

文章编号:1673-9981(2014)04-0232-05

# Ni, Cr 掺杂对 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 电化学性能的影响

肖志平, 王 英, 唐仁衡, 肖方明

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650

**摘 要:**采用二步固相反应在惰性气氛下合成了橄榄石型  $\text{LiFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cr}$ ) 复合正极材料. 通过 XRD, SEM 及电化学测试等手段对材料的性能进行分析. 研究表明:少量  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  的掺杂虽然未改变  $\text{LiFePO}_4$  晶体结构, 但改善了材料的颗粒形貌, 降低了粒径(粒径约 200 nm), 增强了  $\text{LiFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  材料的导电能力, 比未掺杂的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  具有更好的电化学性能. 在 2.5~4.2 V 下充放电,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  材料 0.2C 的首次放电比容量为  $146.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 循环 50 次的容量保持率为 98.1%, 10C 放电比容量达  $116.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**关键词:**磷酸铁锂; 掺杂; 锂离子电池; 电化学性能

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  因其具有成本低廉、安全环保及循环性能好等优点, 成为最具实际应用价值的正极材料之一<sup>[1]</sup>, 在各种移动电源尤其在动力电池领域有着较好的市场前景. 但未经改性处理的  $\text{LiFePO}_4$  本身电导率低, 难以满足大电流充放电的实际应用要求<sup>[2]</sup>. 针对这一缺陷, 目前主要是采取表面包覆碳<sup>[3]</sup>和颗粒纳米化<sup>[4]</sup>等途径来改善电极材料的性能, 这些方法虽然在一定程度上改善了材料的倍率性能, 但对于降低晶格内部价带能隙没有实质性作用; 于是有研究者引入金属离子进行取代掺杂, 改变能带结构进而提高本征电子导电率, 获得了较好的效果<sup>[5]</sup>. 然而, 作为动力电池材料还必须具有优良的倍率循环稳定性和安全性. 对于作为动力电池材料的  $\text{LiFePO}_4$  而言, 如仅对其进行颗粒表面包覆或金属离子内部掺杂等单一的改性处理, 较难满足高功率型电极材料的要求.

本文作者在材料颗粒表面包覆碳的同时引入了与 Fe 元素在同一周期的过渡金属 Ni, Cr 进行晶格内部离子掺杂, 着重分析了 Ni, Cr 掺杂对  $\text{LiFePO}_4$  的物相结构、颗粒形貌及电化学性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

按化学计量比  $\text{Li}:\text{Fe}:(\text{Ni}/\text{Cr}):\text{P}=1.0:0.98:0.02:1$  称取  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (广州产, AR),  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (深圳产, AR),  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (阿拉丁, AR),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (广州产, AR), 同时加入碳含量占理论生成物质量分数 8.0% 的葡萄糖(广州产, AR)作为碳源, 以无水乙醇(广州产, AR)为介质, 将上述混合物在 Pulverisette 5 型行星式球磨机(德国产)中以 300 r/min 的转速球磨(球料比 8:1)3 h, 将获得的前驱体置于通有高纯氮气的管式炉(合肥产)中, 先以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温到  $500^\circ\text{C}$ , 保温 5 h, 再以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温到  $750^\circ\text{C}$ , 保温 10 h, 反应完毕后, 随炉冷却至室温, 轻度研磨, 最终得到 Ni, Cr 掺杂的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料, 分别记为  $\text{LiFe}_{0.98}\text{-Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ , 碳的添加是为了在颗粒之间形成导电网络. 为便于比较, 以相同的工艺合成了未掺杂样品  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ .

1.2 制备电极和模拟电池组装

将活性物质、聚偏氟乙烯(上海产,电池级),导电碳黑(上海产,电池级)按质量比 8:1:1 混匀,以 N-甲基-2-吡咯烷酮(天津产,电池级)为溶剂制成浆料,涂覆于直径 14 mm,厚 25 μm 的 Al 箔(深圳产,电池级)圆片上,再在 60 ℃下烘至半干,以 20 MPa 的压力压实,在 120 ℃下真空(−0.1 MPa)干燥 12 h,即制得约含 4.5 mg 活性物质的工作电极。

以金属锂片(天津产,电池级)为对电极,Celgard 2400 膜(美国产)为隔膜,1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC(体积比 1:1,广州产,电池级)为电解液,在充满氩气的手套箱内组装 CR2032 型扣式电池.电池静置 24 h 后进行电性能测试。

1.3 性能测试

用 RINT-1100 型 X 射线衍射仪(日本产)对样品物相及结构进行分析,仪器测定条件设置为:CuKα,λ=0.15406 nm,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速率 0.02°/s;用 JSM-5910 型扫描电子显微镜(日本产)观察样品颗粒形貌。

用 2000 型电池测试系统(武汉产)进行恒流充放电测试,电压范围为 2.5~4.2 V;用 Parstat 2273 电化学工作站(美国产)测试循环伏安曲线,扫描速度 0.2 mV/s,扫描电压区间 2.0~4.5 V。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌

样品 LiFePO<sub>4</sub>/C, LiFe<sub>0.98</sub>Ni<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 及 LiFe<sub>0.98</sub>Cr<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 的 XRD 谱如图 1 所示。

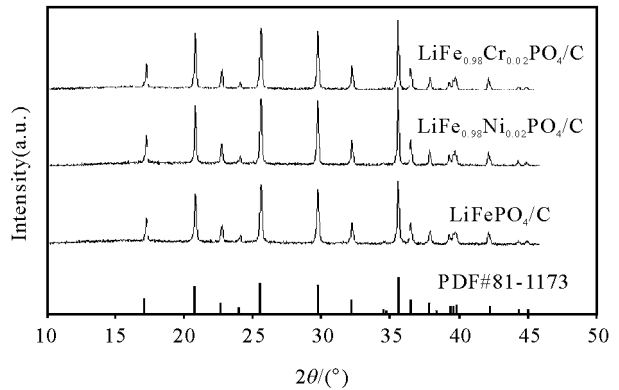


图 1 样品 LiFePO<sub>4</sub>/C, LiFe<sub>0.98</sub>Ni<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 和 LiFe<sub>0.98</sub>Cr<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples LiFePO<sub>4</sub>/C, LiFe<sub>0.98</sub>Ni<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C and LiFe<sub>0.98</sub>Cr<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C

由图 1 可见,三种样品均有尖锐的衍射峰,几乎没有其它明显杂质相,与正交晶系的标准卡片(PDF #81-1173)相一致,说明所制备的材料能形成结晶度较高的单相固溶体.合成 Ni<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 掺杂的 LiFePO<sub>4</sub>样品,是按化学计量比来称取原料的,如果掺杂离子未取代晶格内部其它原子的位置,必然会造成某种元素过量而产生第二相,但在图 1 中并没有检测出杂相,且掺杂后的样品均保持了 LiFePO<sub>4</sub> 橄榄石晶型结构,属于 Pnma 空间群.这证明掺杂样品中掺杂原子进入了晶格内部,并占据了部分格位,但与 LiFePO<sub>4</sub>/C 相比,两种掺杂样品的衍射峰的强度有微小的变化,主要是由于橄榄石结构的 LiFePO<sub>4</sub> 中的部分格位分别被 Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 取代所致<sup>[6]</sup>.此外,没有检测到碳的衍射峰,说明碳以无定型的形式存在。

利用 XRD 测试的数据,运用三点抛物线法先分别确定 6 个强峰的峰位,再根据柯亨(M. U. Choen)最小二乘法<sup>[7]</sup>计算样品的晶胞参数,结果列于表 1。

表 1 三种 LiFePO<sub>4</sub>样品的晶胞参数

Table 1 Crystal cell parameters of three samples of LiFePO<sub>4</sub>

| 样品                                                         | <i>a</i> /nm | <i>b</i> /nm | <i>c</i> /nm | <i>V</i> /nm <sup>3</sup> |
|------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|
| LiFePO <sub>4</sub> /C                                     | 1.032        | 0.6003       | 0.4694       | 0.2908                    |
| LiFe <sub>0.98</sub> Ni <sub>0.02</sub> PO <sub>4</sub> /C | 1.032        | 0.6003       | 0.4692       | 0.2907                    |
| LiFe <sub>0.98</sub> Cr <sub>0.02</sub> PO <sub>4</sub> /C | 1.032        | 0.6003       | 0.4689       | 0.2906                    |

从表 1 可以看出,掺杂后晶胞体积略有变小,主要表现在掺杂后晶胞在 *c* 轴方向上有不同程度的压缩,而在 *a*, *b* 轴方向三种样品没有明显的区别.由于 Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 的半径均小于 Fe<sup>2+</sup> (0.078 nm),掺杂 Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 可以占据 LiFePO<sub>4</sub> 中的 M1(Li)位置,或者 M2(Fe)位置,据 Chung 所提出的掺杂机理<sup>[8]</sup>,上述掺杂离子倾向于占据 M1 的位置,即可能替代 Li<sup>+</sup> 位置,而 Li 在 LiFePO<sub>4</sub> 中是平行于 *c* 轴呈线形排列的,所以掺杂后晶胞参数 *c* 会缩小.至于掺杂离子在橄榄石结构中的具体占位情况,还有待进一步研究。

样品 LiFePO<sub>4</sub>/C, LiFe<sub>0.98</sub>Ni<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 及 LiFe<sub>0.98</sub>Cr<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 的 SEM 图见图 2.从图 2 可知,掺杂后样品的颗粒形貌差别不大,但颗粒度均有所下降,平均粒径约为 200 nm,颗粒间的结合较松散,孔隙率增加,多为表面光滑的球形或类球形颗粒,而未掺杂样品团聚相对严重,颗粒分布不均匀.这说明掺杂 Ni<sup>2+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 不仅降低了颗粒度,对产物形貌也产生了积极影响.较小的颗粒通常具有较大的比表

面积,这意味着活性物质与电解液的接触面积增大,可加快锂离子在颗粒内部的动力学过程;粒度分布越均匀,电极各部位的电阻、电流密度及反应状态越稳定,有利于材料的循环性能发挥.

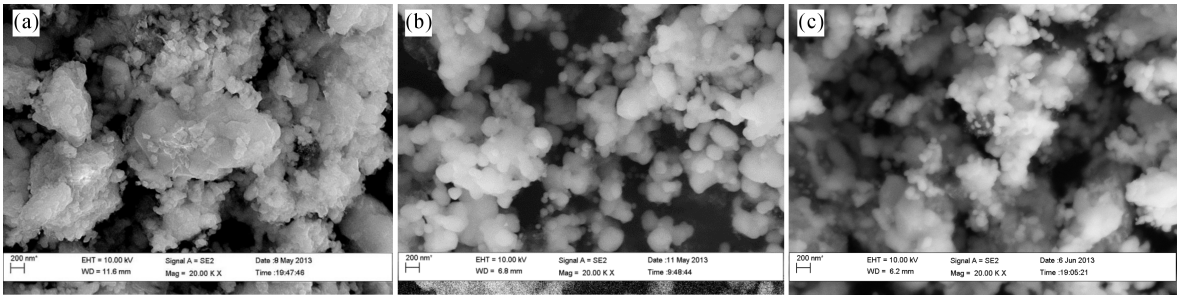


图 2 样品的 SEM 图  
(a)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ; (b)  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ ; (c)  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$   
Fig.2 SEM photographs of samples

2.2 电化学性能

样品  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  及  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  在 0.2C 倍率下的首次充放电曲线如图 3 所示.从图 3 可知,各样品在充放电过程中均具有宽而平坦的充放电电压平台,表现出明显的两相共存特征,在 3.45 V 附近的平台容量占总容量的 90% 以上,掺杂后各样品的首次放电比容量比未掺杂的样品有明显增加,分别达到  $145.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  ( $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ ) 和  $146.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  ( $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ ),而未掺杂的样品仅为  $136.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,掺杂后样品的首次充放电效率也有所提高,分别为 99.4% 和 99.7%.这可能与掺杂后样品的颗粒形貌有关,细小而均匀的颗粒有利于缩短

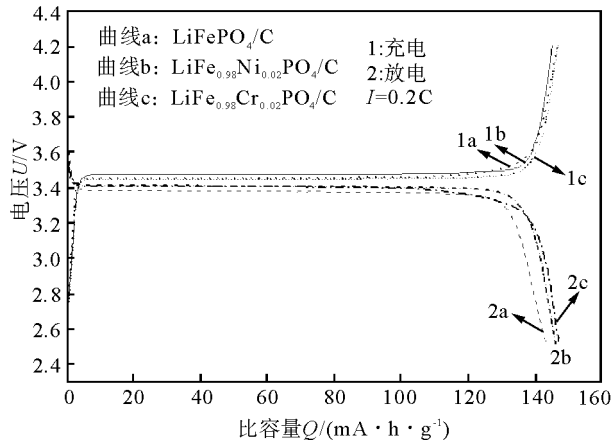


图 3 样品的首次充放电曲线  
(a)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ; (b)  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ ;  
(c)  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$

Fig.3 First charge-discharge curves of samples

$\text{Li}^+$  在嵌脱过程中的扩散路径,参与电化学反应的活性物质利用得更为充分,不可逆容量损失降低.

样品  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  及  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  以 0.2C 倍率循环 50 次,循环性能结果见图 4.从图 4 可知,与未掺杂样品相比,掺杂样品的循环性能得到了改善,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  在第 50 次循环时,容量保持率分别为 98% 和 99.7%,而未掺杂样品仅为 95.8%.电极材料良好的循环性能除与  $\text{LiFePO}_4$  本身骨架结构稳定及良好的结晶度有关外,颗粒度和材料导电性也是影响容量衰减的重要因素.细小颗粒往往具有较大的比表面积,比表面积的增加可以扩展电解液与电极材料颗粒的接触范围,这样,在短时间内将有更多的锂离子同时参与两相界面反应,从而降低电极极化;更重要的是,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  部分取代  $\text{Fe}^{2+}$  之后在材料内部将产生缺陷,缺陷的产生导致材料的电子结构,包括带隙、半导体类型、杂质带的产生及共价性等发生明显变化,对材料的导电率起到实质性的改善.在 Fe 位掺杂少量  $\text{Ni}^{2+}$  后,系统的能量低于掺杂前,说明掺杂后体系更加稳定,材料的充放电循环性能变好<sup>[9]</sup>,图 4 的结果也印证了这一点,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  比  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  的循环性能优异,这主要是由于掺杂少量 Cr 之后, Cr 的 3d4s 轨道与 Fe 的 3d4s 轨道共同作用,提供电子形成了新的杂质导带,带隙变窄,使电子跃迁变得容易,从而提高了材料的电子导电能力<sup>[10]</sup>,此外,  $\text{Cr}^{3+}$  取代  $\text{Fe}^{2+}$  会导致材料内部空穴数量增多,有利于锂离子的快速迁移.

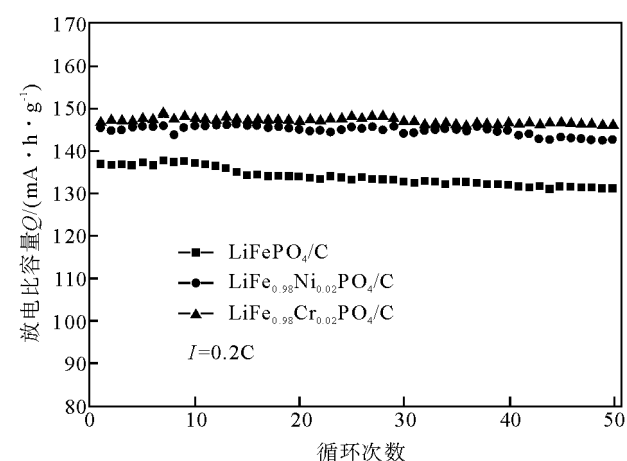


图4 样品  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  的循环性能

Fig.4 Cycle performance of samples  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  and  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$

样品  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  及  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  在不同倍率下循环充放电测试的结果见图5. 从图5可以看出,在电流条件为1C倍率时,样品  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  及  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  均具有较高的首次放电比容量,它们分别为128.4, 134和139.9  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ,三者相差不大.随着放电倍率的增加,掺杂与否倍率容量的差别越来越明显,在2C,5C,10C倍率,未掺杂样品  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的首次放电比容量分别为120.2,109.0,94.9  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ,其中10C容量保持率(10C/1C)仅为1C的73.9%,下降较快,而掺杂样品在各倍率的首次放电比容量下降相对缓慢,样品  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  在2C,5C和10C倍率的首次放电比容量分别为133.9,142.4和116.3  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ,10C容量保持率可达1C的82.9%.  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  的10C容量保持率略低,为78.3%.同时,我们还发现,掺杂与否,样品的倍率循环稳定性也存在一定的差异,尤其是在高倍率条件下.比如,在10C时,未掺杂样品经过10次循环后放电比容量下降了3.4%,而掺杂样品的容量基本没有衰减.在充放电过程中, $\text{Li}^+$ 和电子不断通过形成新的两相界面维持有效电流,尤其在大电流条件下,如果 $\text{Li}^+$ 扩散速率或电子跃迁能力有限,随着两相界面的不断缩小, $\text{Li}^+$ 扩散量或电子传导不足以维持有效电流,充放电将提前停止,这样颗粒内核部分的活性物质不能被充分利用,造成容量损失;其次, $\text{Li}^+$ 在 $\text{LiFePO}_4$ 中的脱嵌是两相共存反应,但 $\text{FePO}_4$ 和 $\text{LiFePO}_4$ 几乎均为绝缘相,这给 $\text{Li}^+$ 和电子共参与的界面电荷

传递带来挑战.因此,为了获得优异的高倍率性能,电极材料不仅应具有较高的离子导电性,还应是电子的良好导体或半导体.在 $\text{LiFePO}_4$ 体相晶格中引入 $\text{Ni}^{2+}$ 可以改变 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比例,在禁带中产生新杂质导带,提高电子的跃迁能力,而掺杂 $\text{Cr}^{3+}$ 不仅可以改善材料内部的电子结构,而且能产生晶格缺陷如空穴等增加材料无序化程度,为 $\text{Li}^+$ 扩散提供顺畅的通道.此外,掺杂后获得更为细小的颗粒度,缩短锂离子的扩散路径,有利于材料高倍率性能的发挥.

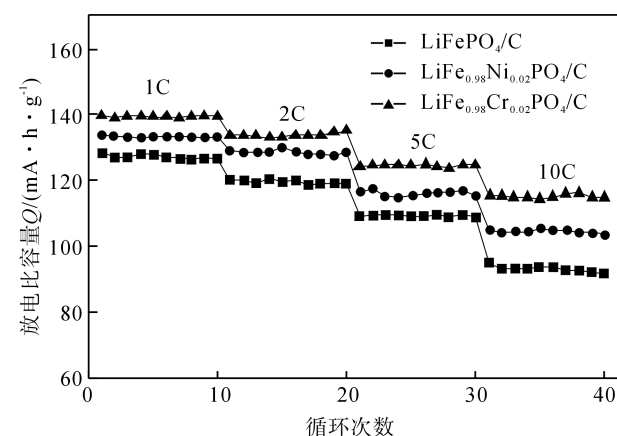


图5 样品  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  在不同倍率下的循环性能

Fig.5 Cycle performance of samples  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  and  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  at different rates

为了进一步研究掺杂与否各样品电性能的差别,进行了循环伏安测试,结果见图6.从图6可知,各样品的循环伏安曲线均只有一对明显的氧化还原峰,且对称性较好,它们分别对应着 $\text{Li}^+$ 从 $\text{LiFePO}_4$ 脱出与嵌入,但掺杂后的峰更为尖锐,说明掺杂加快了电极动力学过程.从图6中还可以看出,未掺杂样品的氧化还原峰的电位差值 $\Delta E=0.169\text{ V}$ ,而掺杂 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 的样品分别减小到0.139,0.128 V,极化程度降低,意味着在充放电循环过程中, $\text{Li}^+$ 在掺杂样品电极中脱嵌可逆性更好.这主要与掺杂后获得细小而均匀的颗粒有关,掺杂不仅有利于材料与电解液的充分接触,而且可明显缩短 $\text{Li}^+$ 的扩散路径;另一重要原因就是掺杂 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 改善了材料内部的电子本征导电率和离子扩散通道.因此,在宏观和微观的共同作用下,使掺杂材料获得了较好的电化学性能.

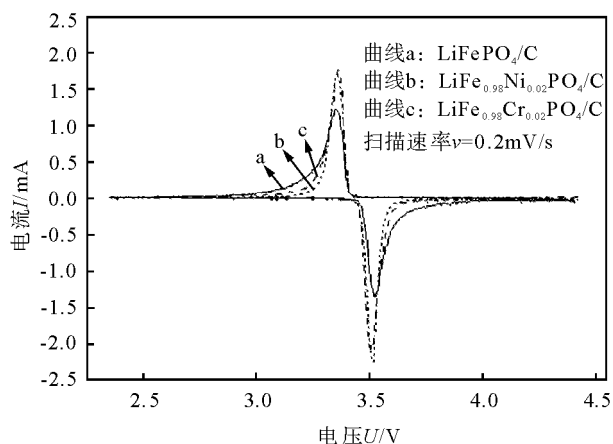


图6 样品  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of samples  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  and  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$

### 3 结 论

采用二步固相反应在惰性气氛下合成了橄榄石型  $\text{LiFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cr}$ ) 复合正极材料。在 Fe 位进行少量  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  掺杂不会引起晶体结构和物相成分的改变,对材料颗粒形貌能起到改善作用,粒径可下降到 200 nm 左右,在一定程度上增强了材料的本征电导率,能获得比  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  更好的电性能。循环伏安测试结果表明,掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  比  $\text{Ni}^{2+}$  具有更高的可逆性, $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  材料的 0.2 C 首次放电比容量为  $146.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,循环 50 次的容量保持率为 98.1%,10C 放电比容量可达  $116.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

## Effect of Ni, Cr doping on the electrochemical performances of $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

XIAO Zhiping, WANG Ying, TANG Renheng, XIAO Fangming

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

**Abstract:** In this study, olivine  $\text{LiFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cr}$ ) composite cathode materials were synthesized by the two-step solid state reaction method in an inert atmosphere. The performances of the obtained materials were analyzed by XRD, SEM and electrochemical tests. The results indicated that the structure of lithium iron phosphate was not changed, while both its particle morphology (the particle size was reduced to 200 nm) and conductivity of  $\text{LiFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  materials were improved by doping of small amounts of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . The better electrochemical performance for the doped materials was obtained than that of the pristine  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . When the material  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  was charged-discharged at 2.5—4.2 V, the discharge capacity of  $146.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  was exhibited initially and retained 98.1% after 50 cycles at 0.2C, and the 10.0C discharge capacity was achieved to  $116.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Key words:**  $\text{LiFePO}_4$ ; doping; Li-ion battery; electrochemical performance

### 参考文献:

- [1] FISHER C A J, HART P V M, ISLAM M S. Lithium battery materials  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ , and  $\text{Ni}$ ): Insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior[J]. Chem Mater, 2008, 20: 5907-5915.
- [2] PROSINI P P, LISI M, ZANE D, et al. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in  $\text{LiFePO}_4$  [J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1/2): 45-51.
- [3] LV Y J, SU J, LONG Y F, et al. Effects of ball to powder weight ratio on the performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  prepared by wet-milling assisted carbothermal reduction [J]. J Power Sources, 2014, 253: 467-473.
- [4] HUANG G L, LI W, SUN H Z, et al. Polyvinylpyrrolidone (pvp) assisted synthesized nano- $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite with enhanced low temperature performance [J]. Electrochim Acta, 2013, 97: 92-98.
- [5] WANG Y F, ZHANG D, YU X, et al. Mechanoactivation-assisted synthesis and electrochemical characterization of manganese lightly doped  $\text{LiFePO}_4$  [J]. J Alloys Compd, 2010, 492(1/2): 675-680.
- [6] 夏继才, 王殿龙, 张若昕, 等.  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂  $\text{LiFePO}_4$  正极材料电化学性能的影响[J]. 稀有金属快报, 2008, 27(11): 23-26.
- [7] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
- [8] CHUANG S. Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Mater, 2002, 2: 123-128.
- [9] 张冬云, 张培新, 宋中华, 等. 镍镁掺杂  $\text{LiFePO}_4$  的电子结构[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2318-2325.
- [10] 李学良, 陈洁洁. Cr 掺杂  $\text{LiFePO}_4$  导电性能的第一原理研究[J]. 金属功能材料, 2011, 18(1): 44-48.