

MoO₄²⁻取代对 Nasicon 型 Li₃Fe₂(PO₄)₃ 正极材料电化学性能的影响

张 勃¹ 何 珺¹ 华正伸¹ 鲁豪祺¹ 王 新¹ 彭会芬^{*,1,2}

(¹ 河北工业大学,材料科学与工程学院,天津 300130)

(² 天津市材料层状复合与界面控制技术重点实验室,天津 300130)

摘要: 以 MoO₄²⁻部分取代 Li₃Fe₂(PO₄)₃ 中的 PO₄³⁻,研究表明:加入的 MoO₄²⁻离子主要以固溶形式存在于 Li₃Fe₂(PO₄)₃ 中,起到了显著改善其电化学性能的作用。其中,MoO₄²⁻掺杂浓度为 0.3 的样品表现出最佳的电化学性能,其在 0.5C 倍率下的首次放电容量为 113.7 mAh·g⁻¹,这一数值比未掺杂的提高了 20.7%;经过 60 次循环充放电,容量保持率为 94%。将放电倍率从 0.5C 逐步增大至 5C,再降至初始的 0.5C,并在每个倍率循环 10 次,这一材料的最终放电容量可达首次 0.5C 的 95%。这些优异的性能应归因于 MoO₄²⁻掺杂使材料的氧化还原能力增强,氧化还原电对的电势差减小,电池内部的电荷转移电阻减小,以及 Li⁺扩散系数增加。

关键词: 正极材料; 锂电池; 混合阴离子效应; 阴离子掺杂; 电化学性能

中图分类号: TQ152; O614.61²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)12-2109-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.267

Effect of MoO₄²⁻ Substitution on Electrochemical Properties of Nasicon Li₃Fe₂(PO₄)₃ Cathode

ZHANG Bo¹ HE Jun¹ HUA Zheng-Shen¹ LU Haoqi¹ WANG Xin¹ PENG Hui-Fen^{*,1,2}

(¹School of Material Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(²Tianjin Key Laboratory of Laminating Fabrication & Interface Control Technology for Advanced Materials, Tianjin 300130, China)

Abstract: MoO₄²⁻ polyanion was tried to substitute for PO₄³⁻ partially in the Li₃Fe₂(PO₄)₃ compound. The results proved that the introduced MoO₄²⁻ anions mainly dissolved in the Li₃Fe₂(PO₄)₃ and the corresponding electrochemical properties were improved apparently. Among the MoO₄²⁻ substituted materials, the sample with MoO₄²⁻ content of 0.3 presented the excellent electrochemical properties. Its initial discharging capacity was 113.7 mAh·g⁻¹ at a rate of 0.5C, which was about 20.7% higher than that without any MoO₄²⁻. The capacity retention was about 94% at a rate of 0.5C after 60 cycles. Moreover, this material could restore 95% of the initial capacity when the discharging rate was reset back to 0.5C even after higher cycling rate of 5C. The boost in electrochemical properties for the MoO₄²⁻ substituted samples is ascribed to the synergistic effects of improved redox ability, decreased potential polarization and charge transfer resistance as well as increased diffusion coefficient of lithium ions.

Keywords: cathode; lithium battery; mixed anion effect; anion substitution; electrochemical properties

锂离子电池因比能量大、自放电小、循环寿命长、重量轻和环境友好等特点成为便携式电子产品的理想电源,也是未来电动汽车和混合动力汽车的首选电源^[1-3]。其中,正极材料因价格、放电容量以及

放电电压等问题成为制约锂电池大规模发展的瓶颈^[4-5]。近年来,具有良好电化学性能的聚阴离子化合物广受关注,极有可能成为第三代锂离子电池正极材料^[6-8]。其中,橄榄石型 LiFePO₄ 因安全性高、成本

收稿日期:2016-05-19。收修改稿日期:2016-09-19。

河北省自然科学基金(No.E2016202358)资助项目。

*通信联系人。E-mail: peng@hebut.edu.cn

低、循环性能稳定等优势已实现商业化生产。但是,这种化合物只允许锂离子在二维通道内自由穿梭,对于常规多晶状态的电极材料来说是十分不利的。而且,从材料制备角度考虑,为防止 LiFePO_4 中 Fe^{2+} 的氧化,整个处理工艺都要在保护气氛中进行,增加了材料制备成本。

Nasicon 结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 虽与 LiFePO_4 具有相同的化学组成,但它拥有的三维通道使得 Li^+ 在充放电过程中进行快速穿梭变得很容易。另外,这种化合物还具有结构稳定、离子导电率高、合成工艺简单以及成本低等优点^[9-12]。Sun 等^[13]采用 Ti^{4+} 和 Mn^{2+} 同时对其中的 Fe^{3+} 进行取代,结果发现两者取代量分别为 0.1 时,所得产物 $\text{Li}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ 的电化学性能最佳,在 0.5C 倍率的放电容量可达 $94 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而用 Ti^{4+} 单独掺杂的 $\text{Li}_{2.8}\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ 表现出更好的电化学性能,其在 0.5C 倍率的放电容量达到 $100.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[14]。尽管此数值几乎是目前已报道的有关该化合物的最高数值,但距离锂电池的性能要求尚有很大差距。

混合阴离子效应常用于改善离子导电玻璃的电导率^[15-18],但人们发现这种效应对于改善电极材料的电化学性能也同样有效^[19-22]。然而,有关对 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 化合物进行阴离子取代的报道却很少。一方面,最近我们分别利用 VO_4^{3-} 和 SiO_4^{4-} 阴离子对 Nasicon 结构的 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 固体电解质进行阴离子掺杂,发现材料的离子电导率均显著提高^[23-24]。另一方面,考虑到 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 是与 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有相同晶体结构的正极材料,而且 Mo 的电负性(2.35)高于 P(2.19)^[25],若以 Mo 取代其中的 P,极有可能通过诱导效应降低 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 化合物-O-X-O-Fe-O-X-O-连接中 Fe-O 键的共价键成分,从而可提高材料的放电平台和容量^[25-26]。为此,本文利用 MoO_4^{2-} 阴离子对同样具有 Nasicon 结构的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 PO_4^{3-} 进行部分取代,以期显著改善其电化学性能。

1 试验材料及方法

1.1 样品的制备

以 LiNO_3 (大茂化学,99%)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (骅跃化工,98.5%)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (风船化工,99%)、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (博迪化工,99%)为原料,采用溶胶-凝胶法制备 MoO_4^{2-} 掺杂的 $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ ($x=0\sim0.45$) 目的产物。按上述化学式要求的化学计量比分别称取上述原料,并将其溶解在去离子水中,均匀搅拌,

控制金属离子浓度为 $0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。柠檬酸(博迪化工,99.5%)和乙二醇(博迪化工,99%)分别作为配位剂和分散剂,二者以物质的量之比为 1:1 的比例加入到溶液中。搅拌均匀后添加适量氨水(风船化工,25%),使 pH 值保持在 7.5 左右,保持一定时间。将溶液加热到 80°C ,使多余的水分蒸发,形成凝胶。静置一定时间后逐步升温,除去凝胶中易挥发的物质,形成干凝胶。最后,将干凝胶在空气中于适当温度加热,得到目的产物。

1.2 性能测试与表征

将制备的产物作为活性物质,科琴黑(孚华实业,上海)作为导电剂,按照 7:2 的质量比分别称取两物质,将其在研钵中混合均匀后置于不锈钢球磨罐中,添加 $\Phi 10 \text{ mm}$ 及 $\Phi 5 \text{ mm}$ 的不锈钢球各 5 个,将球磨罐在充有 Ar 气的手套箱中密封,置于 Fritsch P-7 高能球磨机以 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速进行机械研磨。将一份 PTFE 粘结剂添加到上述研磨的粉末中,加入适量无水乙醇均匀混合后得到浆料。将制备好的浆料碾压成厚度为 $100 \mu\text{m}$ 的薄膜,切成 $\Phi 10 \text{ mm}$ 的电极片,在真空条件下 130°C 烘干 15 h。以所制备的极片为正极,金属锂片为负极,Celgard 2400 为隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 在 EC/DMC (体积比为 1:1) 混合体系的溶液为电解液,在充有氩气的手套箱中装配电池。为了使电池内部达到平衡,装配好的电池在室温静置 3 h 后进行电化学性能测试。

物相分析采用日本理学 Smart Lab 型 X 射线衍射仪,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,波长为 0.154 nm ,电压为 40 kV ,电流为 40 mA ,扫描角度为 $10^\circ\sim 60^\circ$,扫描速度为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。为了详细了解材料的结构变化,我们又对 $2\theta \approx 21^\circ$ 附近的主峰进行慢扫,扫描速度 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。电池的恒流充放电测试采用 LAND CT2001A 测试系统,充放电电压范围为 $2.0\sim 4.0 \text{ V}$ 。利用 Zahner IM6e 型电化学工作站进行循环伏安特性曲线测试,扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压范围为 $2.0\sim 4.0 \text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料的相组成与制备工艺优化

图 1a 是未掺杂($x=0$)以及 MoO_4^{2-} 掺杂浓度为 $x=0.3$ 的样品在不同温度热处理后的 XRD 图。对于前者,当热处理温度较低($\leq 600^\circ\text{C}$)时,所得产物虽然含有一定目的相 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$,但是另一化合物 $\text{Li}_3\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ 所占比例却很高。只有当处理温度不低于 750°C 时,才能获得单一的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 化合

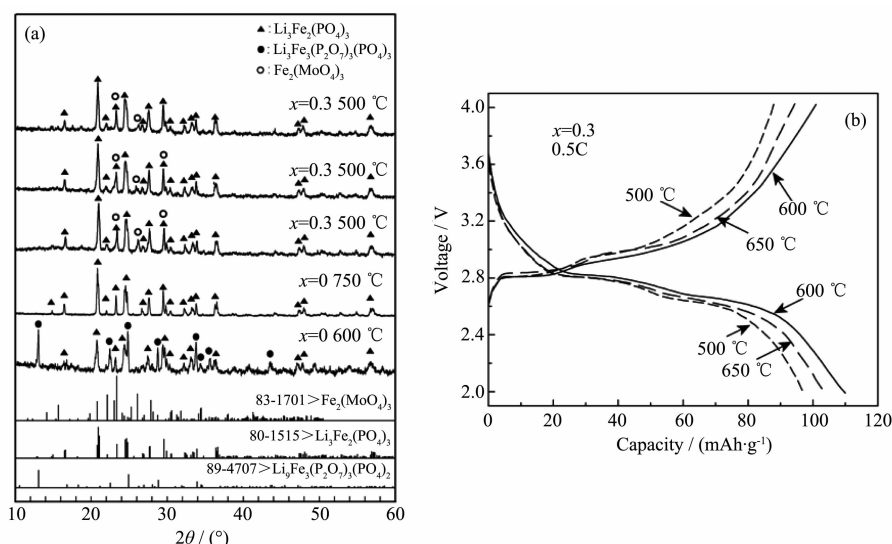


图 1 MoO_4^{2-} 取代前后所制备产物的 XRD 图(a)及 MoO_4^{2-} 掺杂浓度为 0.3 的样品经不同温度处理后的充放电曲线(b)

Fig.1 XRD patterns of the products before and after MoO_4^{2-} substitution (a), and charging-discharging curves of the samples heated at different temperatures with the MoO_4^{2-} content of 0.3 (b)

物。考虑到温度再进一步升高,材料的晶粒显著长大,会减少其与导电剂的有效接触,不利于电池充放电过程中离子和电子的传输,故我们将其热处理温度定为 750 °C。当用 MoO_4^{2-} 取代 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的部分 PO_4^{3-} 时,我们发现材料中 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 相的形成温度有所降低,但是无论如何调整处理工艺,也很难获得单纯的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 相。其中总伴有少量 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相存在,而且其含量随着热处理温度的升高有所增加。另外,结合图 1b 的充放电曲线我们可知, $x=0.3$ 的样品在热处理温度为 600 °C 时的充放电性能最好。据此,我们将 MoO_4^{2-} 掺杂样品的热处理温度定为 600 °C。

图 2 是利用不同浓度 MoO_4^{2-} 对 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 进行掺杂后制备的干凝胶经不同温度热处理后的 XRD 图。在 $x=0\sim 0.6$ 范围内,各样品大部分 XRD 峰都与 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 化合物吻合得很好,说明此时的主要产物为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。 $x=0$ 及 $x=0.15$ 两个样品的 XRD 图中几乎看不到其它杂相衍射峰,说明基本可以得到纯的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 化合物,添加的 MoO_4^{2-} 离子已完全溶于其晶格形成固溶体。随着 MoO_4^{2-} 掺杂量的增加,除了 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 相的衍射峰外,在 $2\theta=25.9^\circ$ 附近又出现一新的衍射峰,其强度随着 MoO_4^{2-} 掺杂量的增加而提高。与标准物质的 XRD 卡片对比,我们发现这一衍射峰与 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相吻合得较好,说明 MoO_4^{2-} 掺杂浓度较高时,很难形成单一的 Nasicon 型化合物,总伴有少量 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相生成。

为进一步探究 MoO_4^{2-} 的掺杂效果,我们又对图 2 中各样品主峰进行慢速扫描,结果如图 2 右侧附图所示。当 $x\leq 0.3$ 时,随着 MoO_4^{2-} 加入量的增加,衍射峰逐渐向左移动。这是由于 Mo 的原子半径 (130 pm)比 P 的原子半径 (110 pm)大^[27],当大尺寸的

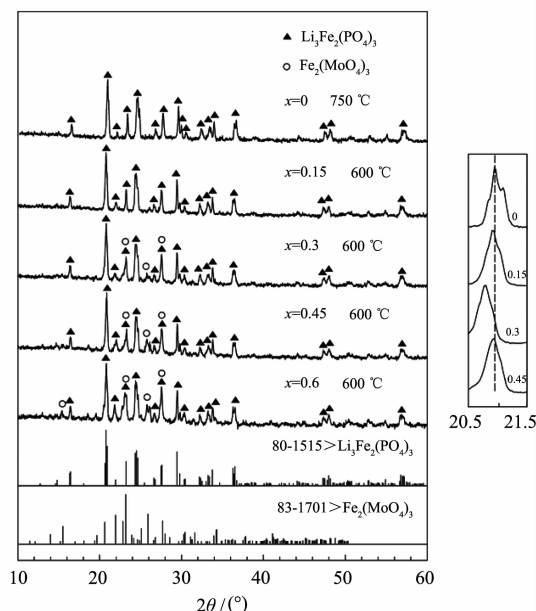


图 2 不同浓度 MoO_4^{2-} 替代 PO_4^{3-} 后制备的 $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ ($x=0\sim 0.6$)干凝胶于不同温度热处理的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the xerogels heat-treated at different temperatures. The xerogels were prepared according to the formula $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$, where x is from 0 to 0.6

MoO_4^{2-} 离子占据 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 PO_4^{3-} 位置时,使其晶胞参数增大,衍射角变小的缘故。然而, MoO_4^{2-} 掺杂量进一步增加($x>0.3$),衍射峰反而向右移动。这应归因于 MoO_4^{2-} 掺杂量太多,导致部分 MoO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 结合形成 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相,并未真正起到取代 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 PO_4^{3-} 的作用。

2.2 材料电化学性能测试

图 3(a)为对应图 2 中产物在 0.5C 倍率下的充

放电曲线。放电电压截止到 2 V 时,未掺杂样品的首次放电容量为 $94.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 MoO_4^{2-} 的加入使样品的放电容量逐渐提高,并在 $x=0.3$ 时达到最大值($113.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。这一数值比未掺杂的提高了 20.7%,达到 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 理论放电容量的 89%。继续提高 MoO_4^{2-} 浓度,材料的放电容量有所下降。尽管如此, $x=0.45$ 样品的放电容量达到 $109.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,比未掺杂的样品仍高 16.2%。

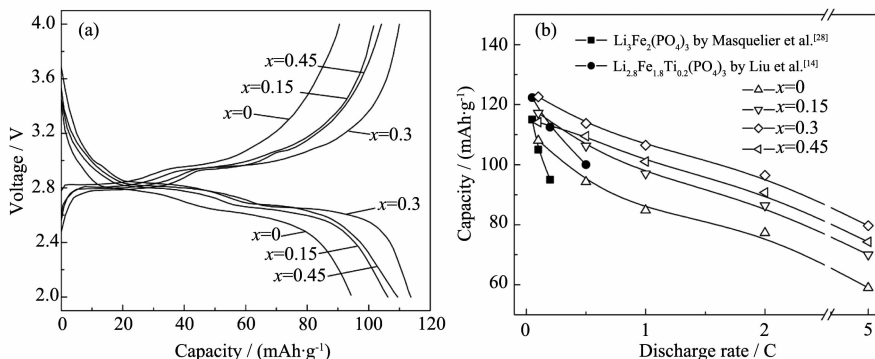


图 3 对应图 2 中的各样品在 0.5C 倍率下充放电曲线(a)及不同倍率下的放电容量(b)

Fig.3 Initial charge-discharge curves at 0.5C (a) and initial discharge capacities at different rates (b) of the samples corresponding to those in Fig.2

为了进一步检测材料在大电流密度下的电化学性能,我们提高了放电倍率,测试结果如图 3(b)所示。为便于比较,我们将他人报道的有关数据也列于其中。尽管材料的放电容量都随放电倍率的增加而降低,但相同倍率下,掺杂 MoO_4^{2-} 的材料放电容量明显高于未掺杂样品。而且,随着 MoO_4^{2-} 掺杂浓度的提高,材料的放电容量增加。其中, MoO_4^{2-} 掺杂浓度为 0.3 的样品放电容量最高,在 5C 倍率下放电容量为 $79.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,这一数值比未掺杂的样品提高了 35.1%,约是 0.5C 倍率下放电容量的 70%。但掺杂量进一步增加,材料的放电性能有所下降。即便如此, $x=0.45$ 样品在各个倍率下的放电容量也优于未掺杂的样品,导致这种现象的原因可能与图 2 中第二相析出有关。尽管 Ti^{4+} 掺杂样品低倍率下的放电数据与 MoO_4^{2-} 掺杂浓度为 0.3 的相当,并优于其它样品,但是 0.5C 倍率下的放电容量却低于我们的结果,说明本研究所制备的 MoO_4^{2-} 掺杂样品具有较好的倍率性能。

虽然 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 与本研究的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 目的产物一样,同为 Nasicon 结构化合物,也可作为锂电池的正极材料,但在 2~4 V 范围内, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 要实现完全可逆地充电,只有 2 个 Li^+ 可进行脱嵌反应,故

其理论容量较低(约 $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^[25]。因此, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相的析出是导致 MoO_4^{2-} 掺杂浓度高样品放电容量降低的主要原因。

图 4 为 $x=0$ 和 $x=0.3$ 两样品在不同倍率下的首次充放电曲线,以及对其进行微分的结果。未掺杂样品的放电平台随放电倍率的提高而下降,且变得愈加不明显,逐渐变为平滑的曲线,说明材料内部的反应机制由两相向单相反应机制转变^[29],同时,充放电平台间的电压差逐渐增大。 $x=0.3$ 样品在 0.5C 倍率下能看到十分明显的平直放电平台(图 4b),该平台在放电倍率增加到 2C 时变短、降低,但依然清晰可辨。另外,比较图 4c 和 4d 两个样品相应峰所对应的电压数值也可清楚地断定, MoO_4^{2-} 掺杂确实能够减少材料充放电过程的电势差,说明电池内部的极化变小、充放电的可逆性改善。

图 5a 为 $x=0.3$ 的样品在 0.5C 倍率下多次循环的充放电曲线,经过 60 次循环,这些充放电曲线变化并不明显,说明 Li^+ 的嵌入/脱出并未引起材料结构和性能发生大的变化。样品的放电容量由 $113.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降为 $106.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率高达 94%,而未掺杂样品的容量保持率只有 87%,这再次证明了 MoO_4^{2-} 掺杂的有益作用。

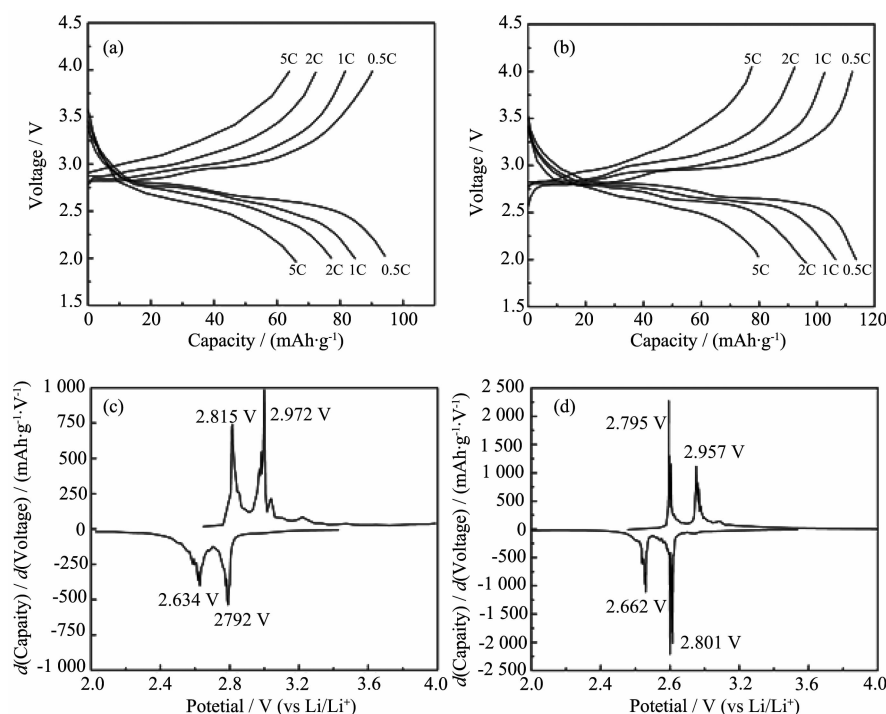


图 4 $x=0$ 和 $x=0.3$ 样品在不同倍率下的首次充放电曲线,以及二者分别对 0.5C 放电曲线进行微分的结果,
(a, c) $x=0$, (b, d) $x=0.3$

Fig.4 Initial charge-discharge curves at different rates and the differentiation to the curves at 0.5C for the $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ samples when $x=0$ (a, c), 0.3 (b, d)

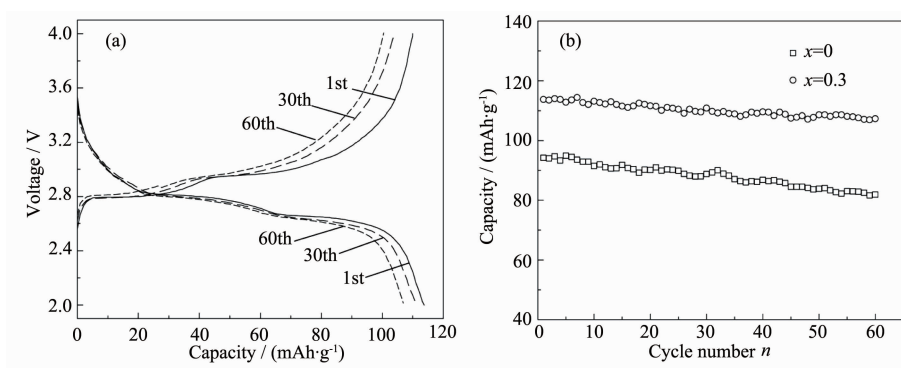


图 5 $\text{Li}_{2.7}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{2.7}(\text{MoO}_4)_{0.3}$ 样品在 0.5C 倍率下多次循环的充放电曲线(a)以及不同循环次数下的放电容量(b)

Fig.5 Cyclic charge-discharge curves at 0.5C rate of the $\text{Li}_{2.7}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{2.7}(\text{MoO}_4)_{0.3}$ (a), and variation in discharge capacity with cycle number for the samples of $x=0$ and 0.3

图 6(a)是将 $\text{Li}_{2.7}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{2.7}(\text{MoO}_4)_{0.3}$ 样品进行变倍率放电的试验结果,放电倍率由 0.5C 逐步增加至 1C、2C、5C,再降至 0.5C,并在每个倍率下进行 10 次充放电循环。尽管材料的放电容量随放电倍率的增加不断减小,但在每个放电倍率下,材料的放电容量变化不大。值得注意的是,当放电倍率再次降至 0.5C 时,其容量仍可达到初次同倍率放电容量的 95%。充分说明样品的电化学性能,尤其是循环充放

电的稳定性很好。为了进一步确认样品的稳定性,我们将经过上述程序充放电后的极片进行 XRD 检测,结果如图 6(b)。为了便于比较,放电前极片及粉末的 XRD 图也列与此图。放电前极片的 XRD 图对应图 6(a)中 A 点,放电后极片的 XRD 图对应图 6(a)中 B 点。经过 50 次不断变换倍率的充放电循环,与放电前相比,极片的 XRD 图几乎没有明显变化。说明 MoO_4^{2-} 掺杂材料的结构十分稳定,经过多次充放电

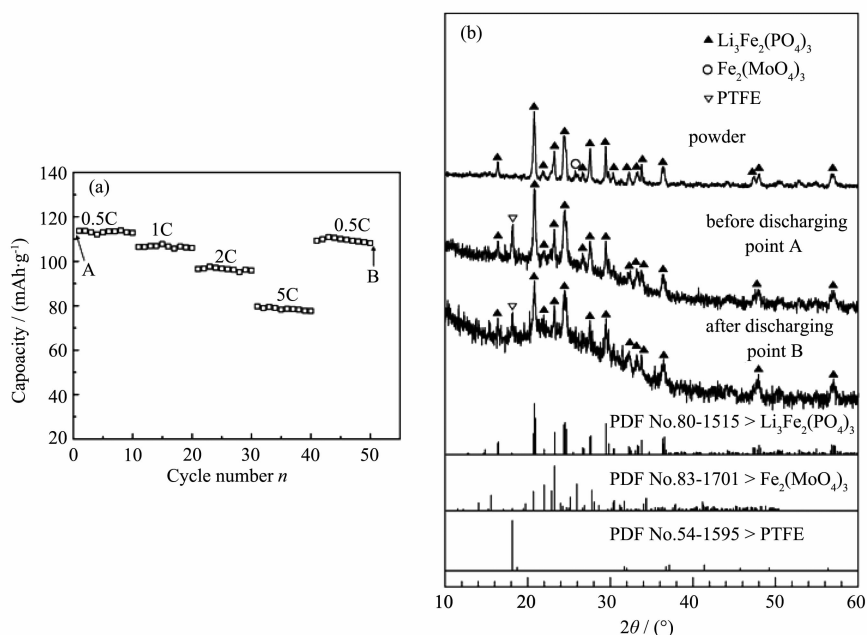


图 6 (a) $\text{Li}_{2.7}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{2.7}(\text{MoO}_4)_{0.3}$ 样品在逐渐增加倍率下放电容量变化(a)及对应图(a)中不同点的 XRD 图

Fig.6 Variation in discharge capacity at gradually raising rates (a), and XRD patterns of the $\text{Li}_{2.7}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{2.7}(\text{MoO}_4)_{0.3}$ corresponding to the points A and B in (a), respectively

循环仍能够实现其结构的可逆转化。

图7是掺杂 MoO_4^{2-} 后材料的 CV 曲线。与未掺杂样品的相比,掺杂使材料氧化还原峰的强度明显提高,氧化还原峰之间的电势差变小。其中, $x=0.3$ 样品 2 对氧化还原峰的强度最高,相应的电势差也最小。掺杂量进一步增加,曲线的变化趋势相反,上述结果与图 3 的结果完全吻合,再次证明 MoO_4^{2-} 掺杂使材料的电化学活性改善。掺杂 MoO_4^{2-} 量为 0.45 的样品于 3 V 附近存在的一对较小氧化还原峰,与文献^[25,26]中

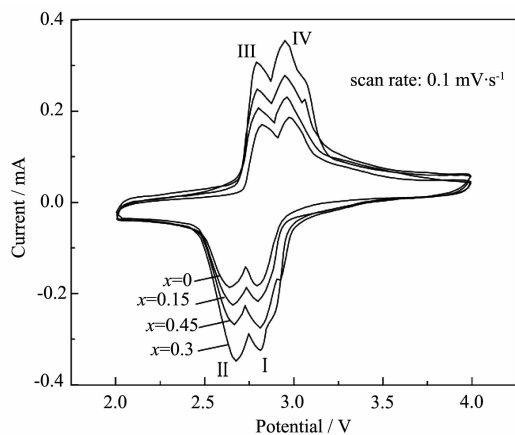


图 7 $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ ($x=0\sim 0.45$) CV 曲线
Fig.7 CV curves of the $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ ($x=0\sim 0.45$) samples

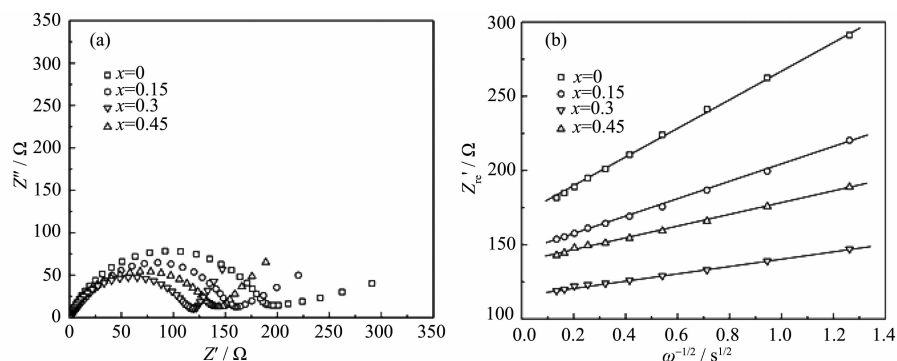
报道的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 化合物存在 3.0 V 的放电平台相吻合,这是产物中少量 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相析出造成的。

2.3 材料的交流阻抗分析

图 8a 是以不同浓度 MoO_4^{2-} 掺杂样品为正极活性物质,锂片为负极所装配电池的交流阻抗谱,它们均由高频区的半圆与低频范围的直线构成。其中,半圆与实轴的交点即为材料的电荷转移电阻 R_{ct} 。这一数值随着 MoO_4^{2-} 掺杂浓度的增加而逐渐减小,并在 $x=0.3$ 时达到最小值。但 MoO_4^{2-} 掺杂量进一步增加, R_{ct} 又略有增加。根据阻抗谱低频区直线部分阻抗的实部与角频率的关系曲线(图 8b)斜率,再利用公式(1)可计算出各样品中 Li^+ 扩散系数 D ,结果如表 1 所示。

$$D = R^2 T^2 / (2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2) \quad (1)$$

其中, R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度; A 为正极片的面积($d=1 \text{ cm}$, 故 $A=0.785 \text{ cm}^2$); n 为单位 Li^+ 携带的电荷数目; F 为法拉第常数, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; C 为 Li^+ 物质的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); σ 为 Warburg 系数。随着 MoO_4^{2-} 掺杂浓度的增加,极片中 Li^+ 扩散系数逐渐增加,并在 $x=0.3$ 时达到最大值 ($3.73 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),这一数值比未掺杂样品提高了一个多数量级,与上述电荷转移电阻、CV 曲线及图 3 的放电结果相吻合。

图 8 $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ 样品的交流阻抗谱(a)和实部 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 的关系(b)Fig.8 AC impedance spectra (a) and relations between Z' and $\omega^{-1/2}$ (b) of the $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ samples表 1 根据图 8 计算的各样品电荷转移电阻 R_{ct} 、Warburg 系数 σ 以及 Li^+ 离子扩散系数 D Table 1 Charge transfer resistance (R_{ct}), warburg coefficients (σ) & Li^+ diffusion coefficients (D) of the $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ samples

MoO_4^{2-} content	R_{ct} / Ω	$\sigma / (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2})$	$D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$x=0$	196.0	97.8	3.97×10^{-12}
$x=0.15$	161.1	39.6	2.42×10^{-11}
$x=0.3$	119.0	24.1	6.53×10^{-11}
$x=0.45$	142.8	58.2	1.12×10^{-11}

3 结 论

利用溶胶-凝胶法能够用 MoO_4^{2-} 部分取代 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的 PO_4^{3-} 阴离子。当 MoO_4^{2-} 掺杂浓度低 (≤ 0.15) 时, 基本可获得均一的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 相, MoO_4^{2-} 增加, 会有少量 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 第二相形成。电化学性能测试结果表明: MoO_4^{2-} 阴离子掺杂能够显著改善 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电化学性能。其中, 掺杂量为 0.3 时, 所得产物在 0.5C 倍率下的首次放电容量可达 $113.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 比未掺杂样品提高 20.7%; 60 次充放电循环后, 该材料的放电容量为 $106.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 94%。放电倍率由 0.5C 逐渐增加到 5C, 再降低至 0.5C, 并在每个倍率循环 10 次, 这一样品的最终放电容量仍可达到首次 0.5C 倍率的 95%。导致这些变化的原因是 MoO_4^{2-} 掺杂使电池内部极化减小, 电荷转移阻抗减小以及 Li^+ 扩散系数增加。

参考文献:

[1] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**, **451**:652-657
 [2] ZHAN Yu(张钰), SU Zhi(粟智), PAN Hui(潘会). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(9):1827-1830
 [3] Shukla A K, Kumar T P. *Curr. Sci. India*, **2008**, **94**(3):314-

331

[4] PANG Chun-Hui(庞春会), WU Chuan(吴川), WU Feng(吴锋), et al. *J. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2012**, **40**(2):247-255
 [5] Hassoun J, Kim J, Lee D J, et al. *J. Power Sources*, **2012**, **202**:308-313
 [6] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(4):1188-1194
 [7] SONG Jian-Jun(宋建军), SHAO Guang-Jie(邵光杰), ZHAO Jian-Wei(赵健伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(3):615-620
 [8] Gummow R J, Sharma N, Peterson V K, et al. *J. Solid State Chem.*, **2012**, **188**:32-37
 [9] Plylahan N, Vidal-Abarca C, Lavela P, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**, **62**:124-131
 [10] Yang S F, Zavalij P Y, Whittingham M S. *Electrochem. Commun.*, **2001**, **3**:505-508
 [11] Andersson A S, Kalska B, Eyob P, et al. *Solid State Ionics*, **2001**, **140**:63-70
 [12] Karami H, Taala F. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:6400-6411
 [13] Sun J K, Huang F Q, Wang Y M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **469**(1/2): 327-331
 [14] Liu Z Q, Huang F Q, Sun J K. *Mater. Sci. Eng., B*, **2011**, **176**:1313-1316
 [15] Tatsumisago M, Yoneda K, Minami T. *J. Am. Ceram. Soc.*,

- 1988,71**(9):766-769
- [16]Tatsumisago M, Machida N, Minami T. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1987,95**(2):197-201
- [17]Magistris A, Chiodelli G. *Solid State Ionics*, **1983,9-10**(1): 611-615
- [18]Carrette B, Ribes M, Souquet J L. *Solid State Ionics*, **1983, 9-10**(1):735-737
- [19]Hagh N M, Amatucci G G. *J. Power Sources*, **2014,256**:457-469
- [20]Bensch W, Bredow T, Ebert H, et al. *Solid State Chem.*, **2009,37**(2/3):206-225
- [21]Wu Y P, Rahm E, Holze R. *Electrochim. Acta*, **2002,47**(21): 3491-3507
- [22]SU Zhi(粟智), YE Shi-Hai(叶世海), WANG Yong-Long (王永龙). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010,26**: 693-700
- [23]Geng S X, Yang Y G, Zhang Y G, et al. *Electrochim. Acta*, **2015,176**:327-333
- [24]PENG Hui-Fen(彭会芬), GAO Mei-Ling(高美伶), WANG Ming-Fang(王明芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011,27**:1969-1974
- [25]Okada S, Yamaki J. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2004,10**(7):1104-1113
- [26]Manthiram A, Goodenough J B. *Solid State Chem.*, **1987,71**: 349-360
- [27]MA Li(马荔), CHEN Jin-Hong(陈虹锦). *Basic Chemistry. 2nd Ed.*(无机化学.2版). Beijing: Chemical Industry Press, **2011**:478-478
- [28]Masquelier C, Padhi A K, Nanjundaswamy K S, et al. *J. Solid State Chem.*, **1998,135**:228-234
- [29]Xia Y, Zhang W K, Huang H, et al. *Mater. Sci. Eng., B*, **2011,176**:633-639