

文章编号: 1000-324X(2008)02-0295-06

# Li<sub>0.97+δ</sub>Ti<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C 复合材料的制备及其电化学性能研究

唐致远<sup>1</sup>, 高 飞<sup>1</sup>, 薛建军<sup>2</sup>

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 广州鹏辉电池有限公司, 广州 511483)

**摘 要:** 用共沉淀法合成 Fe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub> 前驱体, 再通过碳热还原法合成多元掺杂的 Li<sub>0.97+δ</sub>Ti<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C 复合材料, 利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、傅立叶红外光谱 (FTIR) 等测试手段对样品的晶体结构、表面形貌、谱学性质等进行了分析研究, 对其倍率放电性能及循环性能等进行了测试, 并与不掺杂的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料进行了比较. 研究表明, 掺杂过程中, 掺杂的 Mn<sup>4+</sup>、Ti<sup>4+</sup> 离子能与 LiFePO<sub>4</sub> 形成单一的橄榄石型晶体结构, 晶型完整, 产物形貌规则, 平均粒径在 1 μm 左右. 用 Li<sub>0.97+δ</sub>Ti<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C 为正极材料制作的电池分别以 0.2、1、5、10C 倍率放电, 首次放电容量为 134.0、133.4、130.1 和 127.2 mAh·g<sup>-1</sup>, 并表现出良好的循环性能.

**关 键 词:** 锂离子电池; 磷酸铁锂; 离子掺杂

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A

## Synthesis and Electrochemical Properties of Li<sub>0.97+δ</sub>Ti<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C Composite Cathode Material

TANG Zhi-Yuan<sup>1</sup>, GAO Fei<sup>1</sup>, XUE Jian-Jun<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Great Power battery Co., Ltd, Guangzhou 511483, China)

**Abstract:** The composite cathode material of Li<sub>0.97+δ</sub>Ti<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C was synthesized by carbothermal reduction of Fe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub> which was prepared by co-precipitation method. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, FTIR absorption spectra, and their electrochemical performances were investigated in terms of rate discharge and cycling behavior. The results show that Li<sub>0.97+δ</sub>Ti<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C samples are simple pure olive-type phase, and the particles are homogeneous with average particle size of about 1 μm. The ion dopants of Mn<sup>4+</sup> and Ti<sup>4+</sup> do not affect the structure of the material. Compared with LiFePO<sub>4</sub>/C, the composite compound Li<sub>0.97+δ</sub>Ti<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C exhibits good electrode properties with discharge capacities of 134.0, 133.4, 130.1 and 127.2 mAh·g<sup>-1</sup> at 0.2, 1, 5 and 10C rates, respectively. In addition, it shows excellent cycle stability at different rates.

**Key words:** lithium-ion battery; LiFePO<sub>4</sub>; ion dopants

## 1 引言

1997 年, Padhi 等<sup>[1]</sup>首次报道了具有橄榄石结构的磷酸铁锂 (LiFePO<sub>4</sub>) 能可逆的嵌入或脱嵌锂离子, 其理论比容量为 170 mAh·g<sup>-1</sup>, 具有平坦而适中的电压平台 (相对于 Li/Li<sup>+</sup> 为 3.4V), 且具有无

毒, 对环境友好, 热稳定好, 安全性高等优点, 是锂离子电池理想的正极材料. 但是由于结构的固有限制, LiFePO<sub>4</sub> 具有极低的电子导电率和离子扩散速率, 阻碍了其在商业化电池中的应用, 因此如何提高 LiFePO<sub>4</sub> 的电子导电性能是当前化学电源界的研究热点. 近期主要的改进措施有<sup>[2-6]</sup>: 加入

收稿日期: 2007-04-22, 收到修改稿日期: 2007-05-28

作者简介: 唐致远 (1946-), 男, 教授. E-mail: zytang@tju.edu.cn

导电添加剂包覆  $\text{LiFePO}_4$  表面,从而提高材料的电子电导率;在  $\text{LiFePO}_4$  晶格中掺入少量杂质金属离子,如  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  等取代一部分  $\text{Li}^+$  的位置或  $\text{Ni}^{3+}$  等取代一部分  $\text{Fe}^{2+}$  的位置,提高材料的锂离子电导率;采用各种合成方法和手段控制产物颗粒的形貌,以提高  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能。本工作综合以上三种改进措施,采用共沉淀法合成  $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4$  前驱体,再通过碳热还原法合成多元掺杂的  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  复合材料,并对其电化学性能进行了研究。

## 2 实验部分

### 2.1 材料合成

将硫酸亚铁铵  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸锰铵  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与磷酸二氢铵  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  按化学计量比(摩尔比 = 0.97:0.03:1.00)混合,溶解于去离子水中,再加入一定量浓度为 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并升温到  $95^\circ\text{C}$ ,搅拌 5h,混合溶液中逐渐生成沉淀物,将沉淀过滤、洗涤、真空干燥,得非晶相  $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4$  前驱体。

得到的前驱体  $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4$  再与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、葡萄糖按化学计量比(摩尔比 = 1.000:0.485:0.030:0.100)混合,研磨,将混合物放入管式炉,在氮气气氛中,  $700^\circ\text{C}$  煅烧 12h,随炉温冷却至室温,研磨,得到最终产物  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ (记为 LFP1)。

按上述方法不进行离子掺杂制得  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ (记为 LFP2)。

### 2.2 材料表征

样品用 Rigaku Rotaflex RV-200B 型 X 射线仪(X 射线源: Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线,  $\lambda=0.15418\text{nm}$ )进行 X 衍射扫描和能谱扫描;采用 JSM-6330F 扫描电子显微镜对样品形貌进行分析;合成产物的含碳量由 HCS-140 型高频红外碳硫仪测定;用 BN-02S/G 型激光粒度仪测量样品的平均粒径;用 WQF-510 红外光谱分析仪进行红外光谱分析。

### 2.3 电化学性能测试

将制得的电极活性物质与乙炔黑、导电石墨、聚偏氟乙烯(PVDF)按 82:6:4:8 的比例混合,以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,搅拌均匀后涂于铝网上,烘干压片,得到正极片。以 1mol/L 的  $\text{LiPF}_6$ /碳酸乙烯酯(EC)-碳酸二甲酯(DMC)(体积比 1:1)为电解液,隔膜为聚丙烯微孔膜(Celgard2300),以石墨为负极,组装成 14500 圆柱型电池,用 BS9300 型充放电仪(广州擎天实业有限公司)测试电池的

充放电性能和循环性能,电压范围为 2.0~3.8V;采用 PGZ301 型电化学工作站(法国 Radiometer Analytical SAS 公司)测试循环伏安曲线和交流阻抗,循环伏安扫描速度为  $0.1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,扫描电压区间为 2.0~4.2V;交流阻抗采用三电极测试体系,工作电极为  $\text{LiFePO}_4$  电极,对电极与参比电极为锂电极,正弦波振幅为 5mV,频率范围为 100kHz~10mHz。

## 3 结果和讨论

### 3.1 材料表征

从图 1 中可以看出,两种样品材料均有尖锐的衍射峰,且均能按正交晶系 D2h16、Pnma 空间群指标化,对照标准卡 JCPDS,均属于单一的橄榄石型晶体结构,而且图中没有明显的杂质峰,对两种样品 XRD 图谱进行 Rietveld 精修,详细的晶体结构参数见表 1。结合 EDS 能谱图(图 2),表明样品较纯,不含杂相,  $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  离子进入晶格,晶型完整、单一。

由于是在液相中合成前驱体,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $(\text{PO}_4)^{3-}$  均以离子形式参与反应,最终形成共沉淀物  $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4$ ,在其后的固相烧结中,由于是在惰性气氛下合成产物,故产物不可能为富氧的化合物,同时随着高价态  $\text{Ti}^{4+}$  的进一步掺入,为了保持电荷平衡,产物必然为具有阳离子缺陷的化合物,即在  $\text{LiFePO}_4$  结构中 M1(Li) 或 M2(Fe) 位置上产生缺陷,参考 Chung 所提出的离子掺杂理论<sup>[7]</sup>,在高温下,部分  $\text{Li}^+$  会以  $\text{Li}_2\text{O}$  的形式逸出,从而可能导致 M1(Li) 位置上的缺陷;结合经典缺陷化学:  $\text{Ti}^{4+}$  的半径与  $\text{Li}^+$  相近,它会优先占据  $\text{Li}^+$  的位置。

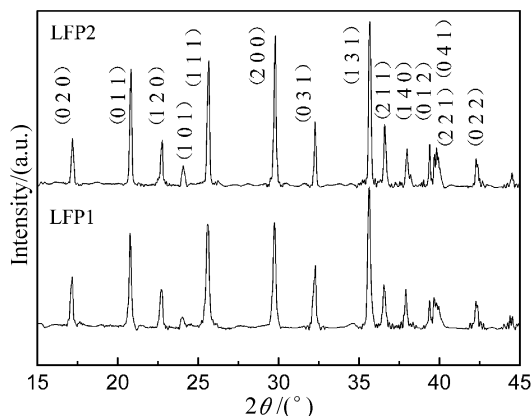


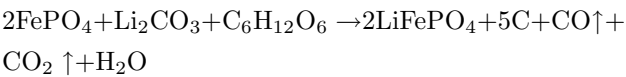
图 1  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ (LFP1) 与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ (LFP2) 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples of  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  (LFP1) and  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (LFP2)

XRD 图谱中, 样品的衍射峰均较宽, 说明两种样品的晶粒度较小, 根据 Scherrer 方程: 晶粒度  $D = k\lambda/\beta\cos\theta(k=0.9, \lambda=0.154\text{nm}, \alpha$  表示半峰宽 FWHM), 以晶面 (131) 值计算, LFP1 与 LFP2 样品的晶粒度  $D_{131}$  分别为 69、80nm.

图 3 给出了 LFP1、LFP2 样品的 SEM 图像, 可以看出两种  $\text{LiFePO}_4$  样品的晶体生长完整, 颗粒发生了聚集, 用激光粒度测试仪测得 LFP1、LFP2 样品的平均粒径 ( $D_{50}$ ) 分别为 0.95、1.02 $\mu\text{m}$ . 详细参数见表 1.

利用高频红外碳硫仪测定 C 的含量为 3.9%, 略高于计算值 3.7%, 这可能是由于碳的含量较少, 测量误差导致. 碳热还原反应过程如下:



碳一方面可作为还原剂将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ; 另一方面碳包覆在  $\text{LiFePO}_4$  表面, 可以提高其电导率并可阻碍  $\text{LiFePO}_4$  晶粒进一步长大 [8].

$\text{LiFePO}_4$  的制备过程中, 常会生成  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  与  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  杂质 [9], 图 4 是 LFP1、LFP2 样品的傅立叶红外光谱曲线, 各衍射峰的位置和  $\text{LiFePO}_4$  的红外光谱文献报道 [10,11] 基本一致, 没有观察到  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  和  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  的衍射峰. 磷酸盐的光谱活性主要由  $\text{PO}_4$  基团引起. 红外吸收主要分布于两个谱带, 即 1140~960 $\text{cm}^{-1}$  区间的强吸收和 650~470 $\text{cm}^{-1}$  区间的中强吸收. 其中 1137 $\text{cm}^{-1}$  归

表 1 样品 LFP1、LFP2 的晶格参数, 晶面半峰宽、晶粒度  $D_{131}$  以及平均粒径  $D_{50}$

Table 1 Lattice parameters, FWHM, grain size ( $D_{131}$ ) and average particle size ( $D_{50}$ ) for LFP1, LFP2

Samples	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$	FWHM (131)/( $^\circ$ )	$D_{131}/\text{nm}$	$D_{50}/\mu\text{m}$
LFP1	1.0324	0.6008	0.4698	0.2914	0.14	69	0.95
LFP2	1.0313	0.6001	0.4691	0.2903	0.12	80	1.02

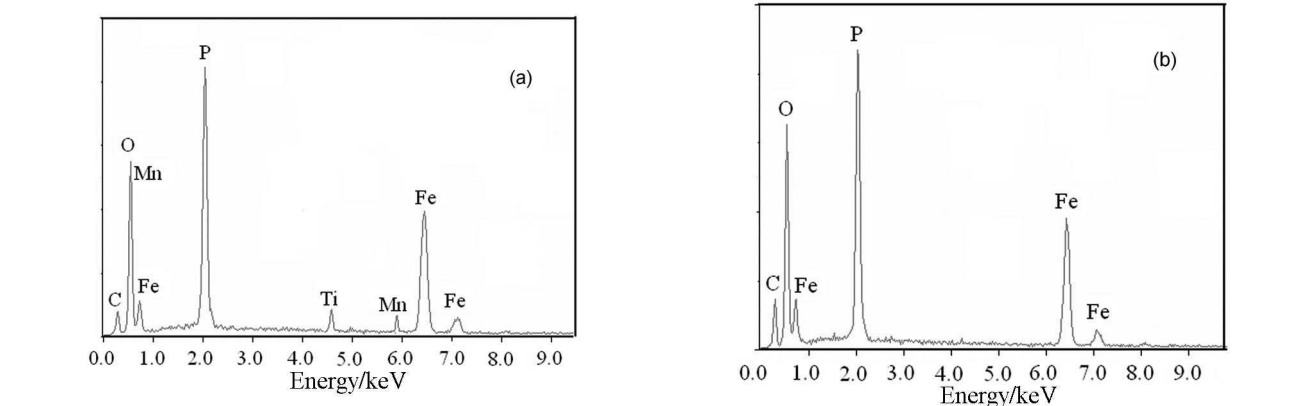


图 2  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  样品的 EDS 能谱图  
Fig. 2 EDS patterns of the samples of (a)  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ , (b)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

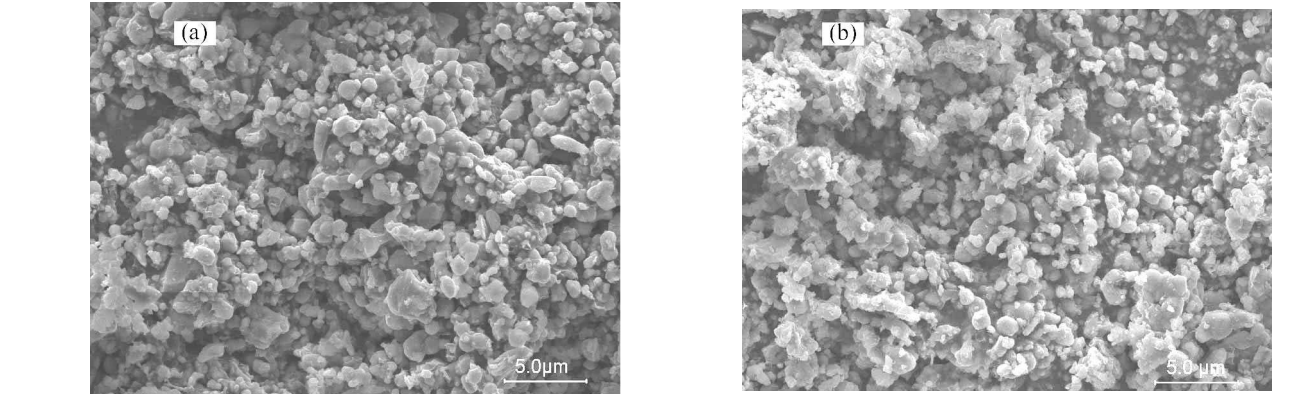


图 3  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  (a) 与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (b) 样品的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM photographs of the samples of (a)  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ , (b)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

属于  $\text{PO}_2$  的伸缩振动模式,  $1095$  和  $1054\text{cm}^{-1}$  均应该归结于  $\text{PO}$  的反对称伸缩振动;  $\text{PO}$  对称伸缩振动出现在  $964\sim 970\text{cm}^{-1}$ ,  $647$  和  $636\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{PO}_2$  的反对称弯曲振动出现于  $578\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{PO}_2$  的对称弯曲振动出现于  $549\text{cm}^{-1}$ ,  $470\sim 472\text{cm}^{-1}$  处,  $\text{PO}_2$  的摇摆振动出现于  $501\text{cm}^{-1}$  处.

### 3.2 电化学性能测试

#### 3.2.1 循环伏安曲线

图 5 所示为 LFP1、LFP2 样品电极的循环伏安曲线,可以看出,每条曲线都存在一对强的氧化还原峰,分别对应着  $\text{Li}^+$  在其中的脱出和嵌入过程. LFP1、LFP2 氧化峰 ( $\varphi_{\text{Pa}}$ ) 位置分别为  $3.706$ 、 $3.758\text{V}$ ,而还原峰 ( $\varphi_{\text{pc}}$ ) 位置分别为  $3.183$ 、 $3.109\text{V}$ ,氧化峰与还原峰之间的电势差 ( $\Delta\varphi_{\text{P}}$ ) 分别为  $0.523$ 、 $0.649\text{V}$ ,即掺杂后氧化还原峰之间的电

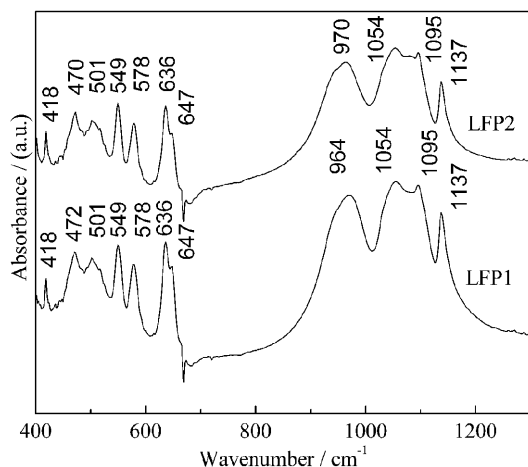


图 4  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ (LFP1) 与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ (LFP2) 样品的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of the samples of  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  (LFP1) and  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (LFP2)

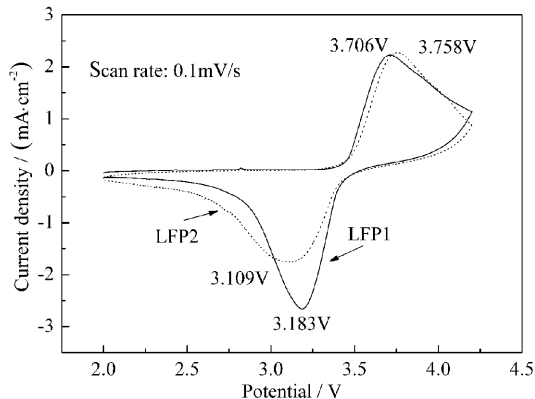


图 5  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  (LFP1) 与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (LFP2) 样品的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of the samples of  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  (LFP1) and  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (LFP2)

势差  $\Delta\varphi_{\text{P}}$  减小,从而使得电极的可逆性得到了提高,预示其具有良好的充放电循环性能.

#### 3.2.2 充放电循环性能

图 6、图 7 是  $14500$  圆柱型电池不同倍率的放电曲线及循环曲线,表 2 是其详细放电比容量参数.从中可以看出,中小倍率放电 ( $0.2$ 、 $1\text{C}$ ), LFP1、LFP2 材料比容量相差不大,并且经过  $15$  次充放电循环后,两种材料的容量损失几乎可以忽略;但是采用大电流放电 ( $10\text{C}$ ), LFP1、LFP2 材料首次  $10\text{C}$  的放电比容量分别为  $127.2$ 、 $117.7\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,分别占  $0.2\text{C}$  放电比容量的  $95\%$ 、 $87\%$ ;经过  $15$  次充放电循环后,比容量分别下降了  $0.9$ 、 $4.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .材料在放电过程中,  $\text{Li}^+$  从电解液中嵌入材料,  $\text{FePO}_4$  不断转化为  $\text{LiFePO}_4$ .对于未掺杂 LFP2 材料来说,中小倍率放电时,  $\text{Li}^+$  与电子的扩散速度

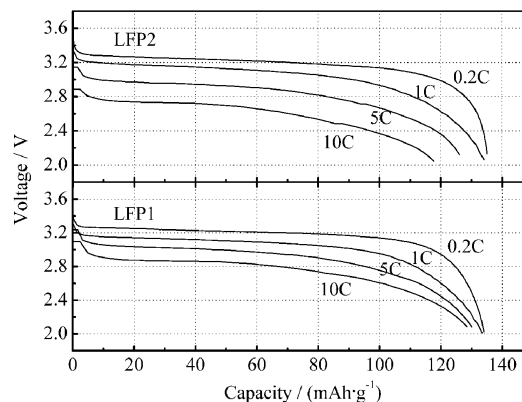


图 6  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ (LFP1) 与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ (LFP2) 样品电池不同倍率的放电曲线

Fig. 6 Discharge curves of  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  (LFP1) and  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (LFP2) at  $0.2$ ,  $1$ ,  $5$  and  $10\text{C}$  rates

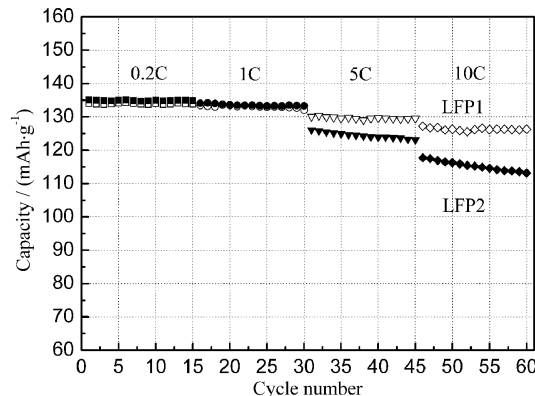


图 7  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ (LFP1) 与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ (LFP2) 样品电池不同倍率的循环曲线

Fig. 7 Cycle curves of  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  (LFP1) and  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (LFP2) at  $0.2$ ,  $1$ ,  $5$  and  $10\text{C}$  rates

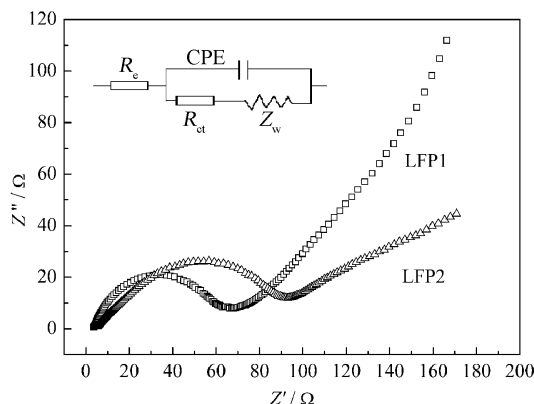
表 2  $\text{LiFePO}_4$  电池倍率放电比容量及循环 15 次后比容量 ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )Table 2 Discharge capacity of the first and the fifteenth cycles at 0.2, 1, 5 and 10C rates ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Samples	0.2C		1C		5C		10C	
	1st	15th	1st	15th	1st	15th	1st	15th
LFP1	134.0	133.9	133.4	133.1	130.1	129.5	127.2	126.3
LFP2	135.1	135.0	134.1	133.2	126.1	123.1	117.7	113.2

能够维持当前的电流, 材料的可逆容量较高; 大电流放电时,  $\text{Li}^+$  与电子的扩散速度小于电极反应速度, 这样材料中部分颗粒的内部往往不能参加电池反应, 呈化学惰性<sup>[12]</sup>, 导致材料的循环性能恶化. 而对于掺杂和包覆后的 LFP1 材料, 经过掺杂后, 由于加入微量  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$ , 掺杂的晶体经过结构调整而保持电价平衡后即转变为 n 型或 p 型半导体<sup>[13]</sup>, 这种体相掺杂不仅提高了晶格的无序化程度, 增强材料的稳定性, 而且引起材料的缺陷, 使  $\text{LiFePO}_4$  晶体中的载流子 (电子或空穴) 浓度增大, 因而材料的电导率增大; 充放电过程中锂离子迁移速率能够满足实际的需要, 这种电化学惰性区域不容易形成, 故而可以保证材料仍然具有好的循环稳定性.

### 3.2.3 电化学阻抗分析

为进一步考察掺杂离子在  $\text{LiFePO}_4$  充放电过程中对电荷转移阻抗的影响, LFP1、LFP2 两种材料在完全放电状态下的电化学阻抗谱图 (EIS) 以及其对应的等效电路图如图 8 所示. 对正极体系, 电极过程主要包括: 液相传质步骤、电化学反应步骤、新相生成步骤. 等效电路图中,  $R_e$  为溶液电阻,  $R_{ct}$  为电荷转移电阻 (电化学反应电阻), CPE 为恒相位角元件,  $Z_w$  为 Warburg 阻抗. 两种材料的交流阻抗谱均由一个半圆和一条斜线组成,

图 8 不同  $\text{LiFePO}_4$  电极的 EIS 阻抗谱Fig. 8 EIS of the electrodes of  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  (LFP1) and  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (LFP2)

高频区的半圆反映了界面上的电荷转移电阻, 其直径代表了  $R_{ct}$  的大小; 而低频段的斜线为锂离子在固相正极材料中的扩散引起的. 采用 Evcycle Circuit 软件对数据进行处理, 处理后的参数列于表 3.

表 3 EIS 拟合的等效电路参数值

Table 3 Equivalent circuit parameters obtained from simulation of EIS experimental data

Samples	$R_e/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$Z_w/\Omega$	$\text{CPE}/10^{-3}\text{F}$
LFP1	1.15	67.35	0.061	1.165
LFP2	1.74	117.21	0.112	1.225

表 3 中两种材料的溶液电阻  $R_e$  相差很小, 而电荷转移反应电阻  $R_{ct}$  却差异较大, 电化学反应的交换电流密度可由等式:  $i_0 = RT/nFR_{ct}$  来表示, 交换电流密度  $i_0$  就是平衡状态下, 氧化态粒子和还原态粒子在电极 / 溶液界面的交换速度. 而 LFP1 材料的电荷转移电阻  $R_{ct}$  明显小于 LFP2,  $R_{ct}$  越小, 交换电流密度  $i_0$  越大. 对于同一电极反应, 在过电势相同的情况下, 交换电流密度越大, 反应速度也越大, 电极反应就越容易进行. 掺入  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  后, 使  $\text{LiFePO}_4$  材料的导电性能增强, 降低了充放电过程中的动力学限制, 加速了锂的脱嵌, 电极反应速率增大, 有利于电化学反应的进行, 从而提高了材料在实际充放电过程中的容量和大电流放电性能.

## 4 结论

通过共沉淀 - 碳热还原法合成的  $\text{Li}_{0.97+\delta}\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$  复合正极材料为单一的橄榄石型晶体结构, 晶型完整, 产物形貌规则, 平均粒径在  $1\mu\text{m}$  左右. 样品以 0.2、1、5、10C 倍率放电, 首次放电容量分别为 134.0、133.4、130.1 和 127.2  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 以中小倍率 (0.2、1C) 放电循环 15 次后, 容量损失几乎可以忽略; 以大电流 (10C) 放电, 经过 15 次充放电循环后, 比容量保持为 126.3  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .

## 参考文献

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144** (4): 1188–1194.
- [2] 庄大高, 赵新兵, 谢 健, 等. 物理化学学报, 2006, **22** (7): 840–844.
- [3] 刘素琴, 龚本利, 黄可龙, 等 (LIU Su-Qin, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (2): 283–286.
- [4] Zhang S S, Xu K, Jow T R. *J. Power Sources*, 2006, **159** (1): 702–707.
- [5] Liu H, Cao Q, Fu L J, *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2006, **8** (10): 1553–1557.
- [6] Needham S A, Calka A, Wang G X, *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2006, **8** (3): 434–438.
- [7] Chung Sung-Yoon, Bloking Jason T, Chiang Yet-Ming. *Nature Materials*, 2002, **1** (2): 123–128.
- [8] Takeuchi Tomonari, Tabuchi Mitsuharu, Nakashima Akiko, *et al.* *J. Power Sources*, 2005, **146** (1-2): 575–579.
- [9] Sylvain Franger, Frederic Le Cras, Carole Bourbon. *J. Power Sources*, 2003, **119-121** (1): 252–257.
- [10] Christopher M Burba, Roger Frech. *Electrochimica Acta*, 2006, **52** (3): 780–785.
- [11] Ait Salah A, Jozwiak P, Zaghbi K, *et al.* *Spectrochimica Acta Part A*, 2006, **65** (5): 1007–1013.
- [12] Andersson A S, Thomas J O. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (3): 498–502.
- [13] 卢俊彪, 唐子龙, 张中太. 物理化学学报, 2005, **21** (3): 319–323.