

## 三价铁源对碳热还原法制备 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 结构和性能的影响

钟美娥, 周志晖, 周震涛

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

**摘要:** 以有机(柠檬酸铁)和无机( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )三价铁混合物为铁源, 以有机铁源中的有机酸根为碳源和还原剂, 通过固相-碳热还原法制备  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  正极材料, 考察无机三价铁源对正极材料结构和性能的影响。采用 XRD、SEM 和恒流充放电测试等方法对正极材料的结构、表观形貌及电化学性能进行研究。结果表明: 以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为无机三价铁源合成的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料的晶相单一、晶粒尺寸较小、电化学性能较好, 以 0.1C 放电时, 其第三次放电比容量达 136 mA·h/g, 循环 20 周后基本无衰减; 而由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为铁源制得的材料中含有其它杂质相, 晶粒尺寸较大, 电化学性能较差, 以 0.1C 放电倍率放电时, 其第三次放电比容量仅为 118 mA·h/g, 循环 20 周后衰减近 17%。

**关键词:**  $\text{LiFePO}_4$ ; 锂离子电池; 正极材料; 碳热还原法; 三价铁源

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

## Effects of $\text{Fe}^{3+}$ sources on structure and properties of $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ prepared by carbothermal reduction method

ZHONG Mei-e, ZHOU Zhi-hui, ZHOU Zhen-tao

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:**  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material were synthesized by solid state-carbothermal reduction method using organic (citrate ferric) and inorganic ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) trivalent iron compounds as iron precursors and using the organic acid radical in organic iron precursor as both reducing agent and carbon source. The influences of inorganic  $\text{Fe}^{3+}$  sources on the structures and performances of the material were investigated. The structure, morphology and electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  were analyzed by XRD, SEM and galvanostatic charge-discharge method, respectively. The results indicate that the sample synthesized by  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  has fine particle size, single crystal structure and excellent electrochemical performances, the third discharge capacity remains 136 mA/h·g at 0.1C with almost no capacity fading after 20 cycles. While the third discharge capacity of sample obtained from  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  with large particle size and some impurities is only 118 mA·h/g at 0.1C, with about 17% capacity fading after 20 cycles.

**Key words:**  $\text{LiFePO}_4$ ; lithium ion battery; cathode material; carbothermal reduction method; trivalent iron source

磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )具有理论比容量高、循环可逆性能优异、原材料来源广泛、无环境污染和安全性能好等优点, 是最有应用前景的锂离子电池正极材料之一<sup>[1-3]</sup>。然而, 纯  $\text{LiFePO}_4$  的电子导电率和锂离子扩散速率较低造成其电化学性能较差, 在高倍率下充放电

时容量迅速衰减, 阻碍了其实际应用。大量研究表明, 制备  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料是克服其较差倍率性能的有效方法<sup>[4-7]</sup>。然而, 大多数研究在制备  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  时, 主要是以价格较昂贵、化学稳定性较差的二价铁化合物(如草酸亚铁和醋酸亚铁)为铁源<sup>[8-10]</sup>, 存在原材料成

本高、工业化生产难度大的问题。BARKER 等<sup>[1]</sup>报道了以价格低廉、化学稳定性较好的三价铁化合物——Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为铁源、碳黑为碳源和还原剂的固相-碳热还原法制备 LiFePO<sub>4</sub>/C, 成功地解决了使用二价铁源时存在的问题。使得以三价铁化合物作铁源制备 LiFePO<sub>4</sub>/C 备受研究者的关注。采用固相-碳热还原法制备 LiFePO<sub>4</sub>/C 时, 三价铁源的种类是影响其产物性能的关键因素之一。因为要获得性能优异的材料首先得保证 Fe<sup>3+</sup> 被完全地还原成 Fe<sup>2+</sup>, 而不同的三价铁化合物被还原成 Fe<sup>2+</sup> 的难易程度不同, 需要不同的热处理工艺。因而, 研究三价铁源对固相-碳热还原法制备 LiFePO<sub>4</sub>/C 的结构和性能影响是非常有必要的。本文作者以常见的三价铁化合物, 即 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与柠檬酸铁的混合物或 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与柠檬酸铁的混合物为铁源, 以有机三价铁源如柠檬酸铁中的柠檬酸根为碳源和还原剂, 采用固相-碳热还原法制备了 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料, 考察所用无机三价铁源(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)对其结构和性能的影响, 旨在为碳热还原法制备 LiFePO<sub>4</sub> 的过程中三价铁源的选择提供实践及理论依据。

## 1 实验

### 1.1 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的合成

首先称取一定量的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 再加入 20% (按柠檬酸根的质量分数计算) 的有机铁源柠檬酸铁, 此时原料中的铁含量未达到化学计量, 不足量的铁以无机铁源 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (所制备样品为 a) 或 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (所制备样品为 b) 来补足。其中, 柠檬酸铁中的柠檬酸根用作碳源和还原剂。将所称取的原料经行星式球磨机(南京大学仪器厂产)球磨混匀后, 在 N<sub>2</sub> 气保护下于 300 °C 下加热 10 h, 使之预分解, 再在 700 °C 下煅烧 24 h 后随炉冷却, 研磨过筛, 即得 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料。

### 1.2 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的物理性能分析

复合材料的晶体结构分析使用 Simens D-500 型 X 射线衍射仪(德国产), 形貌分析在 Hitachi S-550 型扫描电镜(日本产)上进行, 比表面积的测定采用 Micromeritics FlowsorbIII2310(美国产) BET 比表面测试仪, 电导率采用 Keithley 6221(美国)进行测定, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的颗粒粒度分布采用 Horiba LA-950 型激光粒度仪(日本产)测试。球磨混合均匀并烘干后前驱体的 TG-DSC 分析在 Netzsch STA449C 综合热分析仪(德

国产)上进行, 其测试条件为氮气保护, 升温速率为 10 °C/min。

### 1.3 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的电化学性能测试

LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的电化学性能测试采用扣式模拟电池来进行, 以金属锂为阳极。阴极材料的质量比组成为: 活性材料、乙炔黑和聚四氟乙烯的质量比为 85:10:5; 隔膜为电池级 Celgrade2300 微孔膜, 电解质溶液为 1 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub>-EC/DMC(体积比为 1:1)。复合材料的充放电测试在广州擎天公司生产的 BS-9300 充放电仪上进行, 充放电截止电压范围为 2.8~4.2 V (vs Li<sup>+</sup>/Li)。采用上海辰华公司生产的 CHI-660A 电化学工作站对复合材料进行循环伏安测试, 扫描电压为 2.8~4.2 V, 扫描速度为 0.1 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的物理性能

样品 a 和 b 由固相-碳热还原法合成, 为了得到单一物相和电化学性能优异的 LiFePO<sub>4</sub>, 烧结温度的选择至关重要。热力学上, Fe<sup>3+</sup> 转变为 Fe<sup>2+</sup> 的温度宜高于 650 °C<sup>[11]</sup>, 但是温度过高, 产物粒径增大将导致材料的实际容量大幅度衰减, 故烧结温度选择为 700 °C。

为了考察无机三价铁源对所制得的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料晶体结构的影响, 本实验采用 X 射线衍射(XRD) 技术对所制备的复合材料进行了结构表征, 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 样品 a 和 b 的主要衍射峰都归属于正交晶系橄榄石型晶态结构的 LiFePO<sub>4</sub>。但样品 b 的基线不平整, 由其局部放大图可见, 在衍射

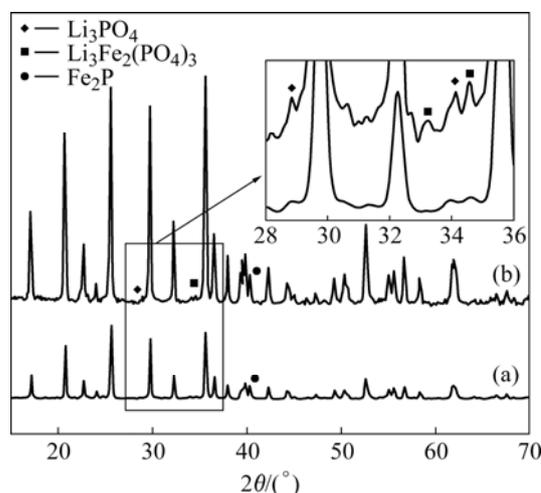


图 1 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> composites

角约为  $28.83^\circ$  和  $34.16^\circ$  处出现两个明显的小肩峰, 归属为杂质相  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  的衍射峰, 同时在衍射角约为  $33.31^\circ$  和  $34.59^\circ$  处出现两个尖锐的小峰, 归属为杂质相  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  的衍射峰, 表明该样品中含有大量的杂质; 而样品 a 的基线平整, 晶相相对较单一, 其较弱的峰强度和较窄的峰形表明该晶体具有较小的晶粒尺寸和良好的结晶度。众所周知, 影响固相反应的因素主要包括热力学和动力学两方面<sup>[12]</sup>。比较  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的吉布斯生成焓( $\Delta G_f^\circ$ ), 发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的  $\Delta G_f^\circ(-1014.2\text{ kJ/mol})$  小于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的  $(-741.0\text{ kJ/mol})$ <sup>[13]</sup>,  $\Delta G_f^\circ$  越小, 其氧化物越稳定, 且越难被还原<sup>[14]</sup>, 需要的还原温度更高。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  较  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  难被还原的这一事实也从两者前驱体的 TG/DSC 测试中得到证实。TG/DSC 测试发现, 以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为无机铁源时, 形成  $\text{LiFePO}_4$  晶核的温度为  $525^\circ\text{C}$ ; 而以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为无机铁源时, 形成  $\text{LiFePO}_4$  晶核的温度为  $505^\circ\text{C}$ , 即以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为无机铁源时, 生成  $\text{LiFePO}_4$  晶体的温度较以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为铁源时的高, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  较  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  难还原, 前者需要在更高温度下进行热处理。另一方面, 对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的原材料进行粒度测试, 结果表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒径( $d_{0.5}=8.677\text{ }\mu\text{m}$ ) 大于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的( $d_{0.5}=3.465\text{ }\mu\text{m}$ ), 反应原材料的粒径越大, 反应固体之间的接触面积越小, 反应速度越慢。因此, 造成样品 b 结构中含杂质相的原因可能与其较难被还原的性质和较大的颗粒尺寸有关。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  较难被还原的性质使得其在本文的实验温度下难被还原完全, 要想得到纯净的相结构, 还需进一步提高烧结温度。然而, 进一步升高烧结温度会增加能耗, 导致颗粒尺寸长大, 使电化学性能恶化。反之, 因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  较易被还原, 在本实验温度下即可被完全还原, 因而以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为无机铁源制得的材料具有较单一的相结构。另外, 在衍射图上衍射角约为  $40.2^\circ$  处均可观察到  $\text{Fe}_2\text{P}$  的衍射峰。 $\text{Fe}_2\text{P}$  是一种导电物质, 具有较高的导电率( $1.5\text{ S/cm}$ ), 它与碳一样对提高  $\text{LiFePO}_4$  的导电率、改善其高倍率充放电性能有益<sup>[15-16]</sup>。此外, XRD 谱上未发现碳的衍射峰, 这可能与碳的含量较低有关。采用红外碳硫计测得样品 a 和 b 中的碳含量均为  $1.93\%$ (质量分数)。

为了考察无机三价铁源对所制得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料表观形貌的影响, 本实验中采用扫描电镜(SEM)对所制的样品进行了观察, 其结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 样品 a 的颗粒尺寸较小, 分散性较好, 粒径分布在  $100\text{ nm}\sim 2\text{ }\mu\text{m}$  的范围内; 而样品 b 的颗粒较大, 分散性较差, 为大量细小颗粒团聚而成的蜂窝状结构, 其多孔结构有利于电解液的渗透, 有助于增大材料的比表面积、提高其电导率。样品 a 和 b 具有

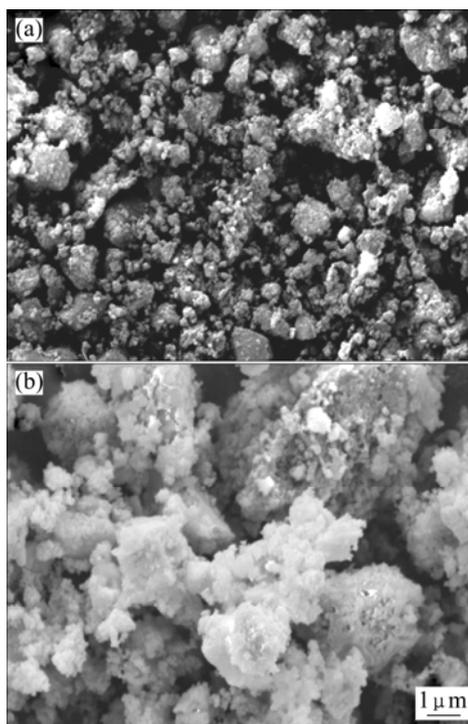


图 2  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料的 SEM 像

Fig.2 SEM images of carbon-coated  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites: (a) Sample a; (b) Sample b

完全不同的表观形貌与其制备时使用的无机铁源种类有关, 而以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为无机铁源制得的材料具有较小的颗粒尺寸可能与其原材料的粒径较小有关。

为了考察无机三价铁源对所制得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料的电导率和比表面积的影响, 本实验中测试样品 a 和 b 的电导率和比表面积, 其结果如表 1 所列。由表 1 可知, 样品 a 和 b 的电导率分别为  $6.5\times 10^{-5}$  和  $1.5\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ , 比纯  $\text{LiFePO}_4$ (电导率在  $10^{-9}\sim 10^{-10}\text{ S/cm}$  之间<sup>[17]</sup>)提高 4~5 个数量级, 这说明产物中的碳和  $\text{Fe}_2\text{P}$  的存在能极大地提高材料的电导率。此外, 样品 b 的比表面积和电导率均略大于样品 a 的, 这似乎与前面所知样品 b 的晶粒尺寸大于样品 a 的结果不相符合, 但是图 2 可知, 样品 b 中包含大量的蜂窝状团聚体, 其特殊的晶体形貌可能是产生这一结果的原因。

表 1  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料的电导率和比表面积

Table 1 Electrical conductivity and specific surface area of carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$

Sample	Mass fraction of carbon/%	Electrical conductivity/ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Specific surface area/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
a	1.93	$6.5\times 10^{-5}$	6.173
b	1.93	$1.5\times 10^{-4}$	6.346

## 2.2 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 复合材料的电化学性能

为了研究无机三价铁源对所制得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料电化学性能的影响, 实验中采用恒流充放电技术考察了材料的电性能。图 3 所示为样品 a 和 b 在 0.1C 倍率下的第三次充放电曲线。由图 3 可以看出, 与以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为无机铁源制得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料 b 的结果相比较, 以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为无机铁源制得的样品 a 具有较高的放电电压、较长的充放电电位平台和较小的充放电电位差, 其第三次放电比容量为  $136 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 放电比能量高达  $462 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ ; 而样品 b 的第三次放电比容量仅为  $118 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 其放电比能量则仅有  $394 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ , 样品 a 比 b 的放电比能量高出了约 17%。此外, 样品 a 的可逆充放电性能也优于样品 b 的, 前者第三次充放电效率高达 101.5%, 后者第三次充放电效率仅为 92.2%。表明以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为无机铁源制得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料的电化学性能优于以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为无机铁源所制得的材料。由前面的 XRD 分析结果可知, 样品 b 的晶相中含有杂质相  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , 且其晶粒尺寸较大。因为橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  只有一维的脱/嵌锂通道, 杂质相的存在不但使得复合材料中电化学活性物质的含量降低, 而且还会阻碍  $\text{Li}^+$  离子在活性材料中的脱出/嵌入, 致使部分锂离子不能参与电化学反应, 从而产生容量损失。同时其较大的晶粒尺寸, 增加了锂离子的扩散路径, 使得颗粒中心附近的活性物质难以被利用, 也会造成容量损失。因此, 尽管样品 b 的电导率和比表面积比样品 a 的略高, 但其晶相中的杂质和较大的颗粒尺寸抵消了其电导率和比表面积对其电性能的贡献, 则样品 a 的放电比能量也高于样品 b 的。

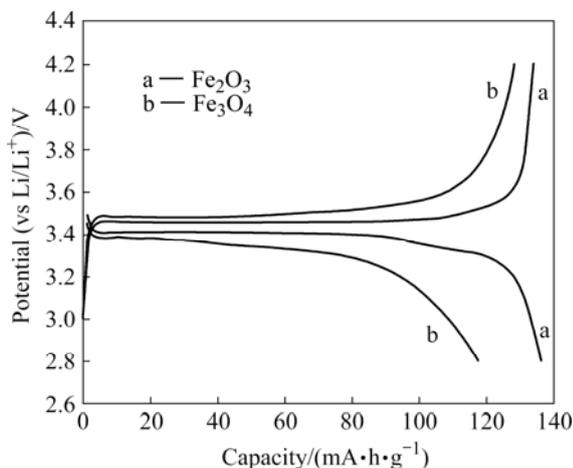


图 3 0.1C 倍率时不同三价铁源合成的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料的充放电曲线

Fig.3 Charge—discharge curves of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites synthesized with different  $\text{Fe}^{3+}$  sources at 0.1C

为了从机理上说明造成样品 a 和 b 电化学性能差别的原因, 本实验中测试了这两个样品的循环伏安特性, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 样品 a 和 b 的 CV 图上均出现了一对氧化还原峰, 其中样品 b 的氧化还原峰的电位差略小于样品 a 的。这与其较高的电导率和较大的比表面积有关。另外, 样品 a 的峰形尖锐, 氧化还原峰的对称性好, 其阴、阳极峰电流值(分别为 2.41 和 2.10 mA)非常相近, 表明绝大部分锂离子能可逆地脱/嵌于活性物质当中, 显示出优良的充放电可逆性能。而样品 b 的氧化还原峰的对称性较差, 其阴极峰电流值(1.54 mA)比其相应的阳极峰电流结果(2.41 mA)要小得多, 表明有相当大的一部分锂离子在脱出之后不能够可逆地插入其活性物质当中, 即该材料在充放电过程中发生了较大的容量损失, 材料的可逆充放电性能较差。此外, 样品 b 的峰形不尖锐, 其氧化还原峰上均存在明显的肩峰, 表明锂离子在其中脱/嵌困难。以上结果说明, 可逆充放电性能较差与锂离子脱出/嵌入困难是造成样品 b 电化学性能较差的原因, 从而证实了前面的推测结果。

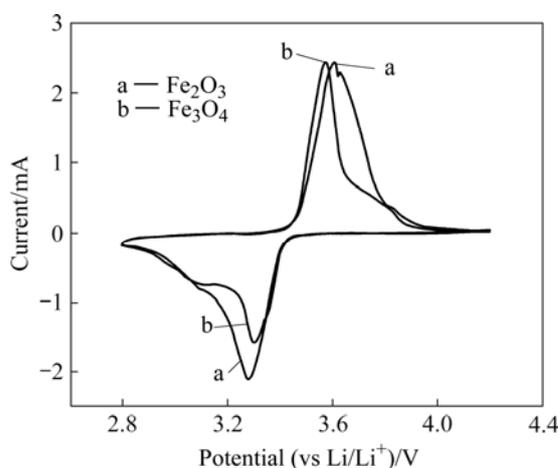


图 4 不同三价铁源合成的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites synthesized with different  $\text{Fe}^{3+}$  sources

为了进一步考察无机三价铁源对所制得的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料电化学性能的影响, 本实验中还比较了样品 a 和 b 的倍率性能和循环可逆性能, 结果分别如图 5 和 6 所示。由图 5 可见, 当放电倍率分别为 0.1、0.2 和 0.5C 时, 样品 a 的放电比容量均大于样品 b 的, 前者各倍率下的第三次放电比容量分别为 136、131 和 125  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 而后的放电比容量仅分别为 118、111 和 104  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。另外, 样品 a 在各倍率下

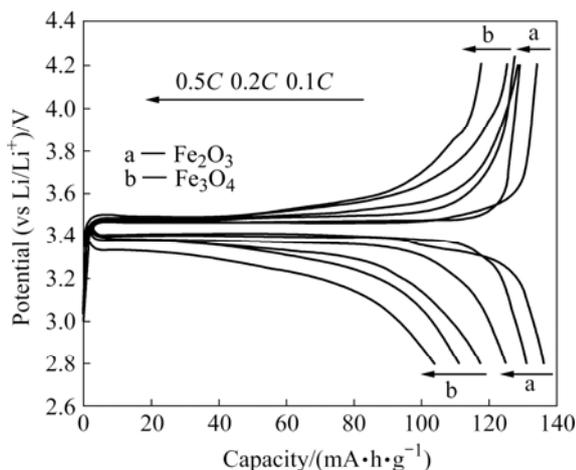


图5 不同三价铁源合成的LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料的倍率性能  
Fig.5 Rate capabilities of LiFePO<sub>4</sub>/C composites synthesized with different Fe<sup>3+</sup> sources

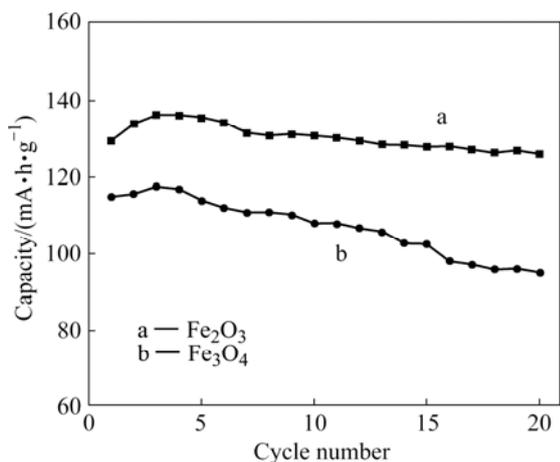


图6 0.1C时不同三价铁源合成的LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料的循环性能  
Fig.6 Cycle performance of LiFePO<sub>4</sub>/C synthesized with different Fe<sup>3+</sup> sources at 0.1C

的放电电压也均高于样品b的,因此,若考虑放电电压的因素,则样品a的放电比能量则高于样品b的,表明样品a的倍率性能优于样品b的。图6所示为样品a和b在充放电倍率为0.1C时的循环可逆性能曲线。由图6可知,在前3次循环中两样品的放电比容量都呈逐渐增大的趋势,说明电池有一个活化的过程,其中以样品a的活化较为明显。活化过程的存在是由于在充放电过程中,晶体能量有趋于最小化的弛豫过程,晶体中的缺陷会发生移动或其它变化,从而使材料的脱/嵌锂通道逐渐通畅,这样嵌入/脱出的锂离子量会随之增加,使得材料的放电容量有所增加<sup>[18]</sup>。此

外,样品a的循环可逆性能较好,循环20次后,容量基本上没有衰减。而样品b的循环可逆性能较差,从第4个循环开始容量逐渐衰减,循环20周后,其容量仅为98 mA·h/g,衰减了近17%。样品a的倍率性能和循环可逆性能与其单一的相结构和较小的颗粒尺寸有关。

### 3 结论

1) 以有机(柠檬酸铁)和无机(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)三价铁的混合物为铁源、以有机铁源中的有机酸根(柠檬酸根)为碳源和还原剂、采用固相-碳热还原法合成了LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料。其中,以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为无机铁源制得的材料具有较单一的相结构和较小的颗粒尺寸;而由Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>制得的材料含有其它杂质相,其晶粒尺寸较大。

2) 采用Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为无机铁源制得的材料具有较高的放电比容量和放电比能量,以0.1C充放电时,其第三次放电比容量为136 mA·h/g,放电比能量达462 W·h/kg;而由Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>制得的材料放电比容量和放电比能量均较低,以0.1C充放电时,其第三次放电比容量仅为118 mA·h/g,放电比能量仅达394 W·h/kg。

3) 由Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>制得的材料倍率性能和循环可逆性能较好,当放电倍率分别为0.1、0.2和0.5C时,其放电比容量分别为136、131和125 mA·h/g,以0.1C充放电循环20次后其容量基本无衰减;而以Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>制得的材料倍率性能和循环可逆性能都较差,其0.1、0.2和0.5C下的放电比容量仅分别为118、111和104 mA·h/g,以0.1C充放电循环20周后其容量下降了近17%。

### REFERENCES

- [1] CHUNG H T, JANG S K, RYU H W, SHIM K B. Effects of nano-carbon webs on the electrochemical properties in LiFePO<sub>4</sub>/C composite[J]. Solid State Communications, 2004, 131(8): 549-554.
- [2] KIM J K, CHOI J W, CHERUVALLY G, KIM J U, AHN J H, CHO G B, KIM K W, AHN H J. A modified mechanical activation synthesis for carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> cathode in lithium batteries[J]. Material Letters, 2007, 61(18): 3822-3825.
- [3] WANG D, LI H, SHI S, HUANG X, CHEN L. Improving the rate performance of LiFePO<sub>4</sub> by Fe-site doping[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(14): 2955-2958.
- [4] BEWLAY S L, KONSTANTINOV K, WANG G X, DOU S X, LIU H K. Conductivity improvements to spray-produced

- LiFePO<sub>4</sub> by addition of a carbon source[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(11): 1788–1791.
- [5] WANG G X, YANG L, BEWLAY S L, CHEN Y, LIU H K, AHN J H. Electrochemical properties of carbon coated LiFePO<sub>4</sub> cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 521–524.
- [6] KONSTANTINOV K, BEWLAY S, WANG G X, LINDSAY M, WANG J Z, LIU H K, DOU S X, AHN J H. New approach for synthesis of carbon-mixed LiFePO<sub>4</sub> cathode materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 421–426.
- [7] DOEFF M M, WILCOX J D, KOSTECKI R, LAU G. Optimization of carbon coatings on LiFePO<sub>4</sub>[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163(1): 180–184.
- [8] KIM D K, PARK H M, JUNG S J, JEONG Y U, LEE J H, KIM J J. Effect of synthesis conditions on the properties of LiFePO<sub>4</sub> for secondary lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 237–240.
- [9] TAKAHASHI M, TOBISHIMA S, TAKEI K, SAKURAI Y. Characterization of LiFePO<sub>4</sub> as the cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97/98: 508–511.
- [10] KWON S J, KIM C W, JEONG W T, LEE K S. Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material prepared by mechanical alloying[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 137(1): 93–99.
- [11] BARKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. Lithium iron(II) phospho-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method[J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2003, 6(3): A53–A55.
- [12] 董树岐, 黄良钊. 材料物理化学基础[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991: 295.
- DONG Shu-qi, HUANG Liang-zhao. *Basis of material physical chemistry*[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1991: 295.
- [13] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 478.
- FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. *Physical chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000: 478.
- [14] 张启昆, 卢峰. 现代无机合成化学[M]. 汕头: 汕头大学出版社, 1995: 100.
- ZHANG Qi-kun, LU Feng. *Modern inorganic synthesis chemistry*[M]. Shantou: Shantou University Press, 1995: 100.
- [15] XU Y, LU Y, YAN L, YANG Z, YANG R. Synthesis and effect of forming Fe<sub>2</sub>P phase on the physics and electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C material[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(1): 570–576.
- [16] LIU H, XIE J Y, WANG K. Synthesis and characterization of LiFePO<sub>4</sub>/(C+Fe<sub>2</sub>P) composite cathodes[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(27/32): 1768–1771.
- [17] GABERSCEK M, JAMNIK J. Impact of electrochemical wiring topology on the kinetics of insertion electrodes[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(26/32): 2647–2651.
- [18] 黄小倩, 张培新, 许启明, 李昕洋, 任祥忠, 罗仲宽, 刘剑洪, 洪伟良. 不同碳源对LiFePO<sub>4</sub>/C复合材料性能的影响[J]. *功能材料*, 2008, 39(7): 1154–1157.
- HUANG Xiao-qian, ZHANG Pei-xin, XU Qi-ming, LI Xin-yang, REN Xiang-zhong, LUO Zhong-kuan, LIU Jian-hong, HONG Wei-liang. Effects of different carbon sources on the properties of LiFePO<sub>4</sub>/C composite materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, 39(7): 1154–1157.

(编辑 龙怀中)