

橄榄石结构磷酸盐脱/嵌锂过程的控制步骤研究

吴 军,李志虎,吴 群,李德成,郑军伟,徐艳辉*

(苏州大学化学电源研究所,江苏 苏州 215006)

摘要: 本文详细研究了橄榄石结构磷酸盐脱嵌锂过程的控制步骤,发现就多元橄榄石结构 $\text{Li}(\text{FeMnCo})\text{PO}_4$ 磷酸盐而言,碳含量比较低时在充放电曲线之间存在非对称现象. 充电时与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电对对应的容量小于理论容量,与 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电对对应的容量大于理论容量;放电时与 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电对对应的容量远小于相应的充电容量,但是与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电对对应的放电容量远大于与该电对对应的充电容量. 电极呈现出以 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电对充电,以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电对放电的行为. 作者认为在充电和放电过程中活性材料颗粒内部存在内界面,充电时内界面内部组成是 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 和低浓度的 Fe^{3+} ,而内界面外部组成是 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 和低浓度的 Co^{2+} . 非对称现象的主要原因是内界面移动速度缓慢,碳含量低时慢的内界面移动速度是电化学脱嵌锂过程的主要控制步骤.

关键词: 内界面; 橄榄石结构磷酸盐; 非对称现象

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

储电装置以二次电池为主,包括镍氢电池、液流电池、锂离子电池和铅酸电池等^[1-5]. 其中,锂离子电池较受重视,是最有希望在纯电动汽车上获得应用的化学电源体系. 传统锂离子电池正极体系包括层状材料、尖晶石系列材料、钒氧化物以及磷酸钒锂等,而新型正极材料则先后出现橄榄石结构磷酸盐、富锂多元层状固溶体等^[5-9]. 其中,橄榄石结构的磷酸铁锂最受青睐,其主要优点是电压适中、容量较高、原材料价格便宜,但缺点为材料制备成本较高、能量密度偏低、倍率性能不好,且合成工艺尚不成熟^[8-10].

橄榄石结构磷酸盐电极倍率性能差一般归因于低的电子导电率或/和锂离子导电率. 但从电极过程动力学理论角度分析,单纯的电子导电率或者锂离子导电率是放电反应的控制步骤时,在放电或者充电结束放置一段时间后,电极仍然可以继续放电或者充电,因为在开路放置期间活性材料颗粒内部会通过扩散达到平衡. 但是,实际上在放置一段时间后电极不能继续放电或者充电. 此外,在电子导电率很低的情况下施加恒电流阶跃,电压平台将远远偏离平衡电压,然磷酸铁锂的充放电平台电压差并不是很大. 因此作者认为,橄榄

石结构磷酸盐的倍率性能差的主要因素应不是其低的电子导电性或者是离子导电性. 本文以多元橄榄石结构磷酸盐为研究对象,通过对充放电曲线之间的非对称现象分析,提出了限制橄榄石结构磷酸盐倍率性能的主要因素——相界面的移动.

1 实 验

将锂盐、铁盐、锰盐、钴盐和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等按化学计量比混合,加入去离子水作为分散剂,球磨 4 h,取出烘干. 然后 N_2 气氛下 300 °C 预处理 3 h,自然冷却至室温. 取出合成的前驱体,继续球磨 4 h. 最后在 N_2 氛围下 700 °C 煅烧 20 h,自然冷却至室温,即得产物. 以上分别采用 3 种不同合成方法以控制合成产物的碳含量:

1) 使用金属草酸盐作为原材料,不加其它碳源,得到的样品 a 呈灰白色.

2) 使用金属柠檬酸盐作为原材料,不加其它碳源,合成的样品 b 呈黑色,碳含量高于样品 a.

3) 使用金属柠檬酸盐作为原材料,外加 16% (by mass) 的蔗糖,合成的样品 c 碳含量最高.

使用 X 射线衍射仪 (Rigaku IV, 日本) 分析产物物相组成, $\text{Cu K}\alpha$ 靶辐射源,电压 40 kV,电流 40

mA,步宽 0.02° ,扫描速率 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ \sim 75^\circ$.

将活性物质、导电剂、粘结剂按 8:1:1 (by mass) 充分混合后在 20 MPa 压力下压片于铝网上.以金属锂为负极,Celgard 2400 为隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}(1:1, \text{by volume})$ 为电解液,在充满氩气的手套箱中组装电池.充放电测试在 Land 电池测试仪上进行,电压区间为 2.5 ~ 4.8 V,充放电倍率 0.1C.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 给出由上述 3 种不同方法合成的 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ 样品的 X 射线衍射图谱.与标准图谱对比,3 种方法合成的样品均具有完整的橄榄石结构,图中出现的 101、210、111(201)、020(211)、311 等衍射峰峰形左右对称且尖锐,既没有杂质峰,也没有与碳对应的衍射峰.XRD 结果表明,制备的样品结晶比较完美,即使是碳含量较高的样品,其中的碳也应以无定形或者非晶态形式存在.

2.2 充放电曲线中的非对称现象分析

图 2 给出 3 种不同方法合成的 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ 样品的充放电曲线图.可以看出,从样品 a 到样品 c 随着碳含量增加,电极容量也依次增加,表明碳的加入对充放电容量的提高是有利的,这和文献报道的结果一致^[8-10].对多元橄榄石电极,其Mn元素的电化学活

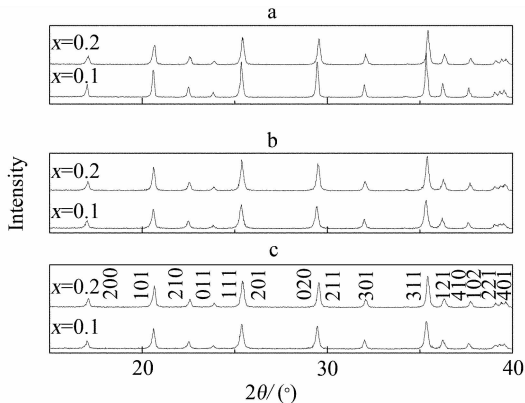


图 1 由 3 种不同方法合成的 $\text{LiFe}_{0.4-x}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.1, x = 0.2$) 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the $\text{LiFe}_{0.4-x}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.1, x = 0.2$) samples (a, b, c) synthesized by three methods

性与碳含量密切相关,当碳含量很低时(如样品 a),活性电极中的 Mn 不参与氧化还原反应,呈惰性状态,故在充放电曲线上不出现与其对应的 4.1 V 附近的电压平台.随着碳含量的增加,4.1 V 附近平台容量也随之增加.目前还不清楚活性材料中 Mn 元素的电化学活性与碳含量之间的本质关系,一些研究者将其归因于材料电子导电性的增加,但这种观点经不住推敲,还需要作深入研究.

如图 2 所示,在充电曲线与放电曲线之间存在明显的不对称现象,特别是当碳含量比较低时.一个理想的对称充放电曲线应当呈现如图 3 所示的形式(以 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ 样品为例),即在某一个电压平台充入的容量等于在该电压平台放

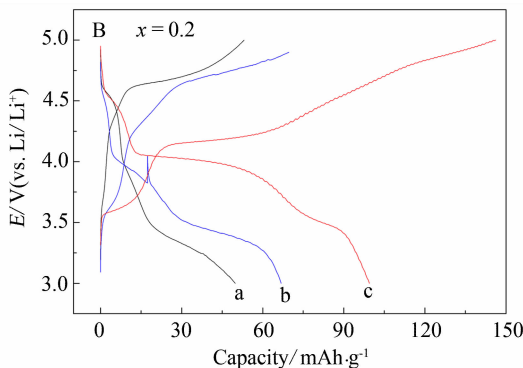
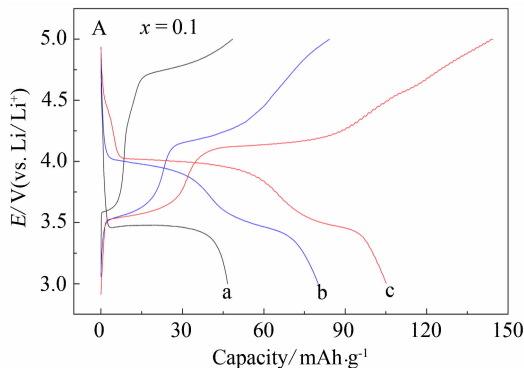


图 2 由 3 种不同方法合成的 $\text{LiFe}_{0.4-x}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 电极 (A) $x = 0.1$ 和 (B) $x = 0.2$ 在 0.1C 下的充放电曲线 (a, b, c 表示由 3 种不同方法制得的样品)

Fig. 2 Charge-discharge curves of the $\text{LiFe}_{0.4-x}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_x\text{PO}_4$ electrodes (A) $x = 0.1$ and (B) $x = 0.2$ at 0.1C (a, b, c represent prepared by 3 methods)

出的容量. 换言之, 图中在 3.5 V 处发生的是 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原反应, 该平台充入的电量就必然等于放出的电量. 但在图 2B 中对于碳含量较低的 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ (曲线 a) 样品, 其充电时在 3.5 V 附近没有充电容量, 而 4.65 V 附近的充电容量却远大于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电对的理论容量 ($\sim 34 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 且放电时与 4.6 V 对应的放电容量又远小于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电对的理论容量, 于 3.3 V 附近的放电容量大约为 $32 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 基本上接近材料中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电对的理论容量. 而就方法 1 合成的低碳含量的 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ 样品 a 而言, 充电时在 3.5 V 的容量大约为 $10 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 4.75 V 附近的容量大约是 $30 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电过程中 4.7 V 附近无容量, 而 3.45 V 附近的电压平台具有大约 $42 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量.

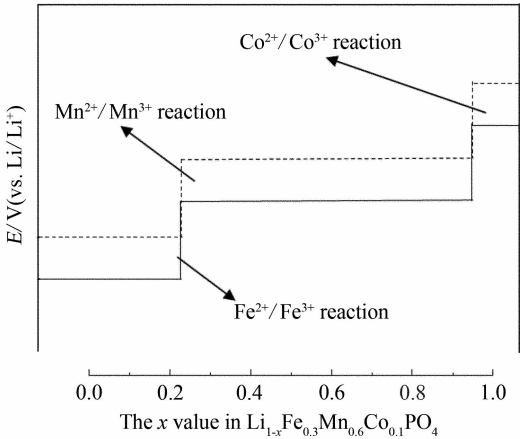


图 3 以 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ 为例理想对称的充放电曲线 (虚线是充电曲线, 实线代表放电曲线)

Fig. 3 The theoretical symmetric charge/discharge curves of $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ as an example (solid line represents discharge curve and dashed line represents charge curve)

综上所述, 似可简单推想如下: 上述合成样品充电时以 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ 的形式充电, 其中的 Fe 元素呈现“惰性”; 而放电时以 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的形式放出容量, 此时 Co 元素呈现“惰性”。

2.3 非对称现象是内界面移动速度缓慢的间接但有力的证据

作者进一步深入分析了多元橄榄石结构磷酸盐充放电过程中出现的非对称现象, 认为最合理的解释是该材料在脱/嵌锂过程中活性颗粒内部形成了一个内界面, 如图 4 所示. 充电时颗粒外表

面首先脱去锂离子变成贫锂区域, 伴随着锂离子的脱出, 首先是 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 此时电极电压停留在 3.5 V 附近. 外表面区域的 Fe^{2+} 很快就被全部氧化, 并在颗粒内部形成界面, 界面内是 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Co^{2+} , 界面外的区域是 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Co^{2+} . 随着反应的进行, 界面逐步向颗粒内部移动, 但其移动速度远小于施加的电流, 于是极化增大, 新的反应发生, 即表面区域内部的 Co^{2+} 开始被氧化, 电极电位上升到 4.7 V 附近, 此时在表面区域 (也就是内界面的外部) 发生的反应是 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, 而界面内部的组成则是 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Co^{2+} , 界面外的区域是 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Co^{3+} . 在内界面边界区域发生着 $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 的化学反应, 因此在界面内部 Fe^{3+} 的浓度低于 Fe^{2+} 的, 同时在内界面外部 Co^{2+} 的浓度低于 Co^{3+} 的. 图 4 中为简便, 假设 Mn 元素的活性很低, 这种情形比较符合图 2 中样品 a 的情形.

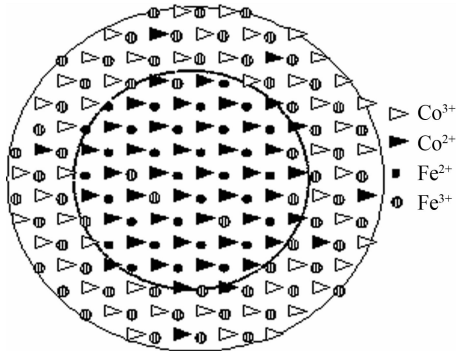


图 4 充电时 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ 颗粒内部组分分布示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the compositions inside the active material grain during charging

界面的移动是缓慢的, 而电子的传递是快速的, 考虑到 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电对的可逆电位为 $\sim 3.5 \text{ V}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电对的可逆电位大约 4.7 V, 作者推断图 4 中在颗粒的内界面附近可发生如下化学反应: 内界面外部的 Co^{3+} 将内界面内部的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , Co^{3+} 被还原成 Co^{2+} , 内界面也同时向颗粒内部移动. 随着反应的进行, 内界面以外的区域不断地发生着 $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ 的反应, 这是一个纯粹的电化学反应, 而在移动着的内界面附近则不断发生着 $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 化学反应, 此时的电极电位在 4.7 V 附近.

对第 2 种方法合成的样品 b, 其碳含量有少许

增加. 充放电之间的非对称现象仍然存在, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电对的充电平台比较明显, 但没有对应的放电平台. 充电时发生的是 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 反应, 放电时出现的则是 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 反应. 再看碳含量进一步提高的由第 3 种方法合成的样品 c, 其充放电曲线之间的非对称现象已不明显.

作者将碳含量比较低时这种充放电曲线之间的非对称现象归因于内界面移动的速度缓慢. 由于内界面移动速度慢, 活性材料中的过渡金属在充电时不能被充分氧化, 在放电时又不能被充分还原, 导致这类材料放电容量低. 即低碳含量的橄榄石结构磷酸盐电化学容量低的主要原因应当是内界面移动速度太慢.

虽然 LiFePO_4 材料仅含有单一过渡金属元素 Fe, 其充放电过程中不发生 2 种过渡金属的氧化还原反应, 从而使其不会呈现出充放电曲线之间的不对称现象, 造成其颗粒内部内界面现象的研究比较困难. 但作者仍认为以上有关 $\text{Li}(\text{FeMnCo})\text{PO}_4$ 的研究结果同样适用于 LiFePO_4 电极材料, 即两相之间界面的移动速度才是该材料脱嵌锂过程的动力学速度的决定因素. 由交流阻抗法测定的橄榄石型磷酸盐电极材料的锂离子扩散系数, 很可能不是真实锂离子扩散系数, 而是相界面的扩散系数, 真实的锂离子扩散系数应当比上述的测量值大.

3 结 论

本文以 3 种不同方法制备了具有不同碳含量的多元橄榄石结构磷酸盐 $\text{Li}(\text{FeMnCo})\text{PO}_4$. 材料中 Mn 元素的电化学活性与碳含量密切相关, 碳含量增加有利于提高 Mn 元素的电化学活性.

充放电曲线出现的非对称现象与材料中的碳含量有关系. 活性材料颗粒内部存在的内界面移动速度缓慢是非对称现象出现的主要原因. 橄榄石结构磷酸盐电化学性能的主要控制因素既不是该类材料低的电子导电率, 也不是慢的锂离子扩散速度, 而是低的内界面移动速度.

参考文献 (References):

- [1] Liu L Y (刘丽英), Zhang H Y (张海燕), Chen L (陈炼), et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for lithium ion battery[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2010, 16 (2): 216-221.
- [2] Xu Y H, Wang G Y, Chen C P, et al. The structure and electrode properties of non-stoichiometric $\text{A}_{1.2}\text{B}_2$ type C14 laves alloy and the effect of surface modification [J]. International Journal Hydrogen Energy, 2007, 32 (8): 1050-1058.
- [3] Lin K Z, Xu Y H, He G R, et al. The kinetic and thermodynamic analysis of Li ion in multi-walled carbon nanotubes [J]. Materials Chemistry & Physics, 2006, 99 (2/3): 190-196.
- [4] Ai X P (艾新平), Yang H X (杨汉西). Multi-electron redox materials for high energy density electrodes [J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2010, 16 (3): 239-243.
- [5] Xu Y H (徐艳辉). Electrochemistry of positive electrode materials of Li-ion battery [J]. Rare Metal Materials & Engineering (稀有金属材料与工程), 2003, 32 (11): 875-879.
- [6] Park M, Zhang X, Chung M, et al. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195 (24): 7904-7929.
- [7] D'Andrea S, Panero S, Reale P, et al. Advanced lithium ion battery materials [J]. Ionics, 2000, 6 (1/2): 127-132.
- [8] Ohzuku T, Brodd R J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174 (2): 449-456.
- [9] Kang B, Ceder G. Battery materials for ultrafast charging and discharging [J]. Nature, 2009, 458 (7235): 190-193.
- [10] Gibot P, Csanas-Cabanas M, Laffont L, et al. Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li_xFePO_4 [J]. Nature Materials, 2008, 7 (9): 741-747.

The Rate-Limited Step for the Lithium Intercalation/Deintercalation Reaction of Olivine-Type Phosphate

WU Jun, LI Zhi-hu, WU Qun, LI De-cheng, ZHENG Jun-wei, XU Yan-hui*
(*Institute of Chemical Power Sources, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu, China*)

Abstract: In the present work, the rate-limited step during Li intercalation/deintercalation processes for olivine-type phosphate has been discussed. It is found that the increase in the carbon content is effective to improve the electrode capacity and the electrochemical activity of the Mn element in the active materials. It is also found that the asymmetric phenomenon exists in the charge-discharging curves, especially when the carbon content is low. During charging the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ plateau capacity is much less than the corresponding theoretical capacity, while the capacity that corresponds to $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ couple is more than the theoretical capacity. The discharge capacity of $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ couple is far less than the charged capacity, while the discharge capacity of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ couple is far larger than the corresponding charged capacity. The electrode is being charged with $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, but discharged with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ couple. The internal interface is assumed to be presented during the charging and discharging. Accordingly the compositions inside the internal interface are Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Fe^{3+} of low concentration during the charging, while those outside the internal interface are Co^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} and Co^{2+} of low concentration. It should be concluded that the asymmetric phenomenon is attributed to the slow moving rate of the internal interface. The movement of the internal interface is proposed to be the rate-limited step of electrochemical lithium intercalation/deintercalation reaction.

Key words: internal interface; olivine-type phosphate; asymmetric phenomenon