

钒掺杂对正极材料 LiFePO_4/C 的电化学性能影响

罗 亮 曹雁冰* 杜 柯 彭忠东 胡国荣

(中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 以 LiH_2PO_4 和廉价的 Fe_2O_3 为原料, 葡萄糖为有机碳源, 通过选择高价 V^{5+} 进行铁位掺杂固相合成碳包覆复合改性的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) 材料。700 °C 下处理得到结晶性好、电化学性能良好、较高振实密度 $\rho=1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的材料。X 射线光电子能谱(XPS)测试结果表明掺入的钒为高价态 V^{5+} , 能产生更多的过剩电子, 从而提高了电子电导率, 且 V^{5+} 的掺入没有改变 Fe 的价态。交流阻抗测试结果进一步证明了 V^{5+} 的掺入降低了电荷迁移阻抗, 提高了材料的电子电导率。其中优化的材料 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$ 显示了不同倍率下良好的充放电比容量, 在 0.1C、1C、2C 和 5C 倍率的放电比容量分别为 155、146.5、135.3 和 125.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 5C 循环 500 次后容量为 119.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 94.9%, 材料循环性能较好, 具有良好的实际应用价值。

关键词: 锂离子电池; LiFePO_4 ; V 掺杂

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)09-2000-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.265

Effect of Vanadium Substitution on Electrochemical Performance of LiFePO_4/C for Lithium-Ion Batteries

LUO Liang CAO Yan-Bing* DU Ke PENG Zhong-Dong HU Guo-Rong

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) composites with Vanadium doped and carbon coated were prepared by solid-state method synthesis route, using LiH_2PO_4 and low-priced Fe_2O_3 as starting materials. well-crystallized $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ composites with high tap density ($\rho=1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) were obtained at 700 °C for 4 h, which had good electrochemical performance. XPS of $\text{V}2p$ and $\text{Fe}2p$ for $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ samples indicated that the doped Vanadium was V^{5+} which produced more excess electrons, and improved the electronic conductivity; and the doped Vanadium would not change Iron valence. The analyses of AC impedance indicated that the doped V^{5+} reduced the charge migration resistance and improved electronic conductivity of the material. The optimum $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode displayed 155 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1C, 146.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1C, 135.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 2C, 125.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 5C discharge rate, showing good rate properties. The discharge capacity remained at 119.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 500 cycles with a capacity maintenance of 94.9%, showing good cycling stability and practical applications.

Key words: lithium ion battery; LiFePO_4 ; vanadium doping

随着中国在“十二五”计划中提出了“新能源汽车”作为七大战略新兴产业之一, 人们对于各种电动车辆的需求更是迫切。因此, 具有资源丰富、环境

友好、良好的高温性能和平稳充放电平台^[1]的 LiFePO_4 锂离子电池成为了发展重点。然而磷酸铁锂电子电导率低和锂离子扩散慢导致材料的倍率

收稿日期: 2014-03-12。收修改稿日期: 2014-04-23。

中央高校基本科研业务费项目(No.2012QNZT018), 中国博士后科学基金项目(No.2012M521546)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cybcusu@csu.edu.cn

性能不好,另外材料本身堆积密度较低,导致应用时电池体积偏大,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。目前主要有通过表面包覆导电相^[2-4]、细化晶粒尺寸^[5]、控制颗粒均匀性^[6]和离子掺杂^[7-10]来提高磷酸铁锂的导电性和电化学性能。

其中金属离子取代 Li 或者 Fe 的体相掺杂,在材料晶格内产生缺陷,提高材料的内部电导,可以大大改善磷酸铁锂的电导率^[11]。Chung 等^[12]于 2002 年发表了 LiFePO_4 掺杂少量金属离子 (Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 W^{6+}) 的研究工作,使掺杂后的 LiFePO_4 电子电导率在室温下提高了 8 个数量级到 $4.1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,由于锂离子脱嵌只在一维的通道进行,并且离子迁移通道具有合适的尺寸,因此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^[13-14]。

钒在铁位的掺杂来改善磷酸铁锂的物化性能和电化学性能有一系列的研究,但机理尚不明确。Yang 等^[15]通过掺钒制备 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$ 研究表明钒的掺入引起晶格体积增大和 Li-O 键延长,由此而改善了材料的电化学性能。Ma^[16]等制备的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ ($0 < x < 0.07$) 研究表明掺入的钒为 V^{4+} ,其中 V^{4+} 和 Fe^{2+} 的缺陷反应式为 $\text{VO}_2 + \text{Fe}_{\text{Fe}} \rightarrow \text{V}_{\text{Fe}}'' + 2\text{e}' + \text{FeO}_2 + 1/2\text{O}_2$,钒的掺入产生 2 个过剩电子,从而提高了其电子电导率。Hong 等^[17]研究表明钒并没有掺入到磷酸铁锂体相中,而是在表面生产了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 或者 V_2O_3 。因此,本文采用廉价的 Fe_2O_3 和 LiH_2PO_4 为原料,葡萄糖为有机碳源,通过在铁位掺入不同百分比含量的钒元素固相合成碳包覆复合改性的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) 材料,研究钒掺入的形态、钒的掺入对铁的价态及材料性能的影响等。

1 实验部分

1.1 样品的制备

以磷酸二氢锂(99.5%,沈阳北丰化学试剂厂),氧化铁红(99.4%,北京首钢),五氧化二钒(99%,湖南湘大化工试剂有限公司),葡萄糖(食品级,天津市大茂化学试剂厂)为原料,按照 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) 配比混合,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,烘干后前驱体在 N_2 气氛炉中 700 °C 烧 6

h 得到 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料。

1.2 表征测试

采用日本 Rigaku 生产的 Minflex 型的 X 射线自动衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 40 kV, 100 mA, 扫描速率 $0.5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描角度 2θ 为 $10^\circ \sim 70^\circ$) 进行晶体结构分析;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形貌分析。采用英国 Thermo Fisher 公司 K-Alpha 1063 型的 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行样品表面 Fe 和 V 元素价态分析,采用 Advantage 软件进行拟合。采用 BT-300 振实密度测试仪进行材料的振实密度的测定。

1.3 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。采用涂片法制备电极,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 120 °C 的真空干燥箱中干燥得到正极片。以金属锂片为负极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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,在充满高纯氮气的手套箱中组装成扣式电池。

在 Land 电化学仪上进行电化学性能测试,充电终止电压为 4.1 V,放电终止电压为 2.5 V。 LiFePO_4/C 中包覆的碳被看作活性物质,电流密度 $1\text{C}=170 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,文中充电和放电均在同一倍率下测试,测试环境为 25 °C。交流阻抗测试采用 PerkinElmer 生产的 Model 273A 恒电位仪及 Model 5210 锁相放大器,设置频率范围为 10 mHz~100 kHz,交流幅值为 5 mV。采用 Zview 软件进行拟合。待测电极体系同样为正极,金属锂片为负极,组装形式为扣式电池。将循环一次结束后的电池静置 24 h,再进行 EIS 测试。

2 结果与讨论

图 1 为不同钒离子掺杂 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) 材料的 XRD 图,与标准 PDF#81-1173 卡片对照均为纯相 LiFePO_4 结构(*Pnma*),没有出现 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等^[16,18]其他杂相峰,同时峰的位置有轻微的向右偏移,说明掺杂元素 V 可能进入了 LiFePO_4 体相内部,以固溶体形式存在,没有破坏 LiFePO_4 的晶型结构。

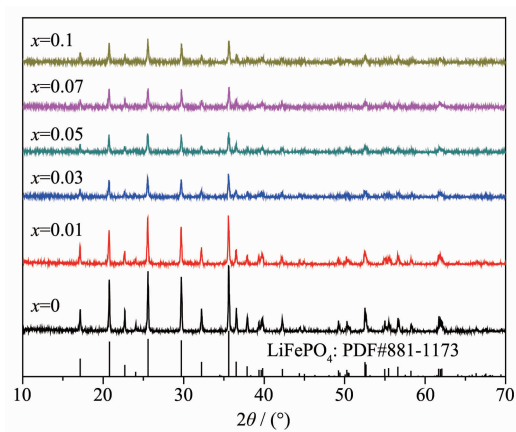


图 1 不同钒离子掺杂量(原子分数)合成的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ prepared with different V doping content

表 1 是不同钒离子掺杂 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) 样品的晶胞参数, 与未掺杂样品相比, 可以发现 V 在 Fe 位的掺杂量较小时, 晶格常数变化不大, 但并没有造成晶格结构的破坏。当掺入量增大后, 可以发现 a, b 减小, c 增加, 晶格体积减小, 是因为 V^{+5} 半径 (0.059 nm) 比 Fe^{2+} (0.074 nm) 半径小, 表明元素 V 成功的进入了 LiFePO_4 体相中。

在 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 中 V 和 Fe 的价态可以通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 图 2 为 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$) 表面不同元素的 XPS 图, 从图中可以看出, 各元素的峰位均未偏离标准峰的位置, 且在图中很明显能看到 $\text{V}2p$ 的峰, 图 3(a) 为 $\text{V}2p$ 局部放大的 XPS 及其拟合曲线, 曲线中出现了 $\text{V}2p$ 的 2 个典型峰, 对 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 所分析的结合能峰位非常符合 +5 价钒的结合能 (在 517.6 eV 处的 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰和 524.6 eV 处的 $\text{V}2p_{1/2}$ 峰), 由此可以证明 V 的掺杂量在 1%~10% 范围内时, 掺入的 V 的价态

是 +5 价。同时为了探索掺入的 V 是否会影响 Fe 的价态变化, 因此对 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$) 进行了 $\text{Fe}2p$ 的 XPS 分析, 如图 3(b) 所示为 $\text{Fe}2p$ 局部放大的 XPS 及其拟合曲线, 掺杂 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 主峰和从峰的结合能完全吻合 +2 价铁的 XPS ($\text{Fe}2p_{3/2}$ 为 710 eV, $\text{Fe}2p_{1/2}$ 为 724 eV)。因此, 掺入的元素 V 没有改变 Fe 的价态。 LiFePO_4 的电子电导率与掺杂的离子化合价有关^[6], 1 个 +5 价的 V 离子替代了 1 个 +2 价的 Fe 离子位置后, 产生的缺陷带有 3 个单位的正电荷, 同时产生 3 个过剩电子, 使晶体整体保持电中性, 于是就产生了过剩电子电导, 使之提高了电子电导率。

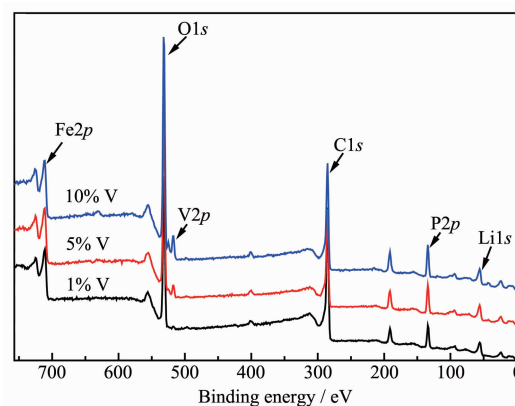


图 2 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$) 表面不同元素的 XPS 图

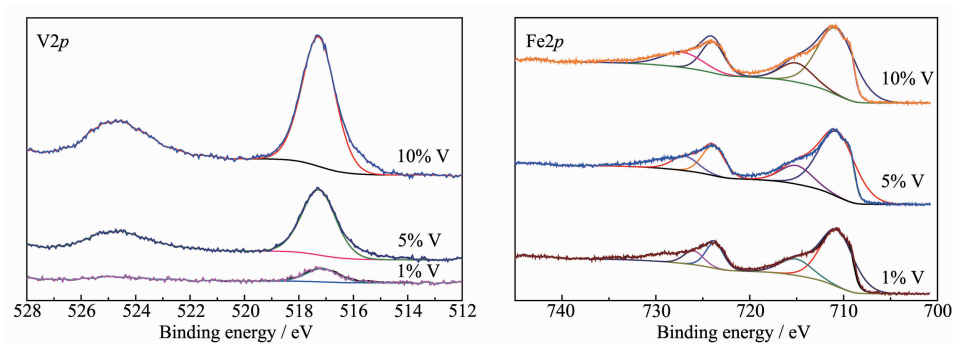
Table.2 XPS of elements in the surface of $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$)

表 2 为通过 XPS 分析出不同掺钒量所得材料表面元素原子数相对百分含量, 从表中数据可以看出, 当掺钒量为 0.05 时, 材料表面的锂含量相对百分比高于掺杂量 0.01 和 0.1 锂的相对原子数, 处于相对富锂状态, 从而有利于充放电时锂离子的脱嵌动力学过程。

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

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

Samples	Cell parameters			
	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm^3
LiFePO_4	1.032 7	0.600 6	0.469 45	0.291 2
$\text{LiFe}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{PO}_4$	1.033 4	0.600 9	0.470 20	0.292 0
$\text{LiFe}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{PO}_4$	1.032 7	0.600 9	0.470 31	0.291 9
$\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$	1.032 9	0.600 5	0.470 36	0.291 8
$\text{LiFe}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{PO}_4$	1.032 5	0.600 4	0.468 84	0.290 7
$\text{LiFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{PO}_4$	1.031 5	0.600 1	0.470 02	0.290 9

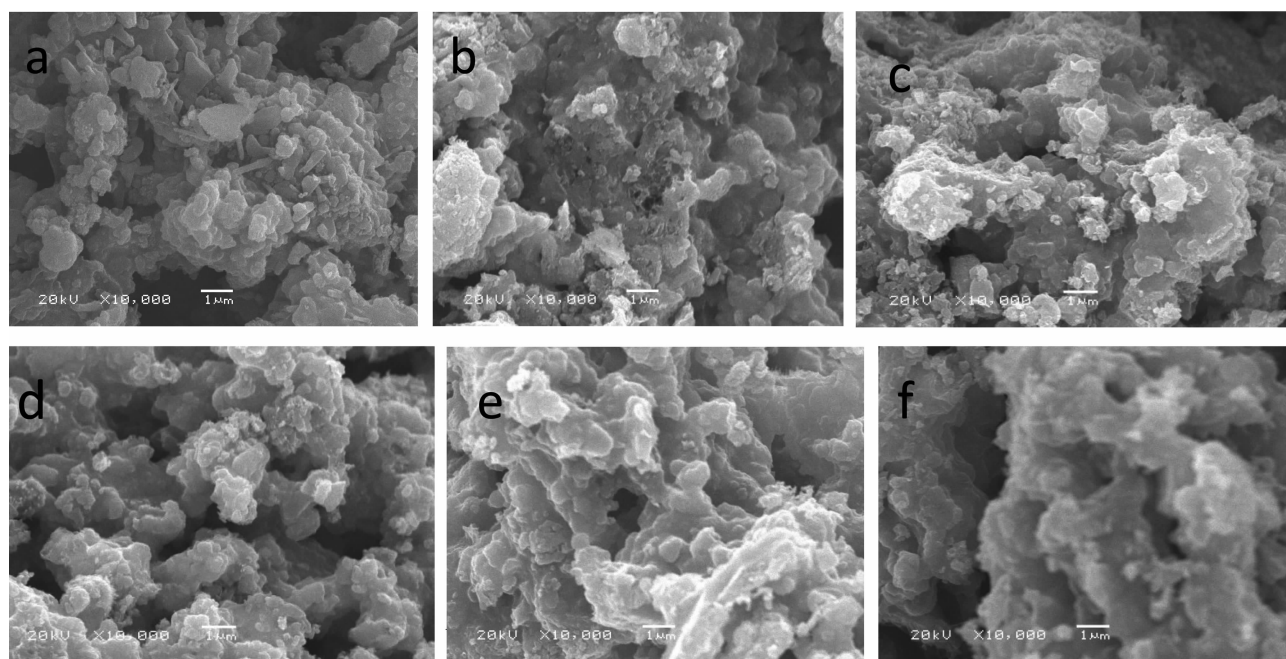
图 3 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$) 的 $\text{V}2p$ 和 $\text{Fe}2p$ XPS 图Fig.3 XPS core levels of $\text{V}2p$ and $\text{Fe}2p$ for $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ samples表 2 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$) 表面不同元素含量Table 2 Contents of element in the surface of $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.01, 0.05, 0.1$)

Samples	Contents of element / %					
	Li1s	P2p	C1s	V2p	O1s	Fe2p
$\text{LiFe}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{PO}_4$	41.32	3.27	34.55	0.09	17.38	3.39
$\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$	46.25	3.81	24.76	0.61	20.65	3.92
$\text{LiFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{PO}_4$	43.27	3.92	25.45	1.10	22.37	3.88

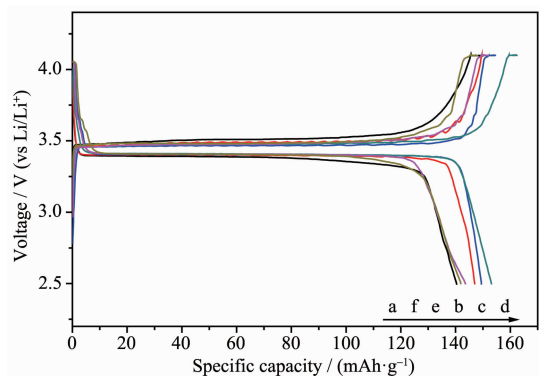
图 4 为不同钒离子掺杂 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的 SEM 图,所有的材料都是由亚微米级的细小颗粒堆积成软团聚体,从 10 000 倍 SEM 图像不能确定软团聚组织体的一次颗粒大小的变化规律,但是有一定团聚现象。对比未掺杂 V 的 SEM 图和掺杂 V 离子的图像可以看出,掺杂 V 离子的 LiFePO_4/C 材料

颗粒孔隙有所增加。孔隙的增加有利于电极与电解液充分接触,促进锂离子扩散,从而改善其倍率性能,说明掺杂 V 离子有利于改善 LiFePO_4/C 材料的微观形貌。

图 5 为不同钒离子掺杂 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的在 0.1C 倍率时的充放电曲线。其极片中活性物质

a: $x=0$, b: $x=0.01$, c: $x=0.03$, d: $x=0.05$, e: $x=0.07$, f: $x=0.1$ 图 4 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的 SEM 图Fig.4 SEM images of $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$

质量均为 (2.4 ± 0.1) mg, 由图可以看出, LiFePO_4/C 材料在 0.1C 时首次放电比容量为 $140.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且随着钒掺杂量的增加材料在 0.1C 首次放电比容量也随之增加, 其中掺钒量为 5% 时 0.1C 放电比容量达到最大值 $155 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 再随着钒掺杂量的进一步增加, 材料的放电比容量反而降低。同时由于钒的掺入, 材料充放电之间的电压差值减小, 说明掺杂钒有利于提高电导率, 从而提高了 LiFePO_4 充放电的动力学特性。



a: $x=0$, b: $x=0.01$, c: $x=0.03$, d: $x=0.05$, e: $x=0.07$, f: $x=0.1$

图 5 不同钒掺杂合成 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线

Fig.5 Initial charge-discharge curves for $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ prepared with different V doping content at 0.1C rate

图 6 为 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料在不同倍率下的首次充放电性能曲线。该材料在 0.2C、0.5C、1C、2C、5C 倍率下放电比容量分别为 155.3 、 151.8 、 146.5 、 135.3 、 $125.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。保持了 0.1C 倍率下容量的 100%、99.1%、95.7%、88.4%、82.2%，具有良好

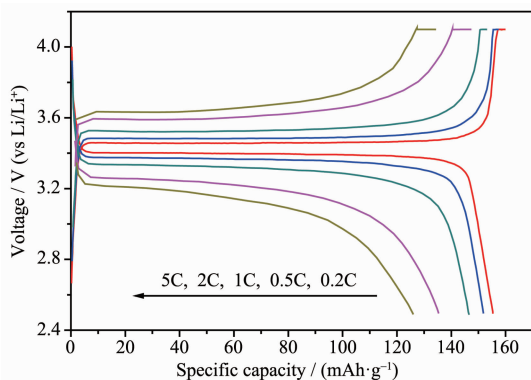


图 6 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 在不同倍率下的充放电性能曲线

Fig.6 Charge-discharge curves of $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ at different charge rates

的倍率性能。图 7 为 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料在不同倍率下的循环曲线。从图中可以看出材料在 5C 充放电倍率下循环 500 次后容量从 $125.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $119.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 94.9%, 具有较好的循环性能。同时通过振实密度测试仪测得 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的振实密度为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 体积能量密度为 $632.4 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

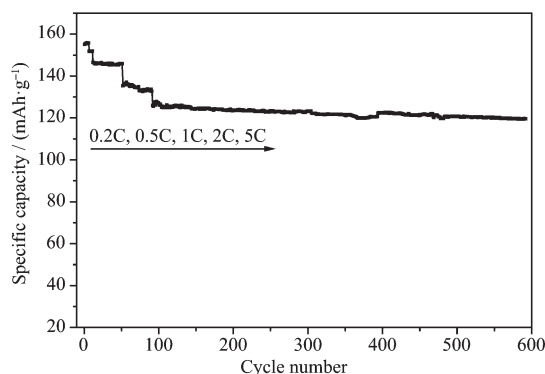


图 7 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 在不同倍率下的循环性能图

Fig.7 Cycle performance of the optimum $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ at different charge rates

图 8 为 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 交流阻抗谱图及其拟合曲线。交流阻抗图谱由高频区的近似半圆和低频区的直线两部分组成。高频区半圆是表示发生在电解液/电极界面的电荷转移过程中所引起的阻抗 R_{ct} , 低频区的斜线则是表示锂离子在电极中扩散时所引起的 Warburg 阻抗^[9]。从图 8 可以明显看出, 掺杂后的样品 R_{ct} 均比未掺杂的样品小, 当钒离子掺杂量为 5.0mol% 时样品拥有最小的半圆, 这说明其具有相对较低的电荷转移阻抗。

图 9 为用来拟合交流阻抗图谱的等效电路图,

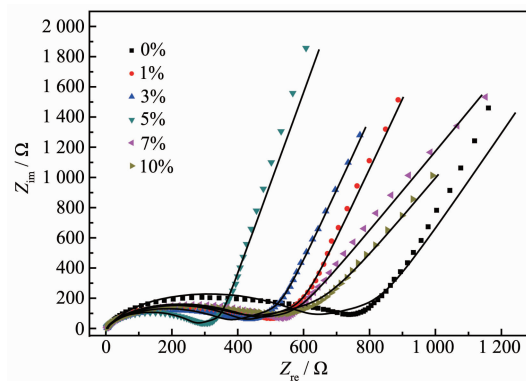


图 8 掺杂样品的交流阻抗谱图及拟合曲线

Fig.8 AC impedance spectroscopies of $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) and fitting lines showing calculated results from equivalent circuit

表3 通过等效电路拟合实验数据所得的电极动力学参数数据

Table 3 Electrode kinetic parameters obtained from equivalent circuit fitting of experimental data

Doping content	0%	1%	3%	5%	7%	10%
R_s / Ω	4.9	2.8	3.3	2.3	2.3	3.0
R_{ct} / Ω	579	394	349	257	414	393

其电路图中各元件参数如表3所示。从表中可以看出,不同掺钒量样品的锂离子在电极与电解液间电迁移阻抗 R_s 值比较小且相差不大,而不同掺钒量的样品中电荷转移阻抗 R_{ct} 相差比较大,钒离子掺杂量为 5.0mol% 时样品的 R_{ct} 最小,其阻抗值为 257 Ω ,主要是 V 离子取代了 Fe 离子,从而产生了结构的缺陷,提高了其电子电导率,从而降低了电荷转移阻抗。

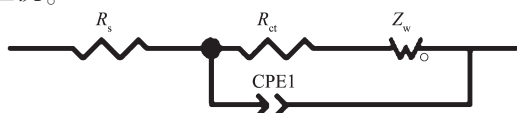


图9 交流阻抗图谱的拟合等效电路图

Fig.9 Equivalent circuit used for fitting the experimental AC impedance data

3 结 论

以廉价的 Fe_2O_3 和 LiH_2PO_4 为原料制备 LiFePO_4/C 材料可以避免生产过程中温室气体 CO_2 和 NH_3 的产生,同时通过高价钒离子掺杂改性制备 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料来探索钒的掺入机理和形态。材料的 XRD 和 XPS 测试表明掺入体相内的钒以 V^{5+} 形态存在。高价的钒离子替代了一个 +2 价的 Fe 离子位置后,产生更多的过剩电子,使之提高了电子电导率,改善了材料的倍率性能。其中 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$ 显示了不同倍率下良好的充放电比容量和循环稳定性,在 0.1C、1C、2C 和 5C 倍率的放电比容量分别为 155、146.5、135.3 和 125.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中 5C 循环 500 次后容量保持率达到 94.9%,显示了较好的循环性能,且材料的振实密度能达到 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,具有良好的物理性能和电化学性能。

参考文献:

[1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**(4):1188-1194
 [2] TONG Hui(童汇), HU Guo-Rong(胡国荣), PENG Zhong-Dong(彭忠东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学

报), **2006**,**22**(12):2159-2164

[3] Chen Z Y, Zhu H L, Ji S, et al. *Solid State Ionics*, **2008**,**179**(27-32):1810-1815
 [4] Sisbandini C, Brandell D, Gustafsson T, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2009**,**12**(5):A99-A101
 [5] Yamada Y, Chung S C, Kinokuma K. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(3):224-229
 [6] TANG Hong(唐红), GUO Xiao-Dong(郭孝东), ZHONG Ben-He(钟本和), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(4):809-814
 [7] Ying J R, Lei M, Jiang C Y, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **158**(1):543-549
 [8] NI Jiang-Feng(倪江锋), ZHOU Hong-Hui(周恒辉), CHEN Ji-Tao(陈继涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**,**21**(4):472-476
 [9] DU Ke(杜柯), LIU Yan(刘艳), HU Guo-Rong(胡国荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(7):1235-1239
 [10] CAO Yan-Bing(曹雁冰), LUO Liang(罗亮), DU Ke(杜柯), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**(7):1507-1514
 [11] Meethong N, Kao Y H, Speakman S A. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**,**19**(7):1060-1070
 [12] Chung S Y, Chiang Y M. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**,**6**(12):A278-A281
 [13] Ni J F, Zhou H H, Chen J T, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**(18):2361-2365
 [14] Shin H C, Park S B, Jang H, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**(27):7946-7951
 [15] Yang M R, Ke W H. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**,**155**:A729-A732
 [16] Ma J, Li B H, Du H D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, **158**(1):A26-A32
 [17] Hong J, Wang X L, Wang Q, et al. *J. Phys. Chem.*, **2012**, **116**(39):20787-20793
 [18] BAI Yong-Mei(白永梅), YU Zhi-Wen(于文志), QU Peng(邱鹏), et al. *Chinese J. Power Sources*(电源技术), **2010**,**134**(1):45-47
 [19] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods*. New York: Wiley, **1980**:122-137