

2015-04-28

Electrochemical Performance and Reaction Mechanism of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Material

Yong XIE

Gui-ming ZHONG

Zheng-liang GONG

College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; zlgong@xmu.edu.cn

Yong YANG

College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces, and College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; yyang@xmu.edu.cn

Recommended Citation

Yong XIE, Gui-ming ZHONG, Zheng-liang GONG, Yong YANG. Electrochemical Performance and Reaction Mechanism of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Material[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015, 21(2): 123-129.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141045

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss2/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141045

Artical ID:1006-3471(2015)02-0123-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(2): 123-129

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Li₃Fe₂(PO₄)₃/C 正极材料的电化学性能及其反应机理研究

谢 勇¹, 钟贵明², 龚正良^{1*}, 杨 勇^{1,2*}

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005;

2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用溶胶凝胶及高能球磨制得 Li₃Fe₂(PO₄)₃/C 材料, 利用多种物理及其电化学技术观察材料形貌, 表征材料结构及电化学性能, 用电化学原位 XAFS 等初步研究 Li₃Fe₂(PO₄)₃/C 超理论容量电化学反应机理. 结果显示, Li₃Fe₂(PO₄)₃/C 的结构为单斜晶系, 空间群 *P21/n*. 2.0 ~ 4.0 V 电位区间, 10 mAh·g⁻¹ 电流密度, Li₃Fe₂(PO₄)₃/C 电极的首周期放电比容量为 129 mAh·g⁻¹, 达到其理论容量. 若电位区间拓宽至 2.0 ~ 4.95 V, 其首周期放电比容量高达 165 mAh·g⁻¹, 超出理论的“额外”容量 30%. 电化学原位 XAFS 测试未观察到明显的 Fe³⁺/Fe⁴⁺ 氧化还原对参与电化学反应, 初步推测“额外”容量可能来自于该复合材料的高浓度表面缺陷.

关键词: 锂离子电池; Li₃Fe₂(PO₄)₃/C; 电化学性能; 电化学原位 XAFS

中图分类号: O646

文献标识码: A

近年锂离子电池便携式电子设备已广泛应用, 并在电动车动力电源及其智能电网储能系统等领域展示了潜在的应用前景^[1-2]. 铁基聚阴离子型化合物 Li₃Fe₂(PO₄)₃ (2.8 V vs. Li⁺/Li)^[3-4]、LiFePO₄ (3.45 V vs. Li⁺/Li)^[5]、Fe₂(SO₄)₃ (3.6 V vs. Li⁺/Li)^[6] 等其聚阴离子基团形成稳定的框架结构, 因此其热稳定性和循环寿命较佳, 同时还有环境友好和廉价等优点, 是很有发展前景的锂离子电池正极材料.

LiFePO₄^[5-7] 在锂离子电池已广泛应用, 而其比容量仍相对较低 (170 mAh·g⁻¹, 单电子反应), 若聚阴离子材料能实现多电子交换, 则有望显著提高材料比容量. 如 Li₂FeSiO₄^[8-9] 实现 1.44 个电子的可逆交换反应, 其放电比容量高达 240 mAh·g⁻¹. Li₃Fe₂(PO₄)₃ 材料可先放电嵌锂, 利用 Fe²⁺/Fe³⁺ 氧化还原对实现 1 个分子中两个锂离子的可逆脱嵌, 理论比容量 128 mAh·g⁻¹^[3-4]. 1996 年, Goodenough 研究组^[4-5] 首先报道固相合成 Li₃Fe₂(PO₄)₃, 其容量达 115 mAh·g⁻¹. Uchimoto 等^[10-11] 用水热辅助溶胶-凝胶 (柠檬酸) 合成 Li₃Fe₂(PO₄)₃, 其容量能达 127

mAh·g⁻¹, 接近理论容量. Li₃Fe₂(PO₄)₃ 中 Fe 为 +3 价, 或许有望通过充电脱锂实现超过 1 个电子的交换反应, 并探索聚阴离子材料中利用 Fe^{2+/4+} 氧化还原对多电子交换反应以获得较高的比容量.

本文通过溶胶-凝胶合成 Li₃Fe₂(PO₄)₃, 并经高能球磨表面碳包覆制得 Li₃Fe₂(PO₄)₃/C 材料. 研究该电极在较高截止充电电位 (4.95 V vs. Li⁺/Li) 脱出材料中的锂离子, 以期获得高比容量并研究其相应的电化学反应机理.

1 实验

1.1 Li₃Fe₂(PO₄)₃/C 材料

采用溶胶-凝胶合成 Li₃Fe₂(PO₄)₃^[10-11]. Fe(NO₃)₃·9H₂O、LiNO₃ 和 NH₄H₂PO₄ 按 2:3:3 化学计量比配成溶液, 搅拌加入 EDTA (与金属离子 1:1) 混匀, 氨水调节 pH 至 8~9, 然后加入含 5% (by mass) EDTA 量的 PVA. 80 °C 磁力搅拌蒸干 (形成棕色凝胶). 将该凝胶转移至马弗炉 400 °C 预处理 2 h, 650 °C 煅烧 15 h, 即得白色产物 Li₃Fe₂(PO₄)₃.

球磨包碳: 将 Li₃Fe₂(PO₄)₃ 与 15% (by mass) 乙

收稿日期: 2014-11-03, 修订日期: 2014-12-19 * 通讯作者, Tel: (86-592)2185753, E-mail: yyang@xmu.edu.cn, zlgong@xmu.edu.cn

国家重点基础研究发展计划 (No. 2011CB935903)、国家自然科学基金项目 (No. 21233004, No. 21303147) 和福建省自然科学基金项目 (No. 2014J05019) 资助

烧黑混合, $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 球磨 10 h 进行碳包覆, 可得 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料。

1.2 材料表征

使用 Panalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪 (荷兰 Philip) 测试材料结构, 石墨单色器, Cu 靶 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 步长 0.0167° , 每步停留 10 s, $10^\circ \sim 80^\circ$ 间收集数据, MDI Jade 5.0 估算晶胞参数. 使用扫描电子显微镜 (SEM, 日本 Hitachi S-4800 型) 和高分辨透射电子显微镜 (TEM, 美国 FEI, TECNAI F20) 观察材料形貌, 工作电压 200 kV. 使用固体核磁共振谱仪 (Bruker AVANCEIII400), 磁场强度为 9.4 T. 使用 1.3 mm 双共振探头探测 ^7Li MAS NMR 谱, Hahn 回波序列 ($90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - \text{acq}$), 循环延迟时间 2 s, 90° 脉冲宽度 $1.5 \mu\text{s}$, ^7Li 核磁共振频率 155.5 MHz, 魔角旋转转速 60 kHz, 化学位移以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiCl 溶液为参考 (0 ppm). 同步辐射原位 XAFS (上海光源 (SSRF) 的 BL14W1 线站) 采用透射模式. 使用中间穿孔并加保护窗口膜的原位扣式电池测试, WinXAS 软件分析和处理数据。

1.3 电池组装与测试

将活性物质、乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 8:1:1 在适量的溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液中混匀, 球磨 3 h, 将该浆均匀涂布于铝集流体上, 100°C 烘干 1 h, 压片 (18 MPa 压力) 即得正极. 与金属锂作负极, Celgard2300 隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6 + \text{EC}/\text{DMC}$ (1:1, by volume) 电解液, 在氩气手套箱中组装成 CR2025 型扣式电池. 采用蓝电 CT2001A 电池测试系统 (武汉) 测试电池电化学性能, 测试温度 30°C .

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 NMR 表征

图 1 为溶胶-凝胶制得 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的 XRD 谱图. 谱图中无明显的杂相衍射峰, 材料相纯度高. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 属于单斜晶系, 空间群 $P21/n$. 据 MDI Jade 5.0 估算得到的晶胞参数为: $a = 0.8569 \text{ nm}$, $b = 1.2078 \text{ nm}$, $c = 0.8609 \text{ nm}$, $\beta = 90.27^\circ$, $V/Z = 0.2227 \text{ nm}^3$.

图 2A^[12-13] 示出 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 单斜晶体结构示意图, 其由稍微扭曲的 FeO_6 八面体和 PO_4 四面体组成, 每个 FeO_6 八面体环绕着 6 个 PO_4 四面体, 两者以氧原子共顶点, 构成三维框架结构. 图 2B 示出

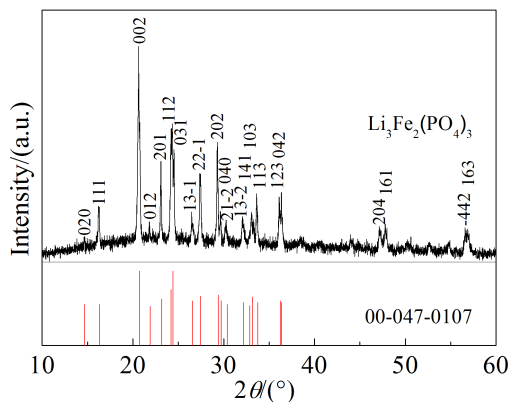


图 1 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的粉末 XRD 谱图

Fig. 1 Powder XRD pattern of the $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

^7Li MAS NMR 谱图^[14-15], $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中锂离子占据 3 个不同的晶格, 在 60 kHz 旋转速率下, 其化学位移分别对应 39、87 和 186 ppm. 其化学位移在 100 ~ 170 ppm 之间出现的小峰可归因于缺陷. 在 0 ppm 出现的小峰对应于反磁性物质 Li_3PO_4 的锂峰, 据积分估算其含量为 0.4%, 说明 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 相纯度高。

2.2 材料形貌

图 3 为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的 SEM 照片. 从图 3 可以看出, 溶胶-凝胶制得的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料呈现不规则的块状, 粒径约 $1 \sim 2 \mu\text{m}$. 一次颗粒团聚形成数十微米的二次颗粒. 球磨包碳后, 材料一次颗粒粒径显著降低。

图 4 为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的 TEM 照片. 如图所示, 溶胶-凝胶制得 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的一次颗粒粒径大小约 $1 \sim 2 \mu\text{m}$. 球磨包碳, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 粒径显著降低至 $200 \sim 500 \text{ nm}$. 可以清楚地看到一层无定型的碳层包覆于 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶相表面, 其厚度在 15 nm 左右 (图 B'). 高能球磨有效地避免 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料颗粒的团聚, 显著降低了粒径尺寸, 缩短 Li^+ 的扩散路径. 同时, 碳包覆在材料的表面提高其电子电导率, 因而显著提高了 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料的电化学性能。

2.3 电化学性能

图 5 为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极在 2.0 V ~ 4.0 V 电位范围的充放电曲线 (A) 及容量循环寿命曲线 (B). $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极的首周期放电容量为 $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与其理论容量相当. 嵌入过程曲线在 2.87 V 和 2.71 V 出现两个放电平台, 分别对应两个两相反应. 在 $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中, $x = 1$, 中间相为 $\text{Li}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; $x = 2$,

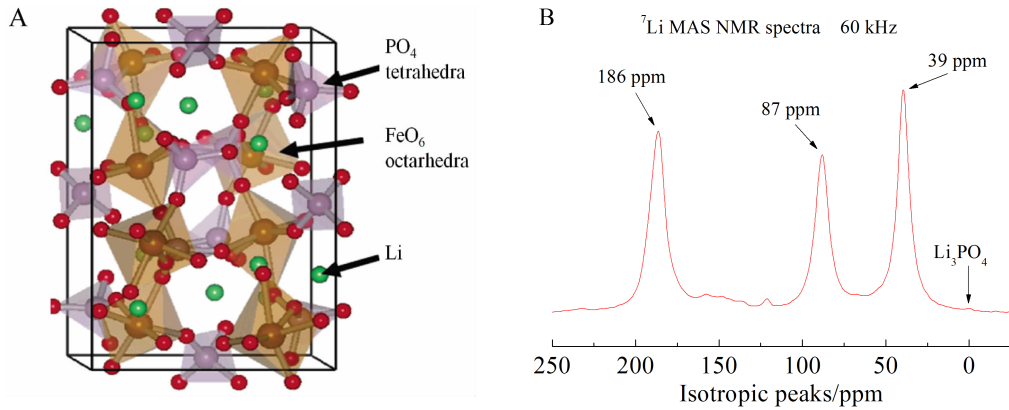


图 2 A. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构示意图; B. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 ^7Li MAS NMR 谱图^[12-13]

Fig. 2 A. Crystal structure of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; B. ^7Li MAS NMR spectrum of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[12-13]

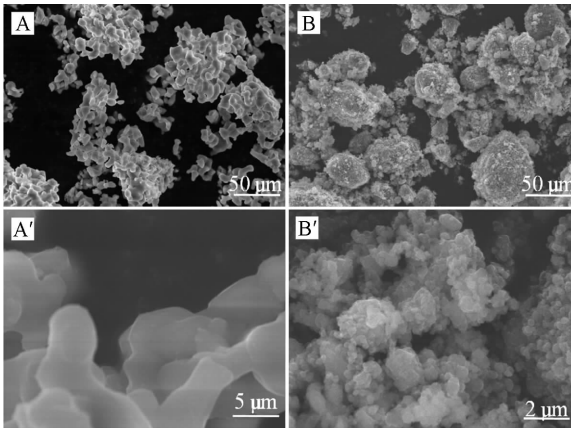


图 3 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的 SEM 照片

A, A'. 原材料; B, B'. 碳包覆材料

Fig. 3 SEM micrographs of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

A, A'. Pristine material; B, B'. Carbon coated material

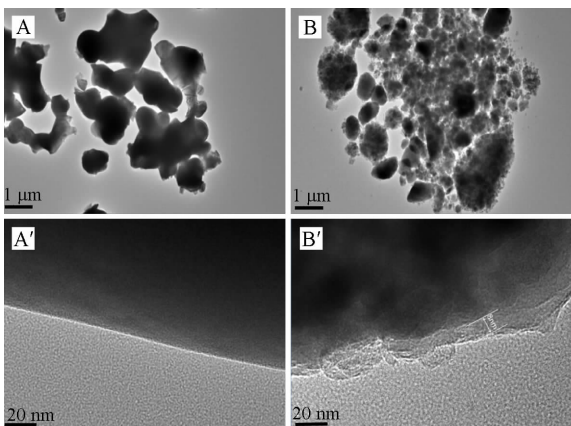


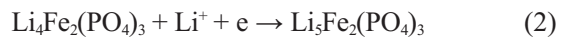
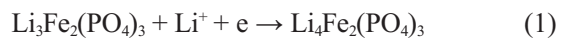
图 4 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 TEM 照片

A, A'. 原始材料; B, B'. 碳包覆后的材料

Fig. 4 TEM micrographs of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

A, A'. Pristine material; B, B'. Carbon coated material

最终相为 $\text{Li}_5\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[16-17]. 其反应如下:



如图 5B 所示, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极在 2.0 V ~ 4.0 V 电位范围有良好的循环寿命和高充放电库仑效率, 说明该材料具有良好的结构稳定性和电学可逆性.

图 6 为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极 2.0 ~ 4.95 V 电位范围不同倍率首周期充放电曲线 (A) 及循环寿命曲线 (B). 如图 6A 所示, $5 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极的首周期放电容量达到 $173 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远远高于其理论容量 $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 即便在 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下其放电容量仍达 $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 较理论容量高出 30%. 说明放电过程, 实现了超过两个锂离子的转移. 超出理论部分的容量可能对应于充电至较高电位 (4.95 V) 过程, 其脱出 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格中原有的部分锂在随之放电过程中回嵌. 随着倍率的增大, 电化学极化加剧, 其放电平台逐渐下降, 放电容量变小, 1C ($128 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 倍率下放电容量仍有 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极倍率性能较佳.

从图 6B 可以看出, 在较小的电流密度下, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极虽有更大的充放电容量, 实现了超过两个锂离子的转移, 但其循环稳定性不佳, 尤其前 5 周期循环过程存在着明显的容量衰减. 这可归因于充电至高电位, 伴随锂离子的脱出, 引起晶格畸变, 致使材料的结构稳定性遭至破坏. 同时, 高充电电位下电解液氧化分解严重也使材料循环寿命衰减. 而在较高电流密度下 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极显示出较好的循环寿命, 1C 倍率 100 次循环后容

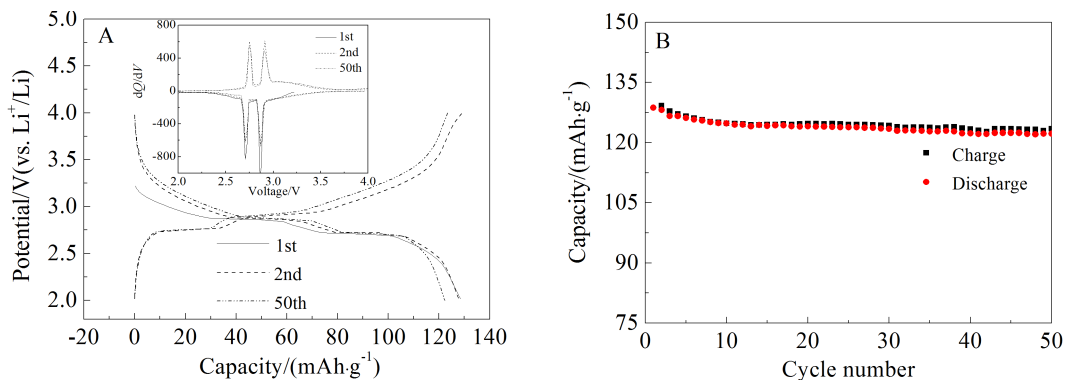


图 5 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极充放电曲线(A, 插图为 dQ/dV 曲线)及循环寿命曲线(B) 电流密度: $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 电位区间: $2 \sim 4 \text{ V}$
Fig. 5 Electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ electrode

A. Discharge-charge curves (the inset is dQ/dV curve); B. Cycling performance Rate: $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, Potential window: $2 \sim 4 \text{ V}$

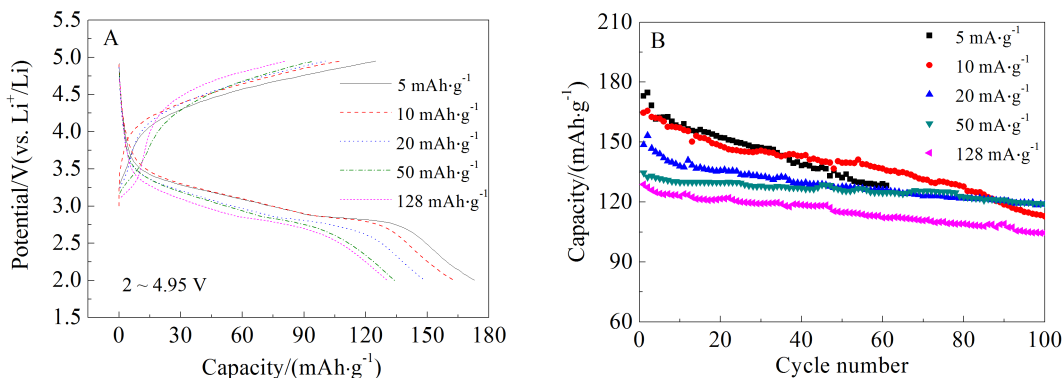


图 6 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极不同倍率下的首周期充放电曲线(A)和循环寿命曲线(B) 电位区间: $2 \sim 4.95 \text{ V}$
Fig. 6 The initial discharge-charge curves at different rates (A) and cycling performances (B) of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ electrode Potential window: $2 \sim 4.95 \text{ V}$

量保持率为 90.5%, 较大电流密度下从 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格中脱出的锂离子量较少, 对材料的框架结构影响较少, 故材料的结构可很好地保持。

图 7 示出不同转速球磨碳包覆的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极充放电曲线. 如图所示, 未经过球磨碳包覆的材料极化严重, 电化学性能很差, 这归因于聚阴离子材料固有的低电子电导率. 球磨包碳后, 材料的电化学性能明显改善, $800 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 球磨包碳材料具有最高的放电容量 ($165 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).

图 8 为在 $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极在不同周期逐升充电截止电位的充放电曲线 (A) 及其 dQ/dV 曲线 (B). 从充放电曲线 (图 8A) 可以看出, 随着充电截止电位的逐升, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极的放电电压平台逐升, 放电容量逐增. 从 dQ/dV 曲线 (图 8B) 可以清楚地看到, 随着充电截止电位的逐升, 在 $3.0 \sim 3.5 \text{ V}$ 出现了新的还原大

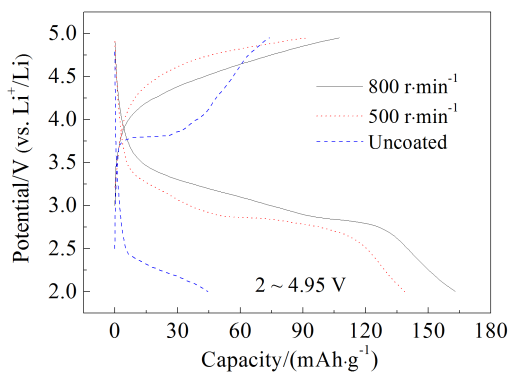


图 7 不同转速球磨碳包覆的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极充放电曲线 电流密度: $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 电位区间: $2 \sim 4.95 \text{ V}$

Fig. 7 Discharge-charge curves of carbon coated $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ electrode at different milling speeds Rate: $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, Potential window: $2 \sim 4.95 \text{ V}$

包峰, 其强度随充电电位的提高不断增强, 这一新

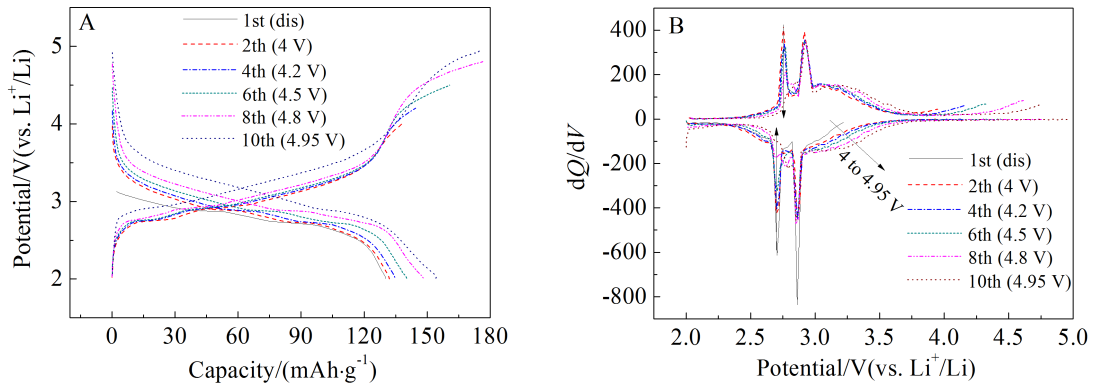


图 8 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极在不同周期循环逐升充电截止电位的充放电曲线(A)及其 dQ/dV 曲线(B)

Fig. 8 Discharge-charge curves of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ electrode at different cutoff voltages during cycling (A) and the corresponding dQ/dV curves (B)

还原峰对应于材料放电容量的增加. 同时, 2.71 V 附近氧化还原对强度逐减, 充电截止电位达到 4.95 V 时其强度基本消失, 而 2.87 V 附近的氧化还原对在整个过程中基本维持不变. 在 2.0 ~ 4.0 V 范围(图 5A), 2.71 V 和 2.87 V 附近氧化还原对在曲线上有很好的重现性, 其材料在此电位范围内有较佳的结构稳定性和电化学可逆性. 可以推测, 充电至高电位时, 2.71 V 附近氧化还原对的消失可归因于在高电位充电伴随着 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶格中锂离子的一部分脱出, 材料的结构发生一定的调整.

2.4 电化学原位 XAFS 研究

图 9A 所示为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 及参考化合物的 Fe-K 边近边吸收精细结构谱图(XANES). 从谱图中可以看出, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中铁离子的吸收边与 Fe_2O_3 的吸收边基本重合, 与 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 Fe +3 价一致. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 Fe-K 边吸收包含 2 个特征的吸收峰, 分别对应着低能区的边前吸收峰(a)和边后区的白边吸收(b). 其中边前小峰 a 对应 1s 电子向 3d 轨道的跃迁, 较强的吸收峰 b 俗称白边吸收对应 1s 电子向 4p 空轨道的跃迁. 图 9B 为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极的充放电曲线及原位 XAFS 采谱位置. 图 9C、D 为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 不同充放电状态的 Fe-K 边 XANES 谱图. 从 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极首周期充电过程, 观察 Fe-K 边 XANES 随充电容量的变化情况, 随着充电容量的提高, 整个充电过程中均没有观察到铁吸收边向高能方向明显移动(图 9C). 这可能是因充电至高电位过程中锂离子脱出的电荷补偿不是来自于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 氧化还原对, 而与高能球磨过程(固体 NMR 检测出高能球磨破坏了少量的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

结构)引入的高浓度表面缺陷或其他物种(如 O^{2-})的参与有关. 另一方面虽充电过程中伴随锂离子脱出部分 Fe^{3+} 被氧化为 Fe^{4+} , 而 O 缺陷和铁的高价态使 Fe—O 键长明显变短, Fe—O 键的共价性增强, 使电荷在共价键上的分布影响其对铁离子氧化态的判断, 也有可能使其吸收边移动不明显^[18-19]. 放电过程伴随锂离子的嵌入, 铁的吸收边 E_0 逐渐向低能区移动, 说明随着锂的嵌入铁的氧化态逐渐降低, 对应于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原对的参与(图 9D). 放电过程后期, 铁吸收边的移动几乎停止, 可能与放电过程中(图 9B 中箭头标注位置)原位电池出现异常有关; 或是四面体空隙中铁离子的对称效应在一定程度上掩盖了离子的有效电荷, 同时 Fe—O 共价键合作用也影响对铁离子氧化态的判断, 因形式氧化态与电荷在化学键上的分布有很大关系^[18-19].

电化学原位 XAFS 测试未观察到明显的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 氧化还原对参与电化学反应, 初步推测超出理论的“额外”容量可能来自于高能球磨过程中所引入的高浓度表面缺陷或其它物种参与电化学反应过程, 其相关机理仍有待于深入研究.

3 结论

采用溶胶-凝胶法合成高纯度相的单斜结构 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料, 经高能球磨表面碳包覆处理后, 材料粒径明显降低, 电化学性能得到改善. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极在 2 ~ 4 V 电位区间, 首周期放电容量 $128 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相当于 2 个 Li 的嵌入, 达到其理论容量; 充电截止电位提高到 4.95 V 时, 其放电容量可达 $165 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相当于 2.6 个锂离子的

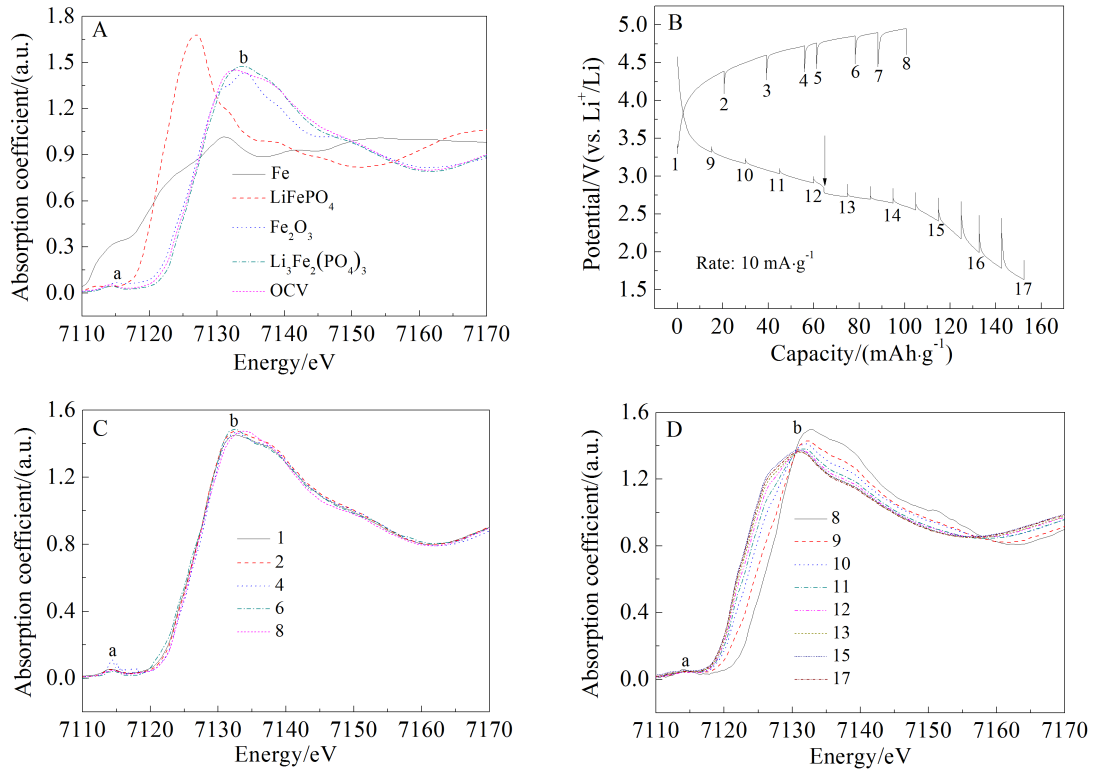


图 9 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 电极原位 XAFS 测试

A. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和参比化合物的 Fe-K 边近边吸收精细结构谱(XANES); B. 原位实验中的充放电曲线及其采谱位置;
C. 首周期充放电材料 Fe-K 边 XANES 充电; D. 首周期充放电材料 Fe-K 边 XANES 放电

Fig. 9 *In-situ* XAFS experiments of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

A. Fe K-edge XANES spectra of different materials; B. Charge-discharge curves and transcribing positions; C. *In-situ* Fe K-edge XANES spectra of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ electrode during the charging process; D. *In-situ* Fe K-edge XANES spectra of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ electrode during the discharging process

可逆交换. 电化学原位 XAFS 测试没有明显证据支持超出理论的容量来自 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 氧化还原对, 这一“额外”容量也可能与高能球磨过程中所引入的高浓度表面缺陷或其它物种参与电化学氧化还原有关, 相关反应机理仍需深入研究.

参考文献(References):

[1] 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.

[2] Bih H, Bih L, Manoun B, et al. Raman spectroscopic study of the phase transitions sequence in $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ at high temperature[J]. Journal of Molecular Structure, 2009, 936(1/3): 147-155.

[3] Padhi A, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(5): 1609-1613.

[4] Nanjundaswamy K S, Padhi A, Goodenough J B, et al. Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds[J]. Solid State Ionics, 1996, 92(1/2): 1-10.

[5] Padhi A, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(8): 2581-2586.

[6] Padhi A, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.

[7] Masquelier C, Padhi A, Nanjundaswamy K S, et al. New cathode materials for rechargeable lithium batteries: The 3-D framework structures $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ (X = P, As)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 135(2): 228-234.

[8] Bai J Y, Gong Z L, Lv D P, et al. Nanostructured $0.8\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/0.4\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ composite cathode material with enhanced electrochemical performance for lithium-ion bat-

- teries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(24): 12128-12132.
- [9] Gong Z L, Li Y X, Yang Y. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2006, 9(12): A542-A544.
- [10] Shirakawa J, Nakayama M, Wakihara M, et al. Changes in electronic structure upon Li insertion reaction of monoclinic $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(36): 17743-17750.
- [11] Shirakawa J, Nakayama M, Wakihara M, et al. Changes in electronic structure upon lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ investigated by X-ray absorption spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(6): 1424-1430.
- [12] Rouse G, Rodriguez-Carvajal J, Wurm C, et al. Magnetic structural studies of the two polymorphs of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: Analysis of the magnetic ground state from super-super exchange interactions[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(12): 4527-4536.
- [13] Andersson A S, Kalska B, Eyob P, et al. Lithium insertion into rhombohedral $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 140(1/2): 63-70.
- [14] Castets A, Carlier D, Trad K, et al. Analysis of the Li^{7} NMR signals in the monoclinic $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ phases[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(44): 19141-19150.
- [15] Davis L J, Heinmaa I, Goward G R. Study of lithium dynamics in monoclinic $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ using Li^6 VT and 2D Exchange MAS NMR spectroscopy[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 769-775.
- [16] Masquelier C, Padhi A K, Nanjundaswamy K S, et al. New cathode materials for rechargeable lithium batteries: The 3-D framework structures $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ (X = P, As)[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 135(2): 228-234.
- [17] Morcrette M, Wurm C, Masquelier C. On the way to the optimization of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ positive electrode materials [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 4(2): 239-246.
- [18] Balasubramanian M, Melendres C A, Mini S. X-ray absorption spectroscopy studies of the local atomic and electronic structure of iron incorporated into electrodeposited hydrous nickel oxide films[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(18): 4300-4306.
- [19] Eiichi A. Chemical effect on X-ray K-absorption edges of manganese, chromium, and vanadium[J]. *Chemistry Letters*, 1974, 12: 1467-1472.

Electrochemical Performance and Reaction Mechanism of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Material

XIE Yong¹, ZHONG Gui-ming², GONG Zheng-liang^{1*}, YANG Yong^{1,2*}

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces, and College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The cathode material of carbon coated $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$) is successfully prepared by sol-gel method and ball-milling carbon coating technique. The cathode material is characterized by XRD, SEM, TEM, and *in-situ* XAFS techniques. XRD results indicate that the as prepared $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ is of high purity and single phase, and has monoclinic structure with space group of $P2_1/n$. Electrochemical measurements show that the carbon coated material is able to deliver a high initial discharge specific capacity of $128.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in the voltage range $2.0 \sim 4.0 \text{ V}$ at $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. While in the voltage range $2.0 \sim 4.95 \text{ V}$, its initial discharge specific capacities can reach $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, which is 1.3 times higher than the theoretical capacity. *In-situ* XAFS study show that no obvious evidence of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ redox couple is involved in the electrochemical reaction, indicating that the capacities which beyond the theoretical capacity may come from the high concentration of surface defects introduced by ball milling process.

Key words: lithium battery; $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$; electrochemical performance; *in-situ* XAFS technique