

LiFe_{1-x}Mg_xPO₄ 的制备及其电化学性能

李 旭, 彭文杰, 李新海, 王志兴, 郭华军

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用干法高能球磨—一步固相反应合成 LiFe_{1-x}Mg_xPO₄($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$ 和 0.20)正极材料。利用 X 射线衍射仪、扫描电镜和能量色散谱表征样品的晶体结构、形貌和 Mg 元素分布, 并研究 Mg 掺杂量对 LiFePO₄ 材料电化学性能的影响。结果表明, 制备的 LiFe_{1-x}Mg_xPO₄($0 \leq x \leq 0.10$)为纯相, 且 LiFe_{1-x}Mg_xPO₄($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$ 和 0.20)晶粒尺寸随掺杂量的增大而增大。LiFe_{0.99}Mg_{0.01}PO₄ 的放电容量最佳, 室温 0.1C 倍率下充放电其首次放电容量为 150.8 mA·h/g, 即使在 1C 倍率下放电时也有 129.9 mA·h/g 的容量, 循环性能较好。

关键词: LiFePO₄; 锂离子电池; 正极材料; 镁掺杂

中国分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Synthesis and electrochemical properties of LiFe_{1-x}Mg_xPO₄

LI Xu, PENG Wen-jie, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: LiFe_{1-x}Mg_xPO₄($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$ and 0.20) cathode materials were synthesized by one-step solid-state reaction combined a dry high-energy ball milling. The crystalline structure, morphology and Mg distribution were characterized by XRD, SEM and EDS. The effect of amount of doped-Mg on the electrochemical properties of LiFe_{1-x}Mg_xPO₄ was investigated. The results show that the prepared LiFe_{1-x}Mg_xPO₄ ($0 \leq x \leq 0.10$) is pure, and with the increasing of x value, the crystalline size of LiFe_{1-x}Mg_xPO₄ ($x=0, 0.01, 0.05, 0.10$ and 0.20) increases. LiFe_{0.99}Mg_{0.01}PO₄ sample has higher charge and discharge capacities than other samples. The initial discharge specific capacity of LiFe_{0.99}Mg_{0.01}PO₄ is 150.8 mA·h/g at 0.1 C and ambient temperature, 129.9 mA·h/g at 1C, showing that it has good cycling behavior.

Key words: LiFePO₄; lithium-ion battery; cathode materials; Mg doping

LiCoO₂ 自 1991 年被商业化以来, 至今仍然是锂离子可充电电池中的主要材料, 因为它能量密度高, 循环性能好, 合成简单^[1]。而 LiCoO₂ 正极材料中钴资源稀少且成本高又有毒, 限制了该材料大范围的应用, 并且它在耐过充和耐高温安全性能方面差, 不适合用做大尺寸的动力电源, 如混合动力车辆用动力电源, 大型储能电源, 电动工具用电源。1997 年, PADHI 等^[2]提出以聚阴离子为骨架构成的橄榄石型 LiFePO₄ 正极材料, 它相对 LiCoO₂ 来说具备原材料丰富、成本

低廉、安全性能高^[3]和环境友好并无毒害等诸多优势, 并且它有 170 mA·h/g 相对大的理论比容量和基于两相反应(LiFePO₄/FePO₄)3.4V(vs Li/Li⁺)的放电平台电压, 是新一代有希望的正极材料。

然而, LiFePO₄ 正极材料有低电子导电率(10^{-10} S/cm)和 Li⁺穿过两相界面缓慢离子扩散的缺点, 导致其倍率容量差。这大大限制了 LiFePO₄ 正极材料在实际锂离子电池中的应用。目前研究显示, 通过导电材料的添加^[4-5]、金属阳离子的掺杂^[6-8]和制备精细且颗

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613607)

收稿日期: 2007-09-30; 修订日期: 2007-03-24

通讯作者: 彭文杰, 副教授, 博士; 电话: 0731-8836633; E-mail: lixu_1103@163.com

粒尺寸分布均匀的样品^[9]能克服导电率低的问题。CHIANG等^[6]采用二步固相反应制备高价金属离子Li位掺杂的 $\text{Li}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{FePO}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{W}^{6+}$) 正极材料, 室温下测得电子导电率大于 10^{-2} S/cm, 与纯相(10^{-10} S/cm)相比提高8个数量级, 室温时0.1C(15 mA/g)倍率下其放电容量约142 mA·h/g, 在1.1C较高倍率下放电约120 mA·h/g的容量。WANG等^[7]通过溶胶凝胶合成路径制备Fe位Ti掺杂的 $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ 正极材料, 室温C/8(17 mA/g)倍率放电时容量接近160 mA·h/g。这些改善的性能是由于掺杂使 LiFePO_4 晶体内产生结构缺陷(出现空位, 电子或空穴等), 提高了 LiFePO_4 晶体电子导电率。然而, 为了得到单一相的橄榄石型掺杂磷酸铁锂正极材料, 以上这些方法存在复杂的制备工序和长时间热处理周期问题, 不利于以后工业化生产。

张宝等^[10]报道了使用乙醇作分散剂, 手研磨工艺-二步固相反应制备Mg掺杂Fe位的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 正极材料, 电化学性能也得到了改善, 但是产物有微量的未知杂相。其他研究显示对于合成 LiFePO_4 正极材料, 机械化学活化法(MA)成为了一种有希望的方法^[11-12]。FANG等^[13-14]报道了机械活化法合成5V尖晶石型 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 正极材料的有效性。在高速球磨-机械化学活化期间, 粉体颗粒在球磨罐中遭受反复的碰撞、分离、再碰撞, 这样导致粉体的破碎和紧密的粉体混合, 然后再热处理, 固相反应得到新相。因此, 当机械化学活化工艺应用于制备掺杂的 LiFePO_4 正极材料, 它将期待简化工艺路程、缩短制备周期, 得到单一相的、电化学性能好的掺杂 LiFePO_4 正极材料。

本文作者先使用干法高能球磨-机械化学活化制得Mg掺杂磷酸铁锂前驱体, 在高速球磨期间没有添加任何球磨分散剂(在文献[6, 12]中提及乙醇或丙酮等作为球磨过程的球磨分散剂)使得制备工艺更加安全和简单, 更便于应用于工业化生产。然后再一步固相反应得到产物样品, 对其进行了物相和形貌表征, 还有电化学性能检测, 并且与本研究前期报道使用传统二步固相法制备的镁掺杂磷酸铁锂^[10]电化学进行对比。

1 实验

1.1 材料的制备

原料使用 Li_2CO_3 (电池级, 纯度 $\geq 99\%$), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

(电池级, 纯度 $\geq 99\%$), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (电池级, 纯度 $\geq 99\%$)和 MgO (纳米级粉末, 质量分数 $\geq 99\%$), 以Li, Fe, Mg与P的化学计量比 $1:(1-x):x:1$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20$)称量, 放入行星式球磨机的聚四氟乙烯罐里, 加入料与球质量比为1:25的玛瑙球, 球磨5h, 得到前驱体粉末。将前驱体放入程式控温管式炉内, 通氩气保护, 在 650°C 烧结18h, 随炉冷却至室温取出。得到各种掺杂量不同的磷酸铁锂正极材料。

1.2 材料分析与表征

采用X射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)分析样品的晶体结构和形貌。XRD测试采用的是日本Rigaku公司的D/max 2550VB⁺18 kW转靶X射线衍射仪(X射线源 $\text{Cu K}\alpha$, 电流300 mA, 管电压40 kV, 步宽 0.02° , 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$, 衍射角扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$); SEM测试采用的是JEOL公司的JSM-5600LV扫描电镜, 在20 kV下观察样品的表面形貌。

1.3 实验电池组装和测试

实验电池正极极片的制备, 按 m (活性物质): 导电剂乙炔黑和粘结剂PVDF按质量比8:1:1称量, 滴加有机溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)调成混合均匀的浆料, 再均匀涂覆在0.02 mm厚的集流体铝箔上, 放入烘箱于 120°C 干燥6h, 得到正极极片。负极为金属锂片, 电解液为1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比1:1:1)混合溶液, 隔膜为Celgard 2400聚丙稀微孔膜。在充满氩气保护气氛的手套箱里组装成CR 2025型扣式电池测试材料的电化学性能。实验电池在深圳嵩和实业有限公司生产的BTS-51二次电池性能检测仪上进行充放电测试。充放电方式如下: 充电先以恒流0.1C($1\text{C} = 140\text{ mA/g}$)充电(终止电压为4.1 V), 后恒压充电(充电电压4.1 V, 终止条件为电流降到0.01 C或时间2 h); 放电以恒流方式进行, 放电电流为0.1C或1C, 终止电压为2.5 V。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 样品的X射线衍射分析

图1所示为合成的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$ 和 0.20)样品的XRD谱, 与标准磷酸铁锂XRD谱(JCPDS卡-190721)对比发现, 合成的 LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{PO}_4$ 为纯相, 而合成的 $\text{LiFe}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{PO}_4$ 检测到有未知

杂质峰,衍射峰强度很小,说明生成微量杂相。本文作者认为,当铁位镁掺杂的量为 $0 \leq x \leq 0.10$ 时,使用干法高能球磨—一步固相法制备的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 为纯相,而本研究前期报道的传统二步固相法制备 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.01, 0.05, 0.10$ 和 0.15)^[10] 有微量杂相生成,这可能归功于干法高能球磨粉体的破碎和紧密的粉体混合能得到更加均匀一致的前驱体。

根据 XRD 数据计算得到的产物样品晶胞参数和晶胞体积列于表 1。从表中能看出,随着 Mg 掺杂量 x 的增大,晶胞参数 a , b 和晶胞体积 V 呈逐渐减小的趋势。由于 Mg^{2+} 的半径 (0.066 nm) 小于 Fe^{2+} 的半径 (0.074 nm), 并且在属于正交晶系橄榄石型 LiFePO_4 (空间群: $Pnma$) 晶体中 Fe^{2+} 占据八面体 $4c$ 位^[15-16] 平行于 $a-b$ 平面内排列,所以随着 Mg^{2+} 占据 $M2(\text{Fe})$ 位的增多,晶胞常数 a 和 b 逐渐减小导致晶胞体积 V 也减小。

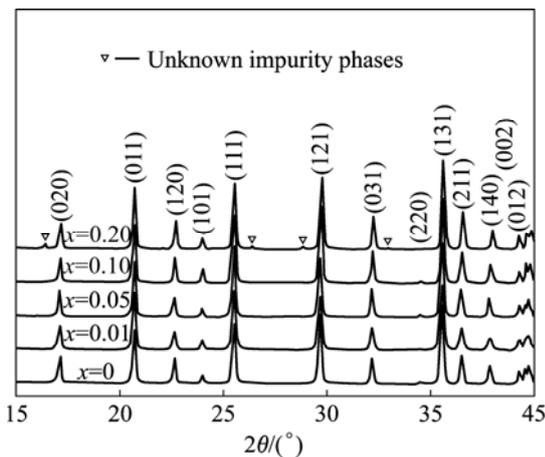


图 1 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ samples

表 1 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 样品的晶胞参数和晶胞体积

Table 1 Lattice parameters and lattice volume of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ samples

x	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
0	1.032 0	0.600 5	0.469 0	0.290 6
0.01	1.032 0	0.600 4	0.469 1	0.290 7
0.05	1.031 3	0.600 1	0.469 0	0.290 3
0.10	1.030 5	0.599 6	0.469 1	0.289 9
0.20	1.028 3	0.598 7	0.469 2	0.288 9

2.2 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 样品的扫描电镜分析

图 2 所示为合成的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$ 和 0.20) 样品的扫描电镜像。从图中可以看出,当掺杂量比较小 ($x \leq 0.05$) 时,产物样品一次颗粒平均粒径约为 $0.2 \mu\text{m}$,如图 2(a)~(c) 所示。这些精细

颗粒的生成主要有赖于高能球磨-机械化学活化的作用^[12]和所选 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 中低温热处理条件。而当掺杂量比较大 ($x \geq 0.10$) 时,随着掺杂量的增大,产物样品一次颗粒平均粒径有逐渐增大的趋势,如图 2(d) 和 2(e) 所示。首先这可能是纳米 MgO 掺杂剂的作用,它有纳米级的颗粒和比较大的比表面积,本征表面能驱动力比较大,容易发生烧结^[17];另外,也可能在烧结过程中以掺杂引起的点缺陷提高了原子的自扩散能力,使烧结活性增加^[17]。所以在相同机械化学活化作用下得到的前驱体中,随着纳米 MgO 掺杂剂加入量的增加,过剩表面能驱动力较大和烧结过程产生的点缺陷较多,容易发生烧结的区域就越多,使在产物样品中由烧结产生的大颗粒出现频率就越多,导致产物样品的一次颗粒平均粒径增大,由图 2(d) 和 2(e) 可看出,大多数颗粒较大同时还有部分小颗粒,而由图 2(b) 和 2(c) 则看到的大多数是小颗粒。

图 3 所示为 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4$ 样品 Mg 元素分布。对比图 3(b) 与图 3(a), 可以看到 Mg 元素在 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4$ 样品中是均匀分布的,说明用干法高能球磨镁掺杂一步固相反应能合成镁原子分布均匀的磷酸铁锂正极材料。

2.3 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 样品的电化学性能

图 4 所示为 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$ 和 0.20) 样品的室温 0.1C (14 mA/g) 首次循环充放电曲线。从图中能看出,各掺杂比例的样品都有非常平稳的 3.5 V 充电平台和 3.4 V 放电平台,为典型橄榄石型磷酸铁锂两相转变过程,其 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$ 和 0.20) 的首次放电容量分别为 $144.6, 150.8, 136.4, 132.2$ 和 $121.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 均优于研究前期报道的 $125.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 首次放电容量和充放电平台^[10], 这些改善的电化学性能可能归于干法高能球磨-机械化学活化工艺的使用,它能制备精细颗粒和单一相橄榄石型磷酸铁锂,如图 1 和图 2 所示。另外,与未掺杂产物样品相比,当 Mg 掺杂量 $x = 0.01$ 时,产物样品的放电容量最大,说明掺杂过多不利于产物样品容量的发挥。首先随着 Mg^{2+} 取代 LiFePO_4 中 Fe^{2+} 越多,单位摩尔 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 材料中参与电化学反应的 Fe^{2+} 就减少,容量也就越少;其次根据 Padhi 等^[2] 指出磷酸铁锂充放电过程受锂穿过 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面控制,在决定磷酸铁锂电池性能上颗粒尺寸是一个至关重要的因素,所以从 SEM 像来看(图 2),由掺杂过多引起的一次颗粒平均粒径增大,也不利于掺杂磷酸铁锂容量的发挥。

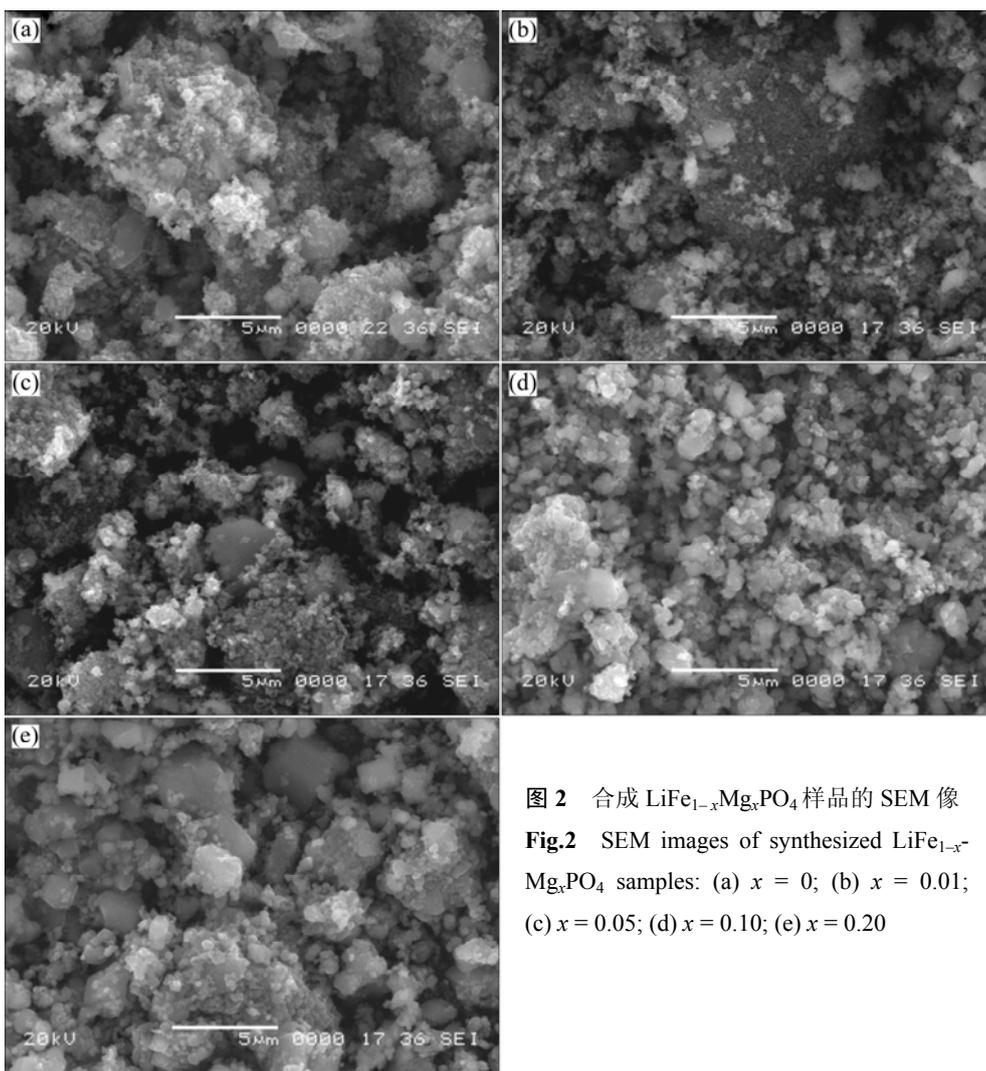


图2 合成 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 样品的 SEM 像

Fig.2 SEM images of synthesized $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ samples: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.01$; (c) $x = 0.05$; (d) $x = 0.10$; (e) $x = 0.20$

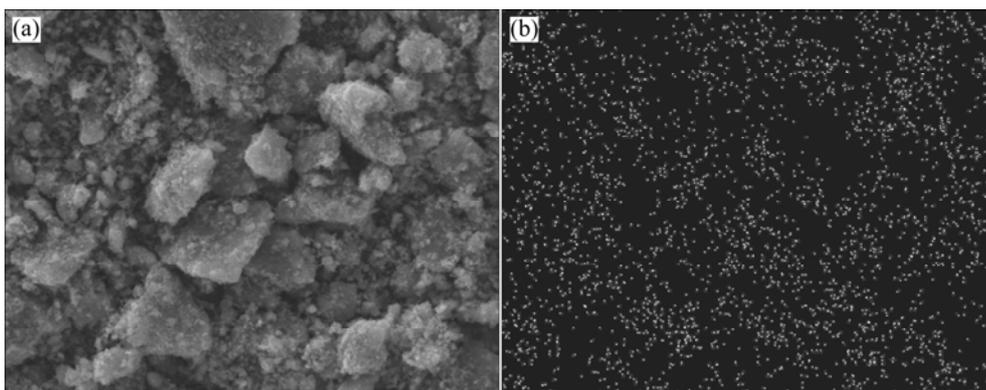


图3 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4$ 样品的 SEM 形貌和 Mg 元素分布

Fig.3 SEM image(a) and Mg element distribution mapping for $\text{LiFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4$ sample

图5所示为合成的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$ 和 0.20) 样品室温下不同倍率循环性能曲线。在 0.1C 低倍率下放电, 各掺杂比例的样品循环性能都比较好, 即 20 次循环后容量保持率分别为 97.6%、

97.7%、97.4%、97.9%和 98.5%, 均优于本研究前期报道的结果^[10]。说明结合高能球磨-机械化学活化工艺 Mg 掺杂磷酸铁锂的制备能得到高放电容量和稳定的循环寿命。而在 1C 高倍率放电下, 未掺杂样品的放

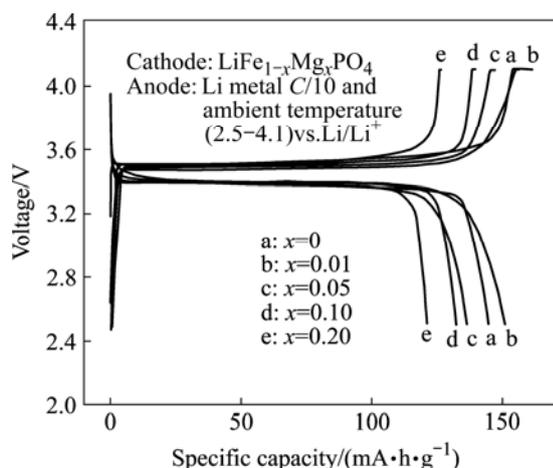


图4 室温时0.1C倍率下 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 样品的首次循环充放电曲线

Fig.4 Charge/discharge profiles in first cycle for $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ samples at ambient temperature and 0.1C rate

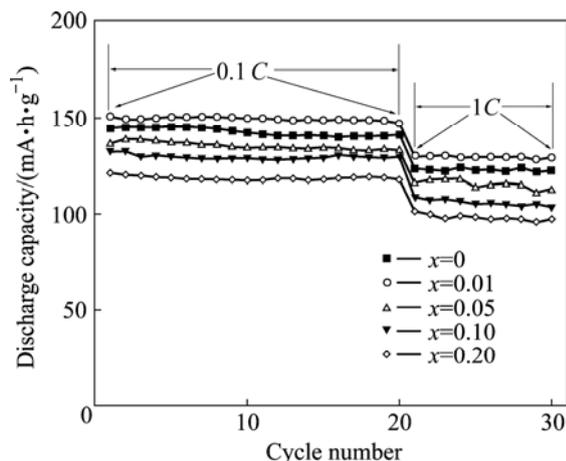


图5 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 样品室温下不同倍率循环性能

Fig.5 Cycling performance of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ samples at ambient temperature under various rates

电容量为 $123.6 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 是 0.1C 对容量的 85.5%, 10 次循环后容量保持率为 99.1%, 与用一般固相法合成的纯磷酸铁锂正极材料(20 °C, 放电电流密度为 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 放电容量为 $116 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 10 次循环后容量保持率约为 97%)^[18]相比要好, 说明高能球磨-机械化学活化工艺引用于制备磷酸铁锂的有效性。当掺杂量 $x = 0.01$ 增到 $x = 0.10$ 时, 产物样品 1C 放电容量从 129.9 降到 $108.6 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 从占 0.1C 容量的 86.2 降到 82.2%, 10 次循环后容量保持率从 99.5 降到 95.3%, 说明掺杂过多也不利于产物样品倍率性能的发挥。这可能归于掺杂过多引起的一次颗粒平均粒径长大和晶胞体积的减小(如表 1 所列, $x = 0.01$ 处的 V 值为 0.290

7 nm^3 而 $x = 0.20$ 处的 V 值为 0.2889 nm^3), 使离子传输路径的增长和晶体空隙的减少, 导致材料有差的离子导电能力和差的倍率性能。

测得 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4$ 材料的电导率为 $10^{-3}\sim 10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$, 与纯磷酸铁锂(约 $10^{-9}\sim 10^{-10} \text{ S}/\text{cm}$)^[6]相比电导率提高了 6 个数量级。

对于少量镁掺杂改善磷酸铁锂正极材料的电导率, 在文献[10]中做过详细解释。首先 Mg 掺杂取代 Fe 位, 增加了 LiFePO_4 的代位缺陷, 对材料的电导率的提高有帮助; 其次 Mg^{2+} 的半径(0.066 nm)小于 Fe^{2+} 的半径(0.074 nm), 掺杂 Mg 后晶胞体积变化不大(如表 1 所列, 未掺杂的 V 值为 0.2906 nm^3 而掺杂量 $x = 0.01$ 处 V 值为 0.2907 nm^3)必然使晶格中的空隙增加, 从而为电子及离子的运动提供更多的通道, 使材料的电导率提高。

3 结论

- 1) 当 Mg 掺杂量适中的时候, 能制备出纯橄榄石结构的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 正极材料。
- 2) 晶胞参数 a 和 b 、晶胞体积 V 随着掺杂量的增加而减小。
- 3) 当 Mg 掺杂量 ($0 \leq x \leq 0.05$) 比较低的时候, 使用该法能制备出精细的颗粒, 而当 Mg 掺杂量 ($x \geq 0.10$) 过多的时候, 容易引起产物样品颗粒的长大。
- 4) 电化学性能检测发现, 样品 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4$ 的电化学性能最佳, 室温 0.1C 倍率下充放电其首次放电容量为 $150.8 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 20 次循环后容量保持率为 97.7%, 即使在 1C 高倍率放电下, 也有 $129.9 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的容量, 10 次循环后容量基本不衰减, 认为少量的 Mg 掺杂有利于产物样品容量和倍率性能的发挥。

REFERENCES

- [1] CHEN J M, TSAI C L, YAO C Y, SHEU S P, SHIH H C. Experimental design method applied to Li/LiCoO₂ rechargeable cells[J]. Mater Chem and Phys, 1997, 51: 190-194.
- [2] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [3] YANG S, SONG Y, ZAVALIJ P Y, WHITTINGHAM M S. Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates[J]. Electrochem Commun, 2002, 4: 239-144.
- [4] CROCE F, EPIFANIO A D, HASSOUN J, DEPTULA A,

- OLCZAC T. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2002, 5(3): A47–A50.
- [5] 徐峙晖, 赖琼钰, 吉晓洋. 微乳液发合成 LiFePO_4/C 正极材料及其电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(9): 1610–1614.
XU Zhi-hui, LAI Qiong-yu, JI Xiao-yang. Microemulsion synthesis and electrochemical properties of LiFePO_4/C cathode materials[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2006, 22(9): 1610–1614.
- [6] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nat Mater*, 2002, 1: 123–128.
- [7] WANG G X, BEWLAY S, NEEDHAM S A, LIU H K, LIU R S. Synthesis and characterization of LiFePO_4 and $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ cathode materials[J]. *J Electrochem Soc A*, 2006, 153(1): A25–A31.
- [8] YANG J, XU J J. Synthesis and characterization of carbon-coated lithium transition metal phosphates LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) prepared via a nonaqueous sol-gel route[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(4): A716–A723.
- [9] ARNOLD G, GARCHE J, HEMMER R, STRÖBELE S, VOGLER C, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique[J]. *J Power Sources*, 2003, 119/121: 247–251.
- [10] 张 宝, 李新海, 罗文斌, 王志兴. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 锂离子电池正极材料的电化学性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 37(6): 1094–1097.
ZHANG Bao, LI Xin-hai, LUO Wen-bin, WANG Zhi-xing. Electrochemical properties of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ for cathode materials of lithium ion batteries[J]. *J Cent South Univ : Science and Technology*, 2006, 37(6): 1094–1097.
- [11] FRANGER S, CRAS F L, BOURBON C, ROUAULT H. Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[J]. *J Power Sources*, 2003, 119/121: 252–257.
- [12] KWON S J, KIM C W, JEONG W T, LEE K S. Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO_4 as a cathode material prepared by mechanical alloying[J]. *J Power Sources*, 2004, 137: 93–99.
- [13] FANG H S, WANG Z X, YIN Z L, LI X H, GUO H J, PENG W J. Effect of ball milling and electrolyte on properties of high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2005, 15(6): 1429–1432.
- [14] FANG H S, WANG Z X, LI X H, GUO H J, PENG W J. Exploration of high capacity $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized by solid-state reaction[J]. *J Power Sources*, 2006, 153: 174–176.
- [15] ANDERSSON A S, KALSKA B, HÄGGSTRÖM L, THOMAS J O. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130: 41–52.
- [16] ANDERSSON A S, THOMAS J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. *J Power Sources*, 2001, 97/98: 498–502.
- [17] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 11–19.
GUO Shi-ju. Theory of powder sintering[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 11–19.
- [18] TAKAHASHI M, TOBISHIMA S, TAKEI K, SAKURAI Y. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2001, 97/98: 508–511.

(编辑 陈爱华)