

# Mn<sup>2+</sup> 掺杂对 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料结构、性能及 嵌锂动力学的影响

伊廷锋<sup>1,2,3</sup>, 朱彦荣<sup>1</sup>, 沈浩宇<sup>2,3</sup>, 马永泉<sup>3</sup>, 左朋建<sup>2</sup>, 诸荣孙<sup>1</sup>

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院, 243002 安徽 马鞍山; 2. 哈尔滨工业大学 化工学院, 150001 哈尔滨;  
3. 超威电源有限公司, 313100 浙江 湖州)

**摘要:** 为了改善橄榄石型 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料的性能, 采用高温固相法合成了 Mn 掺杂的 LiMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料. 采用 X 射线粉末衍射、扫描电子显微镜、充放电测试、循环伏安和电化学阻抗谱研究了材料的结构、电化学性能和锂离子嵌脱动力学. 结果表明, 锰掺杂的 LiFePO<sub>4</sub> 样品颗粒分布比较均匀, 具有较小的平均粒径和窄的粒度分布, LiMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> 是纯相的橄榄石结构. 在不同倍率下, LiMn<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>PO<sub>4</sub> 具有最高的放电容量和最好的动力学性能. Mn 的掺杂提高了 LiFePO<sub>4</sub> 材料的可逆性、锂离子扩散系数和放电容量, 减小了电荷转移电阻, 进而提高了其动力学性能.

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料; LiMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>; 动力学性能

**中图分类号:** TM912.9      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0367-6234(2013)07-0121-05

## Effects of Mn<sup>2+</sup> doping on structure, performance and kinetic of lithium-ion insertion of LiFePO<sub>4</sub> positive-electrode material

YI Tingfeng<sup>1,2,3</sup>, ZHU Yanrong<sup>1</sup>, SHEN Haoyu<sup>2,3</sup>, MA Yongquan<sup>2,3</sup>, ZUO Pengjian<sup>2</sup>, ZHU Rongsun<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, 243002 Maanshan, Anhui, China;  
2. School of Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China;  
3. Chilwee Power Co., Ltd, 313100 Huzhou, Zhejiang, China)

**Abstract:** To improve the performance of olivine LiFePO<sub>4</sub> positive-electrode material, the Mn-doped LiMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) materials were prepared by a solid-state reaction method. The structure, electrochemical performance and lithium ion insertion-extraction kinetic of the material are investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), charge-discharge tests, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the Mn-doped LiFePO<sub>4</sub> material powders have a uniform morphology, a small particle size and narrow particle size distribution, and LiMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> materials are pure phase olivine structure. LiMn<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>PO<sub>4</sub> shows the highest discharge capacity and the best kinetic performance among all samples at different rates. The Mn doping improves the reversibility, Li<sup>+</sup> ions diffusion coefficient and discharge capacity, and reduces the charge transfer resistance, and then increase the kinetic performance of LiFePO<sub>4</sub> material.

**Key words:** lithium ion battery; positive-electrode material; LiMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>; kinetic performance

收稿日期: 2012-08-29.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274002, 50902001); 中国博士后科学基金资助项目(2012M520749); 浙江省博士后科研择优资助项目(Bsh1201013); 安徽工业大学“绿色能源材料化学基础研究与应用开发”创新团队资助项目(TD201202).

作者简介: 伊廷锋(1979—), 男, 教授;  
左朋建(1980—), 男, 副教授, 博士生导师.

通信作者: 伊廷锋, tfyihit@163.com.

橄榄石结构的 LiFePO<sub>4</sub> 作为锂离子电池正极材料具有价格低廉、对环境友好、循环稳定性和热稳定性好等优点, 已成为下一代锂离子电池正极材料有力的竞争者, 但是 LiFePO<sub>4</sub> 极低的本征电子电导率和锂离子扩散系数严重影响了其电化学性能, 并阻碍了它的应用. 因此如何提高 LiFePO<sub>4</sub>

的电子导电性能是当前研究的热点. 而克服上述问题的主要方法是通过添加导电剂(碳金属)包覆在  $\text{LiFePO}_4$  表面从而提高材料的表面电子电导率, 或者在  $\text{LiFePO}_4$  晶格中添加少量金属 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  等) 或非金属离子 ( $\text{Cl}^-$  和  $\text{F}^-$ ), 提高其离子和电子电导率<sup>[1-2]</sup>. 根据第一性原理计算, Mn 取代  $\text{LiFePO}_4$  中的 Fe, 形成的  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  具有最窄的禁带<sup>[3]</sup>, 这说明通过掺杂适量的 Mn 元素, 可以有效地提高材料的电子电导率<sup>[4]</sup>. 目前, 制备  $\text{LiFePO}_4$  的方法较多, 主要有高温同相反应法、碳热还原法、微波工艺法、水热法、液相共沉淀法等<sup>[5]</sup>. 从商业化角度来看, 高温固相法由于具有合成方法简单、成本低廉而成为  $\text{LiFePO}_4$  材料的主要合成方法. 锂离子电池在充/放电过程中, 主要的电极反应是锂离子在正极或负极材料中的嵌入与脱嵌, 因此锂离子嵌脱动力学对电极材料来说是一个重要的指标. 对于锂离子电池来说, 常用的表征锂离子嵌脱动力学的电化学测试方法主要有恒电流间歇滴定法 (GITT)、电流脉冲弛豫法 (CPR)、电位阶跃法 (PSCA) 和电化学阻抗谱法 (EIS) 等<sup>[6]</sup>. 电化学阻抗技术具有频率范围广、对体系扰动小的特点, 是研究电极过程动力学、电极表面现象以及测定电导率和扩散系数的重要工具, 已在各类电池研究获得了广泛应用.  $\text{LiFePO}_4$  的锂离子嵌入动力学与其合成方法密切相关, 本文采用高温固相法制备了  $\text{LiFePO}_4$  及其掺杂材料, 并详细研究了  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂对  $\text{LiFePO}_4$  正极材料结构、性能及锂离子嵌脱动力学的影响.

## 1 实验

### 1.1 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 正极材料的制备

将  $\text{LiF}$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  及  $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等原料按化学计量比加入玛瑙罐中, 球磨 10 h, 放入真空干燥箱中进行干燥. 然后取出放于管式电阻炉 (SKR-2-10) 中, 在高纯  $\text{N}_2$  的条件下, 在  $650^\circ\text{C}$  煅烧 10 h, 最后冷却至室温, 得到最终产品.

### 1.2 实验电池的组装

将制备的  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 正极材料、乙炔黑、粘结剂 (7.5% 的聚偏氟乙烯 (PVDF) + N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 按照 80%、10%、10% 的比例混合, 然后搅拌 5~6 h, 使其充分搅匀. 经过充分混合后, 均匀涂在 Al 箔表面, 放

在真空干燥箱中干燥约 10 h. 负极采用 Li 金属片, 隔膜采用 Cegard 2300, 电解质为商品化的  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$  (体积比为 1:1), 实验电池在充满高纯 Ar 气 (体积分数为 99.999%) 的手套箱中进行组装.

### 1.3 测试方法

采用丹东浩元仪器有限公司的 DX-2700 X 射线衍射仪对所得粉末样品进行 XRD 分析. 采用日本电子公司的 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜观察样品的颗粒和晶粒大小、形状和分布. 采用上海辰华 CHI852C 型电化学工作站测试模拟电池的循环伏安特性曲线, 扫描速率为  $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 扫描范围为  $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). 采用上海辰华 CHI760D 电化学工作站测试模拟电池的阻抗谱, 频率范围为  $0.01 \sim 10^4 \text{ Hz}$ , 正弦波信号的波动幅度为交流  $5 \text{ mV}$ . 辅助电极和参比电极均为 Li 金属片, 工作电极为正极活性物质. 采用武汉蓝电电子有限公司的 CT2001A 型 LAND 电池测试系统测试电池的不同倍率的充放电性能 ( $1 \text{ C} = 170 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

## 2 结果与讨论

图 1 为  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料的 XRD 谱图. 由图 1 可以看出,  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  与未掺杂的  $\text{LiFePO}_4$  样品具有几乎完全相同的 X 射线谱, 各衍射峰均与标准的橄榄石结构的  $\text{LiFePO}_4$  特征衍射峰一致 (JCPDS-83-2092). 另外所有谱图中未发现杂质峰, 说明  $\text{Mn}^{2+}$  进入到了晶格结构内部,  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  是纯相的橄榄石结构, 这与文献[7]报道的  $\text{LiMnPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  可以在很大范围内形成固溶体相一致, 其原因是由于  $\text{LiMnPO}_4$  具有与  $\text{LiFePO}_4$  相同的晶格结构 (均为橄榄石型结构, 属于 Pnma 空间群).

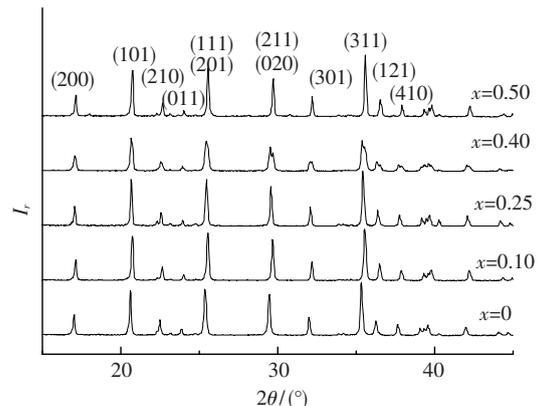


图 1  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 材料的 XRD 图

图 2 为不同 Mn 掺杂量的  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 材料的 SEM 图. 如图 2 所示, 所有样品的粒径分布较窄, 大致分布在  $1 \sim 2.5 \mu m$ , 掺杂  $Mn^{2+}$  的  $LiFePO_4$  样品的颗粒显示了较小的平均粒径, 这说明金属  $Mn^{2+}$  的掺杂在一定程度上降低了其粒径的大小, 提高了  $Li^+$  离子在  $LiFePO_4$  晶体中的扩散性能, 有利于活性物质和电解液充分接触.

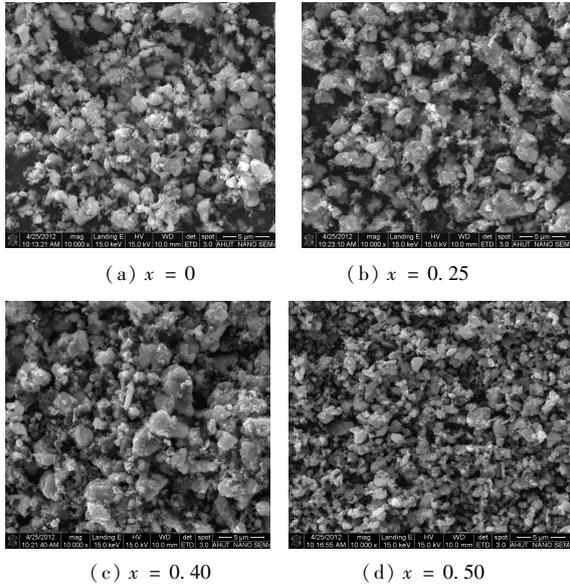


图 2 不同 Mn 掺杂量的  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) 材料的 SEM 图

图 3 为  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料的循环伏安曲线, 表 1 为循环伏安曲线的数据.

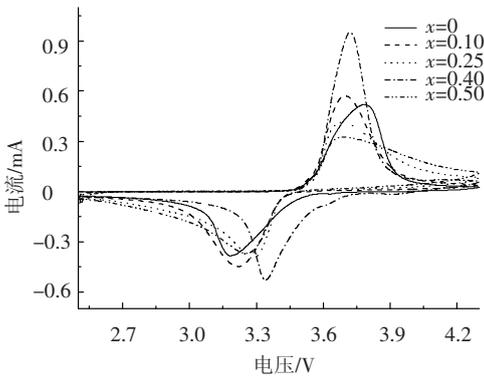


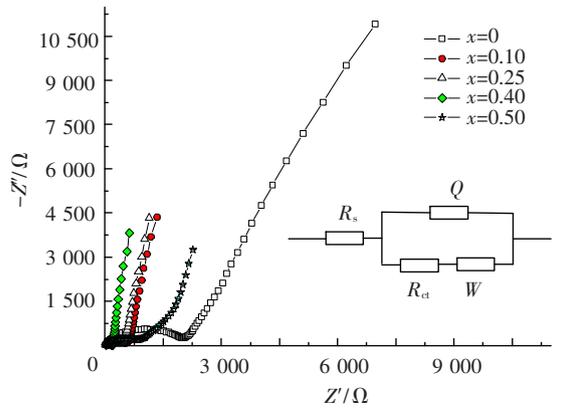
图 3  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料的循环伏安曲线

表 1  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 的循环伏安测试结果

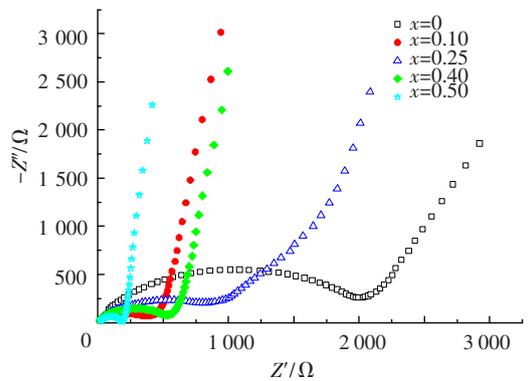
样品	$\varphi_{pa}/V$	$\varphi_{pc}/V$	$\Delta\varphi_p/mV$
$LiFePO_4$	3.787	3.179	608
$LiMn_{0.10}Fe_{0.90}PO_4$	3.696	3.214	482
$LiMn_{0.25}Fe_{0.75}PO_4$	3.685	3.283	402
$LiMn_{0.40}Fe_{0.60}PO_4$	3.721	3.342	379
$LiMn_{0.50}Fe_{0.50}PO_4$	3.694	3.253	441

从图 3 中可以看出, 出现对称氧化还原特征峰并且峰形较为明显, 可归属于  $Li^+$  在具有典型的橄榄石结构  $LiFePO_4$  粒子中的嵌入和脱嵌.  $3.2 \sim 3.4 V$  之间的峰为还原峰,  $3.6 \sim 3.8 V$  之间的峰为氧化峰. 表 1 为循环伏安测试的氧化还原峰数值结果, 其中  $\varphi_{pa}$  和  $\varphi_{pc}$  分别为 CV 曲线中氧化还原峰对应的氧化还原电势,  $\Delta\varphi_p$  为氧化还原峰之间的差值代表极化程度, 差值越小, 表明该样品电池的极化程度越小, 可逆性越好<sup>[8]</sup>. 结合图 3 和表 1 的数据可以看出, 在充放电过程时,  $LiFePO_4$  正极材料具有比  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料更高的氧化势能. 由此可以看出, 掺杂  $Mn^{2+}$  后样品的可逆性变好, 这表明改性后材料的极化程度减小, 有利于增加可逆容量, 所以掺杂  $Mn^{2+}$  后的样品在循环性能测试中表现出了优良的电化学性能.  $LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO_4$  具有最小的  $\Delta\varphi_p$  值, 说明  $LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO_4$  具有最好的可逆性<sup>[9]</sup>.

图 4 为  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料的电化学阻抗谱及其用于拟合的等效电路图.



(a) Nyquist 图 (插图为等效电路图)



(b) Nyquist 图的局部放大图

图 4  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) 材料的电化学阻抗谱及其拟合等效电路图

图 4(a) 中  $R_s$  为欧姆电阻,  $Q$  为与双电层电容相关的恒相位角元件 (CPE),  $R_{ct}$  为电极反应的电

荷转移电阻,  $W$  为  $\text{Li}^+$  的有限固相扩散 Warburg 阻抗<sup>[10]</sup>. 所有的阻抗谱图都是由一个半圆和一条直线组成, 位于最高频段的半圆由来源于  $R_{ct}$  和  $Q$ , 低频段斜线则代表 Warburg 阻抗, 代表  $\text{Li}^+$  在材料中的扩散行为. 通过拟合, 可以发现不同样品的  $R_{ct}$  变化很大,  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料电荷转移电阻  $R_{ct}$  分别为 1 649、400.4、279、16.83、777.3  $\Omega$ , 显然 Mn 掺杂后的样品具有较小的电荷转移电阻, 从而提高材料的电子电导率, 降低了电池的极化现象. 由于电化学阻抗谱测试技术对被测电极的扰动很小, 被测电极处于准平衡状态, 所以交换电流密度  $i_0$  为

$$i_0 = \frac{RT}{R_{ct}F} \quad (1)$$

式中:  $R$  为气体常数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $T$  为绝对温度 (298 K);  $F$  为法拉第常数 ( $96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

由式(1)计算可知,  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料的交换电流密度  $i_0$  分别为  $1.56 \times 10^{-2}$ 、 $6.42 \times 10^{-2}$ 、 $9.21 \times 10^{-2}$ 、 $153 \times 10^{-2}$ 、 $3.30 \times 10^{-2} \text{ mA}$ . 这说明, Mn 的掺杂减小了充放电时电化学反应的阻力,  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  电极在得失  $\text{Li}^+$  的电化学过程中具有更高的电化学活性, 增加了其动力学性能<sup>[11]</sup>. 此外,  $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$  具有最小的  $R_{ct}$  和最大的  $i_0$ , 说明  $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$  具有最小的电化学极化, 进而具有较好的倍率性能.

锂离子扩散系数 ( $D_{\text{Li}}$ ) 可以通过低频区的数值以及下式计算<sup>[12]</sup>

$$Z_{re} = R_{ct} + R_s + \sigma\omega^{-1/2}, \quad (2)$$

$$D_{\text{Li}} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c_{\text{Li}}^2 \sigma^2} \quad (3)$$

式中:  $T$  为绝对温度 (298.15 K);  $R$  为气体常数;  $n$  为氧化过程中每个分子转移的电子数 ( $n = 1$ );  $A$  为表面积 ( $1.54 \text{ cm}^2$ );  $F$  为法拉第常数;  $c_{\text{Li}}$  为锂离子浓度 ( $7.69 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )<sup>[13]</sup>;  $\omega$  为角频率;  $\sigma$  为与电极阻抗实部  $Z_{re}$  有关的 Warburg 系数, 其值可由  $Z_{re} - \omega^{-1/2}$  关系图求得, 如图5所示.

由式(2)计算可知,  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料的扩散系数分别为  $1.21 \times 10^{-16}$ 、 $4.84 \times 10^{-15}$ 、 $5.95 \times 10^{-15}$ 、 $1.25 \times 10^{-14}$ 、 $3.30 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 随着  $\text{Mn}^{2+}$  含量增加, 锂离子的扩散系数提高, 当  $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂过高时 ( $x = 0.50$ ) 使扩散系数降低, 但从总体看,  $\text{Mn}^{2+}$  的掺杂有利于提高材料的锂离子扩散能力. 此外,

$\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$  具有最大的锂离子扩散系数, 说明  $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$  具有最高的离子电导率, 进而具有较好的充放电性能. 结合上述的 CV 和 EIS 分析说明, Mn 的掺杂提高了  $\text{LiFePO}_4$  的动力学性能.

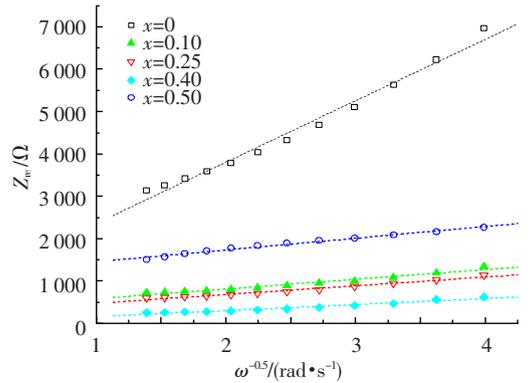
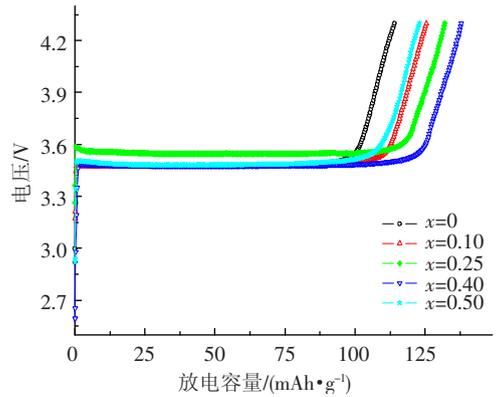
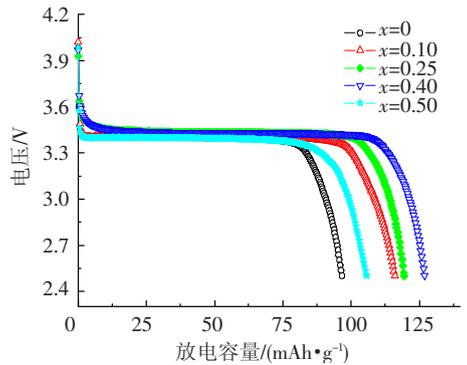


图5  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) 材料的  $Z_{re} - \omega^{-1/2}$  关系图

图6为  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料在 0.1 C 倍率时的首次充放电曲线, 图7为  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 正极材料在 0.1 C, 0.5 C, 1 C 放电时的循环性能曲线, 充放电区间在 2.5 ~ 4.3 V 之间.



(a) 充电曲线



(b) 放电曲线

图6  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料首次充放电曲线

从图6和图7中可以看出,掺杂  $Mn^{2+}$  后的  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  正极材料的放电性能普遍有所改善,具有更高的放电比容量,掺杂  $Mn^{2+}$  后的两个电压平台间的差值小、极化小、可逆性好. 在  $0.1 C$  倍率放电时,  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 正极材料的首次放电比容量分别为  $94.8, 116.2, 120.3, 126.2, 106.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO_4$  正极材料的放电比容量最高,  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 正极材料在  $0.5 C$  和  $1 C$  下的也有相同的对应规律,不同倍率时掺杂  $Mn^{2+}$  掺杂的正极材料比  $LiFePO_4$  正极材料具有更高的放电比容量. 这主要是因为  $Mn$  的掺杂提高了  $LiFePO_4$  正极材料的锂离子脱嵌可逆性和扩散系数,减小了电荷转移电阻,进而提高了其动力学性能.

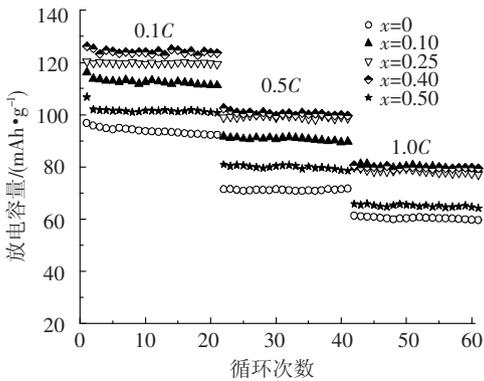


图7  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ )

### 3 结论

1) 锰掺杂的  $LiFePO_4$  样品颗粒分布比较均匀,显示了较小的平均粒径和窄粒度分布;  $Mn^{2+}$  进入到了晶格结构内部,  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 是纯相的橄榄石结构.

2)  $Li^+$  在锰掺杂的样品中具有更好的可逆性,锰的掺杂有利于锂离子的可逆脱嵌;  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 有更高的电子电导率、较低的电化学极化.  $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$ ) 材料的扩散系数分别为  $1.21 \times 10^{-16}$ 、 $4.84 \times 10^{-15}$ 、 $5.95 \times 10^{-15}$ 、 $1.25 \times 10^{-14}$ 、 $3.30 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $Mn$  的掺杂提高了  $LiFePO_4$  材料的锂离子嵌脱动力学性能.

3) 在不同倍率下充放电时,  $Mn$  的掺杂提高了材料的循环性能.  $LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO_4$  具有最高的放电容量和最好的动力学性能.

### 参考文献

- [1] YI Tingfeng, LI Xiaoya, LIU Haiping, *et al.* Recent developments in the doping and surface modification of  $LiFePO_4$  as cathode material for power lithium ion battery [J]. *Ionics*, 2012, 18(6): 529–539.
- [2] 沙鸥, 赵敏寿, 翟静, 等. 锂离子电池新型正极材料  $LiFePO_4$  的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(11): 2060–2064.
- [3] XU Jing, CHEN Gang. Effects of doping on the electronic properties of  $LiFePO_4$ : A first-principles investigation [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(3): 803–807.
- [4] 窦俊青, 康雪雅, 吐尔迪·吾买尔, 等.  $Mn$  掺杂  $LiFePO_4$  的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(8): 087101(1–6).
- [5] YUAN Lixia, WANG Zhaohui, ZHANG Wuxing, *et al.* Development and challenges of  $LiFePO_4$  cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Energy Environmental Science*, 2011, 4(2): 269–284.
- [6] 丁燕怀, 张平, 高德淑. 测定  $Li^+$  扩散系数的几种电化学方法[J]. *电源技术*, 2007, 31(9): 741–744.
- [7] OH S M, OH S W, YOON C S, *et al.* High-performance carbon- $LiMnPO_4$  nanocomposite cathode for lithium batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(19): 3260–3265.
- [8] LIU Yan, MI Changhuan, YUAN Changzhou, *et al.* Improvement of electrochemical and thermal stability cathode modified by  $CeO_2$  [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 628(1/2): 73–80.
- [9] NI J F, ZHOU H H, CHEN J T, *et al.*  $LiFePO_4$  doped with ions prepared by co-precipitation method [J]. *Materials Letters*, 2005, 59(18): 2361–2365.
- [10] GAO Fei, TANG Zhiyuan. Kinetic behavior of  $LiFePO_4/C$  cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(15): 5071–5075.
- [11] 朱彦荣, 伊廷锋, 岳彩波, 等.  $LiAl_{0.05}Mn_{1.95}O_4$  正极材料锂离子嵌脱动力学研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2009, 41(3): 165–168.
- [12] CAO Q, ZHANG H P, WANG G J, *et al.* A novel carbon-coated  $LiCoO_2$  as cathode material for lithium ion battery [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(5): 1228–1232.
- [13] LIU H, CAO Q, FU L J, *et al.* Doping effects of zinc on  $LiFePO_4$  cathode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(10): 1553–1557.