

文章编号: 1004 - 0609(2005) 09 - 1436 - 05

## 镍离子掺杂对 $\text{LiFePO}_4$ 结构和性能的影响<sup>①</sup>

文衍宣<sup>1</sup>, 郑绵平<sup>2</sup>, 童张法<sup>1</sup>, 粟海锋<sup>1</sup>, 薛敏华<sup>1</sup>

(1. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004;

2. 中国地质科学院 盐湖中心, 北京 100037)

**摘要:** 为提高  $\text{LiFePO}_4$  的充放电性能, 用  $\text{Ni}^{2+}$  对  $\text{LiFePO}_4$  进行掺杂。采用电化学方法测量了  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FePO}_4$  的充放电性能, 用 X 射线衍射和里特沃尔特方法表征了掺杂  $\text{LiFePO}_4$  的晶体结构。固相反应可制备单相  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FePO}_4$  ( $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$  和  $0.07$ , 摩尔分数)。研究表明: 少量镍离子掺杂能有效地提高  $\text{LiFePO}_4$  的比容量和循环性能, 其中  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  具有更好的电化学性能, 放电比容量高出  $\text{LiFePO}_4$  约  $30 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 其主要原因是镍离子掺杂不仅改变了晶体中原子间距离和位置, 引起晶胞收缩; 而且增加了  $\text{LiFePO}_4$  中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  共存态的浓度, 提高了材料的导电能力。

**关键词:**  $\text{LiFePO}_4$ ; 锂离子电池; 正极材料; 镍掺杂

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

## Effect of $\text{Ni}^{2+}$ ion doping on performance and structure of lithium iron phosphate

WEN Yan-xuan<sup>1</sup>, ZHENG Mian-ping<sup>2</sup>, TONG Zhang-fa<sup>1</sup>, SU Hai-feng<sup>1</sup>, XUE Min-hua<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University,  
Nanning 530004, China;

2. Research and Development Center of Saline Lake and Epithermal Deposits,  
Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China)

**Abstract:** To improve the performance of  $\text{LiFePO}_4$ , single phase  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FePO}_4$  was prepared by solid state reaction ( $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$  and  $0.07$ , mole fraction). Crystal structure and charge/discharge performance of doped  $\text{LiFePO}_4$  were investigated by X-ray diffractometry with the Rietveld method and electrochemical measurement, respectively. The results show that  $\text{Ni}^{2+}$  doping with low concentration can increase the capacity and cycle performances of  $\text{LiFePO}_4$ , and  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  has better performance than the others, whose discharge capacity is  $30 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  higher than  $\text{LiFePO}_4$ . Because  $\text{Ni}^{2+}$  doping not only causes the change of atomic position and distance and the shrinkage of crystal cell, but also increases the concentration of coexisted  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{LiFePO}_4$ , which increases the electrical conductivity of  $\text{LiFePO}_4$ .

**Key words:**  $\text{LiFePO}_4$ ; lithium-ion battery; cathode material;  $\text{Ni}^{2+}$  doping

锂离子电池具有高能量密度、优良的循环性能等优点, 被认为是理想的高容量大功率电池, 广泛用于便携式电器、军事装备等领域, 也可作用电动汽车和混合动力汽车的动力电池。目前锂离子电池

的正极材料主要有层状  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) 和尖晶石  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ , 这些材料由于价格、安全性和电化学性能等原因, 在高容量电池中的应用受到限制<sup>[1]</sup>。

① 基金项目: 国土资源部盐湖资源与环境开放实验室基金资助项目(E0303)

收稿日期: 2005-05-12; 修订日期: 2005-06-13

作者简介: 文衍宣(1971-), 男, 副教授。

通讯作者: 文衍宣, 副教授; 电话/传真: 0771-3233718; E-mail: wenyanyuan@vip.163.com

廉价橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  具有较高的电位(相对于  $\text{Li}/\text{Li}^+$  为 3.4 V)、 $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  的理论容量、优良的循环性能和安全性能, 是一类优秀的候选正极材料<sup>[2]</sup>。因此,  $\text{LiFePO}_4$  正极材料的研究引人关注<sup>[3-5]</sup>。由于  $\text{LiFePO}_4$  电子导电能力较低, 其大电流充放电性能还有待于进一步改进。在表面包覆碳<sup>[6]</sup>、加入纳米级的金属粉  $\text{Cu}$  或  $\text{Ag}$ <sup>[7]</sup> 能改进  $\text{LiFePO}_4$  的导电能力, 提高其高倍率放电性能。仇卫华等<sup>[8]</sup>和周恒辉等<sup>[9]</sup>的研究表明, 在  $\text{Fe}$  位或  $\text{Li}$  位掺杂  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  能提高  $\text{LiFePO}_4$  的大电流放电性能, 但有关掺杂离子对材料结构影响的报道较少。

本文作者利用固相反应法合成了镍离子掺杂的  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FePO}_4$ , 用恒流充放电法测试其比容量和循环性能, 并用 X 射线衍射(XRD) 和里特沃尔特(Rietveld) 方法分析了镍离子掺杂对材料晶体结构的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

将草酸镍、草酸亚铁、碳酸锂、磷酸氢二氨分别按  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FePO}_4$  的化学计量配比, 球磨混合 6 h 后, 在氮气气氛下、先以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升到  $300^\circ\text{C}$  恒温 3 h、再以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升到  $650^\circ\text{C}$  恒温 24 h, 反应完成后随炉冷却。

### 1.2 样品表征

X 射线衍射分析利用日本(理学) Rigaku D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪,  $\text{Cu}$  靶( $K_{\alpha} = 0.154 \text{ nm}$ ), 电压 50 kV, 电流 250 mA, 扫描范围为  $18^\circ \sim 120^\circ$ 、步长为  $0.02^\circ$ 、每个数据点的采样时间为 2 s。用 DBWS9411 软件修正材料的晶体结构<sup>[10]</sup>, 用 DMPLOT 软件绘制材料的空间结构图<sup>[11]</sup>。

采用恒电流充放电方法测定材料的比容量和循环性能。实验电池采用金属锂片作负极, 正极膜按  $m(\text{活性物质}) : m(\text{导电剂(乙炔黑)}) : m(\text{粘结剂(聚四氟乙烯)}) = 75 : 20 : 5$  制备, 隔膜为 Celgard2400,  $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{PC} + \text{EMC}$  (体积比 1:1:4) (广州市天赐高新技术材料有限公司) 作电解液, 在 SUPER1220/750 型氩气手套箱(米开罗那(中国)有限责任公司) 内组装成双电极实验电池, 用 BTS6/2 电池测试仪(深圳新威尔电子有限公司) 测试材料的充放电性能。采用恒电流/恒压法进行充电: 充电电流为  $80 \text{ mA/g}$ , 恒压充电电压为 4.2 V,

采用恒电流法放电: 放电电流  $80 \text{ mA/g}$ , 放电截止电压为 2.5 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镍离子掺杂对充放电性能的影响

图 1 所示为没有掺杂和镍离子掺杂的  $\text{LiFePO}_4$  的比容量—循环性能曲线, 图 2 所示为  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  第 2 次循环的放电曲线。从图 1 和 2 可以看出: 当镍掺杂量分别为 0.00、0.01、0.02、0.03、0.05 和 0.07 时, 材料的第 2 次放电比容量分别为 105.852、131.185、135.015、135.328、119.780 和 104.605  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 循环 20 次后相应的放电容量分别为 92.322、111.79、122.16、128.655、103.02 和 83.248  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ; 在

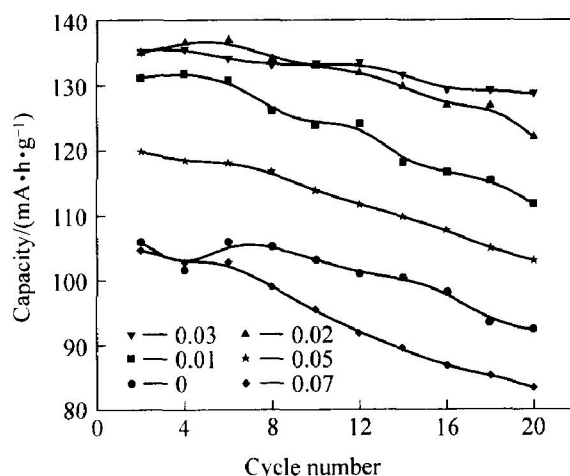


图 1  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FePO}_4$  的放电比容量—循环曲线  
Fig. 1 Discharge capacity vs cycle number for  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FePO}_4$

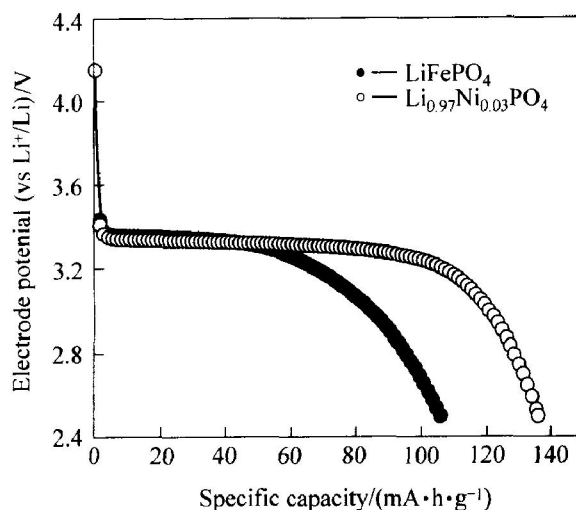


图 2 掺杂  $\text{LiFePO}_4$  的放电曲线  
Fig. 2 Discharge curves of doped  $\text{LiFePO}_4$

$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FePO}_4$  中,  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  具有较好的比容量和循环性能, 这说明少量镍离子的掺杂可以显著提高材料的比容量和循环性能。

## 2.2 镍离子掺杂对晶体结构的影响

在 Rietveld 修正过程中, 用 DBWS9411 软件修正  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  的晶体结构, 用赝-沃伊格特函数模拟衍射峰, 用 DMPLOT 软件绘制材料的空间结构图。修正了包括晶格参数、半峰宽、原子位置、点位率、各向同性温度因子在内的 40 个参数。详细的修正结果列于表 1, 原子位置、占位率等参数见表 2, 表 3 所列为  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  中邻近原子和次邻近原子间的距离, 图 3 给出了实验测定的  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  的 XRD 数据及其计算值, 图 4 绘制了  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  的空间结构图。

在表 1 和表 2 中, 掺杂  $\text{Ni}^{2+}$  占据  $\text{LiFePO}_4$  中锂的位置、占位率为 0.032, 掺杂后 Fe、P 和 O 原子的位置有一定的变化, 且  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  都属于 Pnma(No. 62) 空间群, 具有相同的晶体结构, 这说明掺杂少量的铝离子在  $\text{LiFePO}_4$  中以固溶体的形式存在。由于  $\text{Ni}^{2+}$  (0.069 0 nm) 的有效离子半径比  $\text{Li}^+$  (0.076 0 nm) 的有效离子半径小<sup>[11]</sup>, 且掺杂的镍离子占据的是 M1(Li) 的位置, 从而引起晶胞收缩。因此,  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  的  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴长度和晶胞体积稍小于  $\text{LiFePO}_4$ 。

在表 3 和图 4 中, M 表示  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$ , 从中可以看出: 掺杂少量的镍离子后, M—M、M—O(1)、

表 1  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  的里特沃尔特分析数据

Table 1 Rietveld refinement data of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$

| Formula                                         | Space group  | Lattice parameter |               |               | Unit cell volume/ $\text{nm}^3$ | Formula unites per unite cell | $R_p$   | $R_{wp}$ | $R_{exp}$ |
|-------------------------------------------------|--------------|-------------------|---------------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|---------|----------|-----------|
|                                                 |              | $a/\text{nm}$     | $b/\text{nm}$ | $c/\text{nm}$ |                                 |                               |         |          |           |
| $\text{LiFePO}_4$                               | Pnma(No. 62) | 1.032 97(5)       | 0.601 15(3)   | 0.470 17(2)   | 0.291 60                        | 4                             | 0.089 5 | 0.131 7  | 0.047 6   |
| $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$ | Pnma(No. 62) | 1.032 84(2)       | 0.600 90(1)   | 0.469 62(1)   | 0.291 46                        | 4                             | 0.074 6 | 0.104 4  | 0.046 0   |

表 2  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  的晶体结构参数

Table 2 Crystal structure parameters of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$

| Atom | Position | $\text{LiFePO}_4$ |            |             |           |                      | $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$ |            |            |           |                      |
|------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|----------------------|-------------------------------------------------|------------|------------|-----------|----------------------|
|      |          | $x$               | $y$        | $z$         | Occupancy | $B_{eq}/\text{nm}^2$ | $x$                                             | $y$        | $z$        | Occupancy | $B_{eq}/\text{nm}^2$ |
| Li   | 4a       | 0.0               | 0.0        | 0.0         | 1         | 0.002 6              | 0.0                                             | 0.0        | 0.0        | 0.968     | 0.005 4              |
| Ni   | 4a       |                   |            |             |           |                      | 0.0                                             | 0.0        | 0.0        | 0.032     | 0.005 7              |
| Fe   | 4c       | 0.282 2(1)        | 1/4        | 0.974 4(3)  | 1         | 0.002 4              | 0.282 2(1)                                      | 1/4        | 0.974 0(1) | 1         | 0.002 1              |
| P    | 4c       | 0.095 8(2)        | 1/4        | 0.420 2(5)  | 1         | 0.002 6              | 0.095 0(2)                                      | 1/4        | 0.418 4(1) | 1         | 0.002 3              |
| O1   | 4c       | 0.094 8(6)        | 1/4        | 0.739 5(11) | 1         | 0.002 2              | 0.095 6(5)                                      | 1/4        | 0.741 9(3) | 1         | 0.001 9              |
| O2   | 4c       | 0.456 6(6)        | 1/4        | 0.208 3(10) | 1         | 0.002 1              | 0.455 9(5)                                      | 1/4        | 0.206 9(4) | 1         | 0.001 9              |
| O3   | 8d       | 0.165 4(4)        | 0.048 4(6) | 0.285 5(7)  | 1         | 0.002 1              | 0.165 8(4)                                      | 0.046 6(1) | 0.285 1(5) | 1         | 0.001 9              |

表 3  $\text{LiFePO}_4$  (a) 和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  (b) 的原子间距

Table 3 Atomic distance for  $\text{LiFePO}_4$  (a) and  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  (b) (nm)

| Atom bond        | $\text{LiFePO}_4$ | $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$ | Atom bond        | $\text{LiFePO}_4$ | $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$ | Atom bond        | $\text{LiFePO}_4$ | $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$ |
|------------------|-------------------|-------------------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------------------------|
| M—M $\times 2$   | 0.300 57          | 0.300 45                                        | Fe—M $\times 4$  | 0.328 19          | 0.328 13                                        | P—M $\times 1$   | 0.267 23          | 0.266 09                                        |
| —P $\times 1$    | 0.267 23          | 0.266 09                                        | —M $\times 3$    | 0.350 65          | 0.350 32                                        | —M $\times 1$    | 0.326 64          | 0.326 80                                        |
| —P $\times 1$    | 0.326 64          | 0.326 80                                        | —P $\times 1$    | 0.284 62          | 0.284 50                                        | —Fe $\times 1$   | 0.284 62          | 0.284 50                                        |
| —O(1) $\times 2$ | 0.217 20          | 0.216 81                                        | —O(1) $\times 4$ | 0.228 27          | 0.221 42                                        | —O(1) $\times 1$ | 0.150 13          | 0.151 92                                        |
| —O(2) $\times 2$ | 0.208 34          | 0.208 78                                        | —O(2) $\times 1$ | 0.211 06          | 0.210 12                                        | —O(2) $\times 1$ | 0.155 79          | 0.155 25                                        |
| —O(3) $\times 2$ | 0.219 22          | 0.219 17                                        | —O(3) $\times 2$ | 0.207 36          | 0.206 20                                        | —O(3) $\times 2$ | 0.154 49          | 0.155 58                                        |
|                  |                   |                                                 | —O(3) $\times 2$ | 0.225 03          | 0.225 25                                        |                  |                   |                                                 |

M= Li, Ni

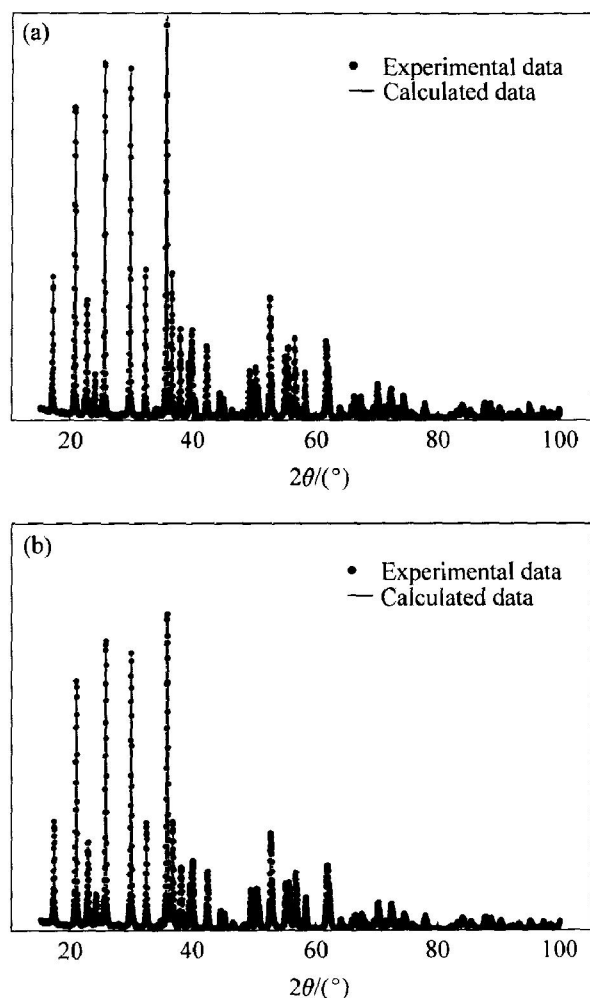


图 3  $\text{LiFePO}_4$  (a) 和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  (b) 粉末衍射的观察和计算数据

Fig. 3 Experimental and calculated powder diffraction data of  $\text{LiFePO}_4$  (a) and  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  (b)

$\text{M}-\text{O}(3)\text{Fe}-\text{M}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}(1)$ 、 $\text{Fe}-\text{O}(2)$ 、 $\text{Fe}-\text{P}$ 、 $\text{P}-\text{O}(2)$ 、M 与邻近 P 原子和 Fe 与邻近的 O(3) 原子的原子间距稍有缩短, 而  $\text{M}-\text{O}(2)$ 、 $\text{P}-\text{O}(1)$ 、 $\text{P}-\text{O}(3)$ 、M 与次邻近 P 原子和 Fe 与次邻近的 O(3) 原子的原子间距稍有变大; 掺杂前后,  $\text{M}-\text{O}$  原子间的平均距离没有变化、均为 0.214 92 nm,  $\text{P}-\text{O}$  原子间的平均距离从 0.153 47 nm 增加到 0.154 25 nm, 而  $\text{Fe}-\text{O}$  的平均原子间距从 0.217 93 nm 降低到 0.215 75 nm。

### 2.3 镍离子掺杂对原子价的影响

在离子晶体中, 键价可用下面的公式计算

$$v = \left[ \frac{r}{r_0} \right]^{-N} \quad \text{或} \quad v = \exp \left[ -\frac{r-r_0}{B} \right] \quad (1)$$

式中  $r$  为键长, 即原子与其最邻近原子间的距离,  $r_0$  与  $N$  或  $r_0$  与  $B$  为与原子种类、价态有关的经验

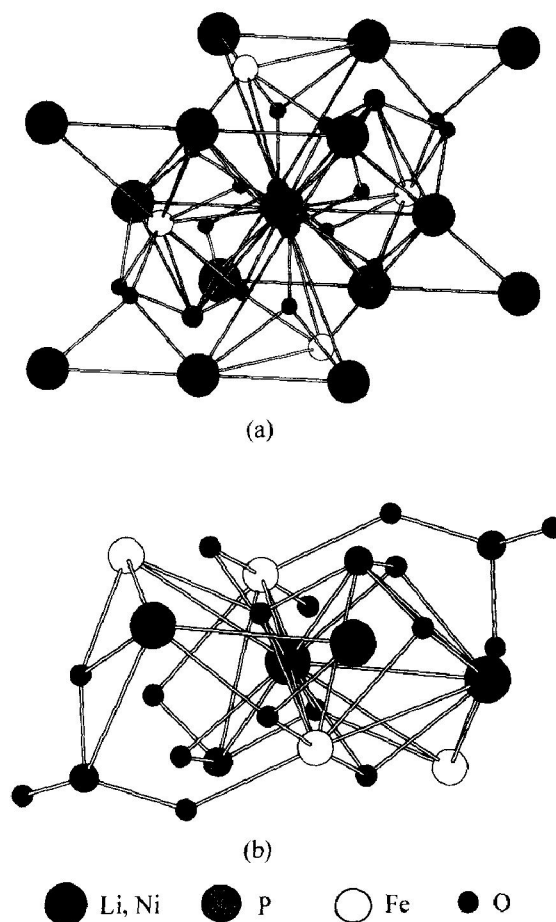


图 4  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  的晶体结构

Fig. 4 Crystal structure for  $\text{LiFePO}_4$  (a) and  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  (b)

常数。根据键价理论的加和规则,  $i$  原子的原子价  $V_i$  等于与  $i$  原子对邻近  $j$  原子键价  $v_{ij}$  总和<sup>[11]</sup>, 即

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (2)$$

假设  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{FePO}_4$  都可以看作离子晶体, 且 Li 与氧成键的  $r_0$  与  $B$  分别为 0.129 2 nm 和 0.48; Fe(II) 与氧成键的  $r_0$  与  $N$  为 0.176 4 nm 和 5.5, P 与氧成键的  $r_0$  与  $B$  分别为 0.162 nm 和 0.37<sup>[12]</sup>。由于镍离子的掺杂量较小, 掺杂后  $\text{M}-\text{O}$  键的  $r_0$  与  $B$  值近似用  $\text{Li}-\text{O}$  键的与值代替。掺杂前后  $\text{M}-\text{O}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$  和  $\text{P}-\text{O}$  原子价的变化可根据式(1)和(2)计算, 计算结果见表 4。

从表 4 可以看出, 掺杂后,  $\text{M}-\text{O}$  的原子价从 1.010 9 降低到 1.010 3, 变化很小;  $\text{P}-\text{O}$  的原子价从 5.042 8 降低为 4.919 8, 而  $\text{Fe}-\text{O}$  的原子价从 2.163 7 增加到 2.375 5。由鲍林键价理论可知, 掺杂后  $\text{M}-\text{O}$  键的原子价降低的幅度非常很小, 即  $\text{M}-\text{O}$  键的键长变化也非常小;  $\text{P}-\text{O}$  键的原子价降低, 表示其键长增加; 而  $\text{Fe}-\text{O}$  键的原子价增

加, 意味着 Fe—O 键的键长变短, 与前面有关平均原子间距的结果基本相符。

表 4 LiFePO<sub>4</sub> 和 Li<sub>0.97</sub>Ni<sub>0.03</sub>FePO<sub>4</sub> 中原子的原子价

Table 4 Atomic valence of atom of LiFePO<sub>4</sub> and Li<sub>0.97</sub>Ni<sub>0.03</sub>FePO<sub>4</sub>

| Atom bond   | LiFePO <sub>4</sub> | Atom bond   | Li <sub>0.97</sub> Ni <sub>0.03</sub> FePO <sub>4</sub> |
|-------------|---------------------|-------------|---------------------------------------------------------|
| Li—O(1) × 2 | 0.319 8             | M—O(1) × 2  | 0.322 4                                                 |
| —O(2) × 2   | 0.384 6             | —O(2) × 2   | 0.381 1                                                 |
| —O(3) × 2   | 0.306 6             | —O(3) × 2   | 0.306 9                                                 |
| ΣLi—O       | 1.010 9             | ΣM—O        | 1.010 3                                                 |
| Fe—O(1) × 4 | 0.969 0             | Fe—O(1) × 4 | 1.145 8                                                 |
| —O(2) × 1   | 0.372 8             | —O(2) × 1   | 0.382 1                                                 |
| —O(3) × 2   | 0.821 8             | —O(3) × 2   | 0.847 6                                                 |
| ΣFe—O       | 2.163 7             | ΣFe—O       | 2.375 5                                                 |
| P—O(1) × 1  | 1.390 6             | P—O(1) × 1  | 1.323 1                                                 |
| —O(2) × 1   | 1.188 3             | —O(2) × 1   | 1.206 2                                                 |
| —O(3) × 2   | 2.463 9             | —O(3) × 2   | 2.390 4                                                 |
| ΣP—O        | 5.042 8             | ΣP—O        | 4.919 8                                                 |
| O(1)        | 2.679 4             | O(1)        | 2.791 3                                                 |
| O(2)        | 1.945 7             | O(2)        | 1.969 4                                                 |
| O(3)        | 3.592 3             | O(3)        | 3.544 9                                                 |
| ΣO          | 8.217 4             | ΣO          | 8.305 6                                                 |

在表 4 中, 铁的平均氧化态稍大于 2.000 0, 说明在材料中存在少量的 Fe<sup>3+</sup>; 掺杂后, 铁的平均氧化态从 2.163 7 增加到 2.375 5, 氧化态增加意味着材料中 Fe<sup>3+</sup> 量增加, 即掺杂提高了材料中 Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> 共存态的浓度。

由于 LiFePO<sub>4</sub> 是半导体, 其嵌锂态(LiFePO<sub>4</sub>)和脱锂态(FePO<sub>4</sub>)的电子导电能力很差, 且在锂离子的脱嵌过程中 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 共存界面增加了电子传输的难度, 而 Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> 共存态的存在有利于提高材料的导电能力<sup>[9]</sup>。从前面讨论可知, 掺杂少量的镍离子增加了材料中 Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> 共存态的含量, 使材料具有更好的导电性能, 从而可以提高 LiFePO<sub>4</sub> 的比容量和循环性能。

## REFERENCES

- [1] 吴宇平, 万春荣, 姜长印, 等. 锂离子二次电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 12~45.  
WU Yurping, WANG Chunrong, JIANG Chuangyin, et al. Lithium Ion Second Battery[M]. Beijing: Chemical Engineering Press, 2002. 12~45.
- [2] Padlhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B.

Phosphorolivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188~1194.

- [3] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO<sub>4</sub> for lithium battery cathodes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(3): A224~A229.
- [4] Yamada A, Hosoya M, Chung S C, et al. Olivine-type cathodes: achievements and problems[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119~121: 232~238.
- [5] Shigeto O, Shoichiro S, Monato E, et al. Cathode properties of phosphorolivine LiMPO<sub>4</sub> for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 97~98: 430~432.
- [6] Chen Z H, Dahn J R. Reducing carbon in LiFePO<sub>4</sub>/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(9): A1184~1189.
- [7] Croce F, Epifanio A D, Hassoun J, et al. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO<sub>4</sub> lithium batteries cathode[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2002, 5(3): A47~50.
- [8] 仇卫华, 赵海雷. Mn 掺杂对 LiFePO<sub>4</sub> 材料电化学性能的影响[J]. 电池, 2003, 33(3): 134~135.  
QIU Weihua, ZHAO Hairui. Influence of the Mn doped on the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> [J]. Battery Bimonthly, 2003, 33(3): 134~135.
- [9] 倪江锋, 周恒辉, 陈继涛, 等. 铬离子掺杂对 LiFePO<sub>4</sub> 电化学性能的影响[J]. 物理化学学报, 2004, 20(6): 582~586.  
NI Jianfeng, ZHOU Henghui, CHEN Jitao, et al. Influence of the Mn doped on the electrochemical performance of lithium iron phosphate by Cr<sup>3+</sup> ion doping [J]. Phy-Chim Sin, 2004, 20(6): 582~586.
- [10] Yong R A, Sakthivel A, Moss T S, et al. DBWS-9411 and upgrade of DBWS, programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers[J]. J Appl Crystallogr, 1995, 28: 366~367.
- [11] Marciniak H, Diduszko R. DMPLOT-plot View Program for Rietveld Refinement Method[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1997. 38.
- [12] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 132~148, 776~848.  
LIANG Jingkui. Crystal Structure Characterized by Powder Diffraction [M]. Beijing: Science Press, 2003. 132~148, 776~848.

(编辑 龙怀中)