

Mn²⁺、Ti⁴⁺ 掺杂对 Li₂FeSiO₄/C 正极材料电化学性能的影响

刘 平 龚 勇 李 琳 代祖洋 辜其隆 程 伟 陈 建*

(四川理工学院材料科学与工程学院,材料腐蚀与防护四川省重点实验室,自贡 643000)

摘 要 针对锂离子电池正极材料 Li₂FeSiO₄ 导电率和锂离子扩散率低的缺点,采用溶胶凝胶-微波法合成纳米复合材料硅酸亚铁锂(Li₂FeSiO₄/C)正极材料。借助 X 射线衍射、扫描电镜和电化学方法,表征了 Mn²⁺、Ti⁴⁺ 掺杂对 Li₂FeSiO₄ 结构、微观形貌及电化学性能的影响。结果表明:当 Mn²⁺ 取代量 $x=0\sim 0.15$ 时,充放电比容量逐渐增加, $x=0.15$ 时,充放电比容量高达 172.9 mA·h/g($y=0.05$, 152.1 mA·h/g);但当 Mn²⁺ 取代量 $x=0.20$ 时,充(放)电容量降至 118.5 mA·h/g(110.9 mA·h/g)。Ti⁴⁺ 掺杂优选条件为 Li₂Fe_{0.85}Mn_{0.15}SiO₄ 测试后发现最终合成较优的 LiFe_{0.80}Mn_{0.15}Ti_{0.05}SiO₄ ($y=0.05$) 首次充(放)电比容量高达 178.2 mA·h/g(166.7 mA·h/g),并且在 0.1C 倍率下循环 20 次后容量保持率可达 96.4%。

关键词 正极材料,离子掺杂,溶胶凝胶-微波法,电化学性能

Influence of Mn²⁺ and Ti⁴⁺ doping on the electrochemical property of Li₂FeSiO₄/C

Liu Ping Gong Yong Li Lin Dai Zuyang Gu Qilong Cheng Wei Chen Jian

(School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering,
Sichuan Province Key Laboratory for Corrosion and Protection of Material, Sichuan University
of Science & Engineering, Zigong 643000)

Abstract The sol-gel method was used to synthesize lithium iron silicate (Li₂FeSiO₄/C) cathode nanocomposite in order to overcome the shortcomings of Li₂FeSiO₄ low conductivity and low lithium ion diffusion rate in the lithium ion battery. The structural, morphological and electrochemical properties of Li₂FeSiO₄/C were characterized by XRD, SEM and electrochemical methods. The results showed that the charge/discharge capacitance increased gradually as increasing the Mn²⁺ substitution concentration x , and the maximum of charge/discharge capacitance was 172.9 mA·h/g(152.1 mA·h/g) at $x=0.15$. When the Mn²⁺ substitution amount $x=0.20$, the charge/discharge capacitance drop to 118.5 mA·h/g(110.9 mA·h/g). For Ti⁴⁺ doping, the best condition was Li₂Fe_{0.85}Mn_{0.15}SiO₄. It was found that LiFe_{0.80}Mn_{0.15}Ti_{0.05}SiO₄ ($y=0.05$) had the maximum charge/discharge capacitance of 178.2 mA·h/g(166.7 mA·h/g), and the capacitance retention rate was 96.4% after 20 cycles of 0.1C magnification.

Key words lithium ion battery, codoping, sol-gel method-microwave method, electrochemical performance

锂离子电池具有高容量、无记忆、循环性能好等优势,得到越来越广泛的应用。其中,正极材料对锂离子电池电化学性能的好坏起到决定性的作用^[1-2]。目前,研究比较多的 Fe 系聚阴离子型正极材料主要有硅酸亚铁锂(Li₂FeSiO₄)和磷酸铁锂(Li₂FePO₄)。Li₂FeSiO₄ 较 Li₂FePO₄ 而言,不仅具有较高的电子

电导率和理论容量(332 mA·h/g)^[3-4],还具有无毒无害、环境友好以及资源丰富且价格低廉等优点^[5-6],但由于 Li₂FeSiO₄ 自身结构导致其导电率差、锂离子扩散速率慢以及低温条件下放电效果差等问题,阻碍了 Li₂FeSiO₄ 的发展和应^[7-8],通常可通过离子掺杂^[9-10]、碳包覆^[11]以及改善合成工艺

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51572177);四川省科技厅项目(2017JY0158);四川省科技计划项目(2017GZ0121);材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金(2017CL12);四川理工学院大学生创新创业训练计划项目(CX2017004)

作者简介:刘平(1992-),男,硕士研究生,主要从事化工新型材料研究。

联系人:陈建(1963-),男,教授,主要从事新型碳材料、高分子材料研究。

等方法改性^[12-13]。

合成正极材料多采用熔融-凝胶法^[14-15]、微波法^[16]、水热法^[17]和高温固相^[18]等方法;但较少涉及到溶胶凝胶-微波合成法。本实验采用溶胶凝胶-微波法合成 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 正极材料,以 Mn^{2+} 、 Ti^{4+} 为掺杂元素对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 正极材料的 Fe 位进行掺杂,提高 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电导率及锂离子的扩散速率;并借助 X 射线衍射、扫描电镜和电化学方法探讨了掺杂离子对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料结构、微观形貌及电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

SiO_2 溶胶(30%),浙江宇达化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分析纯)、淀粉(分析纯)、硝酸铁(98.5%),成都市科龙化工试剂厂;乙酸锂(99%),重庆川东化工有限公司;醋酸锰(99%),国药集团化学试剂有限公司;纳米 TiO_2 (99.8%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;粘结剂(电池级),四川茵地乐科技有限公司;导电剂(电池级),瑞士;铝箔(电池级),深圳市科晶智达科技有限公司;聚丙烯微孔膜(2400),美国 Celgard 公司;锂片(电池级),天津中能锂业有限公司;电解液(电池级),深圳新宙邦科技股份有限公司。

微波管式炉(LZB-10 型),宁波东驰测控技术有限公司;X 射线分析仪(XRD,Bruker/D2 PHASER 型,Cu K α 射线, $\lambda = 0.15406\text{nm}$),德国 BRUKER 公司;扫描电子显微镜(SEM,VEGA3 型),捷克 TESCAN 公司;超级净化手套箱[Super(220/750/90)型],米开罗那有限公司;蓝电测试系统(CT2001A 型),蓝电电子股份有限公司;电化学工作站(CH1604E 型),上海辰华仪器有限公司。

1.2 正极材料制备

以合成 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 为目标产物,根据化学计量比称取一定量的淀粉、 $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (按摩尔比 $\text{Fe}:\text{Mn}=1-x:y$, x 取 0.00、0.10、0.15、0.20)加入烧杯溶解,再加入表面活性剂 PVP、 CH_3COOLi 和 SiO_2 溶胶进行超声分散,随后将烧杯置于 80°C 油浴中干燥得湿凝胶,最后将其置于 110°C 烘箱中得干凝胶。将干凝胶研磨得 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 前驱体,压片后放入石英舟,置于微波管式炉内,在 Ar 气氛下以不同热处理温度和时间合成 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 。同理,可以制备 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ (摩尔比

$\text{Fe}:\text{Mn}:\text{Ti}=1-x-y:x:y$, y 取 0.05、0.10)产物。

1.3 电池组装

将 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、导电剂(超级导电炭黑)、粘结剂(LA132)按照质量比 8:1:1 研磨混合均匀,涂覆在铝箔上制备正极片。在水、氧含量均小于 0.1×10^{-6} 的充满 Ar 气的超级净化手套箱中组装 CR2032 扣式电池,金属锂片为对电极,电解液为 1mol/L LiPF_6 的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯(体积比为 1:1:1)。最后,在室温下静置 12h,使用蓝电测试系统和电化学工作站测试其电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 Mn^{2+} 掺杂对 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 性能的影响

2.1.1 XRD 分析

$\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20$) 的 XRD 谱图见图 1。由图可知,不同含量的 Mn^{2+} 掺杂得到的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 都具有比较明显的特征衍射峰,均与 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ 衍射峰对应,并且衍射峰尖锐,强度较高。说明材料结晶性良好;未出现 Mn 单质及其化合物的杂相,说明了 Mn^{2+} 掺杂进入晶格中取代了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶格中的 Fe^{2+} 形成固溶体, $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 仍属于 $P2_1/n$ 结构。样品在 $24 \sim 25^\circ$ 之间随着 Mn^{2+} 掺杂量的增多,衍射峰向左偏移得越明显,说明掺杂会导致衍射峰偏移,因为掺杂 Mn^{2+} 的离子半径(0.083nm)大于 Fe^{2+} 半径(0.078nm),掺杂离子占据原有离子的位置使晶胞体积变大导致晶胞体参数发生变化。

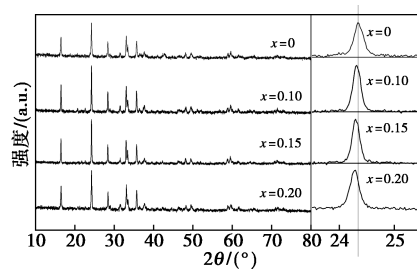


图1 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20$) 的 XRD 谱图

2.1.2 SEM 分析

$\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20$) 的 SEM 图见图 2。由图可知,4 种样品的颗粒大小没有明显区别,这说明 Mn^{2+} 掺杂量对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 形貌没有明显影响。4 种样品均存在团聚现象,主要有两个原因:一是在溶胶凝胶-微波法合成过程中,前驱体从溶胶转变为凝胶的干凝胶过程由于体积收

缩颗粒会紧密堆积在一起;二是超声时间较短,分散不均匀。

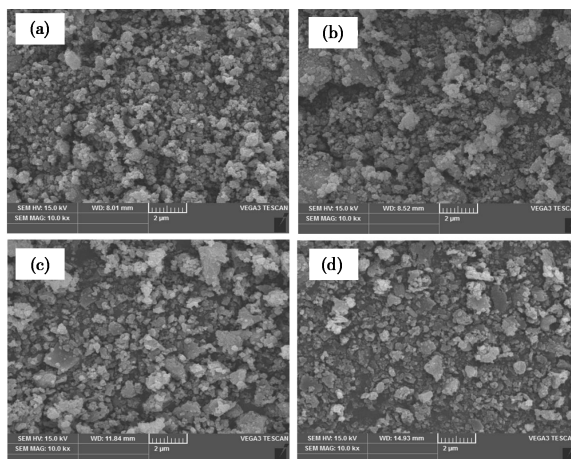


图 2 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 的 SEM 图
[x : (a)0; (b)0.10; (c)0.15; (d)0.20]

2.1.3 充放电测试

在 $1/16\text{C}$ 下 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20$) 的首次充放电曲线见图 3。由图可知,不同 Mn^{2+} 掺杂量 ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20$) 合成的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 的首次充(放)电比容量分别为 133.0mAh/g (121.6mAh/g)、 150.6mAh/g (139.7mAh/g)、 172.9mAh/g (152.1mAh/g) 和 118.5mAh/g (110.9mAh/g), 库仑效率分别为 91.4% 、 92.8% 、 87.4% 和 93.6% 。可见随着 Mn^{2+} 掺杂量的增多, $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 的充(放)电比容量先增大后减小, 当 $0.10 < x < 0.15$ 时, 掺杂材料的充(放)电比容量均高于未掺杂材料的充(放)电比容量, 但当 $x=0.20$ 时则相反, 这说明一定量的 Mn^{2+} 掺杂会提高电池的电化学性能, 但过多地掺入 Mn^{2+} 会由于电池极易发生 Jahn-Teller 效应导致材料结构不稳定^[19]。当 $x=0.15$ 时, 充电比容量最大且超过 166mAh/g , 此时 Mn^{2+} 掺入 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 能使 Li^+ 的嵌脱超过一个; 由图也可见, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4$ 放电曲线最长, 其放电电压较高, 放电电压平台较长, 说明电化学性能良好。但是 $x=0.15$

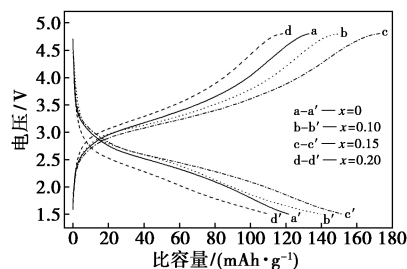


图 3 在 $1/16\text{C}$ 下 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$
($x=0, 0.10, 0.15, 0.20$) 首次充(放)电曲线图

时库仑效率却最低, 这可能是因为 Mn^{2+} 占据 Fe 位后使晶胞体积变大从而增加了 Li^+ 扩散通道, Li^+ 嵌入多使其充放电容量大。同时, 扩散通道变大导致邻近的 FeO_4 、 LiO_4 或 SiO_4 四面体补充 Fe 位导致 Li^+ 脱出困难, 放电比容量低, 库仑效率降低。

在 0.1C 下, $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20$) 的循环性能见图 4。由图可知, 电池经过 20 次循环, 不同 Mn^{2+} 掺杂量 ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20$) 合成的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 的比容量分别为 113.3mAh/g 、 127.9mAh/g 、 132.1mAh/g 和 89.9mAh/g , 容量保持率分别为 97.6% 、 96.0% 、 90.6% 和 85.1% 。可见 $x=0.15$ 时 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 循环比容量最高且循环稳定性较好, 但不同 Mn^{2+} 掺杂量的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 比容量都有所衰减, 当 $0.10 < x < 0.15$ 时, 经过 Mn^{2+} 掺杂的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 在比容量和循环性能方面都优于纯 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, 但当 $x=0.20$ 时, $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 比容量衰减得最严重, 这可能是 Mn^{2+} 掺杂过多导致 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 的晶体结构不稳定从而使电化学性能下降。

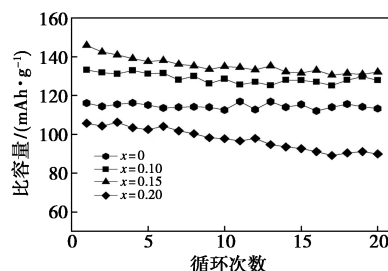


图 4 在 0.1C 下 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$
($x=0, 0.10, 0.15, 0.20$) 循环性能图

2.2 Ti^{4+} 掺杂对 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 性能的影响

2.2.1 XRD 分析

$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ ($y=0.05, 0.10$) 的 XRD 谱图见图 5。由图可知, 两种不同量的 Ti^{4+} 掺杂得到的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 衍射峰基本一致, 且尖锐, 结晶性能良好, 都属于 $P2_1/n$ 空间群结构; 图中未出现 Ti 单质及其化合物的衍射峰, 说明不同量的 Ti^{4+} 掺杂并未引起 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$ 结构的改变, 也证明了 Ti^{4+} 被掺入了 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$ 晶格中占据 Fe 位形成了固溶体, 但图谱右边仍然存在衍射峰的偏移且掺 Ti 量越多衍射峰向左偏移越明显, 这说明掺 Ti^{4+} 可能会使晶胞体积变大, 导致其 XRD 谱图衍射峰的偏移。

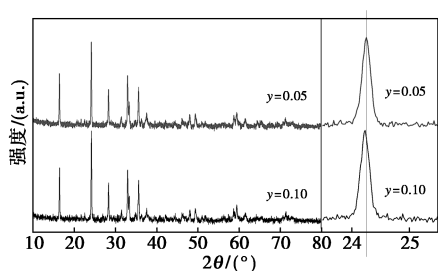


图5 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ ($y=0.05, 0.10$)的XRD谱图

2.2.2 SEM分析

$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ ($y=0.05, 0.10$)的SEM图见图6。由图可知,两种样品基本上无差异,说明 Ti^{4+} 掺杂并不会引起 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 形貌发生变化。两种样品在一定程度上都存在团聚现象,颗粒大小不一样;这是因为在合成过程中,溶胶转化为凝胶再经过干燥后颗粒体积收缩堆积在一起。另外, Ti^{4+} 掺杂较 Mn^{2+} 掺杂样品的分散性更好。

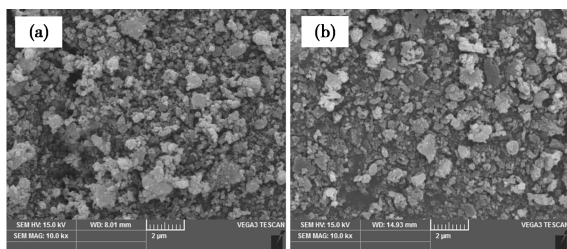


图6 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ [y :(a)0.05;(b)0.10]的SEM图

2.2.3 充放电测试

在 $1/16\text{C}$ 下 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ ($y=0.05, 0.10$)的首次充放电曲线见图7。由图可知,不同掺 Ti^{4+} ($y=0.05, 0.10$)量合成的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 首次充(放)电比容量分别为 178.2mAh/g (166.7mAh/g) 和 161.6mAh/g (144.8mAh/g);库仑效率分别为 93.5% 和 89.6% 。因此,当 $y=0.05$ 时, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$

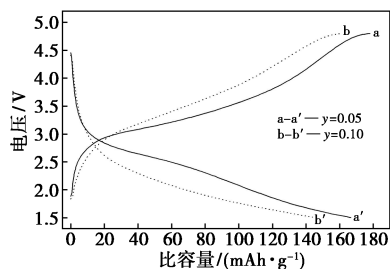


图7 在 $1/16\text{C}$ 下 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ ($y=0.05, 0.10$)首次充放电曲线图

的充(放)电比容量和库仑效率都比较大,其中 178.2mAh/g 的放电比容量相当于 1.073 个 Li^+ 从 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$ 晶格中嵌脱;当 $y=0.10$ 时,充(放)电比容量和库仑效率有所降低可能是因为过多地掺入 Ti^{4+} 影响了 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 晶胞晶格导致电化学性能相对较低。

在 0.1C 倍率下, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ ($y=0.05, 0.10$)的循环性能见图8。由图可知,不同 Ti^{4+} 掺杂量($y=0.05, 0.10$)合成的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 的比容量分别为 148mAh/g 和 120mAh/g ,库仑效率依次为 96.4% 和 89.3% 。分析可知:当 $y=0.05$ 时, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ 的循环性能是最好的,比容量和容量保持率相对较高,经过 20 次循环后容量几乎没有衰减,材料具有优异的循环寿命,这是因为 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$ 的粒径比未掺杂材料的粒径小从而缩短了 Li^+ 的嵌脱路径,稳定了正极材料的晶体结构,同时 Ti^{4+} 掺杂可以诱导 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶格产生缺陷,提高 Li^+ 扩散速率。故掺入适量的 Ti^{4+} 不仅可以稳定材料的晶体结构,保持电池良好的循环性能,还能与掺入的 Mn^{2+} 同时提高正极材料的比容量,让电池具有良好的电化学性能。

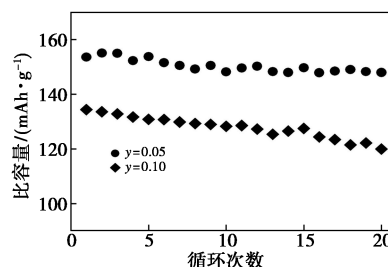


图8 在 0.1C 倍率下 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85-y}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_y\text{SiO}_4/\text{C}$ ($y=0.05, 0.10$)的循环性能图

2.3 EIS分析

图9为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$ 经过不同倍率循环 50 次和 0.5C 下循环 50 次后,在 $10^{-2} \sim 10^6\text{Hz}$ 频率范围内测得的交流阻抗谱图。由图可知,3种样品的交流阻抗谱都可看作由一段圆弧和一段斜线组成,阻抗谱从高频区到低频区,高频区的阻抗谱与 Z' 坐标轴的交点代表 Li^+ 在电解液中的迁移阻抗、圆弧部分的直径代表 Li^+ 在电解液和电极活性材料界面的转换阻抗,而低频区的阻抗谱代表 Li^+ 在电极活性材料中的阻抗。采用式(1)和式(2)计算 Li^+ 扩散系数^[20-21]。

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

$$Z_{re} = R_D + R_L + \sigma \omega^{-1/2} \quad (2)$$

式中, D 为 Li^+ 扩散速率, cm^2/s ; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K ; A 为电极表面积, cm^2 (电极片直径为 1.2cm); n 为电子转移数; F 为法拉第常数, C/mol ; C 为 Li^+ 浓度, mol/L ; σ 为 Warburg 阻抗系数, $\Omega/\text{s}^{1/2}$; Z_{re} 为实部阻抗, $\Omega \cdot \text{cm}^2$; R_D 为欧姆阻抗, Ω ; R_L 为电荷转移阻抗, Ω ; ω 为角频率, Hz 。

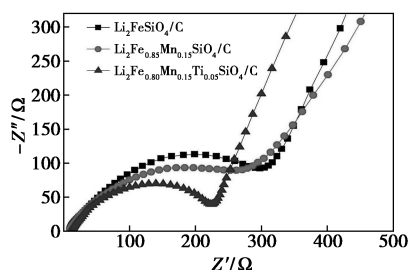


图 9 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$ 的交流阻抗谱图

借助 Origin 软件以电化学阻抗中实部为 Y 轴、 $\omega^{-1/2}$ 为 X 轴作图, 结果见图 10, 按式 (2) 进行线性拟合求得 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$ 的阻抗系数分别为 $63.5\Omega/\text{s}^{1/2}$ 、 $80.2\Omega/\text{s}^{1/2}$ 和 $51.4\Omega/\text{s}^{1/2}$ 。将阻抗系数分别代入公式 (1) 计算得出 Li^+ 扩散系数分别为 $1.01 \times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $9.82 \times 10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$ 和 $3.67 \times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$, Li^+ 扩散系数越大, 说明 Li^+ 嵌脱速率越快, 电化学性能越好。

根据计算结果可知: $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$ 扩散系数小于纯相 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, 这可能是掺入 Mn^{2+} 破坏了正极材料的晶体结构, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$ 扩散系数最大说明掺入 Ti^{4+} 可以稳定正极材料的晶体结构还能提高正极材料的电化学性能。

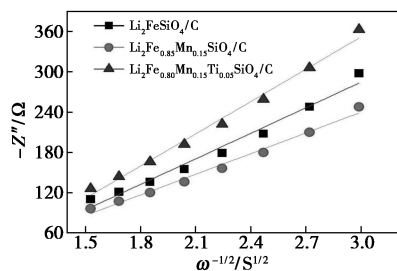


图 10 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$ 的电化学阻抗谱图

3 结语

通过采用不同量的 Mn^{2+} 对 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 进行掺杂, 均可合成无杂质相、结晶度好的 $P2_1/n$ 结构材料。当 Mn^{2+} 掺杂量 $x=0.10$ 、 0.15 时掺入可提高正极材料的比容量, 但当 Mn^{2+} 掺杂量 $x=0.20$ 时会导致 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的晶体结构不稳定, 使 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 容量衰减严重, 循环性能恶化。所以, 其中 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4$ 电化学性能较为优异。

对 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$ 进行不同含量的 Ti^{4+} 掺杂, 可起到稳定材料比容量的作用, 提高材料的循环稳定性。当 Ti^{4+} 掺杂量为 $y=0.05$ 时, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$ 的首次放电比容量可达到 178.2mAh/g 。

优选 Mn^{2+} 掺杂量 $x=0.15$ 和 Ti^{4+} 掺杂量 $y=0.05$ 得到的 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.81}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.04}\text{SiO}_4/\text{C}$ 具有良好的循环性能, 但是由于 Mn^{2+} 、 Ti^{4+} 掺入 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.81}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.04}\text{SiO}_4/\text{C}$ 晶格中使晶胞体积增大, 导致 Li^+ 嵌脱的路径延长, 所以 $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.81}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.04}\text{SiO}_4/\text{C}$ 的 Li^+ 扩散系数只有 $3.67 \times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$ 。

参考文献

- [1] 孙彬. 五氧化二钒与硫锂离子电池正极材料及其电化学性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
- [2] 荆玉涛. 碳包覆磷酸铁锂正极材料的制备及其电化学性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [3] Larsson P, Ahuja R, Nytén A. An ab initio study of the Li-ion battery cathode material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(5): 797-800.
- [4] Nyten A, Abouimrane A, Armand M. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material [J]. Electrochemistry Communication, 2005, 7(2): 156-160.
- [5] Delacourt C, Laffont L, Boucher R, et al. Toward understanding of electrical imitations (electronic, ionic) in LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}$) electrode materials [J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(5): A913-A921.
- [6] Nyten A, Kamali S, Haggstrom L, et al. The lithium extraction/insertion mechanism in LiFeSiO_4 [J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(23): 2266-2272.
- [7] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid; a battery of choice [J]. Science, 2011, 334(6058): 928.
- [8] 吴鹏. 我国锂电池及其配套产业发展现状与展望 [J]. 中国高新技术企业, 2015(35): 3-4.
- [9] Shiratsuchi T, Okada S, Doi T, et al. Cathodic performance of $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M=\text{Ti}, \text{Mg}$ and Zr) annealed in an inert atmosphere [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(11): 3145-3151.

(下转第 135 页)