3 电池的组装与测试

将 LiFePO_4 、乙炔黑和粘接剂 PVdF 按质量比 8:1:1 混合,以铝箔为基体制成直径 14 mm 的圆片作为正极片。将正极片与负极片(直径 15 mm 的 Li 片)、隔膜 (Celgard2400 微孔聚丙烯膜) 和电解液 (1 mol/L LiPF_6 (EC+EMC+DMC), $V(\text{EC}):V(\text{EMC}):V(\text{DMC})=1:1:1$) 组装成 CR2025 型扣式电池。电池静置 12 h 后,用 Newware 电池测试系统进行测试。测试在室温下进行,

电压范围 2.5~4.1 V。

2 结果与讨论

2.1 前驱体

表 1 所列为不同掺 Al^{3+} 量前驱体中 Fe 和 Al 的含量。结果表明,各样品的 Fe 含量(质量分数)与 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的理论 Fe 含量(29.89%)非常接近,随着掺 Al^{3+} 量的升高,Fe 含量稍有降低。从 Al/Fe 摩尔比数据可知,各样品的实际掺 Al^{3+} 量与期望掺 Al^{3+} 基本接近。

表 1 掺 Al 前驱体中 Fe 和 Al 的含量

Table 1 Fe and Al content of precursors

y value	w(Fe)/%	w(Al)/%	Al/Fe molar ratio
0	30.18	—	—
0.01	29.92	0.159	1.10:100
0.02	29.76	0.295	2.05:100
0.03	29.72	0.457	3.18:100
0.05	29.55	0.694	4.86:100

The y value is the designed Al/Fe molar ratio.

2.2 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$

2.2.1 形貌分析

图 1 所示为 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 样品的 SEM 像。由图 1 可知,各样品都同时存在细小的一次颗粒和由一次颗粒团聚而成的二次颗粒;当掺 Al^{3+} 量较低时 ($y \leq 0.02$),掺杂样品的一次颗粒粒径与未掺杂样品相当(约 100~500 nm),但是未掺杂样品的颗粒团聚较为严重,掺杂样品较分散;而当掺 Al^{3+} 量较高时 ($y \geq 0.03$),样品的一次颗粒粒径增大(200~1000 nm),而且团聚也变得严重。由此可见,少量 Al^{3+} 掺杂能有效抑制 LiFePO_4 一次颗粒的团聚,但进一步提高掺 Al^{3+} 量反而促使其团聚,而且也使一次颗粒增大,因此掺 Al^{3+} 量不宜过高。

2.2.2 结构及掺杂机理

图 2(a)和(b)所示分别为 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 0.05$) 的 XRD 谱和最强峰(311)面衍射峰的局部放大图。由图 2(a)可知,各样品均为单一的橄榄石结构,无杂质峰;衍射峰的强度随着掺 Al^{3+} 量的升高稍有变低,说明 Al^{3+} 已掺入到晶格中,适量的 Al^{3+} 掺杂不会破坏 LiFePO_4 的晶体结构。从图 2(b)可知,随着掺 Al^{3+} 量的增高,最强峰先向高角度偏移,到 $y > 0.01$ 之后

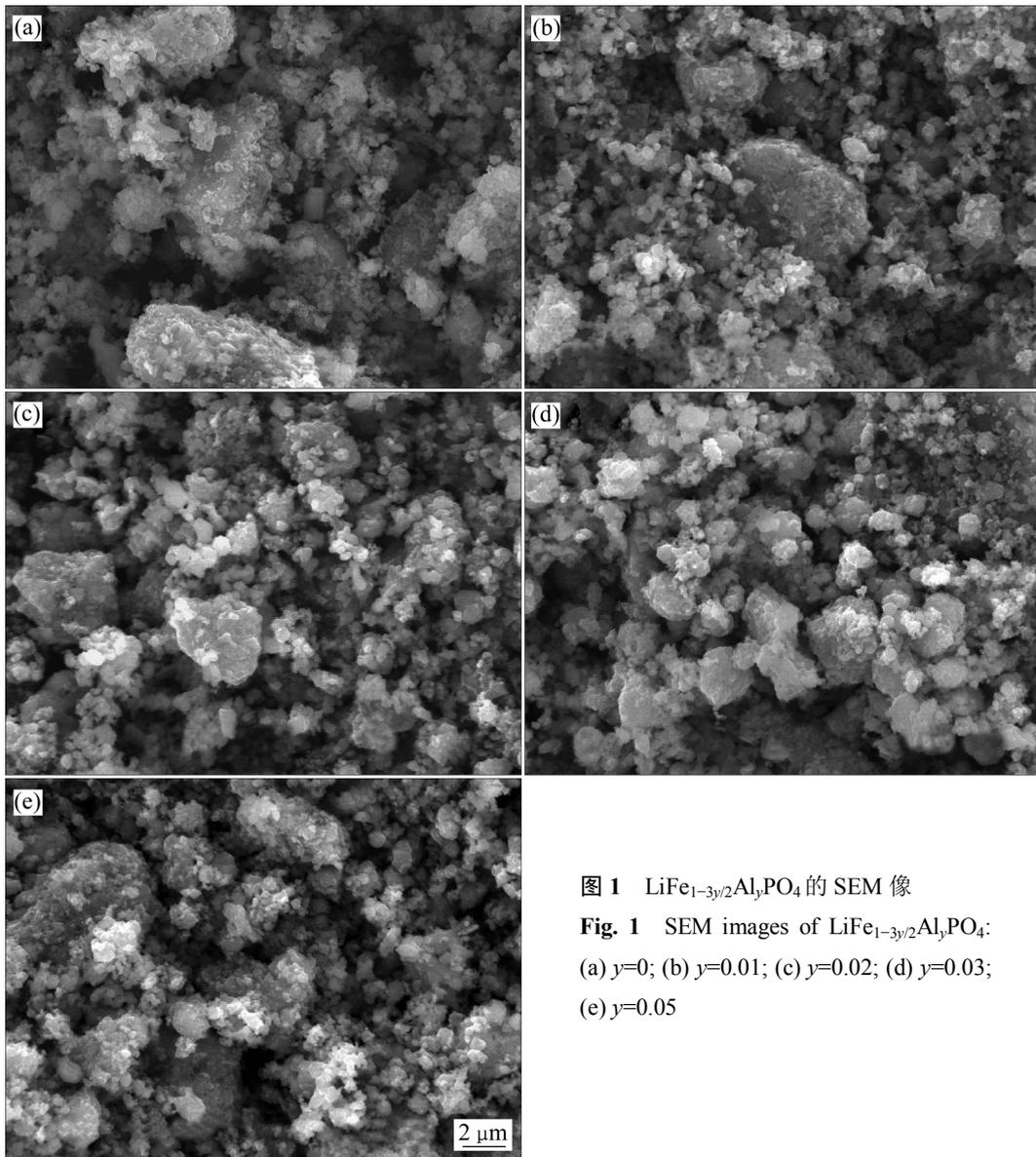


图 1 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$:
(a) $y=0$; (b) $y=0.01$; (c) $y=0.02$; (d) $y=0.03$;
(e) $y=0.05$

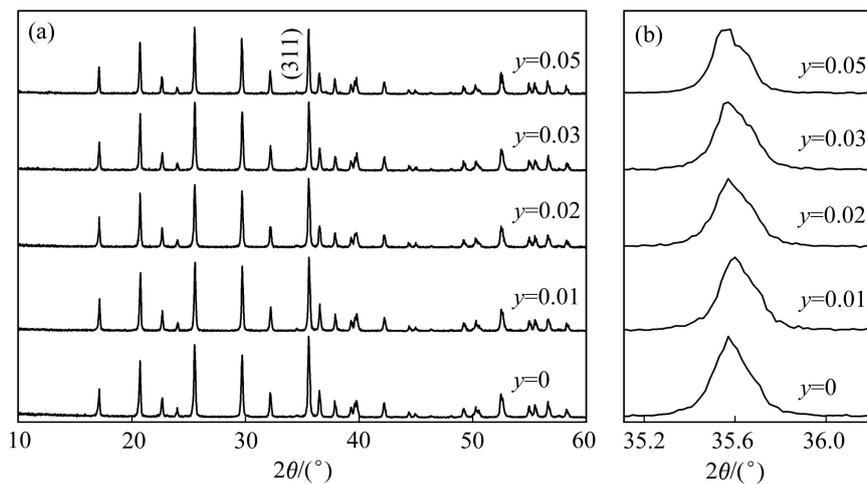


图 2 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 的 XRD 谱(a)及(311)面衍射峰的局部放大图(b)

Fig. 2 XRD patterns of $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ (a) and partial enlarged figure of (311) peaks (b)

再向低角度偏移。由 Scherrer 公式(式(1))计算得到的微晶尺寸(D_{311})列于表 2, 数据表明, $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 的微晶尺寸在 $y=0.01$ 时达到最低, 当 $y>0.01$ 时, 随着掺 Al^{3+} 量的升高而稍有增大。

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

式中: λ 为入射 X 射线的波长; θ 为布拉格衍射角; D 为微晶直径; K 为 Scherrer 常数($K=0.89$); β 为衍射峰的半峰宽。

此外, 各图谱中均未发现碳的衍射峰, 而碳-硫分析表明各样品中均含有碳, (从 $y=0$ 到 $y=0.05$, 碳含量分别为 2.84%、2.68%、2.90%、2.86%和 2.77%), 这说明样品中残余的碳为无定形结构。

为了进一步研究其结构, 用 Rietveld 方法对 XRD 进行了精修。在精修过程中, 用履一沃伊格特函数模拟衍射峰, 精修了如原子位置、占位率、晶格常数、半峰宽、各向同性温度因子等在内的 30 多个参数。精修时, 分别按照表 3 中的晶体组成模型和缺陷补偿机制对原子位置和占位进行了假设, 当掺 Al^{3+} 量 $y=0.01$ 时, 按照机制 4 得到了最佳精修结果, 当 $y \geq 0.02$ 时,

表 2 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 的晶胞常数与晶粒尺寸

Table 2 Lattice parameters and crystallite size of $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$

y value	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å ³	D ₃₁₁ /nm
0	10.3224	6.0025	4.6953	290.92	46.32
0.01	10.3228	6.0022	4.6924	290.74	46.01
0.02	10.3258	6.0067	4.6978	291.38	46.37
0.03	10.3274	6.0092	4.7021	292.98	46.75
0.05	10.3306	6.0110	4.7048	292.16	47.08

综合机制 1 和 4 得到了最佳精修结果, 所得晶胞常数和占位率分别列于表 2 和表 4。由表 4 可知, R_{wp} 和 R_{exp} 均小于 10%, 表明精修结果是合理的。

由表 2 可知, 随着掺 Al^{3+} 量的升高, 晶胞常数 a 增大, 而 b 、 c 和晶胞体积 V 均是先减小后增大, 且均在 $y=0.01$ 时达到最小值。由占位率(见表 4)可知, 当掺 Al^{3+} 量 $y=0.01$ 时, Al^{3+} 占据 Fe 位, 并由 Fe 位产生空穴进行电荷补偿($[\text{V}_{\text{Fe}}^{\bullet}] = [\text{Al}_{\text{Fe}}^{\bullet}] / 2$); 但是当掺 Al^{3+} 量 $y \geq 0.02$ 时, Al^{3+} 同时占据 Li 位和 Fe 位, 并且在

表 3 LiFePO_4 掺杂的理想晶体组成和缺陷补偿机制^[8]

Table 3 Ideal composition and defect compensation mechanism of doping for LiFePO_4 (where M^{n+} represents metal ions)^[8]

No.	Ideal crystal composition	Defect compensation mechanism	Defect compensation (Kroger-Vink notation)
1	$\text{Li}_{1-nx}\text{M}_x^{n+}\text{FePO}_4$	Li-substitution & Li-vacancy compensation	$[\text{V}_{\text{Li}}^{\bullet}] = (n-1)[\text{M}_{\text{Li}}^{(n-1)\bullet}]$
2	$\text{Li}_{1-(n-2)x}\text{M}_x^{n+}\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$	Fe-substitution & Li-vacancy compensation	$[\text{V}_{\text{Li}}^{\bullet}] = (n-2)[\text{M}_{\text{Fe}}^{(n-2)\bullet}]$
3	$\text{Li}_{1-x}\text{M}_x^{n+}\text{Fe}_{1-(n-1)x/2}\text{PO}_4$	Li-substitution & Fe-vacancy compensation	$2[\text{V}_{\text{Fe}}^{\bullet}] = (n-1)[\text{M}_{\text{Li}}^{(n-1)\bullet}]$
4	$\text{LiM}_x^{n+}\text{Fe}_{1-nx/2}\text{PO}_4$	Fe-substitution & Fe-vacancy compensation	$2[\text{V}_{\text{Fe}}^{\bullet}] = (n-2)[\text{M}_{\text{Fe}}^{(n-2)\bullet}]$
5	$\text{LiFePO}_4 + \text{M}_x\text{O}_y$	Stoichiometric & impurity	—

表 4 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 样品 XRD 数据的 Rietveld 精修结果

Table 4 Rietveld-refinement results of XRD data of $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ (Occupancy)

Atom	Position	Occupancy				
		y=0	y=0.01	y=0.02	y=0.03	y=0.05
Li	4a	1	1	0.9748	0.9658	0.9271
Al	4a	—	—	0.0084	0.0114	0.0243
Fe	4c	1	0.9829	0.9840	0.9721	0.9643
Al	4c	—	0.0114	0.0107	0.0186	0.0238
P	4c	1	1	1	1	0.9902
O1	4c	1	1	1	1	1
O2	4c	1	1	1	1	1
O3	8d	1	1	1	1	1
		$R_{\text{wp}}=8.92\%$	$R_{\text{wp}}=9.96\%$	$R_{\text{wp}}=9.88\%$	$R_{\text{wp}}=9.54\%$	$R_{\text{wp}}=9.90\%$
		$R_{\text{exp}}=5.32\%$	$R_{\text{exp}}=5.97\%$	$R_{\text{exp}}=5.83\%$	$R_{\text{exp}}=5.61\%$	$R_{\text{exp}}=5.91\%$

Li 位和 Fe 位都有空穴产生 ($[V_{Li}'] = 2[Al_{Li}^{3+}]$, $[V_{Fe}'] = [Al_{Fe}^{3+}]/2$)。因此, 当 $y \geq 0.02$ 时, Al^{3+} 掺杂 $LiFePO_4$ 的实际组成与初始设计的 $LiFe_{1-3y/2}Al_yPO_4$ 不同, 应记为 $Li_{1-3a}Al_aFe_{1-3(y+a)/2}Al_{y-a}PO_4$, 但为了便于表达, 下文仍以 $LiFe_{1-3y/2}Al_yPO_4$ 表示。

根据 CHIANG 等^[2]提出的两相模型, $LiFePO_4$ 和 $FePO_4$ 两相界面具有极低的电导率, 但是, 当 Al^{3+} 掺杂在 Fe 位产生铁位缺陷时, 根据电荷守恒定律, 其嵌锂态和脱锂态的表达式如式(2)和(3):

$$\text{嵌锂态: } Li_{1-y+2b}^{+}(Fe_{1-y-b}^{2+}Al_y^{3+})[PO_4^{3-}] \quad (2)$$

$$\text{脱锂态: } Li_{3b}^{+}(Fe_{1-y-b}^{3+}Al_y^{3+})[PO_4^{3-}] \quad (3)$$

式中: y 为掺 Al^{3+} 量, $(y+b)$ 为 Fe 缺陷量。由式(3)可知, 当存在 Fe 空位(即 $b > 0$)时 $LiFePO_4$ 中的 Li 不能完全脱去, 阻碍了单相 $FePO_4$ 的形成, 从而有利于其电导率的提高, 本研究中掺 Al^{3+} 量 $y=0.01$ 时即属于这种情况。

但是, 当 $y \geq 0.02$ 时, Al^{3+} 同时占据 Li 位和 Fe 位, 并在 Li 位和 Fe 位产生空穴, 在这种情况下, Al^{3+} 掺杂除了会阻碍单相 $FePO_4$ 生成之外, 还会导致 Fe^{3+}/Fe^{2+} 混合电对的产生, 二者都能极大地提高 $LiFePO_4$ 的电导率, 其嵌锂态和脱锂态的表达式如式(4)和(5):

嵌锂态:

$$Li_{1-x-a-y+2b'}^{+}Al_x^{3+}(Fe_{1+2x-a-y-b'}^{2+}Fe_{a-2x}^{3+}Al_y^{3+})[PO_4^{3-}] \quad (4)$$

脱锂态:

$$Li_{3b'}^{+}Al_x^{3+}(Fe_{3x}^{2+}Fe_{1-3x-y-b'}^{3+}Al_y^{3+})[PO_4^{3-}] \quad (5)$$

式中: x 为在 Li 位的掺 Al^{3+} 量, y 为在 Fe 位的掺 Al^{3+} 量, $(x+a+y-2b')$ 为 Li 缺陷量, $(y+b')$ 为 Fe 缺陷量。

2.2.3 $LiFe_{0.97}Al_{0.02}PO_4$ 晶粒的微区研究

图3所示为 $LiFe_{0.97}Al_{0.02}PO_4$ 样品的 TEM、HRTEM 像和 EDS 谱。

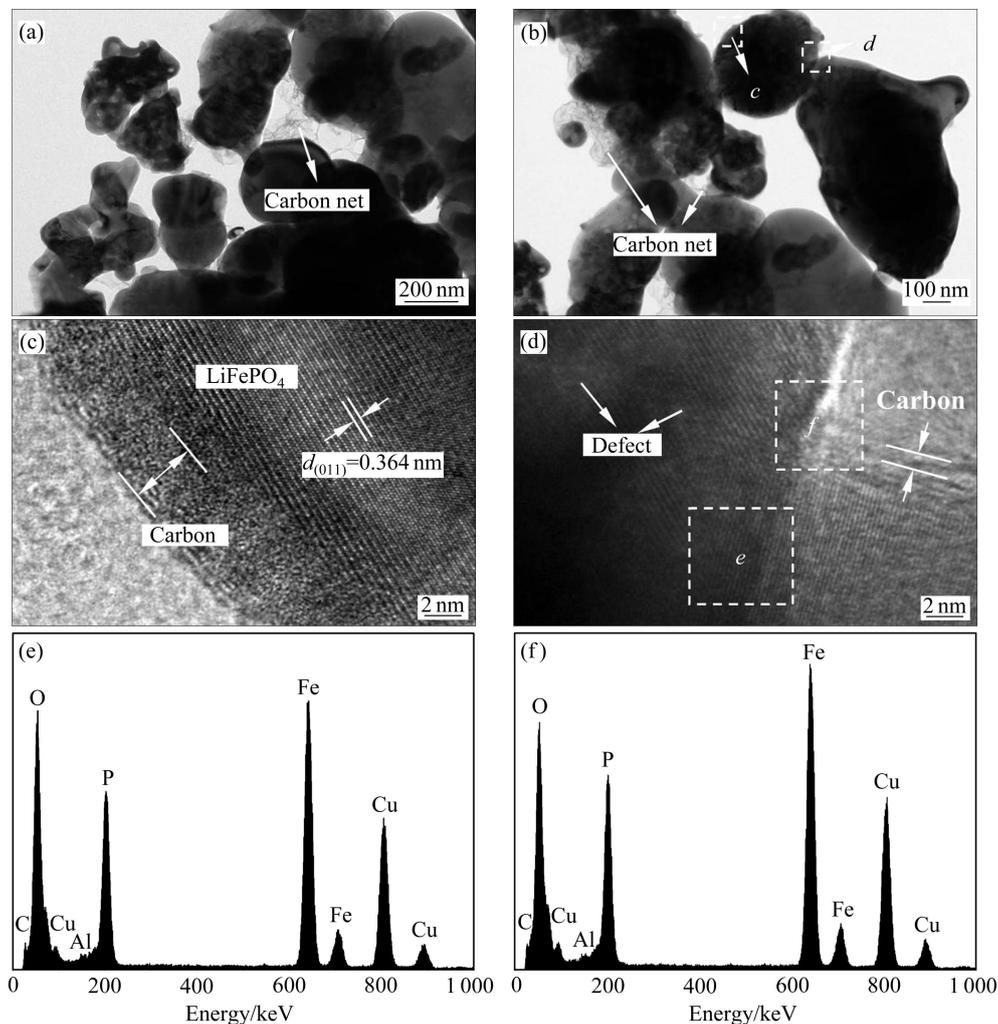


图3 $LiFe_{0.97}Al_{0.02}PO_4$ 的 TEM、HRTEM 像和 EDS 谱

Fig. 3 TEM, HRTEM images and EDS patterns of $LiFe_{0.97}Al_{0.02}PO_4$: (a), (b) TEM images; (c) HRTEM image of section c; (d) HRTEM image of section d; (e) EDS image of section e; (f) EDS pattern of section f

由图 3(a)和(b)可知, 样品晶粒的大小约为 0.1~1 μm , 晶粒之间有纳米碳网相连。由图 3(c)和(d)可知, $\text{LiFe}_{0.97}\text{Al}_{0.02}\text{PO}_4$ 晶粒的晶格清晰, 表明结晶良好, 但是晶格中也存在一些缺陷, 这些缺陷可能是由于 Al^{3+} 掺杂引起的; 另外, LiFePO_4 晶粒表面均匀地包覆着一层无定形碳膜(约 2~4 nm 厚), 形成了一种“核-壳”结构。这种无定形碳“壳”不仅能够阻止 LiFePO_4 晶粒“核”进一步长大, 而且能大大提高颗粒之间的导电性; 而晶格缺陷则能提高材料的本征电导率, 还能为锂离子的迁移提供更多的通道。上述因素均能改善 LiFePO_4 的电化学性能。图 3(e)和(f)分别为 e 区和 f 区的 EDS 谱, 能谱检测到 $\text{LiFe}_{0.97}\text{Al}_{0.02}\text{PO}_4$ 晶粒中和晶界上均有少量 Al 存在, 说明 Al^{3+} 已成功地掺入到 LiFePO_4 晶格中, 且分布非常均匀。此外, 其他 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 样品的微区分析结果也基本相似。

2.2.4 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 的电化学性能

图 4 所示为 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 样品在不同倍率下的首次充放电曲线。从图 4 可知, y 为 0、0.01、0.02、0.03 和 0.05 的样品在 0.1C 倍率下的首次放电比容量分别为 165.0、162.4、157.7、153.0 和 145.8 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

$y=0.01$ 的样品与未掺杂样品在低倍率下的容量相当, 而当 $y \geq 0.01$ 时, 随着掺 Al^{3+} 量的升高, $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 在低倍率下的放电比容量降低, 这是由于掺 Al^{3+} 量升高使得 Li 位产生空穴, 从而导致可供脱/嵌的 Li^+ 减少引起的。但是, 在大倍率充放电时, 掺杂样品的放电容量明显高于未掺杂样品, y 为 0、0.01、0.02、0.03 和 0.05 的样品在 1C 倍率下的首次放电比容量分别为 126.4、152.2、147.8、138.4 和 130.1 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 2C 倍率下的首次放电比容量分别为 96.2、142.0、140.4、132.1 和 112.6 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; 其中 $\text{LiFe}_{0.985}\text{Al}_{0.01}\text{PO}_4$ 在 1C 和 2C 下的首次放电比容量最高。此外, 所有样品在低倍率下的电压极化相差不大, 但在高倍率下, 掺杂样品的电压极化明显小于未掺杂样品。

根据前面的分析, Al^{3+} 掺杂能显著改善 LiFePO_4 在大倍率下的充放电性能是因为: 1) Al^{3+} 掺杂在 Li 位能导致 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 混合电对的形成, 掺杂在 Fe 位则能抑制单相 FePO_4 的形成, 二者都有利于 LiFePO_4 导电性的提高; 2) 适量 Al^{3+} 掺杂($0.01 \leq y \leq 0.02$)能有效抑制 LiFePO_4 颗粒的团聚, 使材料细化, 从而有利于其容量的发挥; 3) Al^{3+} 掺杂能大幅度提高 LiFePO_4 电极表

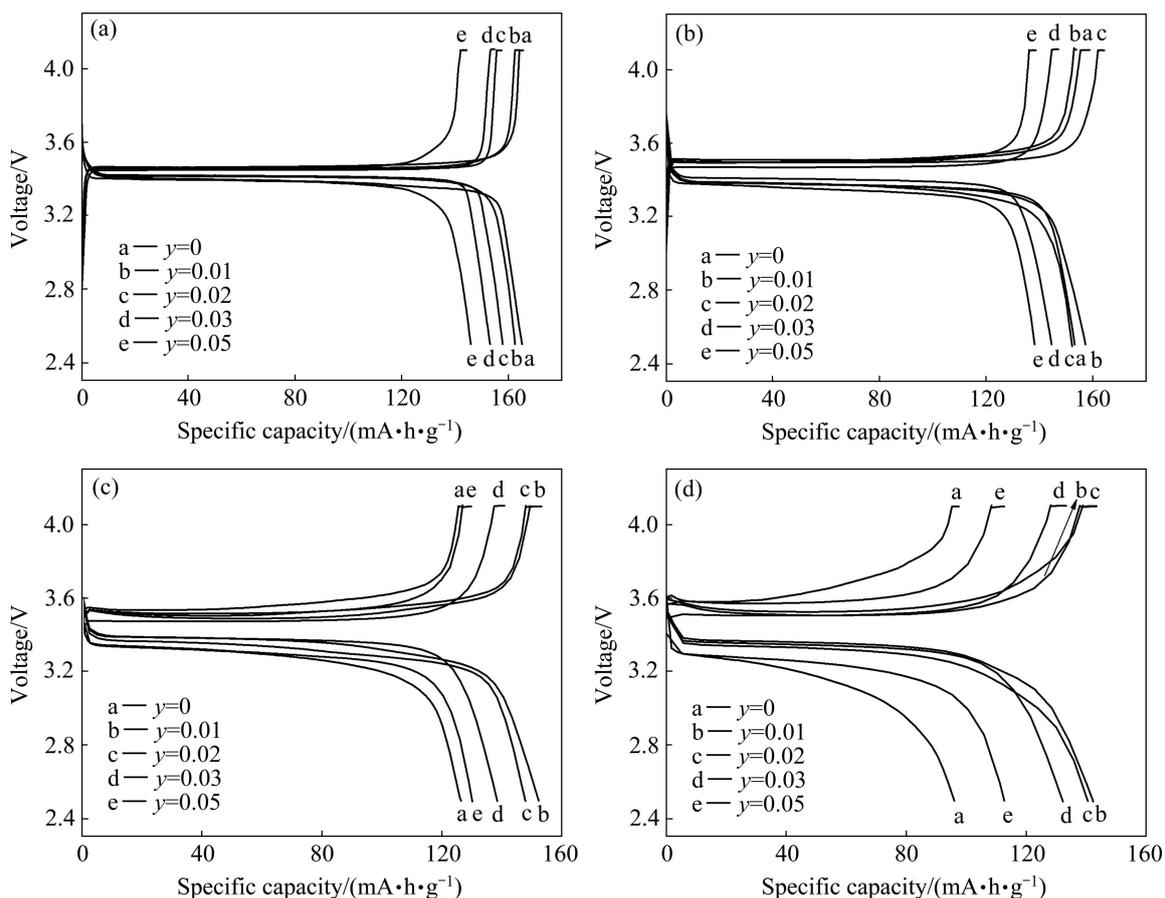


图 4 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 在不同倍率下的首次充放电曲线

Fig. 4 Initial charge and discharge curves of $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ at various C-rates: (a) 0.1C; (b) 0.5C; (c) 1C; (d) 2C

面以及电极材料中的电荷传递速率，能大大提高 LiFePO_4 电极体系的交换电流密度和 Li^+ 扩散系数。

图5所示为 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 样品在 1C 和 2C 倍率下的循环性能。由图5可知，各样品的放电容量随室温的变化而波动。 y 为 0、0.01、0.02、0.03 和 0.05 的样品在 1C 倍率下循环 100 次后的放电比容量分别为 105.7、149.7、149.5、132.6 和 123.5 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，相对于首次容量的保持率分别为 83.6%、98.4%、101.1%、95.8% 和 94.9%；在 2C 倍率下循环 100 次后的放电比容量分别为 76.4、139.6、135.7、126.5 和 105.0 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，相对于首次容量的保持率分别为 79.4%、98.3%、96.7%、95.8% 和 93.3%。可见 Al^{3+} 掺杂显著地改善了 LiFePO_4 在大电流放电时的循环性能，且当掺 Al^{3+} 量 $y=0.01$ 和 $y=0.02$ 时的循环性能最好。

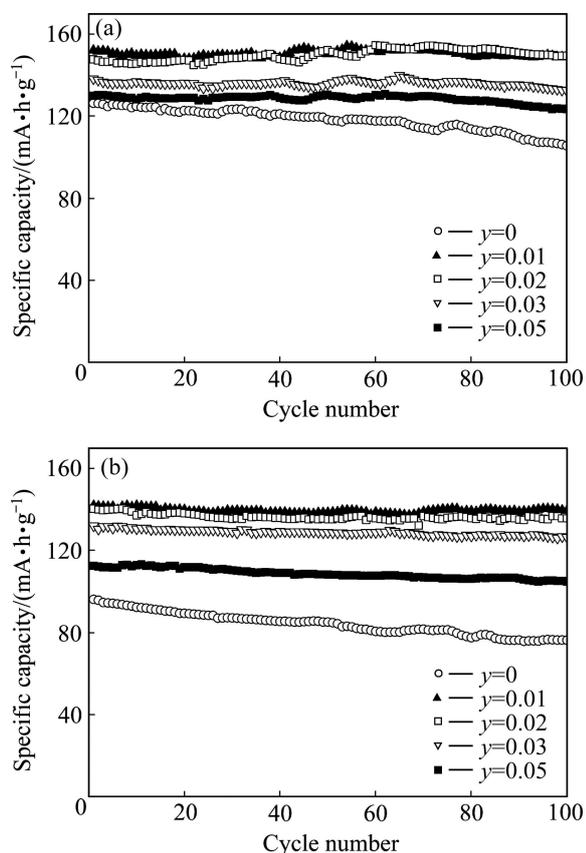


图5 $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 在 1C 和 2C 倍率下的循环性能

Fig. 5 Cycling performances of $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ at C-rates of 1C(a) and 2C (b)

综上所述，适量 Al^{3+} 掺杂极大地改善了 LiFePO_4 在大倍率下的电化学性能，在 1C 和 2C 倍率下， $y=0.01$ 的样品拥有最高的放电容量，而 $y=0.01$ 和 $y=0.02$ 的样品具有最优的循环性能，综合来讲，掺 Al^{3+} 量为 $y=0.01$ 的 LiFePO_4 综合性能最优。

3 结论

- 1) 用共沉淀法制备了掺 Al^{3+} 的 $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。
- 2) 适量 Al^{3+} 掺杂不会破坏 LiFePO_4 的晶体结构，当掺杂量较低时， Al^{3+} 优先占据 Fe 位；当掺 Al^{3+} 量较高时， Al^{3+} 同时占据 Li 位和 Fe 位。
- 3) 随着掺 Al^{3+} 量的升高， $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 0.05$) 的晶胞常数 a 逐渐减小，而晶胞常数 b 、 c 、晶胞体积 V 以及微晶尺寸 D_{311} 先减小后增大。
- 4) 当 $y=0.01$ 时， $\text{LiFe}_{1-3y/2}\text{Al}_y\text{PO}_4$ 具有最优的电化学性能。

REFERENCES

- [1] 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: 1188–1194.
- [2] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nat Mater, 2002, 1: 123–128.
- [3] PROSINI P P, LISI M, ZANE D, PASQUALI M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 45–51.
- [4] 张明, 尹周澜, 郭学益, 张宝. 液氮淬火法制备高性能锂离子电池正极材料 LiFePO_4/C [J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2283–2288.
ZHANG Ming, YIN Zhou-lan, GUO Xue-yi, ZHANG Bao. Synthesis of high-performance LiFePO_4/C by liquid nitrogen quenching method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2283–2288.
- [5] CROCE F, EPIFANIO A D, HASSOUN J, DEPTULA A, OLCZAC T, SCROSATI B. A Novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode[J]. Electrochem Solid-State Lett A, 2002, 5(3): 47–50.
- [6] KONAROVA M, TANIGUCHI I. Synthesis of carbon-coated LiFePO_4 nanoparticles with high rate performance in lithium secondary batteries[J]. J Power Sources, 2010, 195: 3661–3667.
- [7] LIU Y, LI X, GUO H, WANG Z, PENG W, YANG Y, LIANG R. Effect of carbon nanotube on the electrochemical performance of C- LiFePO_4 /graphite battery[J]. J Power Sources, 2008, 184: 522–526.
- [8] MEETHONG N, KAO Y H, SPEAKMAN S A, CHIANG Y M. Alivalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties[J]. Adv Funct Mater, 2009, 19(7): 1060–1070.
- [9] 张冬云, 张培新, 宋中华, 惠文彬, 黄磊, 任祥忠. 镍镁掺

- 杂 LiFePO_4 的电子结构[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2317-2325.
- ZHANG Dong-yun, ZHANG Pei-xin, SONG Shen-hua, HUI Wen-bin, HUANG Lei, REN Xiang-zhong. Electronic structure of LiFePO_4 doped with Ni and Mg[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2317-2325.
- [10] LI L J, LI X H, WANG Z X, GUO H J, WU L, HAO Y, ZHENG J C. Inexpensive synthesis of metal-doped LiFePO_4 from laterite lixivium and its electrochemical characterization[J]. J Alloys Compd, 2010, 497: 176-181.
- [11] 李新海, 伍 凌, 王志兴, 郭华军, 彭文杰, 吴飞翔. 综合利用钛铁矿制备二氧化钛、钛酸锂和磷酸铁锂[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2697-2708.
- LI Xin-hai, WU Ling, WANG Zhi-xing, GUO hua-jun, PENG Wen-jie, WU Fei-xiang. Preparation of titanium dioxide, lithium titanium oxide and lithium iron phosphate from ilmenite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2697-2708.
- [12] SUN C S, ZHOU Z, XU Z G, WANG D G, WEI J P, BIAN X K, YAN J. Improved high-rate charge/discharge performances of LiFePO_4/C via V-doping[J]. J Power Sources, 2009, 193: 841-845.
- [13] WANG L, HUANG Y, JIANG R, JIA D. Preparation and characterization of nano-sized LiFePO_4 by low heating solid-state coordination method and microwave heating[J]. Electrochim Acta, 2007, 52: 6778-6783.
- [14] JU S, PENG H, LI G, CHEN K. Synthesis and electrochemical properties of LiFePO_4 single-crystalline nanoplates dominated with bc-planes[J]. Mater Lett, 2012, 74: 22-25.
- [15] GAO F, TANG Z, XUE J. Preparation and characterization of nano-particle LiFePO_4 and LiFePO_4/C by spray-drying and post-annealing method[J]. Electrochim Acta, 2007, 53: 1939-1944.
- [16] WU X L, JIANG L Y, CAO F F, GUO Y G, WAN L J. LiFePO_4 nanoparticles embedded in a nanoporous carbon matrix: Superior cathode material for electrochemical energy-storage devices[J]. Adv Mater, 2009, 21: 2710-2714.
- [17] WANG G X, BEWLAY S, NEEDHAM S A, LIU H K, LIU R S, DROZD V A, LEE J F, CHEN J M. Synthesis and characterization of LiFePO_4 and $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ cathode materials[J]. J Electrochem Soc A, 2006, 153(1): 25-31.
- [18] PENG W, JIAO L, GAO H, QI Z, WANG Q, DU H, SI Y, WANG Y, YUAN H. A novel sol-gel method based on $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to synthesize submicrometer structured LiFePO_4/C cathode material[J]. J Power Sources, 2011, 196: 2841-2847.

(编辑 何学锋)