

分类号

密级

UDC

编号

中国科学院研究生院 博士学位论文

磷酸盐正极材料的研究

王 小 建

指 导 教 师 黄学杰 研究员 中国科学院物理研究所

申请学位级别 理学博士 学科专业名称 凝聚态物理

论文提交日期 2008 年 5 月 论文答辩日期 2008 年 5 月

培 养 单 位 中国科学院物理研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 王新东

磷酸盐正极材料的研究

摘 要

本论文包括锂在固溶体 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 中的脱出嵌入以及碱金属离子在 LiFePO_4 中掺杂的研究。

文献报道，在多元的过渡金属磷酸盐固溶体 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ 中 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的电化学活性得到显著提高。因此，研究从 M^{2+} 到 M^{3+} 的单一相变在多元过渡金属磷酸盐固溶体中的影响是重要的。一个理想的模型材料就是四元过渡金属固溶体 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 。通过原位的XAS研究发现碳包覆对四元固溶体中过渡金属 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的电化学活性影响很大。碳包覆样品在3.0-5.1V之间的恒电流充放电曲线以及恒电流间歇滴定曲线中，都能观察到三对充放电平台，它们分别对应于 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原。分析GITT曲线发现，在不同的氧化还原电对相互过渡的区域，电极总的极化和欧姆极化都表现为最大值。利用电位弛豫技术分析GITT实验数据发现，在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料中，锂的表现化学扩散系数在不同的电化学反应阶段是在同一个数量级上（ $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ）。

目前关于金属掺杂导致 LiFePO_4 电子电导提高的讨论仍然很激烈：是否高价离子能够掺杂到晶格中；掺杂离子在什么位置；是否材料中的残余碳或者导电的纳米网络导致了电子电导的提高。本论文中开展了碱金属离子（ Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ ）在Fe位掺杂的研究。对掺杂5%Na样品的中子衍射数据进行Rietveld拟合后发现： Na^+ 主要占据Fe位；Na掺杂同时引入了少量的氧空位。穆斯堡尔谱和磁化率测试证明钠掺杂导致 Fe^{3+} 的生成。以上研究结果表明， Fe^{3+} 是以固溶体的形式存在。材料的化学式可以表达为 $\text{Li}_{0.952}\text{Fe}^{2+}_{0.905}\text{Fe}^{3+}_{0.045}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4-6}$ 。和纯 LiFePO_4 比较，在室温下钠掺杂样品的电子电导提高了7个数量级。

关键词： LiFePO_4 ， $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ ，化学扩散系数，碱金属，掺杂

Studies on Phosphate Cathode Material

Xiaojian Wang (Condensed Mater Physics)

Directed by Prof. *Xuejie Huang*

Abstract

Lithium de-intercalation/intercalation from/in $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ solid solution and alkali ions-doped LiFePO_4 were investigated in this thesis.

It was reported that the electrochemical activity of Mn^{2+} or Co^{2+} can be improved significantly in the solid solution of multi-transition-metal phosphates such as $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$. Therefore, it is important to investigate the effects of the state of solid solution for multi-transition-metal phosphates on the kinetics of each phase transition reaction from M^{3+} to M^{2+} . An ideal model material for kinetic study is a quaternary solid solution, i.e., $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$, with all four metal elements in one compound. *In situ* XAS test shows the electrochemical activity of Co and Mn are influenced obviously by carbon coating. For carbon coated $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$, in a voltage range of 3.0-5.1V (vs. Li/Li^+), three voltage plateaus were observed clearly in both galvanostatic discharging and galvanostatic intermittent titration technique (GITT) curves. These three plateaus are corresponding to $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couples. The sum of polarization of the electrode shows maximum when the electrochemical reaction shifts from one redox couple to another couple, and it is also happened for the ohmic polarization. The apparent chemical diffusion coefficient of lithium ($\tilde{D}_{\text{Li}}$) obtained from the potential relaxation analysis are in the same order of magnitude $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for all transition reactions.

By now, the increasing of electrical conductivity in LiFePO_4 by metal ion doping is still strongly debated: whether the supervalent ions were really doped in the lattice, where it stays, and if the improved conductivity is caused by carbon or conductive nano-network. In this thesis, the investigation of doping LiFePO_4 on Fe sites by alkali

metal ions ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) were carried. Rietveld refinement on neutron diffraction data indicated that Na ions mainly stay on Fe sites and a few amount of vacancies of oxygen were introduced into LiFePO_4 . The analysis of Mössbauer spectra and magnetic susceptibility indicated that Na doping leads to the formation of Fe^{3+} . Combined with the results of magnetic measurement, we speculated that Fe^{3+} ions exist in the solid state solution. The chemical formula of 5%Na doped sample can be written as $\text{Li}_{0.952}\text{Fe}^{2+}_{0.905}\text{Fe}^{3+}_{0.045}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4-\delta}$. The electronic conductivity of 5% Na-doped sample is enhanced for seven orders of magnitude compared to pure LiFePO_4 at room temperature.

Key Words: LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$, Chemical diffusion coefficient, Alkali metal, Doping

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪 论.....	1
第一节 引言.....	1
第二节 LiFePO_4 的结构.....	3
第三节 LiFePO_4 材料的性质.....	4
1.3.1 LiFePO_4 材料的电化学性能.....	4
1.3.2 LiFePO_4 的热稳定性和安全性能.....	8
第四节 LiFePO_4 材料的合成.....	8
1.4.1 高温固相法.....	8
1.4.2 水热合成法.....	10
1.4.3 溶胶凝胶法.....	11
第五节 LiFePO_4 材料的改性.....	12
1.5.1 碳包覆.....	12
1.5.2 掺杂金属阳离子.....	15
1.5.3 形成 LiMPO_4 固溶体.....	16
1.5.4 添加金属粉体或包覆金属氧化物.....	19
1.5.5 减小颗粒尺寸.....	19
1.5.6 增大比表面积.....	20
第六节 LiFePO_4 材料的研究热点.....	21
1.6.1 两相分离.....	21
1.6.2 固溶体 Li_xFePO_4 的研究.....	23
1.6.3 LiFePO_4 中的电导.....	25
1.6.4 FePO_4 的相关研究.....	27
第七节 LiFePO_4 电极材料的常用研究方法.....	27
1.7.1 光谱学研究.....	27
1.7.2 Mössbauer 谱.....	29
1.7.3 GC-MS 法.....	30
1.7.4 核磁共振.....	30
1.7.5 X 射线衍射.....	31
1.7.6 中子衍射.....	33
1.7.7 磁性研究.....	34
1.7.8 电化学研究.....	35
1.7.8.1 电流脉冲弛豫技术.....	35
1.7.8.2 循环伏安法.....	36
1.7.8.3 交流阻抗法.....	37
1.7.8.4 恒电流间歇滴定技术.....	38
1.7.8.5 电位阶跃技术.....	39
第八节 本论文的主要内容.....	40
第二章 实验方法及原理.....	50
第一节 样品的表征.....	50
2.1.1 X 射线粉末衍射测试.....	50

2.1.2	中子衍射测试.....	50
2.1.3	元素组成分析.....	51
2.1.4	差热-热重分析.....	51
2.1.5	扫描电镜分析.....	51
2.1.6	X-射线光电子能谱分析.....	51
2.1.7	红外光谱和拉曼光谱分析.....	51
2.1.8	磁性测量.....	52
2.1.9	电子电导率的测试.....	53
第二节	样品的其他测试.....	53
2.2.1	常规的电化学性能测试.....	53
2.2.1.1	正极极片的制作.....	53
2.2.1.2	模拟电池的组装.....	54
2.2.1.3	恒电流充放电测试.....	54
2.2.1.4	循环伏安测试.....	54
2.2.2	原位 X 射线吸收谱研究.....	55
2.2.3	化学扩散系数的测定.....	55
第三节	测试及分析的原理.....	56
2.3.1	Rietveld 方法精修晶体结构的原理.....	56
2.3.2	电位弛豫技术的原理.....	58
第三章	Li 在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 固溶体中的脱出嵌入.....	61
第一节	样品的制备.....	62
第二节	结果与讨论.....	63
3.2.1	LiMPO_4 的结构.....	63
3.2.1.1	二元固溶体 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图.....	63
3.2.1.2	多元固溶体的 XRD 谱图.....	64
3.2.1.3	四元固溶体 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的磁性.....	66
3.2.1.4	$\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 样品的形貌.....	67
3.2.2	电化学表征.....	68
3.2.2.1	$\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的电化学表征.....	68
3.2.2.2	氧化还原反应的确认-原位 XAS 研究.....	70
3.2.3	锂在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 中储存的过电位分析.....	71
3.2.4	锂在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料中的表观化学扩散系数.....	73
3.2.4.1	GITT 曲线.....	73
3.2.4.2	电极极化在锂离子脱出和嵌入过程中的变化.....	74
3.2.4.3	典型的电位弛豫曲线及拟合结果.....	76
3.2.4.4	锂在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 中的表观化学扩散系数.....	77
第四章	碱金属离子在 Fe 位掺杂的研究.....	83
第一节	引言.....	83
第二节	样品的制备.....	84
第三节	结果与讨论.....	85
4.3.1	不同碱金属离子的掺杂样品的 XRD 分析.....	85
4.3.2	样品中 Fe 元素的价态分析.....	89
4.3.3	样品的光谱分析.....	91
4.3.4	中子衍射数据分析.....	93

4.3.5 样品的磁性分析.....	96
4.3.6 样品的电子电导.....	98
4.3.7 样品的电子导电的机理.....	98
第五章 结 论.....	104
攻读博士学位期间发表的文章.....	106

第一章 绪 论

第一节 引言

早期的 LiFePO_4 材料研究工作主要是关注 LiFePO_4 的结构[1-5]。1997 年，Goodenough 等[6,7]将 LiFePO_4 材料作为锂离子电池的电极材料进行了研究，从而发现 LiFePO_4 材料具有可逆的储锂性能，该材料相对于金属锂的充电平台约为 3.5V，放电平台约为 3.4 V，电化学可逆性好，且理论比容量接近 170 mAh/g。此后，磷酸盐体系的正极材料由于具有热稳定性和安全性等方面的优势，很快成为锂离子电池领域研究的热点。另外，Fe 元素资源丰富、成本低、无毒性，因而近些年来人们对 LiFePO_4 材料作为锂离子二次电池正极材料的研究趋热。

为了解人们对 LiFePO_4 材料的关注程度，我们在 Web of Science 数据库中输入关键词“ LiFePO_4 ”并进行检索，结果如图 1 和图 2 中所示。

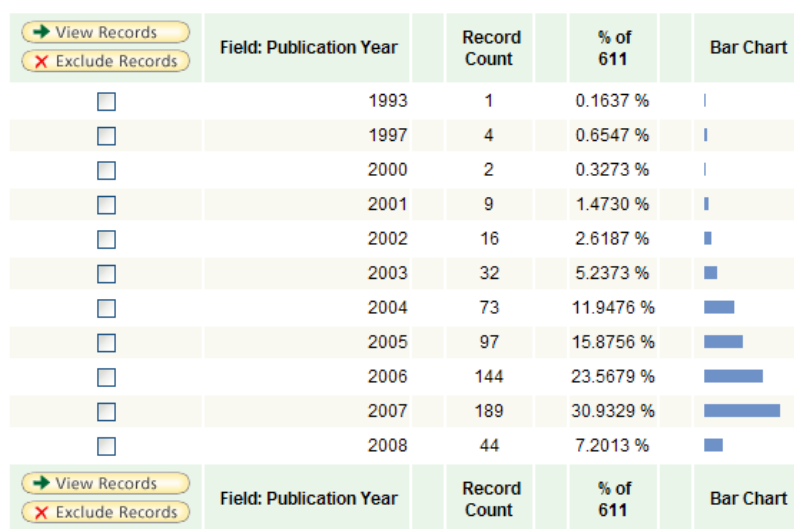


图 1 关于 LiFePO_4 材料的文章的篇数随年份的变化（检索词： LiFePO_4 ，检索日期：2008-05-02）

从图 1 中可以看出，在 2000 年以前，有关 LiFePO_4 材料的文章并不多；但是随着人们对 LiFePO_4 材料的认识的不断深入，关于 LiFePO_4 的文章的篇数逐年递增；2008 年，截止到 5 月 2 日为止，已发表的文章的篇数就已经达到了 44 篇。由此可见，人们对 LiFePO_4 材料的关注程度仍然在与日俱增。

- ☐ 1. Title: [Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries](#)
☒ Author(s): Padhi AK, Nanjundaswamy KS, Goodenough JB
Source: **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY** Volume: **144** Issue: **4** Pages: **1188-1194** Published: **APR 1997**
Times Cited: **646**
[Full Text](#)
- ☐ 2. Title: [Optimized \$\text{LiFePO}_4\$ for lithium battery cathodes](#)
☒ Author(s): Yamada A, Chung SC, Hinokuma K
Source: **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY** Volume: **148** Issue: **3** Pages: **A224-A229** Published: **MAR 2001**
Times Cited: **358**
[Full Text](#)
- ☐ 3. Title: [Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes](#)
☒ Author(s): Chung SY, Bloking JT, Chiang YM
Source: **NATURE MATERIALS** Volume: **1** Issue: **2** Pages: **123-128** Published: **OCT 2002**
Times Cited: **314**
[Full Text](#)
- ☐ 4. Title: [Effect of structure on the \$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\$ redox couple in iron phosphates](#)
☒ Author(s): Padhi AK, Nanjundaswamy KS, Masquelier C, et al.
Source: **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY** Volume: **144** Issue: **5** Pages: **1609-1613** Published: **MAY 1997**
Times Cited: **208**
- ☐ 5. Title: [Lithium extraction/insertion in \$\text{LiFePO}_4\$: an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study](#)
☒ Author(s): Andersson AS, Kalska B, Haggstrom L, et al.
Source: **SOLID STATE IONICS** Volume: **130** Issue: **1-2** Pages: **41-52** Published: **MAY 2000**
Times Cited: **151**
[Full Text](#)
- ☐ 6. Title: [Electroactivity of natural and synthetic triphylite](#)
☒ Author(s): Ravet N, Chouinard Y, Magnan JF, et al.
Source: **JOURNAL OF POWER SOURCES** Volume: **97-8** Special Issue: **Sp. Iss. SI** Pages: **503-507** Published: **JUL 2001**
Times Cited: **144**
[Full Text](#)
- ☐ 7. Title: [Reducing carbon in \$\text{LiFePO}_4/\text{C}\$ composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density](#)
☒ Author(s): Chen ZH, Dahn JR
Source: **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY** Volume: **149** Issue: **9** Pages: **A1184-A1189** Published: **SEP 2002**
Times Cited: **143**
[Full Text](#)
- ☐ 8. Title: [Approaching theoretical capacity of \$\text{LiFePO}_4\$ at room temperature at high rates](#)
☒ Author(s): Huang H, Yin SC, Nazar LF
Source: **ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE LETTERS** Volume: **4** Issue: **10** Pages: **A170-A172** Published: **OCT 2001**
Times Cited: **123**
[Full Text](#)
- ☐ 9. Title: [The source of first-cycle capacity loss in \$\text{LiFePO}_4\$](#)
☒ Author(s): Andersson AS, Thomas JO
Source: **JOURNAL OF POWER SOURCES** Volume: **97-8** Special Issue: **Sp. Iss. SI** Pages: **498-502** Published: **JUL 2001**
Times Cited: **121**
[Full Text](#)
- ☐ 10. Title: [Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates](#)
☒ Author(s): Herle PS, Ellis B, Coombs N, et al.
Source: **NATURE MATERIALS** Volume: **3** Issue: **3** Pages: **147-152** Published: **MAR 2004**
Times Cited: **117**

图 2 引用次数最高的 10 篇关于 LiFePO_4 材料的文章(检索词: LiFePO_4 , 检索日期: 2008-05-02)

从图 2 中所示的检索结果可以看到, 1997 年 Goodenough 等人关于 LiFePO_4 材料作为锂离子电池正极材料的研究的“开山之作”已被引用了 646 次。该结果也表明 LiFePO_4 材料已成为锂离子电池正极材料研究领域的热点。

因此, 在锂离子二次电池的电极材料的研究领域中, LiFePO_4 材料具有很高的研究价值和重大的研究意义。

第二节 LiFePO_4 的结构

LiFePO_4 晶体具有较规则的橄榄石型结构[6]，在自然界中以磷铁锂矿形式存在，属于斜方晶系，空间群为 Pmnb ，是稍微扭曲的六方密堆积晶体。每个晶胞中有4个 LiFePO_4 单元，其晶胞参数为 $a = 6.00(8) \text{ \AA}$ ， $b = 10.32(4) \text{ \AA}$ 和 $c = 4.69(4) \text{ \AA}$ [7]。由于 PO_4^{3-} 中较强的P-O共价键的存在，所以 LiFePO_4 晶体具有稳定的三维结构。

在橄榄石型结构中，氧原子以稍微扭曲的六方紧密堆积方式排列，Fe和Li各自处于氧原子八面体的4c位和4a位，形成 FeO_6 八面体和 LiO_6 八面体；P处于氧原子四面体的中心位置(4c)，形成 PO_4 四面体(如图3所示)；连续的 FeO_6 层被 PO_4 和 LiO_6 分开形成锯齿链；在bc平面上，相邻的 FeO_6 八面体通过共用顶点的一个氧原子相连构成 FeO_6 层；在 FeO_6 层与层之间，相邻的 LiO_6 八面体在b方向上通过共用边上的两个氧原子相连成链，而每个 PO_4 四面体与一个 FeO_6 八面体共用边上的两个氧原子，同时又与两个 LiO_6 八面体共用边上的氧原子。

在 Olivine 结构中，有三种氧原子位置：O1、O2 和 O3（如图 4 所示）。其中 M1 与两个 O1、O2 和 O3 相连组成八面体，而 M2 与一个 O1、一个 O2 以及两个 O3 位置相连。也就是说，O3 是唯一与 M1 和 M2 两个金属原子相连的氧原子，在文献[7, 8]中报道了 O3 的特殊性质。

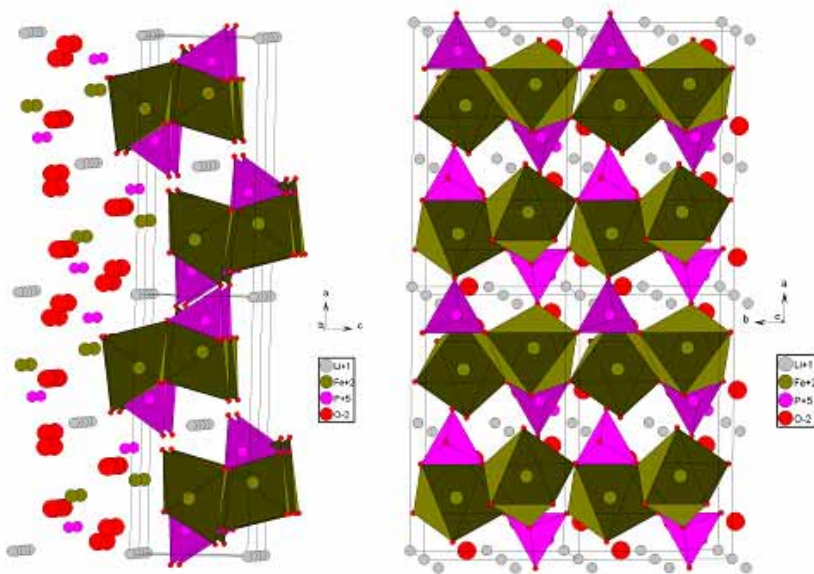
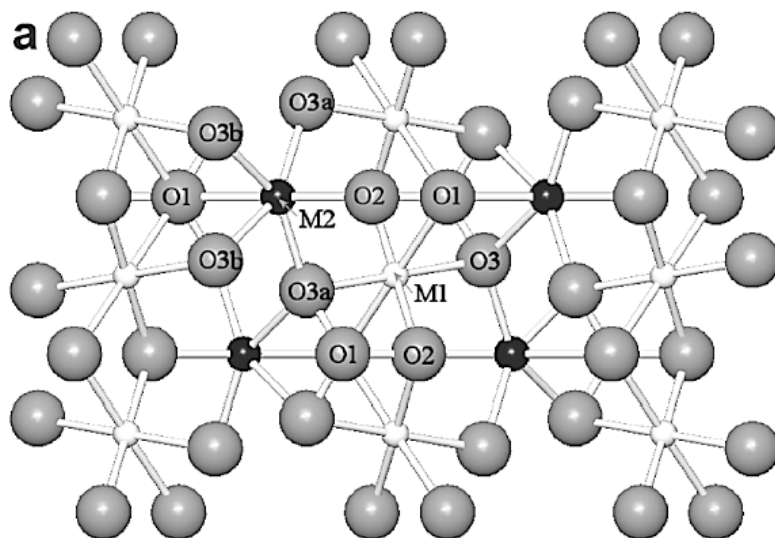


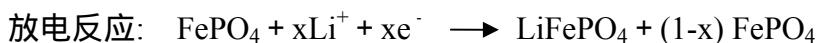
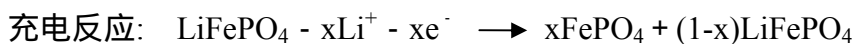
图3 LiFePO_4 晶体的结构（左图：b轴方向；右图：c轴方向）

图4 LiFePO₄在(100)方向上的球棍模型

第三节 LiFePO₄材料的性质

1.3.1 LiFePO₄材料的电化学性能

Goodenough 等人[6]提出了两相的反应机理：



LiFePO₄ 材料的充放电平台显示了明显的两相反应特征。Andersson 等[9]通过 XRD 和 Mössbauer 研究发现 Li 离子从 LiFePO₄ 中脱出后, 形成了 LiFePO₄ 和 FePO₄ 两相。FePO₄ 与 LiFePO₄ 具有相同的空间群, FePO₄ 的晶胞参数为 : $a=5.792 \text{ \AA}$, $b=9.821 \text{ \AA}$, $c=4.785 \text{ \AA}$, $V=272.357 \text{ \AA}^3$ 。因此, 在充电过程中, 体积仅减小了 6.81%, 而密度增加了 2.59%。

LiFePO₄ 的理论比容量为 170 mAh/g, 其理论密度为 316 g/cm³。结构中聚阴离子 PO₄³⁻ 的存在对 LiFePO₄ 的能带以及结构有很大影响[1,10,11]: 它降低了费米能级, 从而使 Fe²⁺/Fe³⁺ 相对金属锂的电压为 3.4 V, 且使充放电平台非常平稳; 此外, 由于 PO₄³⁻ 中强的 P-O 共价键的存在, 所以 LiFePO₄ 在充放电过程中能够保持稳定的三维结构[12], 从而具有较高的安全性。

虽然 PO₄ 四面体能够在充放电过程中稳定 LiFePO₄ 的结构, 但是它的存在使

得 FeO_6 八面体被分隔开来，无法形成共边结构中的那种连续的 FeO_6 网络结构，因而电子电导只能通过 Fe-O-Fe 进行，使得 LiFePO_4 的电子电导较低 (10^{-9}S/cm [13])。 LiFePO_4 在充放电过程中，在锂离子脱出后迅速形成 FePO_4 (heterosite) [13]，无法形成对电子电导有利的过渡态[6,15]。早期 LiFePO_4 的放电容量仅为理论容量的 60% [6]，这主要就是因为低的电子电导造成的。另外晶体中的氧原子按接近六方紧密堆积方式排列，只能为 Li^+ 提供有限的通道，使得室温下 Li^+ 在其中的迁移率很小，为 $10^{-14}\sim 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$ [16]。

除了材料本身的特征外，电流密度、环境温度、颗粒尺寸、界面的电子接触等因素均会对 LiFePO_4 的电化学性能产生重要的影响。

对于电流密度来说，由于 LiFePO_4 的导电性能较差，因此只有在较低的电流密度下 LiFePO_4 正极材料才能保持较好的电化学可逆性和循环性能等[17]，若电流密度太高，就会造成活性物质利用率大大降低。所以当循环充放电的电流密度增大时，比容量会迅速下降，若再将电流密度减小，则比容量还能恢复到原来的较高的数值，这表明 LiFePO_4 的充放电过程受动力学限制。Yamada 等[18]研究了 LiFePO_4 的快充能力。在 4.2V 的阶梯电压驱动的电化学响应过程中， LiFePO_4 在 20min 之内消耗的容量足以达到其理论值，这种快充能力几乎可以和常用的 LiMn_2O_4 相媲美，而相同试验条件下， LiMnPO_4 几乎没有这种能力。

温度对 LiFePO_4 材料的电化学性能也有影响[19]。温度升高，充放电容量增加，且充放电平台之间的电压差减小，即，电化学可逆性增加。通过循环伏安 (cyclic voltammetry) 和电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy) 的研究发现，锂离子的扩散过程对温度的依赖程度要大于电子转移过程对温度的依赖程度。可见，充放电容量随着温度的升高而增加主要是由于锂离子的扩散速率增大引起的。David 等[20]对传统的 Swagelok 电池进行了改进，以用于从常温到 300 的电化学测量，其中用 LiTFSI 作为熔融盐电解质，以金属锂作为负极，在 250 下对 LiFePO_4 进行了测试。然而，在此温度范围内，由于熔融盐的低离子电导率以及电解质和锂之间的接触电阻，所以并不能解释两相 ($x\text{LiFePO}_4 + (1-x)\text{FePO}_4$) 到单相 (Li_xFePO_4) 的相转变[21]。

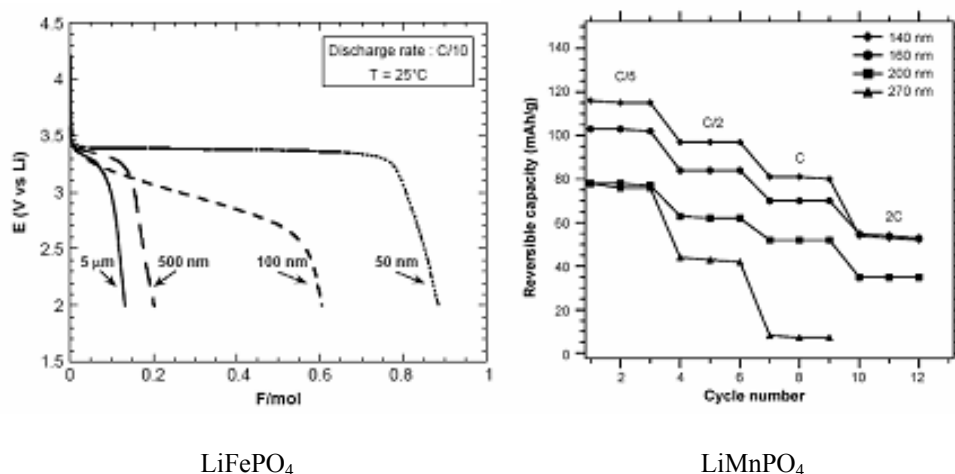


图 5 材料的颗粒尺寸对 LiFePO₄(左图)和 LiMnPO₄ (右图) 的放电性能的影响

Franger[22]和Drezen[23]等研究发现, 材料的颗粒尺寸也会影响LiFePO₄和LiMnPO₄材料的电化学性能(如图5所示)。

Iltchev等人[24]研究了LiFePO₄做正极的电池的储存性能。研究结果表明, 在含有LiPF₆锂盐的电解液中, 无论在常温还是高温下, LiFePO₄材料都表现出比LiMn₂O₄材料更优越的储存性能。

Zane等人[25]研究发现, LiFePO₄/C界面的电接触对活性材料在不同放电倍率下的利用率起到了关键作用, 从而影响了循环过程中的容量保持率。纯的LiFePO₄的电化学性能对活性物质与电子导体的接触方法有很强的依赖性。含有10%、15%和20%的不同含量的碳黑的电极的倍率性能随着碳黑含量的增大而依次增加。碳黑含量的增加引起电池电阻的降低以及电荷转移电阻的降低。另外, 碳黑与活性物质的混合程序也对电池的性能有较大影响。Yang等[14]也测试了含有不同含量的碳黑的电极的电化学性能, 他们研究发现, 15%碳黑含量的电极的电化学性能要优于5%以及10%碳黑含量的电极。王德宇等[26]研究发现, 在电化学测试中, LiFePO₄的循环性能很差, 经过多次循环后的LiFePO₄颗粒上还出现了一些明显的裂缝。他们认为颗粒开裂是导致电接触变差、容量衰减的主要原因。

Takahashi等[27]测试了由LiFePO₄正极材料组成的商品电池的电化学性能, 充放电电流为700mA, 循环6000周后容量仅损失14%, 表现出良好的循环性能。

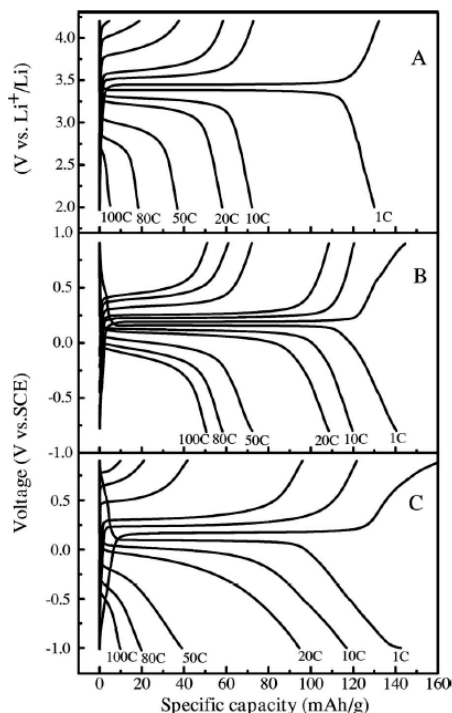


图6 在不同电解液体系中 LiFePO_4 材料的倍率性能的比较

(A) 1 M LiPF_6 -PC非水溶液 (B) 0.5 M Li_2SO_4 水溶液 (C) 0.05 M Li_2SO_4 水溶液

Xia等人[28]研究了 LiFePO_4 在水溶液电解质体系中的电化学性能。如图6所示， LiFePO_4 在0.5M Li_2SO_4 水溶液中的倍率性能要优于在1M LiPF_6 -PC非水溶液中的倍率性能。循环伏安（CV）测试结果表明，锂的表观扩散系数分别为 $7.23 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (0.05 M Li_2SO_4 水溶液)、 $2.05 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (0.5M Li_2SO_4 水溶液) 和 $4.06 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1M LiPF_6 -PC非水溶液)。

文献中也有关于 LiFePO_4 作为负极材料的报道。欧阳楚英等[29]通过第一性原理计算得出：当嵌入两个Li时，会形成稳定的且有利于进一步插锂的 Li_3FePO_4 结构，进一步插锂得到 Li_4FePO_4 ，此时仍能保持链状结构；锂离子通过三围通道进行扩散，这不同于作为正极材料时锂离子的一维传输。但目前将 LiFePO_4 作为负极材料的试验不多。N. Jayaprakash报道[30]， LiFePO_4 作为负极材料时，其首次放电容量为620 mAh/g，19次循环后其放电容量稳定在300 mAh/g，库仑效率保持在99%以上，表现出良好的循环性能。另外，他们在合成 LiFePO_4 的过程中加入了Cu和Sn[31]，将所得材料作为负极材料使用。循环伏安测试结果表明，作为负极的 LiFePO_4 材料的前两周还原峰出现在0.8V，从充放电曲线观察是属于Fe单质的生成，但这有待于进一步的验证。另外，研究表明掺杂后的 LiFePO_4 材料的

容量均有所提高。

1.3.2 LiFePO_4 的热稳定性和安全性能

磷酸铁锂具有较强的 P-O 键，因此具有较好的热稳定性和安全性。

Jiang 等人[32]利用 Accelerating rate calorimetry (ARC)方法研究了不同电极材料的安全稳定性，以 LiBOB (或者 LiPF_6) in EC/DEC 为电解液，充电态的 LiFePO_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 的稳定性依次降低，其中将 LiFePO_4 加热到 240 仍然没有检测到热量产生。M. Takahashi 等 [33] 用 DSC (differential scanning calorimetry) 方法研究了 LiFePO_4 在电解液中的热稳定行为，研究发现， LiFePO_4 在全充电态时加热到 340 之前以及在全放电态时加热到 400 之前都没有明显的放热峰出现，这证明 LiFePO_4 的热稳定性要好于 LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 。

本实验室孔维和等人[34]利用分析充电过程中正极材料产生的气体的方法来研究 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 对电解液的氧化能力。在正常充电条件下，气体产生的行为和正极材料的种类没有关系；而在过充条件下，产生气体的多少和种类与正极材料的氧化能力有关。三种材料的氧化能力顺序如下： $\text{LiCoO}_2 > \text{LiMn}_2\text{O}_4 > \text{LiFePO}_4$ 。

第四节 LiFePO_4 材料的合成

LiFePO_4 材料的合成主要有高温固相法、水热合成法、溶胶凝胶法、机械合金化法[35-40]、共沉淀法[41-43]、乳液 - 干燥法[44, 45]、微波合成法[46, 47]、溅射法[48-52]、熔融盐法[53]、氧化还原法[54, 55]以及软化学合成法[56, 57]等。

1.4.1 高温固相法

高温固相法是传统的制备方法，操作比较简单。1997 年 Goodenough 等人[6]通过高温固相合成法得到了 LiFePO_4 正极材料，合成步骤如下：先将一定化学计量比的草酸亚铁、磷酸铵和碳酸锂混合并研磨均匀；然后在 300 ~ 500 下加热预分解，为了防止 Fe^{2+} 被氧化，反应在惰性气体的保护下进行；把预分解后的

固体混合物再研磨均匀，然后在 800 °C 高温下灼烧 24 小时；最后慢慢冷却至室温，即可得到晶型较好的 LiFePO_4 材料。

后来对高温固相法的合成条件进行了多项优化。但总的来说，高温固相法合成 LiFePO_4 材料的主要原料为锂的碳酸盐、醋酸盐或磷酸盐、二价铁的醋酸盐或草酸盐及 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ；合成过程基本上是将原料混合、压片后，在马弗炉或管式炉内于不同气氛中、以一定速度升温到某一温度，反应一段时间后冷却，其中又可分为一步加热法、二步加热法和三步加热法。

Takahashi发现在相对低的温度(675 °C)下用固相法合成的 LiFePO_4 的电化学性能比在相对高的温度下合成的好，这主要是因为前者得到的材料具有较小的颗粒和粗糙的表面。2001年，日本的Yamada[58]选择适当的温度($500 < T < 600$ °C)及均匀的前驱体合成了 LiFePO_4 ，室温下其放电容量几乎接近理论容量(170 mAh/g)。Okada等用高温固相法在800 °C以上的高温下长时间加热合成了 LiFePO_4 ，比容量高达160 mAh/g。Yang用固相法在700 °C以上的温度下合成了 LiFePO_4 ，所得材料在室温、电流密度为1 mA/cm²的条件下的比容量为136 mAh/g；当温度升高到60 °C或电流密度降低到0.1 mA/cm²时，比容量可达到理论放电比容量。本实验室王德宇等[59]用固相法在600 °C下合成了 LiFePO_4 ，在电流密度为30mA/cm²的条件下，经过60次充放电循环后，所得材料的比容量从初始的149 mAh/g下降到117 mAh/g。

Kim等人[60]合成了不同Li含量的 Li_xFePO_4 ($x = 0.7\sim 1.1$)，非整比的化合物的电子电导达到 10^{-3} S/cm至 10^{-1} S/cm，明显高于 LiFePO_4 的 10^{-9} S/cm。且 $\text{Li}_{0.9}\text{FePO}_4$ 样品表现出更高的比容量和更好的倍率性能。

Pier Paolo Prosini研究发现[57]，加热时间的长短对所得材料的性能的影响不大，1小时的加热时间就足以合成出具有良好电化学性能的 LiFePO_4 材料。

碳热还原法[61]要经过后续的热处理，因而可以看作高温固相法的衍生方法。

固相法虽然是较成熟且操作简便的方法，但存在不少缺陷：当用高温固相法制备橄榄石型 LiFePO_4 材料时，需要多次反复的煅烧和研磨来改善最终产品的均匀度；此外，高温热处理会导致产生较大的颗粒，不利于得到电化学性能优良的 LiFePO_4 材料；第三，能源消耗较大，反应时间较长，而且需要大量惰性气体和

还原气体，大规模生产操作也很不便。

1.4.2 水热合成法

Yakubovich 等[62]在 1977 年成功利用水热法合成了 LiFePO_4 材料。后来 Whittingham 小组[63]采用水热法开展了一系列 LiFePO_4 的制备研究。Yang 等人[64]将 FeSO_4 、 H_3PO_4 和 LiOH 按摩尔比为 1.0 : 1.0 : 3.0 的比例进行混合。由于生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 极易被氧化，所以首先把 FeSO_4 和 H_3PO_4 溶液混合，然后再加入 LiOH 溶液。将混合溶液放置在 Parr 反应器中，于 120 °C 下加热 5 h 以上。最后将产物过滤、干燥，从而得到了 LiFePO_4 晶体。研究表明，水热法合成的 LiFePO_4 晶体的颗粒小于用高温固相法合成的 LiFePO_4 晶体的颗粒，且材料中 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量高，但是电化学性能较高温固相法合成的材料差。后来他们通过 Rietveld[65]拟合发现，当合成温度高于 175 °C 时，早期发现的锂铁互占位的现象[66]就会得到消除。他们用水热法合成[67]了一系列 Olivine 结构的材料，其中包括 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_{0.94}\text{Fe}_{0.03}\text{FePO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{PO}_4$ 等。其中 $\text{Li}_{0.94}\text{Fe}_{0.03}\text{FePO}_4$ 在 52K 表现出与 LiFePO_4 不同的性质。

Yang 等[65]报道溶液的 pH 值对所得材料的性能影响不大，但是 Kanamura 研究[68]发现 LiFePO_4 的择优生长以及颗粒形貌不仅与溶液的 pH 值相关，而且与锂源也有很大关系。他们认为，沿 (020) 面择优生长的 LiFePO_4 的电化学性能要优于随机生长的 LiFePO_4 以及沿 (200) 面择优生长的 LiFePO_4 ，所得 LiFePO_4 材料在 0.1 C 倍率下能够达到 147 mAh/g 的放电比容量。

Tajimi 等[69]在合成过程中加入聚乙二醇 (polyethylene glycol)，结果所得材料的颗粒尺寸分布比较均匀 (0.5 ~ 1.5 μm)，结晶性好，初始放电容量也得到提高。

Dokko 等[70, 71]发现在合成过程中加入维生素 C 可以减少或防止 Fe^{2+} 的氧化，并且将 170 °C 下水热制备的 LiFePO_4 在 400 °C、Ar 气保护下进行热处理后，所得材料的容量可从 65 mAh/g 提高到 150 mAh/g。Chen 等人[67]发现对于防止 Fe^{2+} 在水溶液中的氧化来说，维生素 C 的效果要好于胂和蔗糖。

Xu 等[72]报道了临界状态 (次临界状态) 下批量水热合成 LiFePO_4 的工艺，

他们认为水的流速、反应温度、溶液的浓度等对所得材料颗粒的尺寸以及形貌影响很大。Lee 等[73]也在临界状态下水热 (33.5 MPa, 773 K) 合成了 LiFePO_4 。

在水热合成中也可以添加表面活性剂来控制颗粒形貌。Ellis 等[74]利用水热法合成了 LiFePO_4 (100nm) 和 LiMnPO_4 纳米晶 (80nm), 但这些纳米晶团聚成二次颗粒。与以往的水热合成过程不同的是, 他们使用带加热、带搅拌、能密封的 Parr 高压锅来合成。他们认为, 温度、浓度以及表面活性剂 (P123(EO20, PO70, EO20) 和 Jeffamine D230) 的使用对控制纳米晶的生长以及颗粒尺寸分布起到关键作用。另有研究利用表面活性剂 CTAB[75]做模板, 将得到的 LiFePO_4 在 600 °C 下热处理, 结果得到了颗粒大约为 50nm 的 LiFePO_4 材料。

1.4.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法合成 LiFePO_4 的步骤通常如下: 将 Fe^{2+} 、 Li^+ 和 PO_4^{3-} 配成溶液, 加入一定量的络合剂 (如柠檬酸) 形成溶胶, 然后加热处理得到凝胶, 最后对凝胶进行高温处理, 从而得到 LiFePO_4 材料。溶胶凝胶法的热处理温度低、粉体颗粒粒径小而且分布窄、粉体烧结性能好、反应过程易于控制、设备简单。

Doeff 等人[76]采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 H_3PO_4 和 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为原料合成了溶胶和凝胶, 然后在氮气保护下并在 600 °C 或 700 °C 下烧结 4 h, 即得到了 LiFePO_4 粉体。其缺点是干燥收缩大、工业化生产难度较大、合成周期较长。

Sundarayya 等[77]将草酸盐溶解在乙二醇中形成溶胶及凝胶, 然后进行热处理, 从而合成了均一的亚微米尺寸的表面包覆碳的 LiFePO_4 , 防止了 Fe^{3+} 的产生, 有效地控制了颗粒尺寸。Sanchez 等[78]首先在乙醇的水溶液中溶解 LiH_2PO_4 , 再加入 $\text{Fe}(\text{Ac})_3$ 的乙醇溶液, 搅拌、过滤后高温热处理。Hu 等[79]将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在磷酸的水溶液中, 在搅拌状态下加入两倍于金属离子的乙二醇酸 (glycolic acid), 并用 NH_4OH 调节 pH 在 8.5 到 9.5 之间, 然后在 70-80 °C 下加热, 从而形成 LiFePO_4 。

Yang 等[80, 81]制备了 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Co 和 Ni), 他们采取的步骤如下: 在室温下使 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 H_3PO_4 在乙二醇中反应, 控制不同的原料的浓度, 在剧烈搅拌作用下形成均一的溶胶, 根据不同的浓度来调整老化时间以形成凝胶, 然后在 N_2 保护下进行热处理。值得一提的是, 用上

述方法得到的 LiMPO_4 ($M=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Co 和 Ni) 材料的形貌差别很大, 他们认为这可能与每种材料自身的性质有关。

也可以使用高纯乙醇作溶剂[82], 使醋酸催化亚磷酸三乙酯水解 (triethyl phosphite) 形成溶液 A, 将二价 Fe 或 Mn 的乙酸盐和 Li_2CO_3 溶解在高纯乙醇中形成溶液 B, 然后将 A 滴加到 B 中, 老化过夜; 然后在 Ar 保护及 350 °C 下热处理 8 h; 以柠檬酸或高比表面碳黑作为碳源, 混合研磨后, 在 Ar 保护及 550-650 °C 下高温处理 10-20h, 从而得到电化学性能有所改善的 LiFePO_4 样品。虽然得到的 LiMnPO_4 的平均颗粒尺寸只有 80nm, 但是它的电化学性能仍然不好。

Kim 等 [83, 84] 利用多羟基化合物作为介质将 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶解在圆底烧瓶中, 迅速升温至 320 °C 并回流 16 h; 然后经 150 °C 真空干燥得到 300 nm 左右的纳米颗粒, 所述纳米颗粒由纳米棒和纳米盘组成。这种方法不需要经过高温后处理。此外, 他们还研究了采用不同的多羟基化合物作为介质对合成结果的影响, 他们分别用 EG、DEG、TEG 和 TrEG 作为介质合成了 20 nm、20nm、50nm 和 50 nm 的颗粒。其中 EG 作介质时所得材料表现为无定型的特征, 容量为 120 mAh/g, 50 周内没有衰减; TrEG 作为介质时, 所得材料的电化学性能最好, 初始放电容量为 167 mAh/g, 50 周内没有衰减, 60C 循环放电容量仍接近 80 mAh/g, 表现出了很好的电化学性能。另外, 他们还报道了采用 TTEG[85]作介质时可以合成高分散的、尺寸均一的、宽为 20 nm、长为 50 nm 的颗粒。

在这里不再赘述其他的合成方法。

第五节 LiFePO_4 材料的改性

1.5.1 碳包覆

在锂离子二次电池的电极材料中添加一定含量的导电性材料 (即, 导电剂) 能够提高电极材料的导电性, 由此可改善电极材料的电化学动力学过程, 并提高活性物质的利用率。在 LiFePO_4 材料中常见的是添加碳类导电剂。

掺碳 LiFePO_4 材料首先是由 Armand 等人 [86, 87] 合成的。他们通过在合成 LiFePO_4 材料的原料中添加蔗糖, 从而在 LiFePO_4 晶体表面覆盖了一层导电性物质

碳。通过对这种掺有碳的 LiFePO_4 材料进行研究，他们发现导电物质碳不但可以较大地提高 LiFePO_4 活性材料的利用率和电极反应的动力学速度，而且可以改善 LiFePO_4 材料的电化学性能和循环性能。

通过包覆碳的方法可以提高 LiFePO_4 材料的电化学性能，其原因主要有以下三点[88]：(1)导电物质碳可以从颗粒表面上增加材料的导电性；(2)由于细小的碳颗粒的存在，产生的 LiFePO_4 颗粒可达到纳米级粒度，即，导电物质碳可以细化产物晶粒，扩大活性物质的比表面积，从而有利于锂离子的扩散；(3)碳还起到还原剂的作用，避免 Fe^{3+} 的生成。

研究发现，在碳包覆的 LiFePO_4 样品中无定型碳和晶态碳同时存在[103]。但是，所包覆的碳的结构和性质不同（例如， sp^2 杂化和 sp^3 杂化的比例，石墨化碳和无序碳的比例）会对材料的电子电导产生不同的影响，如 sp^2 杂化比例和石墨化碳比例高的 LiFePO_4 材料会有更高的电导率以及更好的电化学性能[89-91]。另有研究发现，700℃下高温烧结5 h到40 h对石墨化碳与无序碳之间的比例影响不大。

Dominko 等[92]建立的简单模型可以很好地解释碳包覆层改善 LiFePO_4 材料的导电性的机理。如图7所示，在充放电过程中，锂离子与电子需同时嵌入或脱出。如果锂离子和电子不在活性物质表面的同一点上，则电子需要通过活性物质表面进行传导以达到锂离子所在的位置，或者锂离子需要扩散到电子所在的位置。当活性物质为半导体或绝缘体时，电子很难进行传导，而锂离子在 LiFePO_4 颗粒中的扩散也很慢。如果在活性物质表面包覆一层碳，则电子通过碳进行传导，传导速度大大提高。然而，当碳颗粒在活性物质表面分布不均匀时，传导效果却不是理想。

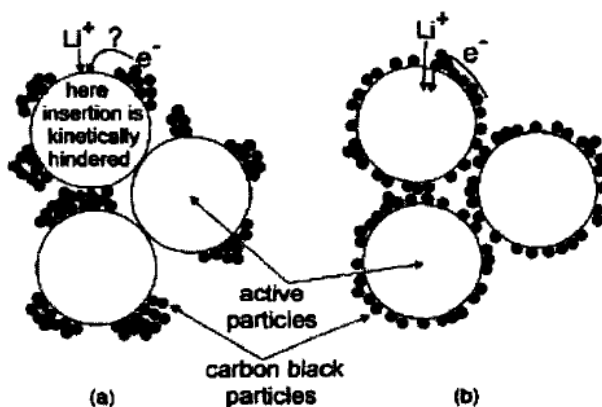


图 7 碳包覆的 LiFePO_4 的电导率提高原理示意图

随着碳含量的增加,即非电化学活性的碳的含量的增加, LiFePO_4 电极材料的体积能量密度会降低,因此添加的碳含量需适当。J. Shim等人[93]研究发现,添加3wt%的碳黑对 LiFePO_4 电极材料的容量几乎没有影响,而当碳黑的含量达到6 wt%时才对容量有较明显的提高作用。Dominko等[94]用溶胶凝胶法制备了不同碳含量的 LiFePO_4 材料,并研究了不同碳含量对 LiFePO_4 材料的电化学性能的影响。他们发现碳层厚度(1nm-10nm)随着碳含量的增加而增加。但是碳层太厚时,电极材料的可逆容量会降低,这可能是由于厚的碳层会阻碍锂离子的扩散,或者是由于过多非活性的Fe(III)的存在。他们用Mössbauer进行检测,发现碳含量越高,Fe(III)含量越高,而且这些Fe(III)在电化学循环中是非活性的。碳层厚度为1nm-2 nm的材料在1 C倍率下的放电容量为理论容量的80%,此时碳含量为3.2%。

用来对 LiFePO_4 材料进行改性的碳源的种类有很多,例如碳黑、聚乙二醇(PEG)[95]、柠檬酸(citric acid)[96]、乙醇酸[97](HOCH_2COOH)、蔗糖[98]、丙烯[99](propylene,气相沉积)、异丙醇[100](isopropanol)、聚乙烯醇[101](PVA, poly(vinyl alcohol))、聚丙烯[102](polypropylene)、丙二酸[103](malonic acid)、间苯二酚[88]、均四苯酸[104](pyromellitic acid)、聚吡咯[105](Polypyrrole)等。

另外,采用导电剂碳对 LiFePO_4 材料进行改性的方式也有很多,这里不再赘述。

Chen等[106]比较了不同的加碳方式,发现方法I(加热步骤前加入蔗糖),比方法II(合成纯的 LiFePO_4 材料后用碳包覆)和方法III(在加热步骤之前加入蔗糖并在合成 LiFePO_4 材料后用碳包覆)的效果要好。

Striebel等[107]比较了不同研究组提供的 LiFePO_4 材料后,认为碳对 LiFePO_4 的性能影响很大,因为碳可以为电子提供更多的传导路径,从而降低欧姆降;即使本征材料的电子电导好一些,也需要在集流体和反应位置之间加入碳以更好地传导电子;如果 LiFePO_4 的颗粒比较大或者颗粒的分布范围比较宽,则活性材料的利用率会很差;此外,电极的制作对材料的电化学性能的影响也很大。

在研究掺碳 LiFePO_4 材料的合成中,可以参考Liu等[108]利用乳液聚合以及热

处理相结合的方法得到核壳TiO₂/C纳米复合物的工作。该核壳TiO₂/C纳米复合物的合成步骤如下：将1.2 g OP9表面活性剂分散在200 mL去离子水中形成胶束；然后加入2.5 g TiO₂，超声30分钟得到均一的分散相；加入0.015 g AIBN（2,2-azobisisobutyronitrile）和3 g丙烯腈（acrylonitrile）的混合溶液，温和搅拌1 h排气；升温到60℃，使混合溶液在Ar气保护下聚合12 h，从而形成核壳结构的TiO₂/PAN前驱体；将该前驱体干燥后，800℃热处理，使PAN壳转化成碳壳，从而得到核壳TiO₂/C纳米复合物。

1.5.2 掺杂金属阳离子

Chung等[109]通过掺杂少量的金属离子(Mg²⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Nb⁵⁺和W⁶⁺)，使掺杂后的LiFePO₄的电导率在室温下可以达到 4.1×10^{-2} S/cm。所合成的材料在低倍率充放电时的放电比容量可接近理论比容量(170 mAh/g)；即使在高达6000 mA/g的电流密度下进行充放电时，仍可保持着可观的放电比容量，极化作用很小。他们认为掺杂少量金属离子后LiFePO₄的电子电导大大提高的主要原因是，由于LiFePO₄中Li或Fe的缺陷出现了Fe^{3+/2+}的混合价态，从而导致形成了p型半导体。以掺杂离子为Al³⁺为例，阳离子和电荷分布表现为Li⁺_{1-a-x}M³⁺_x(Fe²⁺_{1-a+2x}Fe³⁺_{a-2x})PO₄。Dou等人[110]比较认可Chung的掺杂试验，认为小半径阳离子倾向于占据橄榄石结构中的M1位置，特别是在少量掺杂时。他们认为Mg²⁺占据的是M1位置（即取代Li⁺），因为Mg²⁺的离子半径要小于八面体配位的Fe²⁺。他们通过试验合成了掺Mg的样品Li_{0.98}Mg_{0.02}FePO₄，室温下这种材料的放电比容量可达到160 mAh/g。Hsu等人[111]在850℃高温烧结2 h合成了掺Al的样品Li_{0.99}Al_{0.01}FePO₄，其1/40 C倍率下的放电比容量接近理论比容量(170 mAh/g)。

但是Chung的试验结果立刻引起了争议，Nazar等[112]认为电子电导的提高不是由于Fe的混合价态的出现，而是因为金属磷化物的导电网络的生成。Armand等[113]重复Chung的试验后则认为是残余碳的作用提高了电子电导。

另外，所掺杂的金属原子在晶格中的位置也有待进一步确定。Delacourt等[114]利用X-ray、HRTEM、电化学脱嵌Li以及电子电导测量等手段证明了LiFePO₄不能被Nb掺杂，因为不会形成Li_{1-x}Nb_xFePO₄，而是会形成β-NbOPO₄或者会在

LiFePO₄颗粒周围形成一层无定型的物质(Nb、Fe、C、O、P)。

施思齐等人[115, 116]进行了LiFePO₄掺杂Cr元素的实验,发现Li_{1-3x}Cr_xFePO₄ (x = 0.01和0.03)和纯LiFePO₄相比,其电子电导率提高了8个数量级。合成的Cr掺杂的样品的活化能要低于Mg、Zr以及Nb掺杂[13]的样品。此外,他们还进行了第一性原理电子能带结构的计算,从理论上预测了对LiFePO₄的Li位进行Cr掺杂可以大幅度提高LiFePO₄的电子电导率,并就此提出了两种可能的导电机理。

Islam等[117]从能量角度出发,计算了离子掺杂的可能性,发现二价掺杂离子进入Fe位需要的能量最低,并指出异价离子(如Al³⁺, Ga³⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺)不能掺杂在Li位或者Fe位。

截止到目前,关于异价离子的掺杂的讨论还在继续。

本论文提出了低价阳离子铁位掺杂的研究思路,并就其掺杂位置和导电机理进行了研究和讨论。

1.5.3 形成 LiMPO₄ 固溶体

LiMPO₄ (M=Fe、Mn、Co和Ni)同属于Olivine结构,这些材料相互之间能够形成固溶体。研究发现,当Mn或Co与Fe共存形成固溶体[6, 118, 119]时,所得的材料表现出较好的电化学性能。近来关于Olivine固溶体的研究越来越多。

较早地研究LiMPO₄固溶体的有美国的Goodenough小组和日本的Yamada小组。Yamada等人[120, 121]在系统研究了LiFe_yMn_{1-y}PO₄固溶体后,总结了一个关于Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO₄ (0 < x, y < 1)的二维相图(如图8所示),并得到以下主要的结论:(1)当y>x时,表现为一个两相Mn³⁺/Mn²⁺氧化还原区域;(2)当y<x时,Fe³⁺/Fe²⁺氧化还原区域从两相反应向单相反应转变;(3)在近(x, y) < (0, 1)的区域,Mn³⁺的Jahn-Teller效应导致相不稳定。

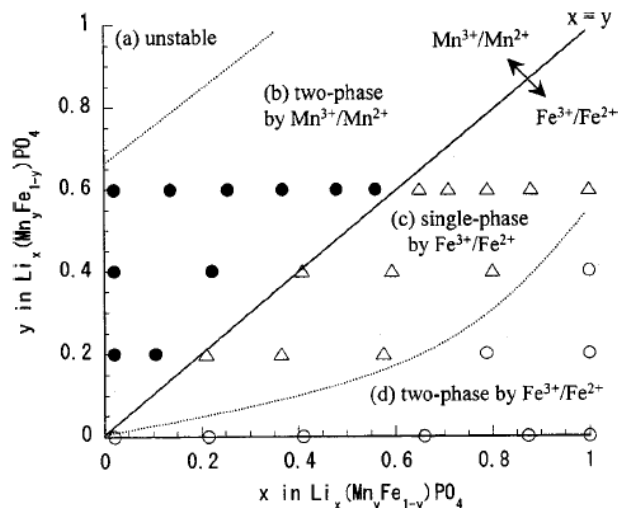


图8 $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 < x, y < 1$)的二维相图

关于这个相图有两个问题需要探讨：首先，由于 Mn^{3+} 的局域晶格形变造成富Mn相（ $y > 0.8$ ），所以在锂脱嵌的过程中不稳定性[120]，但是该结论与最近关于 LiMnPO_4 的原位XRD结果[122]相反（即贫锂相是热力学稳定的）；其次， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的电化学反应在 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ ($0.2 < y < 0.6$)范围内是从两相到单相的转变，该结果是在化学锂化的脱嵌锂的基础上得到的，但是在电化学脱嵌锂的过程中的结果却是与此不同的。

Molenda等[123]通过电化学以及XRD方法研究了Mn取代的 LiFePO_4 样品 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ （ $y = 0.0, 0.25, 0.55, 0.75$ 和 1.0 ），发现在 y 的整个范围内锂离子的脱出和嵌入均是单相机理。然而，Bramnik等[124]利用同步辐射X-射线衍射和电化学脱锂的方法发现锂离子从 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 中的脱出是一个两相过程，与 LiFePO_4 的脱嵌锂的机理一样；但在 $0.55x < 0.67$ 的区间内，他们发现一种过渡态的固溶体。Nakamura [125]通过电化学方法研究发现， $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 < x < 0.2$)中Mn对Fe的取代很大程度地影响了材料的电化学性能（如起始容量、容量衰减和电化学极化等）；OCV曲线由平坦变为斜坡状，且随着Mn含量的增加，斜坡的长度变宽，这意味着一个单相的反应机理而不是两相的反应机理。

Li等[126]研究了添加碳黑的 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 固溶体，发现组分为 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ 的材料可达到高达 164 mAh/g 的可逆容量。

Chen等[127]利用水热法合成了大量的Olivine结构的材料，如 $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ 和

$\text{LiFe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{PO}_4$ 等。但是文中并没有提及相关材料的电化学性能。

Wang等[26]利用固相法合成了 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 固溶体,通过多种物理测试方法都能够证明, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 不是 LiFePO_4 和 LiCoPO_4 的混合物,而是一种化合物。XRD 结果还表明 LiFePO_4 和 LiCoPO_4 能够形成连续固溶体。 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 固溶体的充放电曲线具有两个平台,分别对应 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的氧化还原反应和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原反应。由于Co的掺杂, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的充放电平台有一定程度的提高,同样由于Fe的存在, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的充放电平台有一定程度的降低。 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x=0.2$ 、 0.5 和 0.8)的循环稳定性明显好于 LiFePO_4 和 LiCoPO_4 ,这表明向 LiFePO_4 的铁位引入Co是改善其电化学性能的一个重要方法。

Nytén等[129]利用X射线和中子粉末衍射法研究了 $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0$ 、 0.25 、 0.40 、 0.60 和 0.75)的结构,Rietveld拟合结果表明所选化合物形成了Olivine结构,且 Co^{2+} 替代了4c位的 Fe^{2+} 。但是在钴含量高的相中,材料的结构不稳定。Penazzi等[130]也研究了 $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0.2$ 、 0.5 、 0.8 和 1)固溶体的电化学性能。

Wang等[131]还研究了 $\text{LiFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$ ($M = \text{Ni}$ 、 Co 和 Mg)的电化学性能,结果表明,元素在铁位中的掺杂改善了材料的倍率性能、循环性能等。其中,铁位掺杂大大改善了 LiFePO_4 的大倍率性能:当放电电流为 23 C (3450 mA/g)时, Ni 、 Co 和 Mg 掺杂样品的放电比容量分别为 68 mAh/g 、 64 mAh/g 和 56 mAh/g ,高于未掺杂样品在 10 C (1500 mA/g)时的放电比容量 (55 mAh/g)。铁位掺杂也改善了掺杂样品的循环性能,尤其是高倍率时的循环性能,如在 5 C (750 mA/g)下进行电化学循环时, Co 、 Mg 掺杂样品的容量保持率分别为 91% 和 99% , Ni 掺杂的样品具有一个明显的活化过程。由于引入的掺杂元素不同,对本体材料性能的影响也明显不同: $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 在较高倍率 ($4\text{C}\sim 8\text{C}$, 即 $600\sim 1200\text{ mA/g}$)下的放电比容量高于其它掺杂样品;而 Co 、 Ni 掺杂样品在大倍率下则表现出好的性能。

另外,也开展了 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}\text{PO}_4$ [132]和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ 固溶体[133, 134]的研究,但并没有报道相关材料的电化学性能,这主要是由于 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的氧化还原电位高,需要在高电压下稳定的电解液,而现有的电解液却不能满足。

我们合成了 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 固溶体,并对锂在其中的脱出嵌入进行了研究(详见第三章)。

1.5.4 添加金属粉体或包覆金属氧化物

在特殊的合成方法中,金属粉体可以充当 LiFePO_4 晶体生长的成核剂,有助于获得细小且均匀的粉体,也可增强材料的导电性。

Croce 等[135]以 LiOH 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 H_3PO_4 溶液为原料,以金属(银和铜,质量百分含量为 1%)为导电剂,采用溶胶凝胶法合成了 LiFePO_4 材料,所得 LiFePO_4 材料的性能大为提高。在室温下用锂片作对电极, LiClO_4 EC/DEC(1:1)作为电解液,并以 0.2 C 倍率放电,其初始放电比容量可达 140 mAh/g,循环 30 次后仍有 130 mAh/g。添加的金属粉并没有影响正极材料的结构,反而会显著增强材料的容量和循环性能。虽然添加 Cu 粉是一个比较简单易行的方法,但是有研究报道它会带来缺点[136]:伴随着电解液的部分分解,Cu 被氧化为 Cu(I) 或 Cu(II),放电态时被氧化的铜会在金属锂的表面沉积一层 Cu,从而严重影响电极的容量以及循环寿命。

Park 等[137]对 LiFePO_4 进行了包覆 Ag_2O 的研究。他们将 H_3PO_4 水溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别加到 LiOH 溶液中, N_2 保护,干燥后,与 3wt%的高比表面的碳黑混合;低温预分解后,在 AgNO_3 溶液中强烈搅拌处理;最后在 500 下烧结 30min,从而得到了掺杂 Ag 的 LiFePO_4 材料。所得产品的放电比容量可达到 120 mAh/g (C/2 倍率),比未包覆的 LiFePO_4 材料提高了 20 mAh/g 左右。

另外,研究者也对 LiFePO_4 进行了包覆 ZrO_2 [138]、 ZnO [139]和 RuO_2 [140]的研究。

1.5.5 减小颗粒尺寸

合成 LiFePO_4 材料的方法一般是高温固相法,但用该法不能得到颗粒规整且细小的粉体材料。

研究发现 LiFePO_4 材料的颗粒粒径对电极材料的电化学容量有较大的影响。 LiFePO_4 颗粒粒径越大, Li^+ 的固相扩散路程就越长,其脱出和嵌入就越困难, LiFePO_4 的利用率就越低,则 LiFePO_4 的容量就越低。因此,通过减小 LiFePO_4 颗粒的粒径来改善 LiFePO_4 材料的电化学性能的研究越来越多。

表 1 中列出了一些小尺寸 LiFePO_4 材料的合成方法,并列出了相关材料的电

化学性能。

表 1 文献中报道的小尺寸 LiFePO_4 材料的电化学性能的比较

文献	合成方法	颗粒特点	电化学性能
[141]	多羟基化合物	20-30nm	160mAh/g 容量几乎不衰减
[142]	临界状态下水溶液法	100nm	140mAh/g (0.1C)
[143]	共沉淀 + 低温热处理	~ 140nm	147mAh/g (0.2C) 400周循环无明显衰减
[144]	微乳液法	几十纳米	接近理论容量 (0.1C)
[145]	溶胶凝胶法 (月桂酸作表面活性剂)	100-300nm	157 mAh/g (1C) 30 周循环没有衰减
[146]	共沉淀+热处理	菱形薄片,	150mAh/g (0.05C)
[147]	机械球磨法	几十 nm	134 mAh/g (1C)
[148]	溶胶凝胶法	-	156 mAh/g (C/100)
[149]	溶胶凝胶法	100nm	120 mAh/g (0.25mA/cm ²)
[150]	连续水热合成法	100nm	-
[151]	纳米纤维	50nm	接近理论容量 (3C)

减小颗粒尺寸缩短了锂离子的扩散路径,但是小的颗粒意味着大的比表面积,这导致电解液和颗粒之间的接触面积大,从而需要更多的粘结剂并需要更多的导电碳来保持电接触。此外,颗粒尺寸小的材料,其密度也会降低,因此小尺寸材料的能量密度会降低,并由此影响电极的电化学性能。

1.5.6 增大比表面积

增大材料的比表面积的一种方法是减小颗粒尺寸,另外一种方法是形成具有多孔结构的活性材料。Gaberscek 等[152]利用溶胶凝胶法并利用柠檬酸的分解特

性制备了粒径均匀且为微米级的多孔（孔径 30-150nm）的 LiFePO_4 材料。Lu 等 [153, 154] 加热 P(St-MMA-AA) 橡胶微球和 LiFePO_4 前驱体的混合物, 然后将高分子微球分解, 从而得到比表面积大的多孔的 LiFePO_4 材料。

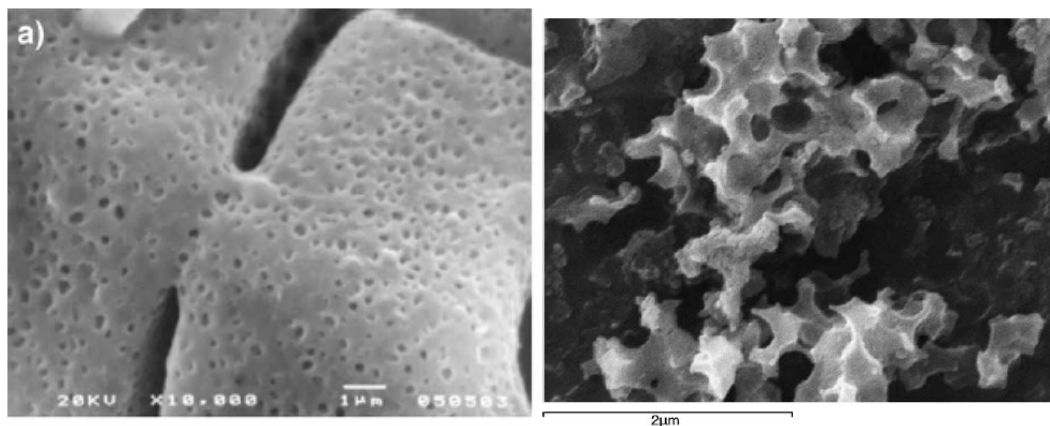


图9 大比表面积 LiFePO_4 材料的形貌（左图：Gaberscek；右图：Lu）

第六节 LiFePO_4 材料的研究热点

1.6.1 两相分离

试验表明, LiFePO_4 在充放电过程中经历了 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 的两相过程 [6, 155, 156]。1997 年, Padhi 等根据 LiFePO_4 的电化学性能表现差的特点设想了 shrinking core 模型, 该模型是一个简单的半径变化的过程: LiFePO_4 界面从颗粒的外部向内部变化, 同时外部区域转变为 FePO_4 。Andersson 等 [155] 提出 radial model 模型来解释 LiFePO_4 的差的电化学性能, 他们指出差的电化学性能与 Li^+ 在两相界面处的扩散受到限制有关。他们的试验结果支持了这一模型: 随着温度的增加, 活性材料的容量增加, 也就是说锂在颗粒内部的扩散是速度控制步骤。假设电化学反应在很多点同时进行, 那么也可以用 “mosaic model” 模型来解释差的电化学性能以及第一周的容量损失。后来, Srinivasan 等 [157, 158] 从数学角度考虑, 引入了锂在壳中扩散并移动到相界面的机理 (图 10), 他们指出: 在充电过程中, 富锂的核被缺锂的壳所包围, 而在放电过程中, 富锂的壳在缺锂的核表面形成, 锂从壳扩散到相界面是引入一个多孔电极模型。 Li_xFePO_4 的电化学活性对锂离子的扩散的依赖表明, 在充放电过程中相界面是从颗粒的外部移动到内部, 因此电荷在壳 (shell) 中的运动是动力学过程的速控步。

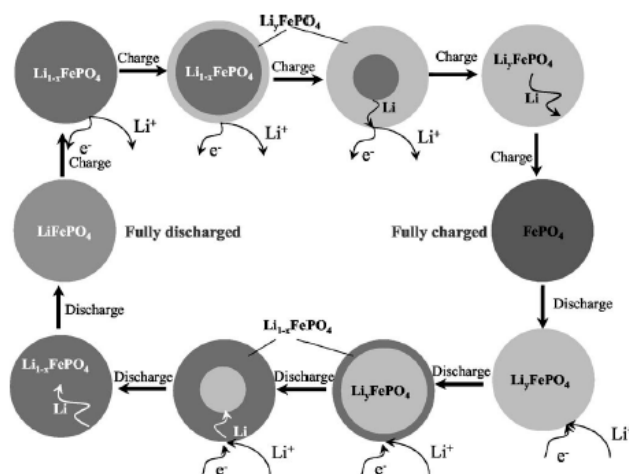
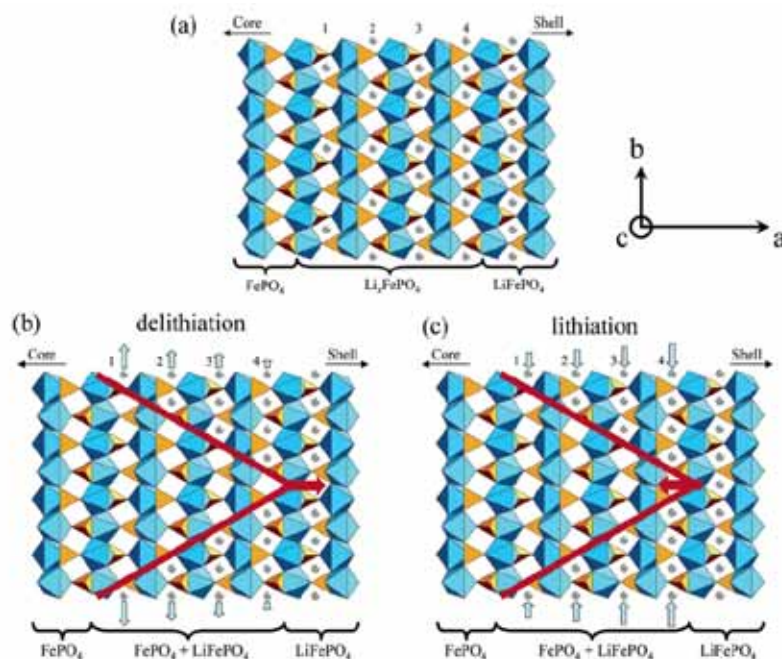


图 10 shrinking-core 模型的示意图

Chen等[159]利用TEM对水热合成的片状 LiFePO_4 大颗粒经化学锂化后进行了研究,他们认为 Li 离子是经 ac 晶面上一个狭窄的无序过渡区域脱出,相的界面是沿着 a 轴方向扩展。这和锂离子在晶界处沿着 b 轴方向运动的结论相吻合。单个的薄片的结果不能用被广泛接受的shrinking core模型来解释,但是shrinking core模型能够比较合理地解释有团聚的大颗粒在充放电过程中的长程扩散。

试验表明相转变的速率在 LiFePO_4 的充放电行为中起到重要甚至关键的作用[160-162]。Wang等[163, 164]研究发现:当相转变的速率大时, LiFePO_4 具有相当高的离子电导和电子电导,并表现出好的倍率性能;当相转变的速率小时,相转变的速率将变成一个速度控制步骤。因此,Wang等提出了一个相转变电极的放电模型[165],该模型中的动力学过程由锂化学扩散(电子的和离子的)和锂界面迁移率控制。该模型所给出的放电曲线和试验所给出的放电曲线相吻合。

Prosini[166]提出了一个放电模型,他们对缺锂相的生长是从颗粒的中心开始进行了考虑,以便减小 LiFePO_4 和 FePO_4 之间的体积缩小所产生的应力。人们推测[167]完全的两相过程是导致内在的电子电导和离子电导低的原因。

图 11 LiFePO_4 和 FePO_4 相之间的界面区域示意图

结合STEM和HREELS，Tarascon等[168]在纳米尺度上通过探讨颗粒的组分以及价态研究了 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相体系。他们发现锂在 Li_xFePO_4 中的反应不能用传统的shrinking core模型来解释。不管是在充电态还是放电态，相转变的发生是一个连续的空的或满的锂离子通道（沿b轴），导致部分的脱锂（或者锂化）的颗粒都是由 LiFePO_4 的壳包裹在 FePO_4 周围。从EELS的线扫描模式观察，纳米界面是两种单相（ LiFePO_4 或 FePO_4 ）的重叠区域而不是固溶体。虽然目前这种方法不是原位的测量，但是它成为在纳米尺度研究颗粒和界面的有力工具。

1.6.2 固溶体 Li_xFePO_4 的研究

为了探究锂离子在 LiFePO_4 中进行电化学脱嵌的内在的决定因素，许多研究小组对固溶体 Li_xFePO_4 进行了研究。

变温XRD用来研究[169]混合物（ LiFePO_4 和 FePO_4 ）的热力学行为，得出如下结论：在350 到500 区间内， LiFePO_4 和 FePO_4 两相混合物在高温时可以转变为单相，以固溶体形式 Li_xFePO_4 存在；室温下存在两个亚稳相 $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ 。

根据中子数据拟合结果[170]， $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ （0.5 LiFePO_4 和0.5 FePO_4 的混合物）和 $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ （0.75 LiFePO_4 和0.25 FePO_4 的混合物）在350 和370 下能够形成单

一的橄榄石结构，且锂离子是无序的。冷却到室温时， $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ 分相为 FePO_4 和 $\text{Li}_{-0.64}\text{FePO}_4$ 的混合物， $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 分相为 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{-0.64}\text{FePO}_4$ 的混合物，这种亚稳态的中间相的锂含量可能和(100)面的Li离子通道的2/3的锂位占有率相对应。这种亚稳态相的Li-O键的平均键长要大于 LiFePO_4 的Li-O键的平均键长，而由于Fe(III)的存在，Fe-O键变短。人们猜测，这可能是这种中间相处于亚稳状态的原因，同样也是 LiFePO_4 和 FePO_4 两相分离的起源。

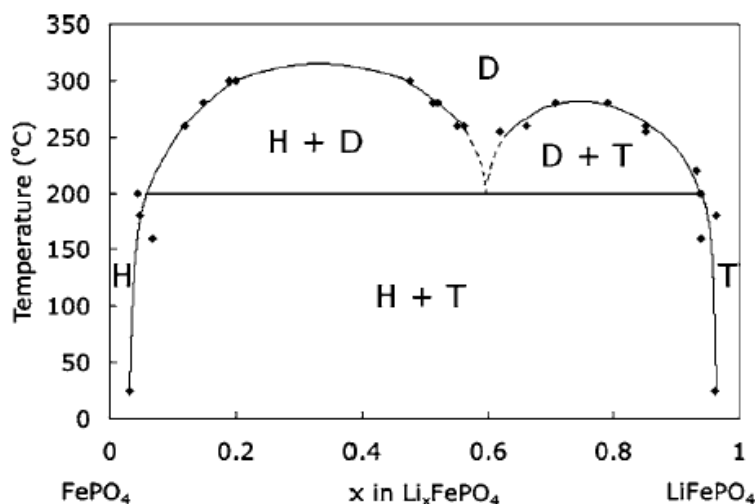


图 12 Li_xFePO_4 固溶体的不同锂浓度与温度的相图

Dodd等[171]描述了一个 Li_xFePO_4 固溶体的不同锂浓度与温度的相图（图12）：从heterosite and triphylite的混合相到无序的混合相在200 °C附近进行转化；在200 °C到300 °C之间，以无序固溶体和heterosite（或triphylite）的混合物存在；高于300 °C时，所有组分的样品都形成无序的固溶体。对于 Li_xFePO_4 系统在 $x = 0.0$ 、 0.6 和 1.0 三个组分点附近来说，这种无序固溶体是稳定的。利用中子衍射手段证明[172]了 $\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$ 在200 °C从 LiFePO_4 和 FePO_4 的两相到一个无序的固溶体的变化过程。

在变温XRD测试[173]中，加热 FePO_4 和 LiFePO_4 形成固溶体 Li_xFePO_4 。此时，存在两个亚稳态的固溶体相（ $\text{Li}_{0.60}\text{FePO}_4$ 和 $\text{Li}_{0.34}\text{FePO}_4$ ）。 $x > 0.6$ 时的样品在形成固溶体 Li_xFePO_4 的过程中出现一个中间相 Li_yFePO_4 （ $y = 0.60 \pm 0.04$ ），在降温过程中，甚至在常温下也可以观察到这个相的存在。TEM观察发现，降温过程中相分离沿着b方向进行， LiFePO_4 在(010)面形成。

由强的电子/空穴局域化所造成的动力学问题，其一个原因是在

FePO₄/LiFePO₄两相电化学反应中有限的载流子浓度。Yamada[174]通过粉末中子衍射发现，室温下Li_xFePO₄可以看作是一个具有Fe^{3+/2+}混合价态的中间相，即Li_αFePO₄和Li_{1-β}FePO₄(0<α<0.05, 0<(1-β)<0.89)为混合价态的中间相。可以通过增加[175]固溶体的范围来减小相转变的体积变化，从而改善LiFePO₄的倍率性能。Yamada等[176]研究了室温下的Li_xFePO₄体系的两相反应，发现其晶胞参数都会与整比例的化合物LiFePO₄和FePO₄有偏差。他们认为这可以用spinodal-type模型来解释，该模型表明，大部分的中间相是由Li_aFePO₄和Li_{1-b}FePO₄两相(0.03<a, b<0.04, 两相的比例由放电深度决定)混合而成，这个与Newman等人[177]提出的存在两个狭窄的单相区域(接近于整比化合物LiFePO₄和FePO₄)相吻合。

Lemos等人[178]利用Raman和FTIR对Li_xM_{0.03}Fe_{0.97}PO₄ (M=Cr、Cu、Al和Ti)进行了研究,他们发现,该材料的振动特征并不随着掺杂离子的不同而发生改变。Li_{0.11}FePO₄的谱图不能由两个晶相的混合物所叠加，这个结果并不能支持前面的两相混合的模型。然而，Li_{0.11}FePO₄样品中观察到的宽峰对应于无定型相的生成。

1.6.3 LiFePO₄中的电导

LiFePO₄是一个离子电子混合导体。在LiFePO₄无法形成共边结构中的那种连续的FeO₆网络结构的情况下，电子的传导只能通过Fe-O-Fe进行，因此LiFePO₄的电子电导率较低(10⁻⁹S/cm)[179]。LiFePO₄在充放电过程中，锂离子脱出后迅速形成FePO₄ (heterosite) [1,13]，无法形成对导电有利的过渡态[6,180]。使用四探针技术[181] (four-point microcontact technique) 对微米粒径的颗粒进行电子电导率的测量，其绝对值和块材的相当。电子电导率的测试方法主要是采用阻塞离子的电极的方式进行，得到的电子电导率变化不大，室温下为10⁻⁹左右。但LiFePO₄的电子电导的活化能的值变化很大，从156 meV[182]到186 meV [183]以及更高(如390~630 meV) [179, 184, 185]。

晶体中的氧原子按接近六方紧密堆积方式排列，只能为Li⁺提供有限的通道，使得室温下Li⁺在晶体中的迁移率很小(10⁻¹⁴~10⁻¹¹ cm²/s)。锂离子的扩散由内部因素与外部因素决定。外部因素包括颗粒尺寸、粒径分布与形貌等。内部因素主要指锂的表观扩散系数。锂离子扩散系数为一定值，锂离子的扩散能力随颗粒粒

径的增大而减小，这是因为锂离子在颗粒内的扩散路径随着颗粒的增大而增长。锂离子的扩散能力与颗粒粒径的平方成反比，与锂离子扩散系数成正比。可以看出，粒径大小比扩散系数更能影响锂离子的扩散能力。测试锂离子扩散系数的方法主要是电化学方法（将在第六节中详细介绍）。

表2比较了不同方法得到的 LiFePO_4 材料的锂的表观化学扩散系数。

表 2 用不同方法所得到的 LiFePO_4 材料的锂的表观化学扩散系数

样品	表观化学扩散系数	测试方法
Li_xFePO_4 [186]	$1.8 \times 10^{-14} \sim 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	GITT
LiFePO_4 [187]	$8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	GITT
LiFePO_4 [188]	$10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	EIS
$\text{LiFe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{PO}_4$ (this work)	$10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	PRT
LiCoPO_4 Thin-Film [189]	$10^{-11} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Chronoamperometric technique
Single crystal LiFePO_4 [190]	$10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	polarization measurements
LiFePO_4 [191]	10^{-5} (ionic conductivity)	conductive impedance analysis
$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{PO}_4$ [192]	$10^{-11} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	GITT
LiFePO_4 [193]	$1.01 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	EIS
LiFePO_4 Thin-Film [194]	$10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	CV
$\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0.0 < x < 0.4$) [195]	$10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	CV
LiFePO_4 [196]	$10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	calculated

Andersson等[197]研究发现， LiFePO_4 的容量随着温度的增加而增加，锂在颗粒中的扩散是速控步骤。在充放电过程中，锂离子的扩散主要沿着b轴进行[196-201]。相对于锂嵌入能力来说，锂离子的脱出能力要快一些，这说明锂在 FePO_4 中的扩散要比在 LiFePO_4 中的扩散快一些[202]。

1.6.4 FePO_4 的相关研究

从电化学的角度考虑, FePO_4 与 LiFePO_4 之间能够基于 LiFePO_4 的两相的充放电机理进行电化学转化。另外, 由于 FePO_4 本身也可以作为锂离子电池的负极材料, 所以近来 FePO_4 材料也越来越受到重视。

Delacourt 等[203]计算了三种 $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相的热力学, 得到了生成不同的 $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀所要求的 pH 范围, 结合反应时间控制合成了三种不同的 $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相, 即 Strengite (orthorhombic Pbcn)、Metastrengite I (orthorhombic Pbnm) 和 metastrengite II (monoclinic P2₁/n), 并研究了它们的受热变化过程。

在表面活性剂的作用下, 能够合成出具有介孔的 FePO_4 材料。在 HF 酸和十二烷基磺酸钠的作用下, 形成介孔 FePO_4 材料[204]。赵东元等[205]提出了酸碱对作用原理, 在分子量的嵌段聚合物 EOnPOnEOn (如 P123) 的作用下通过自组装合成出了稳定且有序的介孔磷酸盐材料。随后, 杨勇等[206, 207]报道, 上述方法合成的 FePO_4 介孔材料的电化学性能要优于以前所报道的无定型的和晶态的 FePO_4 , 他们在 CTAB[208]的帮助下也合成出了介孔 FePO_4 材料。这些研究均有助于进一步理解介孔在锂离子二次电池的电极材料中的作用。

LiFePO_4 材料也可以通过下面的步骤进行合成: 首先合成无定型的 FePO_4 [209-212], 然后通过 LiI [213]或抗坏血酸 (VC) [214]对无定型的 FePO_4 进行锂化, 然后在一定的温度下进行热处理, 从而得到尺寸在 100nm-150nm 范围内的 LiFePO_4 材料。通过该方法得到的 LiFePO_4 材料具有良好的电化学性能, 在 C/10 倍率下的放电容量接近 LiFePO_4 材料的理论容量 (170mAh/g)。

第七节 LiFePO_4 电极材料的常用研究方法

1.7.1 光谱学研究

傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) [215]和拉曼光谱 (Raman spectroscopy) 均利用分子振动光谱的不同特性, 前者主要对应于极性基团的非对称振动, 后者主要对应于非极性基团与骨架的对称振动。两

种方法经常相互配合来研究电池材料的结构及其在充放电过程中的变化。

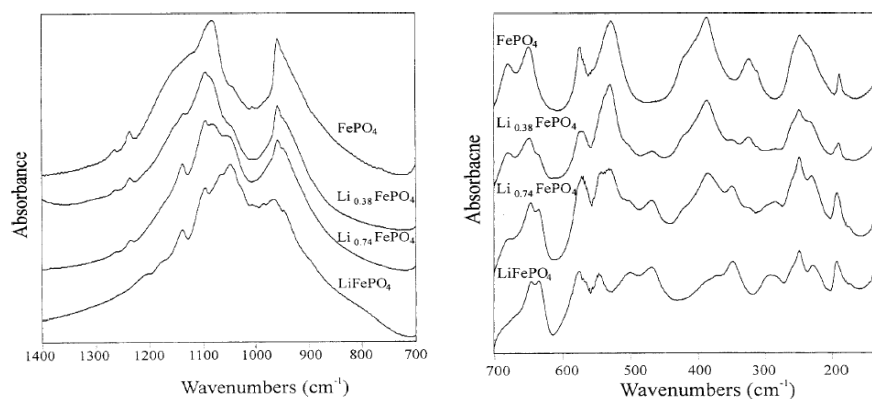


图 13 不同放电态的 Li_xFePO_4 的 FTIR 谱图

Burba 小组在这方面开展了许多工作[216]。Burba 等[217]自制了一种能够在电化学过程中进行原位红外研究的装置。他们利用 Raman 和 FTIR 法研究[218]了 Li_xFePO_4 ($0 < x < 1$) 材料,发现 PO_4^{3-} 的分子内振动对锂离子的浓度非常敏感。在不同的放电态下, PO_4^{3-} 的内在振动谱图随着锂离子的脱出发生很大的变化,这说明 PO_4^{3-} 的内在振动对锂离子非常敏感。 LiO_6 和 FeO_6 八面体中的氧原子和磷原子之间以共价键结合,组成变形的 PO_4 四面体,因此锂原子周围的环境可以看作是被四个 PO_4 四面体包围。 PO_4^{3-} 聚阴离子的振动能量受 Li 和 Fe 离子影响。当锂离子脱出时,需要增加铁的价态。锂离子的脱出以及铁价态的升高同时影响着聚阴离子的振动能量 (vibrational potential energy)。在 Raman 和 IR 谱图中可以观察到明显的能带强度和振动频率的变化,它们随着锂离子的含量变化而变化。

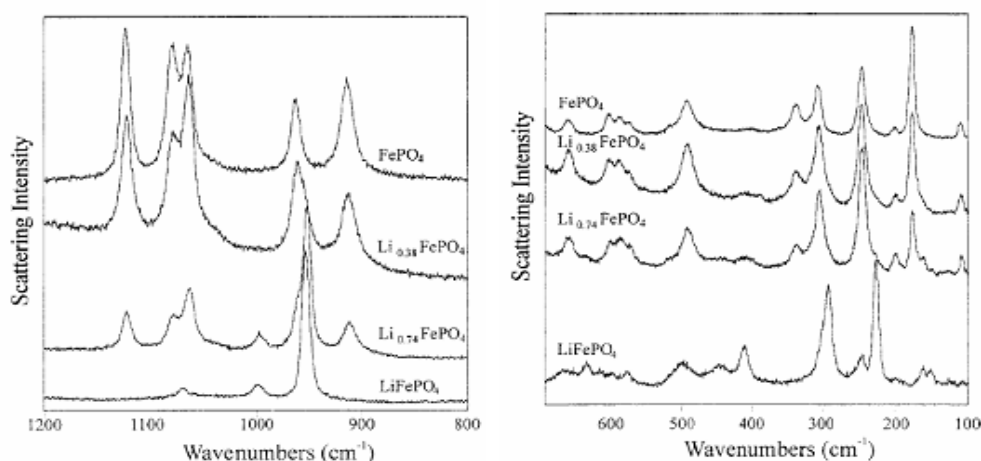


图 14 不同放电态的 Li_xFePO_4 的 Raman 谱图

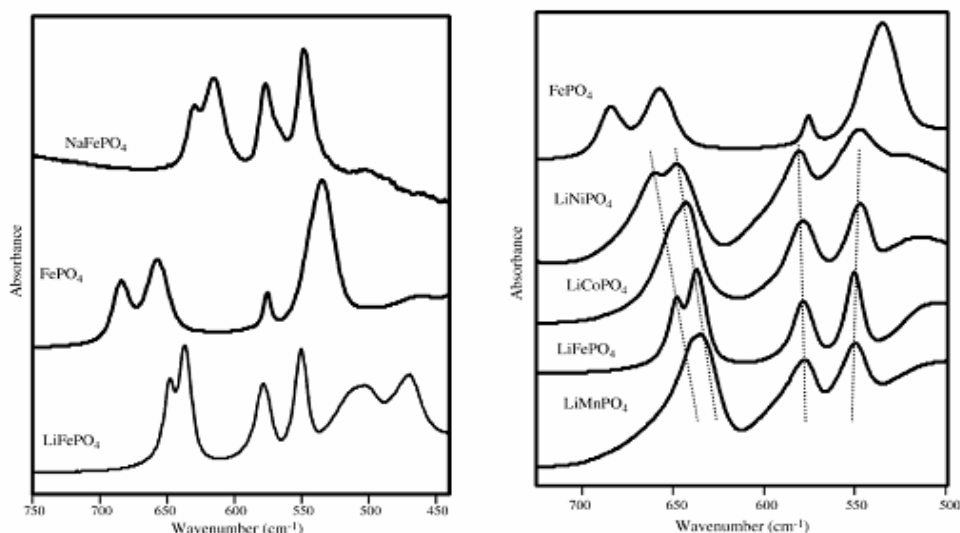


图 15 不同化合物的分子间振动的红外谱图

Burba等[219]还详细比较了LiFePO₄、NaFePO₄以及FePO₄的红外振动谱图，认为锂离子比钠离子的电荷密度大，以致与PO₄³⁻形成强的结合。还比较了具有Olivine结构的LiMPO₄，发现650 cm⁻¹波数附近的分子间的振动峰随着元素M的变化而表现不同。其中LiFePO₄和LiNiPO₄有明显的分裂峰，而LiMnPO₄和LiCoPO₄的分裂峰并不明显。他们认为这与Ni²⁺具有较大的离子化能量(ionization energy)有关。

另外也有LiNiPO₄[220]及Li_xM_{0.03}Fe_{0.97}PO₄(M=Cr、Cu、Al和Ti)[220]的Raman光谱研究的报道。Paraguassu等[222]还对LiMPO₄(M=Fe、Ni和Co)的Raman光谱进行了理论计算，并结合试验结果进行了比较。

Raman光谱测试对少量杂质如Fe₂O₃[223]等的验证也起到了非常重要的作用，对LiFePO₄表面包覆的微量碳[224]也非常敏感。

1.7.2 Mössbauer 谱

Mössbauer谱对研究化合物中Fe的不同价态以及配位环境非常有效。结合原位XRD以及原位Mössbauer谱研究，Andersson等[192]研究了锂离子从LiFePO₄脱出的过程，在每一个充电态所测得的XRD、Mössbauer谱以及通过电化学平台长度得到的Fe³⁺/Fe²⁺比例，都能很好的吻合。

Dodd等[225]研究了Li_{0.6}FePO₄固溶体中铁离子周围的电子结构随着温度的变化而变化的过程，他们发现从高温冷却的过程中能够观察到平衡状态下

triphylite plus heterosite两相的存在。

1.7.3 GC-MS 法

孔维和等[226]利用分析正极材料产气的方法来研究 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 对电解液的氧化能力。在正常充电条件下气体产生的行为和正极材料的种类没有关系。而在过充条件下,产生气体的多少和种类与正极材料的氧化能力有关。三种材料的氧化能力顺序如下: $\text{LiCoO}_2 > \text{LiMn}_2\text{O}_4 > \text{LiFePO}_4$ 。

1.7.4 核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance NMR) [227]

核磁共振与红外光谱、紫外光谱一样,为吸收光谱,它的频率范围是兆周或兆赫兹,属于无线电波范围。核磁共振来源于置于强磁场中具有磁距的原子核吸收射频辐射,当吸收的辐射能量与核能级相等时,就发生能级跃迁,即能级分裂,产生核磁共振信号,形成光谱。由于它所吸收的辐射波长是比红外波长长的多的无线电波,因此称为核磁共振波谱,简称核磁共振 (NMR)。固态核磁共振 Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR)在探测 ^6Li 或 ^7Li 核的化学以及结构的局部环境的信息方面是一种非常方便的工具。目前,在试验方法方面,常采用万能角旋转 (MAS) 来消除体系中原子核之间的相互偶极作用以提高分辨率,通常样品的旋转频率为几千赫兹。这种技术支持对活性材料表面的锂的化合物进行定量的而又有选择性的观察,而没有来自于块材的多余信号,使得 magic angle spinning MAS NMR 可以观察发生在电解质和电解液的界面的现象[228]。

Cairns等[229]利用MAS NMR spectroscopy对 LiFePO_4 和 LiMnPO_4 进行了研究,两者都产生单一的各相同性的 ^7Li 响应。 LiFePO_4 的MAS各相同性峰宽要远远大于 LiMnPO_4 ,说明在 LiFePO_4 中锂的配位具有局部无序性。在两个样品中各相同性的峰伴随着大的不对称的自旋能带多样性,这是由大的磁化率的宽化 (magnetic susceptibility broadening)以及锂离子的核和过渡金属未配对的电子之间的顺磁作用引起的。

其它如电子能量损失谱 (Electron energy loss spectrometry ,EELS) [230,231]、光电子能谱 (XPS) [232]等也被用来研究 LiFePO_4 材料的结构。

1.7.5 X 射线衍射 (X-ray diffraction)

X射线衍射 (X-ray diffraction) 利用X射线在样品中的衍射现象来分析材料的结晶程度、晶体参数、晶体缺陷、不同结构相的含量以及内应力等,是确定物质结构的一种简单而有效的实验手段。由Scherrer公式可以估算材料颗粒的晶粒尺度。使用XRD可以确定活性材料的相结构和结晶度。一般认为,XRD谱图的总衍射峰的强度越高,表明材料的晶型越好。

在电池充放电过程中测试电极材料的原位XRD技术,可以直接观测到电极材料结构随着充放电进行的变化过程,从而可以避免非现场XRD所面临的一系列问题,或避免电池材料在拆卸过程以及转移过程中(尤其是被暴露在空气中)可能发生的变化。原位XRD是证实电极充放电过程中材料是否参在相变的有力手段,有利于研究电极过程的机理。Myung等[233]利用原位XRD技术,对 LiFePO_4/C 复合材料在充放电过程中的结构变化进行跟踪,验证并进一步理解了两相的相转变反应(图16)。

Chang等[234]利用 *in situ* XRD 以及电化学测试手段得出结论:电化学脱嵌锂的过程的两相反应更可能由局域化的电子离子位置的库仑作用所控制。

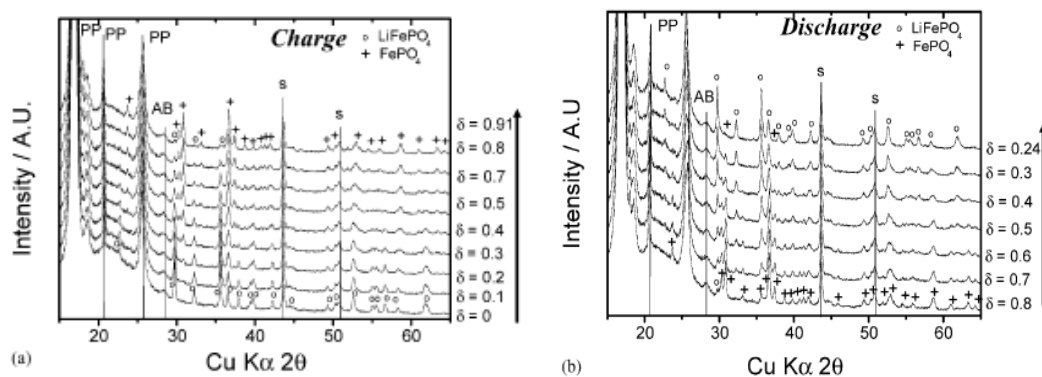


图 16 在不同充放电过程中的原位 XRD 谱图的对比

Shin等[235]利用原位XRD基础上的同步辐射 (using synchrotron based *in situ* XRD) 对C包覆的 LiFePO_4 研究后发现, LiFePO_4 在充电和放电过程中表现为一个非对称的行为,其相转变的完成程度依赖于相转变的方向。虽然在充放电过程中,都经历的是 triphylite 和 heterosite 之间的相转变。但是试验结果发现,放电过程中的相转变的程度要比充电过程中困难一些。在2C倍率下、充电过程中,相转变

进行得很完全，而在接下来的放电过程中几乎没有观察到相转变。他们认为相转变的完成程度依赖于相转变的方向。

X射线吸收谱技术也被用来研究电化学过程，它的原理是采用X射线对样品进行扫描，X射线光子的能量足以激发内层电子跃迁到分子或原子空轨道上，然后测试吸收率或者荧光的变化情况。XAS包括两部分，X射线的近边结构（X-ray absorption near edge structure, XANES）和扩展X射线吸收精细结构（extended X-ray absorption fine structure, EXAFS）。XANES是由长自由程的低能光电子的多重散射以及在Fermi能级附近的跃迁而造成的，它可以表征吸附物质氧化状态的信息；EXAFS是吸收边在50 ~ 1500eV范围内由于短自由程的单散射电子引起的干涉而造成的，它可以用来表征配位原子的种类和数目等。

XAS可以研究材料在电化学过程中的电子结构的变化。Yoon等[236]在研究LiFePO₄的电化学过程中发现，由于Fe³⁺-O键的诱导效应，P-O键的主边吸收逐渐向高能量边移动，共价键减弱，图谱主要由两个成份组成。这也验证了LiFePO₄和FePO₄之间的a first-order相转变。根据对前置峰（pre-edge peak）的观察发现，Li_{1-x}FePO₄的电化学脱锂导致了P3p和Fe3d的杂化。

Abbate等[237]在研究了LiFePO₄以及Ti、Al和Cu掺杂的LiFePO₄的电子结构后发现，在掺杂后，Fe2p XAS谱证实Fe离子的二价高自旋态并没有明显的改变，O1s XAS谱证明在低于LiFePO₄能带的底端仍有多余的吸收，这说明掺杂影响了材料的电子结构。

Morcrette等[238]设计了一个能够进行原位XRD测试的装置，但是仍有缺点，需要和其他原位测试相结合进行研究。Deb等[239-242]给出了一种能够长期利用原位X射线来观察电化学反应过程中材料的结构的装置。XAS结果指出[241,242]在Fe²⁺被氧化成Fe³⁺的过程中，FeO₆八面体仍然稳定存在，使得结构稳定。比较不同充电态时的XANES的前置峰（pre-edge intensities）发现，Fe与周围的O原子以FeO₆八面体形式结合。XANES研究进一步发现LiFePO₄和FePO₄都是以高自旋态存在，且在大约2eV附近表现一个晶体场分裂（a crystal field splitting）。EXAFS数据显示一个强的峰以及在高距离端（higher distances）的两个弱峰，前者是和Fe-O散射贡献对应的第一配位壳（first coordination shell），后两者分别对应于Fe-P和Fe-Fe的贡献。电化学和XAS结果相结合证实了LiFePO₄是一个经历两相反

应的电极，在充放电过程中非常稳定。

Li等[243]观察 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 中Mn的K边XAFS发现，无论在充电和放电过程中，局部环境都是完全可逆的，在整个Mn的范围内没有发现 Mn^{3+} 局部结构出现明显改变。作者指出，这就进一步证实了他们所提出的从富Mn的 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 相中脱锂是可行的，不存在内在的阻碍，这与Yamada所报道的结论相反。

Hunt等[244,245]利用resonant inelastic x-ray scattering(RIXS)方法对 LiFePO_4 进行了研究。

Bramnik等[246]利用同步辐射研究了锂从 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 中脱出的过程，发现伴随着 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 的转化，锂从 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 中的脱出是一个两相的机理，和 LiFePO_4 中的结果一致，而Yamada所报道的 $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 的结果是经历了一个单相过程。但Bramnik同时发现在 $0.55 < x < 0.67 \sim 0.7$ 这一狭窄区域内以固溶体形式存在。

1.7.6 中子衍射 (Neutron Diffraction)

中子衍射利用中子不带电、穿透力强、能直接鉴别核素、比射线与电子束对轻元素灵敏、具有磁矩等特点，已成为一种独特的从原子和分子尺度上表征物质的结构和微观运动的高新技术。在 LiFePO_4 研究中也用到了这种试验方法。

根据中子衍射数据能得到 LiFePO_4 和 FePO_4 的磁结构[247-249]。

Yamada等[250]对室温下 Li_xFePO_4 的中子衍射数据进行拟合，分析得出了一个范围比较宽的固溶体。非弹性中子散射技术研究[251]发现， $\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$ 在200经历了一个两相（heterosite and triphylite）的混合物向一个无序固溶体的转变。

Thomas等[252]结合X射线和中子衍射系统研究了 $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0$ 、0.25、0.40、0.60和0.75)固溶体。结果发现 Li^+ 占据4a位，而 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 随机占据4c位，而且在富钴的相中结构具有不稳定性。

Andersson等[253]对充电至4.1V的电极的中子散射数据进行了两相拟合，得到的 LiFePO_4 和 FePO_4 的比例为18 :82，他们指出第一周有部分 LiFePO_4 没有转变为 FePO_4 ，存在容量损失，并进一步提出了两种机理对该现象进行解释。

1.7.7 磁性研究

LiMPO_4 结构的磁性研究开始于上世纪60年代[254-257]，磁性结构的不同，反应了材料之间的电子态的差异。 LiMnPO_4 的弱铁磁性可能是由于内在的杂质或者高的磁各相异性，这可能有助于理解 LiMnPO_4 表现出的差的电化学性能。

LiFePO_4 磁化率的倒数在52K处有最小值，表示一个从顺磁到反铁磁的相转变[258]。根据中子衍射数据能得到 LiFePO_4 和 FePO_4 的磁结构[258-260]。

关于 LiCoPO_4 和 LiNiPO_4 [261-267]的磁性质的研究也比较多。

XRD对痕量杂质的检测存在困难，磁性测量对低浓度杂质(如强磁性的 Fe_2O_3 、弱铁磁性的 Fe_2P 等)的检出能够非常敏感[268,269]。Zaghib等[270]还证明在 LiFePO_4 样品表面有 Fe^{3+} 的薄层存在。Ravet等检出了 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 杂质的存在[271]。对于不同的磁性物质，他们的Neel转变温度是不同的。表3列出了不同物质的Neel转变温度。

表 3 文献中不同材料的 Neel 转变温度的比较

材料	T_N	参考文献
LiFePO_4	52K	[272]
LiMnPO_4	35K	[273]
LiCoPO_4	23K	[274]
LiNiPO_4	23K	[274]
$\text{FePO}_4(\text{Orthorhombic})$	15K	[128]
$\text{FePO}_4(\text{triphylite})$	125K	[248]
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$	45K	[67]
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$	45K	[26]
$\text{LiFe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{PO}_4$	39K	[67]
$\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$	36K	This thesis
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	26K	[275]

文献中也报道了 LiFePO_4 单晶的各相异性磁性[276]。Chen等[277]利用traveling solvent floating zone (TSFZ) 合成了 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{FePO}_4$ 单晶，并进行了磁性测量。在平行于a轴、b轴和c轴的方向上，在低于52k时两者都表现

出反铁磁性，但表现各相异性；在纯的 LiFePO_4 单晶中发现，平行于b轴的居里常数（Curie constant）与平行于a轴和c轴方向的居里常数有很大不同；而在掺杂的 $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{FePO}_4$ 单晶中，平行于a轴和平行于c轴的居里常数与纯 LiFePO_4 单晶的居里常数也有不同。

Yamada报道了[278,279]了固溶体 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 以及其脱锂相 $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 的磁性质的研究，其Neel转变温度随y值的改变而有规律地变化。Chen等[280]利用水热法合成了大量的Olivine结构的材料， $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{PO}_4$ 等，并进行了磁性质的测量。

Dai 等[281]计算了 LiMPO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 的自旋交换作用（spin exchange interaction），发现层内的超交换（ J_1 ）、层内的沿 b 方向的超交换（ J_b ）以及层间的沿 b 方向的超交换（ J_2 ）非常重要。由自旋交换（ J_1 ）决定的二维反铁磁平面是和自旋交换（ J_2 ）联系在一起的。

1.7.8 电化学研究

电化学研究方法很多，如恒电流充放电等。在这里主要介绍在测量锂在混合导体中的化学扩散系数的电化学测试技术。为了分别测定电子电导率和扩散系数，Weppner 和Huggins 建立了电位弛豫方法[282-283]，测量对象主要为电子电导占主体的混合导体，该方法可以测定电子与空穴的扩散系数。对于离子电导占一定比例的部分离子导体，Weppner和Huggins 等提出了恒电位间歇滴定技术(PITT)[284]和恒电流间歇滴定技术(GITT)[285]。

1.7.8.1 电流脉冲弛豫技术

电流脉冲弛豫技术是由 Basu 和 Worrel 等[286]在研究锂嵌入式化合物中的锂的表观化学扩散系数时最早使用的。该技术是在电极上施加连续的恒电流扰动，记录和分析每个电流脉冲后电位的响应。在 CPR 技术中，当施加到电池的每个脉冲电流终止时，电池的电压将往脉冲开始前的电位恢复，其变化规律为： $U = f(t^{-1/2})$ ，电池电压的变化可表示为：

$$\Delta U = \frac{V_m \frac{dU}{dx} I \tau}{FA \sqrt{t D_{Li}}} t^{-\frac{1}{2}}$$

式(1)

式(1)中:I——脉冲电流,A

S——脉冲时间,s

 V_m ——摩尔体积, cm^3/mol A——阴极或阳极表面积, cm^2

F——法拉第常数

t——时间,s

l——电极厚度的 1/2

 dU/dx ——放电电压 2 组成曲线上每点的斜率 $dU/dt^{1/2}$ ——弛豫电位(dU 或 ΔU) $\sim t^{1/2}$ 直线的斜率

试验过程中,先测定放电电位与组成的关系曲线,确定每一组成下该曲线的斜率;再由式(2)可知, $dU/dt^{1/2}$ 是直线关系,求出该直线的斜率,就可由式求出扩散系数 D_{Li} 。

1.7.8.2 循环伏安法[287-294]

循环伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV), 可以探测物质的电化学活性、测量物质的氧化还原电位、考察电化学反应的可逆性和反应机理, 以及用于反应速率的半定量分析等, 因此 CV 法已经成为现在研究电化学性质和进行电化学分析的基本手段之一。

循环伏安法选择不会起电极反应的某一电位为初始电位 ϕ_1 , 控制电极电位按指定的方向和速度随时间先行变化, 当电极电位扫描至某一电位 ϕ_2 后, 再以相同的速度逆向扫描至 ϕ_1 , 同时测定电流随电极电位的变化关系。对循环伏安曲线进行数据分析, 可以得到峰电流 (I_p)、峰电势 (ϕ_p)、反应动力学参数、反应历程等诸多信息。同时电极的条件[293]如电极 loading、碳含量、电解液种类、扫描速率以及测试温度等均对 CV 曲线有重要影响。

关于电极反应的动力学和热动力学的信息, 可逆系统的 CV 的特征可以总结为 (1) 在 25 °C 时, 阳极和阴极峰电位为 58mV (2) 没有副反应发生的话, I_{pc}/I_{pa}

= 1 ; (3) 在扩散控制过程中, 峰电流与扫描速率的平方根成正比。

$$i_p = 0.4463F \left(\frac{F}{RT} \right)^{1/2} C^* \nu^{1/2} A D^{1/2} \quad \text{式 (2)}$$

可逆反应的峰电流可以用式 (2) 表达, 其中 n 为发生氧化还原反应的电荷转移数; A 为电极面积; c^* 为起始浓度; ν 为循环伏安的扫速; D 为扩散系数。因为 CV 曲线的峰电流受电解液的影响, 所以得到的扩散系数 D 是一个包括块材中的 Li 的扩散以及锂从电解液界面的穿过的表观常数。

1.7.8.3 交流阻抗法 EIS

交流阻抗法是将一个小振幅的交流电压 (或电流) 信号 (一般为正弦波) 使电极电位在平衡电极电位附近微扰, 在达到稳定状态后, 测量其相应的电流 (或电压) 信号的振幅或相, 依此计算出电极的复阻抗。然后根据等效电路, 通过阻抗谱的分析和参数拟合, 求出电极反应的动力学参数。采用不同频率的激励信号时, 这一方法还能够提供丰富的有关电极反应的机理信息, 如欧姆电阻、吸脱附、电化学反应、表面膜以及电极过程动力学参数等。因此交流阻抗方法是最基本的电化学研究方法之一。

最近, 用传导阻抗分析的方法 (conductive impedance analysis) 可以测量离子/电子混合导体的电子电导和离子电导, 该方法使用一个单电极作为阻塞电极。这种方法已经成功用于测量 SOFC 中固体电解质的离子电导和电子电导[295]。因为锂的表观扩散系数可以由 Nernst-Einstein 方程得到, 所以这种方法可以得到混合导体型电极的锂的表观扩散系数。在 EIS 测量中使用离子阻塞电极, 不会有锂含量的变化, 也不会有锂脱嵌反应发生。

理想平板电极扩散过程在阻抗复屏幕图上表现为与实轴夹角为 45° 的直线。这是测量锂在材料中扩散系数的理想的方法。在复数平面的低频部分, 直线对应于体系的扩散过程, 这一过程被归结为固相中离子的扩散。通过求解扩散方程和一定的初始和边界条件, 得到了扩散系数表达式:

$$[\tilde{D}_{Li}]_{x_0} = \left(\frac{V_M}{\sqrt{2FS}} \left[\frac{dE}{dx} \right]_{x_0} \frac{1}{A} \right)^2 \quad \text{式 (3)}$$

其中 V_M 是摩尔体积, F 是法拉第常数, S 是活性表面积, A 是 Warburg 阻抗直线的斜率。

1.7.8.4 恒电流间歇滴定技术 (Galvanostatic Intermittent Titration Tests, GITT) [296-298]

恒电流间歇滴定技术(GITT)由 Weppner 和 Huggins 提出, 用来测量混合离子导体的扩散系数。实验方法类似于恒电流阶跃的方法。在时间 τ 内对电极施加较小的恒定电流, 测量电极电位随时间的变化, 停止电流后, 记录电极处于平衡态时的终止电压 E_1 。结合库仑滴定实验, 在每次电极平衡时重复上述实验。

从 Fick 第一定律和 Fick 第二定律出发, 当电极体系满足下列条件时:

1. 电极体系为等温绝热体系;
2. 电极体系在施加电流时无体积变化与相变;
3. 电极响应完全由离子在电极内部的扩散控制;
4. $\tau \ll L^2/D$, L 为离子扩散长度;
5. 电极材料中电子电导较大, $t_e \approx 1$ 。

离子在混合导体中的扩散系数满足:

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_m}{AFZ_j} \right)^2 \left[I_0 \left(\frac{dE}{d\delta} \right) / \left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right) \right]^2 \quad \text{式 (4)}$$

当施加的电流足够小时, 电极终态和始态的电位差 ($E_1 - E_0 = \Delta E_s$) 在滴定过程中变化很小, 则式 (4) 可进一步近似为:

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_m}{AFZ_j} \right)^2 \left[I_0 \Delta E_s / \tau \left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right) \right]^2 \quad \text{式 (5)}$$

当 $E \sim t$ 曲线为线性时, 则:

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_m}{AFZ_j} \right)^2 \left[I_0 \Delta E_s / \Delta E t \right]^2 \quad \text{式 (6)}$$

在实际测量中, 由于电极表面积 A 、库仑滴定曲线的 $dE/d\delta$ 以及终态平衡电位 E_1 均不容易准确测量, 因此利用 GITT 方法测定多孔粉末电极的扩散系数不太

准确。此外，在锂离子电池的电极体系中，电极的动力学速率控制步骤不一定是扩散控制，此时 GITT 方法是不适用的。

1.7.8.5 电位阶跃技术 (Potential-step chronoamperometry , PSCA)

电位阶跃技术(PSCA)是电化学研究中常用的暂态研究方法，可根据阶跃后的 $I \sim t^{1/2}$ 关系曲线及 Cottrell 方程求扩散系数。Pyun [299]及 Funabiki[300]等将该技术用于测定锂离子电池负极材料石墨中的嵌入过程的扩散系数。Hong 等[301]将此方法应用到 LiFePO_4 材料，他们采用的方法如下：先在一定电位下恒定一定时间，使电极中的锂离子扩散至均匀状态，然后再从恒电位仪上给出一个电位阶跃信号，电池中就有暂态电流产生，最后这个电位又达到一个新的平衡，记录这个电位阶跃过程中暂态电流随时间的变化，根据记录的电流 ~ 时间暂态曲线与理论计算的电流 ~ 时间暂态曲线可求出 D_{Li} 。

虽然离子电导对取得高的电化学性能至关重要，但是由于 LiFePO_4 和 FePO_4 之间的相转变导致了非常平坦的电压，所以用标准的方法例如 EIS、GITT 等很难准确测量 LiFePO_4 中的锂的表观化学扩散系数[302]。EIS 和 GITT 被证明对于测量固溶体中的扩散系数是有效的。三电极的 EIS 和 GITT 仅仅适于测量两相反应中的有效扩散系数。 LiFePO_4 和 FePO_4 的有效扩散系数分别为 1.8×10^{-14} 和 $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，比理论计算的结果要小 7 个数量级[303]。相对于嵌锂能力来说， LiFePO_4 的脱锂能力要好一些，也就是说锂在 FePO_4 中的扩散要比在 LiFePO_4 要容易一些[304]。最近，用传导阻抗分析的方法 (conductive impedance analysis) 可以测量离子/电子混合导体的电子电导和离子电导。使用一个单电极作为阻塞电极。这种方法已经成功用来测量 SOFC 中固体电解质的离子电导和电子电导 [305]。因为锂离子的扩散系数可以由 Nernst-Einstein 方程得到，所以这种方法可以得到混合导体型电极中锂的表观化学扩散系数。在 EIS 测量中使用离子阻塞电极，不会有锂含量的变化，也不会有锂脱嵌反应发生。

在传统的测试方法中，根据已知混合导体电极体系的参数 (比如材料的摩尔体积 V_m 、电极的真实面积 A 和电极库仑滴定曲线的斜率 dE/dx 等) 就可以得出锂在混合导体中的化学扩散系数。然而这些参数是很难准确测量的，另外像库仑滴定曲线的测量非常繁琐。因此用不同方法测得的扩散系数往往相差很大甚至没

有可比性。

另外,在使用上述方法测量时,在电极体系中一般都有电流通过,因此往往存在电迁移和副反应的影响,所以测得的扩散系数不是严格的扩散系数。

除此之外,像电化学阻抗谱一类的交流电技术一般测得的是平均结果,对离子单方向的扩散过程的研究就无能为力了,必须要借助其它手段才行。王庆等[306]利用电位弛豫技术 Potential Relaxation Technique 在理论方面解决了上述问题,可以用作化学扩散系数测量的有效手段。在本论文第三章中有详细介绍。

第八节 本论文的主要内容

本论文的序言介绍了 LiFePO_4 的发展历史以及目前的研究现状,提到了目前 LiFePO_4 材料的研究热点。其中包括对 LiMPO_4 固溶体以及金属离子掺杂的研究。因此,本论文的第三章是关于碳包覆 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 材料的电化学性能,利用电位弛豫技术测定了锂在材料中的表观化学扩散系数。第四章是关于碱金属离子掺杂后对 LiFePO_4 结构以及电子电导的影响。

参考文献

- [1] C. Bjoerling, A. Westgren, et al., *Geol. Foren. Forhandl*, 60, 67(1938)
- [2] R. P. Santoro, R. E. Newnham, *Acta Cryst.* 22, 344(1967)
- [3] O. V. Yakubovich, M. A. Simonov, N.V. Academician, *Sov. Phys. Dokl.* 22(7), 347(1977)
- [4] E. R. William, R.P. Donald, *American mineralogist*, 57,45(1972)
- [5] A. Victora, L. E. Streltsov et al., *Acta Cryst.* B49, 147(1993)
- [6] A. K. Padhi, K. S. Nanjundawamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem Soc.* 144(4),1188(1997)
- [7] L. Arthur, J. Rakovan, J. M. Hughes, *The Canadian Mineralogist*,42, 1105 (2004)
- [8] D. Arcona, A. Zorkoa, P. Cevca, R. Dominkoc, M. Belec, J. Jamnikc, Z. Jaglicic, I. Golosovskye, *J. Phys. Chem. Solids*,65,1773(2004)
- [9] A. S. Andersson et al., *Solid State Ionics* 130,41(2000)
- [10] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*,148, A224(2001)
- [11] C. Masquelier, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 135, 228(1998)
- [12] V. Lemos, S. Guerini, F.J. Mendes, et al. *Solid State Ionics*, 177, 1021(2006)
- [13] S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, *Nat. Mater.* 1(2),123(2002)

- [14] J. Yang, J.J. Xu, *J. Electrochem. Soc.* 153(4), A716 (2006)
- [15] A.S. Andersson, B.Kalska, L. Haggstrom, et al., *Solid State Ionics*, 130,41(2000)
- [16] P. P. Prosine, M. Lisi, D. Zane, et al., *Solid State Ionics*, 148,45(2002)
- [17] S.F. Yang, Y.N. Song, P.Y. Zavalij, et al., *Eletrochem. Commun.* 4,239 (2002)
- [18] A. Yamada, M. Yonemura, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 8(1),A55(2005)
- [19] M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, 148,283(2002)
- [20] D. M. Rojas, J. B. Leriche, C. Delacourt, P. Poizot, M. R. Palacin, J.M. Tarascon, *Eletrochem. Commun.* 9,708 (2007)
- [21] C. Delacourt, P. Poizot, J. M. Tarascon, C. Masquelier, *Nat. Mater.*, 4, 254(2005)
- [22] S. Franger, C. Benoit, C. Bourbon, F. Le Cras, *J. Phys. Chem. Solids*, 67,1338 (2006)
- [23] T. Drezen, N.H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono, I. Exnar, *J. Power Sources* 174,949 (2007)
- [24] N. Ilchev, Y.k. Chen, S. Okadac, J. Yamaki, *J. Power Sources* 119, 749 (2003)
- [25] D. Zane, M. Carewska, S. Scaccia, F. Cardellini, *Electrochimica Acta*, 49, 4259 (2004)
- [26] 中国科学院物理研究所博士论文, 王德宇 (2005)
- [27] M. Takahashi, H. Ohtsuka, K. Akuto, and Y. Sakurai, *J. Electrochem. Soc.*, 152(5),A899(2005)
- [28] Ping H., Xiao Zh., Y.G. Wang, L. Cheng, Y.Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2),A144(2008)
- [29] C.Y. Ouyang, S.Q. Shi, Q. Fang, M.S. Lei, *J. Power Sources*,175,891(2008)
- [30] N. Kalaiselvi, C.H. Doh, C.W. Park, S.I. Moon, M. S. Yun, *Eletrochem. Commun.* 6,1110(2004)
- [31] N. Jayaprakash, N. Kalaiselvi, *Eletrochem. Commun.* 9,620 (2007)
- [32] J. Jiang, J.R. Dahn, *Eletrochem. Commun.* 6,39(2004)
- [33] M. Takahashi, Sh. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *Solid State Ionics*,148,283(2002)
- [34] W.H. Kong, Hong Li, X.J. Huang, L. Q. Chen, *J.Power Sources* 142,285(2005)
- [35] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5,A231 (2002)
- [36] N. Kosova, E. Devyatkina, *Solid State Ionics* 172,181(2004)
- [37] S.J. Kwon, C.W. Kim, W.T. Jeong, K.S. Lee, *J. Power Sources* ,137,93(2004)
- [38] X.Z. Liao, Z.F.Ma, L.Wang, X.M. Zhang, Y. Jiang, Y.S. He, *Eelctrochem.Solid State Lett.* 7,A522(2004)
- [39] S. Franger, C. Bourbon, F.L. Cras, *J. Electrochem. Soc.* 151, A1024 (2004)
- [40] S. Franger, F.L. Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sources* 252,119(2003)
- [41] M.-R. Yang, W.-H. Ke, S.-H. Wu, *J. Power Sources* 146,539(2005)
- [42] G. Arnold et al., *J. Power Sources* ,119-121,247 (2003)
- [43] S. Scaccia, M. Carewska, P. Wisniewski, P.P. Prosini, *Mater. Res. Bull.* 38,1155 (2003)
- [44] Z. Xu, L. Xua, Q.Y. Lai, X.Y. Ji, *Mater. Chem. Phys.* 105, 80 (2007)
- [45] T.-H. Cho, H.-T. Chung, *J. Power Sources* 133,272 (2004)
- [46] M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukaw, M. Suhar, *J.Power Sources* 119-121,258(2003)
- [47] K.S. Park, J.T. Son, H.T. Chung, S.J. Kim, C.H. Lee, H.G. Kim, *Eletrochem. Commun.* 5, 839 (2003)
- [48] K. Konstantinow, S. Bewlay, G.X.Wang, M. Lindsay, J.Z.Wang, H.K. Liu, S.X. Dou, J.-H. Ahn, *Electrochim. Acta* 50, 421 (2004)
- [49] G.X.Wang, S.L. Bewlay, K. Konstantinov, H.K. Liu, S.X. Dou, J.-H. Ahn, *Electrochim.*

- Acta* ,50, 443 (2004)
- [50] G.X.Wang, S. Bewlay, J. Yao, J.H. Ahn, S.X. Dou, H.K. Liu, *Electrochem.Solid-State Lett.* 7, A503 (2004)
- [51] Seo Hee Ju, Yun Chan Kang *Mater. Chem. Phys.* 107, 328 (2008)
- [52] M. R. Yang, T.H. Teng, S.H. Wu, *J. Power Sources* ,159, 307 (2006)
- [53] J.F. Ni, H.H. Zhou, J.T. Chen, X.X. Zhang , *Materials Letters* ,61,1260 (2007)
- [54] B. Wang, Y.L. Qiu, Li Yang, *Eletrochem. Commun.* 8, 1801 (2006)
- [55] Y.Q. Wang, J.L. Wang, J. Yang,Y.N. Nuli, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 2135 (2006)
- [56] P.P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, S. Passweini, M.Pasquali, *J. Electrochem. Soc.* 149, A886 (2002)
- [57] P.P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, M. Pasquali, *Electrochim.Acta*, 48, 4205 (2003)
- [58] A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (3), A224 (2001)
- [59] 中国科学院物理所博士论文, 王德宇, (2005)
- [60] D.K. Kima, H.M. Park, S.J. Jung, Y. U. Jeong, J.H. Lee, J.J. Kima, *J. Power Sources* ,159, 237 (2006)
- [61] J. Barker, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6(3), A53 (2003)
- [62] O.V. Yakubovich, M.A. Simonov, N.V. Belov, *Soviet Physics-Doklady* 22, 347 (1977)
- [63] J.J. Chen, S.J. Wang, M. Stanley Whittingham *J. Power Sources* ,174, 442 (2007)
- [64] S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Eletrochem. Commun.* 3, 505(2001)
- [65] J.J. Chen, M.S. Whittingham, *Eletrochem. Commun.* 8, 855 (2006)
- [66] S. Yang, Y. Song, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Eletrochem. Commun.*4, 239 (2002)
- [67] J.J. Chen, M.J. Vacchio, S.J. Wang, N. Chernova, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Solid State Ionics* 178, 1676 (2008)
- [68] K. Kanamur, S. Koizumi, K. Dokko, *J. Mater. Sci.* 43, 2138 (2008)
- [69] S. Tajimi, Yosuke Ikeda, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda, Mineo Sato* S. Tajimi et al. / *Solid State Ionics* ,175, 287 (2004)
- [70] K. Dokko, K. Shiraishi, K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.* 152, A2199 (2005)
- [71] K. Dokko, S. Koizumi, K. Kanamura, *Chem. Lett.* 35, 338 (2006)
- [72] C.B. Xua, J. Lee, A. S. Teja, *J. Supercritical Fluids*,44, 92 (2008)
- [73]J. Lee, A.S. Teja, *J. Supercritical Fluids* ,35, 83 (2005)
- [74] B. Ellis, Wang Hay Kan, W. R. M. Makahnouk and L. F. Nazar *J. Mater. Chem.* 17, 3248 (2007)
- [75] G. Meligrana, C. Gerbaldi, A. Tuel, S. Bodoardo, N. Penazzi, *J. Power Sources* ,160, 516 (2006)
- [76]M. M. Doeff, R. Finones, Yaoqin H., 11th International Meeting on Lithium Battery (IMLB) [C] . Monterey, CA ,USA (2002)
- [77] Y. Sundarayya, K.C. K. Swamy, C.S. Sunandana, *Materials Research Bulletin* 42, 1942 (2007)
- [78] M.A.E. Sanchez, G.E.S. Brito, M.C.A. Fantini, G.F. Goya, J.R. Matos, *Solid State Ionics* 177, 497 (2006)
- [79] Y. Hu, M.M. Doeff, R. Kostecki, R. Finones, *J. Electrochem. Soc.* 151, A1279 (2004)
- [80] J. Yang, J.J. Xu, *J. Electrochem. Soc.* 153(4), A716 (2006)
- [81] J. Yang, J.J. Xu, *Eelctrochem. Solid State Lett.* 7, A515 (2004)

- [82] M. Piana, B.L. Cushing, J.B. Goodenough, N. Penazzi, *Solid State Ionics*, 175 233 (2004)
- [83] D.H. Kim, J. Kim, *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 734 (2007)
- [84] D. H. Kim, T. R. Kim, J. S. Im, J.W. Kang, J. Kim, *Phys. Scr. T*, 129, 31 (2007)
- [85] D.H. Kim, J. Kim, *Electrochem. Solid State Lett.*, 9(9), A439 (2006)
- [86] N. Ravet, J. B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, M. Armand, *Electrochem. Soc. Meet. Abstr.*, 196, 127 (1999)
- [87] N. Ravet, S. Besner, M. Simoneau, A. Vallee, M. Armand, *Hydro-Que'bec, Can. Pat.*, 2,270,771.
- [88] H. Huang, S. C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, A170 (2001)
- [89] Y. Hu, M. M. Doeff, R. Kostecki, and R. Fiñones, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1279 (2004)
- [90] J. D. Wilcox, M. M. Doeff, M. Marcinek, R. Kostecki, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (5) A389 (2007)
- [91] M. M. Doeff, Y.Q. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6(10), A207 (2003)
- [92] R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources* 119–121, 770 (2003)
- [93] J. Shim, A. Guerfi, K. Zaghib, et al., Abs. 374, 204th Meeting, The Electrochemical Society, Inc. (2003)
- [94] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Electrochem. Soc.*, 152(3) A607 (2005)
- [95] L.N. Wang, X.C. Zhan, Z.G. Zhang, K.L. Zhang, *J. Alloy. Comp.* 456, 461 (2008)
- [96] K. F. Hsu, S. Y. Tsay, B. J. Hwang, *J. Mater. Chem.* 14, 2690 (2004)
- [97] M. M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6, A207 (2003)
- [98] Z. Chen and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1184 (2002)
- [99] I. Belharouak, C. Johnson, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, 7, 983 (2005)
- [100] A. A. Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J. B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, C. M. Julien, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1692 (2006)
- [101] N.J. Yun, H. W. Ha, K.H. Jeong, H. Y. Park, K. Kim, *J. Power Sources* 160, 1361 (2006)
- [102] C.H. Mi, X.B. Zhao, G.S. Cao, *J. Electrochem. Soc.* 152, A483 (2005)
- [103] G. T. K. Fey, T. L. Lu, *J. Power Sources* 178, 807 (2008)
- [104] M.M. Doeff, J.D. Wilcox, R. Kostecki, G. Lau, *J. Power Sources* 163, 180 (2006)
- [105] G.X. Wang, L. Yang, Y. Chen, J.Z. Wang, S. Bewlay, H.K. Liu, *Electrochimica Acta* 50, 4649 (2005)
- [106] Z.H. Chen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149(9) A1184 (2002)
- [107] K. Striebel, J. Shim, V. Srinivasan, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 152(4) A664 (2005)
- [108] H. Liu, L.J. Fu, H.P. Zhang, J. Gao, C. Li, Y.P. Wu, H.Q. Wu, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9(12), A529 (2006)
- [109] C.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.* 1, 123 (2001)
- [110] Z.P. Guo, H. Liu, S.X. Dou, Abs. 376, 204th Meeting, The Electrochemical Society, Inc (2003)
- [111] K.F. Hsu, S.Y. Tsay, B.J. Hwang, Abs. 288, IMLB 12 Meeting, The Electrochemical Society, Inc (2004)
- [112] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, *Nat. Mater.* 3, 147 (2004)
- [113] N. Ravet, A. Abouimrane & M. Armand, *Nature Materials*, 2, 702, (2003)

- [114] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J.-B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Ionics* 177, 333 (2006)
- [115] S. Shi, L. Liu, C. Ouyang, D.S.Wang, Z.Wang, L. Chen, X. Huang, *Phys. Rev., B* 68,195,108(2003)
- [116] 中国科学院物理研究所博士学位论文, 施思齐 (2004)
- [117] Islam MS, Driscoll DJ, Fisher CAJ, Slater PR *Chem Mater.* 17, 5085 (2005)
- [118] A. Yamada, Y. Kudo, K.Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 148 A747 (2001)
- [119] D. Y. Wang, Z. X. Wang, X. J. Huang, L. Q. Chen, *J. Power Sources* 146, 580 (2005)
- [120] A. Yamada, Y. Kudo, K.Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 148, A1153, 43 (2001)
- [121] Atsuo Yamada, Sai-Cheong Chung, *J. Electrochem. Soc.*, 148(8) A960 (2001)
- [122] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.M. Tarascon, C. Masquelier, *Chem. Mater.*, 16, 93 (2004)
- [123] J. Molenda, W. Ojczyk, J. Marzec *J. Power Sources* 174, 689 (2007)
- [124] N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, K. Nikolowski, M. Hinterstein, C. Baehtz, H. Ehrenberg, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, A379 (2005)
- [125] T. Nakamura, K. Sakumoto, S. Seki, Y. Kobayashi, M. Tabuchi, Y. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* 154, A1118 (2007)
- [126] G.H. Li, H. Azuma, M. Tohda, *J. Electrochem. Soc.* 149, A743 (2002)
- [127] J. J. Chen, M. J. Vacchio, S. J. Wang, N. Chernova, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Solid State Ionics* 178, 1676 (2008)
- [128] Y.Y.Song, P. Y. Zavalij, M. Suzuki, M. S. Whittingham, *Inorg. Chem.* 41, 5778 (2002)
- [129] Anton Nyttén, John O. Thomas, *Solid State Ionics* 177, 1327 (2006)
- [130] N. Penazzi, M. Arrabito, M. Piana, S. Bodoardo, S. Panero, I. Amadei *J.European Ceramic Society* , 24, 1381 (2004)
- [131] D. Y. Wang, H. Li, S. Q. Shi, X. J. Huang, L. Q. Chen, *Electrochimica Acta* 50 ,2955 (2005)
- [132] G. Liang, R. E. Benson, J. Y. Li, D. Vaknin, L. M. Daniels, *Acta Cryst. E* 63, i73 (2007)
- [133] D. Shanmukaraj, R. Murugan, *Ionics* 10, 88 (2004)
- [134] J. Wolfenstine, J. Allen, *J. Power Sources* 136, 150 (2004)
- [135] F. Croce, A.D. Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, *Electrochem, Solid State Lett.* 5, A47 (2002)
- [136] J. Morales, J. S. Pena, E. R. Castellon, S. Franger, *Electrochimica Acta* 53, 920 (2007)
- [137] K.S. Park, J.T. Son, H.T. Chung, S.J. Kim, C.H. Lee, K.T. Kang, H.G. Kim, *Solid State Commun.* 129, 311 (2004)
- [138] H. Liu, G.X. Wang, D. Wexler, J.Z. Wang, H.K. Liu, *Eletrochem. Commun.* 10, 165 (2008)
- [139] B. León, C. P. Vicente, J. L. Tirado, P. Biensan, C. Tessier, *J. Electrochem. Soc.* 155(3), A211(2008).
- [140] Y.S. Hu, Y.G. Guo, R. Dominko, M. Gaberscek, J. Jamnik, J. Maier, *Adv. Mater.* 19, 1963 (2007)
- [141] D.H. Kim,J.S.Im,J.W.Kang,E.J. Kim,H.Y. Ahn, J.Kim,*J. Nanosci. Nanotech.* 7, 3949 (2007)
- [142] J. Lee, A. S. Teja, *Mater. Lett.*, 60, 2105 (2006)
- [143] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, and C. Masquelier, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9, A352 (2006)
- [144] Z.H. Xu, L. Xu, Q.Y. Lai, X.Y. Ji, *Mater. Chem.Phys.* 105, 80 (2007)
- [145] C. Daiwon, P.N. Kumta, *J. Power Sources* 163, 1064 (2007)

- [146] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Strobele, C. Vogler, M. W. Mehrens, *J. Power Sources* 119-121,247 (2003)
- [147] J.K. Kim, G. Cheruvally, J.W. Choi, J.Uk Kim, J.H. Ahn, G.B. Cho, K.W. Kim, H.J. Ahn, *J. Power Sources* 166, 211 (2007)
- [148] N.H. Kwon, T. Drezen, I. Exnar, I. Teerlinck, M. Isono, Michael Graetzel, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 9(6), A277 (2006)
- [149] M. Piana, B.L. Cushing, J.B. Goodenough, N. Penazzi, *Solid State Ionics* 175, 233 (2004)
- [150] C.B. Xu, J. Lee, A. S. Teja, *J. Supercritical Fluids* 44, 92 (2008)
- [151] C. R. Sides, F. Croce, V. Y. Young, C. R. Martin, B. Scrosati, *Electrochem. Solid- State Lett.* 8, A484 (2005)
- [152] M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, *Solid State Ionics* 176, 1801 (2005)
- [153] J.B. Lu, Z.L. Tang, Z.T. Zhang, W.C. Shen, *Materials Research Bulletin*, 40, 2039 (2005)
- [154] J.B. Lu, Z.L. Tang, Z.T. Zhang, W.C. Shen, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (7), A1441 (2005)
- [155] A. S. Andersson, J. O. Thomas, *J. Power Sources*, 97-98, 498 (2001)
- [156] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 130, 41 (2000)
- [157] V. Srinivasan, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1517 (2004)
- [158] V. Srinivasan, J. Newman, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 9(3), A110 (2006)
- [159] G.Y. Chen, X.Y. Song, T. J. Richardson, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 9(6), A295 (2006)
- [160] S. Chang, A. Hsiao, A. S. Gozdz, ECS Meeting, Cancun, Mexico, November 2006
- [161] N. Meethong, H.Y. S. Huang, S. A. Speckman, W. C. Carter, Y.M. Chiang, *Adv. Funct. Mater.* 17, 1115 (2007)
- [162] N. Meethong, H.Y. S. Huang, S. A. Speckman, W. C. Carter, Y.M. Chiang, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10, A134 (2007)
- [163] C. Wang, J. Hong, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10, A65 (2007)
- [164] J. Hong, C. Wang, U. Kasavajjula, *J. Power Sources* 162, 1289 (2006)
- [165] C. S. Wang, U. S. Kasavajjula, P. E. Arce, *J. Phys. Chem. C* 111, 16656 (2007)
- [166] P. P. Prosini, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (10), A1925 (2005)
- [167] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.B. Leriche, M. Morcrette, J.M. Tarascon, C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.* 152(5), A913 (2005)
- [168] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J. M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 18(23), 5527 (2006)
- [169] C. Delacourt, P. Poizot, J.M. Tarascon, C. Masquelier, *Nat. Mater.* 4, 254 (2005)
- [170] C. Delacourt, J. R. Carvajal, B. Schmitt, J.M. Tarascon, C. Masquelier, *Solid State Sciences*, 7, 1506 (2005)
- [171] J. L. Dodd, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 9(3), A151 (2006)
- [172] R. Stevens, J. L. Dodd, M. G. Kresch, R. Yazami, B. Fultz, B. Ellis, L. F. Nazar, *J. Phys. Chem. B*, 110, 22732 (2006)
- [173] G.Y. Chen, X.Y. Song, T.J. Richardson, *J. Electrochem. Soc.*, 154(7) A627 (2007)
- [174] A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, *Nat. Mater.*, 5, 356 (2006)
- [175] Y.M. Chiang, N. Meethong, H.Y. S. Huang, W. C. Carter, S. Chang, A. Hsiao, A. S. Gozdz, ECS Meeting, Cancun, Mexico, November (2006)

- [176] A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 8(8), A409 (2005)
- [177] V. Srinivasan, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1517 (2004)
- [178] V. Lemos a, S. Guerini, J. M. Filho, S.M. Lala, L.A. Montoro, J.M. Rosolen, *Solid State Ionics*, 177, 1021 (2006)
- [179] S.Y. Chung, T. Bloking, Y.M. Chiang, *Nat. Mater.* 1(2), 123 (2002)
- [180] A. S. Andersson, A.B. Kalska, Li. Haggstrom, *Solid State Ionics*, 130, 41(2000)
- [181] S.Y. Chung, Y.M. Chiang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(12) A278 (2003)
- [182] M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, 148, 283 (2002)
- [183] S. Q. Shi, L. J. Liu, C. Y. Ouyang, D. S. Wang, Z. X. Wang, L. Q. Chen, X. J. Huang, *Phys. Rev. B*, 68, 195108 (2003)
- [184] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J. B. Leriche, M. Morcette, J. M. Tarascon, C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.* 152, A913 (2005)
- [185] Y.N. Xu, S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, W. Y. Ching, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A131 (2004)
- [186] P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, *Solid State Ionics* 148, 45 (2002)
- [187] C. S. Wang, U. S. Kasavajjula, P. E. Arce, *J. Phys. Chem. C*, 111, 16656 (2007)
- [188] S. Franger, F. L. Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5, A231 (2002)
- [189] A. Eftekhari, *J. Electrochem. Soc.* 151, A1456 (2004)
- [190] R. Amin, P. Balaya, Joachim Maier, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10, A13 (2007)
- [191] C. S. Wang, J. Hong, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10, A65 (2007)
- [192] W. Ojczyk, J. Marzec, J. Dygaz, F. Krok, R. S. Liu, J. Molenda, *Materials Science-Poland*, 24, 103 (2006)
- [193] H. Liu, C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, Y.P. Wu, H.Q. Wu, *J. Power Sources*, 159, 717 (2006)
- [194] S.W. Song, R. P. Reade, R. Kostecki, K. A. Striebel, *J. Electrochem. Soc.* 153, A12 (2006)
- [195] J. Molenda, W. Ojczyk, K. Świerczek, W. Zając, F. Krok, J. Dygaz, R. Sh. Liu, *Solid State Ionics*. 177, 2617 (2006)
- [196] D. Morgan, A.V. Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A30(2004)
- [197] A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. Kalska, and L. Häggström, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3, 66 (2000)
- [198] C.Y. Ouyang, S.Q. Shi, Z.X. Wang, X.J. Huang, L.Q. Chen, *Phys. Rev. B* 69, 104303 (2004)
- [199] M.S. Islam, D.J. Driscoll, CAJ. Fisher, P.R. Slater, *Chem Mater.* 17, 5085 (2005)
- [200] P. Amin, P. Balaya, J. Maier, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10, A13 (2007)
- [201] G.Y. Chen, X.Y. Song, T. J. Richardson, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 9(6), A295 (2006)
- [202] V. Srinivasan, J. Newman, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9, A110 (2006)
- [203] C. Delacourt, C. Wurm, P. Reale, M. Morcrette, C. Masquelier, *Solid State Ionics*, 173, 113 (2004)
- [204] X.F. Guo, W.P. Ding, X.G. Wang, Q.J. Yan, *Chem. Commun.*, 709, (2001)
- [205] B. Z. Tian, X.Y. Liu, B. Tu, C.Z. Yu, J. Fan, L.M. Wang, S.H. Xie, G. D. Stucky, D.Y. Zhao, *Nature Materials*, 3, 159 (2003)
- [206] Z.C. Shi, Y.X. Li, W.L. Ye, Y. Yang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(8), A396 (2005)
- [207] Z.C. Shi 1, A. Attia, W.L. Ye, Q. Wang, Y.X. Li, Y. Yang, *Electrochimica Acta* 53, 2665 (2008)
- [208] J.S. Pen, P. Soudan, C. O. Arean, G. T. Palomino, S. Franger, *J Solid State Electrochem.* 10, 1

- (2006)
- [209] P. P. Prosini, M. Lisi, S. Scaccia, M. Carewsk, F. Cardellini, M. Pasquali, *J. Electrochem. Soc.*, 149(3), A297 (2002)
- [210] Y.N. Song, S.F. Yang, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Materials Research Bulletin*, 37, 1249(2002)
- [211] S. Okada, T. Yamamoto, Y. Okazaki, J. Yamaki, M. Tokunaga, T. Nishida, *J. Power Sources* 146, 570 (2005)
- [212] T. Shiratsuchi, S. Okada, J. Yamaki, T. Nishida, *J. Power Sources* 159, 268 (2006)
- [213] P. P. Prosini, M. Carewsk, S. Scacci, P. Wisniewski, S. Passerini, M. Pasquali, *J. Electrochem. Soc.*, 149(7), A886 (2002)
- [214] B.F. Wang , Y.L. Qiu, S.Y. Ni, *Solid State Ionics* ,178, 843 (2007)
- [215] A. A. Salah, P. Jozwiak, K. Zaghib, J. Garbarczyk, F. Gendron, A. Maugerd, C.M. Julien, *Spectrochimica Acta Part A* 65,1007 (2006)
- [216] C. M. Burba , R. Frech, *J. Power Sources* 172, 870 (2007)
- [217] C.M. Burba, R. Frech, *Electrochimica Acta* 52, 780 (2006)
- [218] C.M. Burba, R. Frech, *J. Electrochem. Soc.*, 151(7) A1032 (2004)
- [219] C.M. Burba, R. Frech *Spectrochimica Acta Part A* 65,44 (2006)
- [220] C. V. Ramana, A. A. Salah, S. Utsunomiya, U. Becker, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Chem. Mater.* 18, 3788 (2006)
- [221] D. X. Gouveia, V. Lemos, J. A. C. Paiva, A. G. S. Filho, J. M. Filho *Phys. Rev. B* 72, 024105 (2005)
- [222] W. Paraguassu, P. T. C. Freire, V. Lemos, S.M. Lala, L.A. Montoro, J. M. Rosolen, *J. Raman Spectrosc.* 36, 213 (2005)
- [223] K. Dokko, K. Shiraishi, K. Kanamur, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (11), A2199 (2005)
- [224] C. M. Julien , K. Zaghib , A. Mauger , M. Massot , A.A. Salah, M. Selmane, F. Gendron, *J. Appl. Phys.*100, 063511 (2006)
- [225] J. L. Dodd, I. Halevy, B. Fultz, *J. Phys. Chem. C*, 111(4), 1564 (2007)
- [226] W.H. Kong, H. Li, X.J. Huang, L.Q. Chen, *J. Power Sources* 142, 285 (2005)
- [227] J. M. Mays, *Phys. Rev.* 131(1), 38 (1963)
- [228] N. Dupré, J. Oliveri, J. Degryse, J. F. Martin, D. Guyomard, *Ionics*, in press
- [229] M. C. Tucker, M. M. Doeff, T. J. Richardson, R. Finones, J. A. Reimer, E. J. Cairnsa, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5(5), A95 (2002)
- [230] S. Miao, M. Kocher, P. Rez, B. Fultz, R. Yazami, C.C. Ahn, *J. Phys. Chem. A*, 111,4242 (2007)
- [231] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Y.Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 18, 5520 (2006)
- [232] Y.H. Rho, L. F. Nazar, L. Perry, D. Ryan, *J. Electrochem. Soc.*, 154(4), A283 (2007)
- [233] S.T. Myung, S. Komaba, N. Hirosaki, H. Yashiro, N. Kumagai, *Electrochimica Acta* 49, 4213 (2004)
- [234] H.H. Chang, C.C. Chang, H.C. Wub, M.H. Yang, H.S. Sheu, N.Li. Wua, *Eletrochem. Commun.* 10, 335 (2008)
- [235] H. C. Shin, K. Y. Chung, W. S. Min, D.J. Byun, H. Jang, B. W. Cho, *Eletrochem. Commun.*10, 536 (2008)
- [236] W.S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen, K. Zaghib, X.Q. Yang, *Electrochem. Solid-State Lett.*,

- 9(9), A415 (2006)
- [237] M. Abbate, S. M. Lala, L. A. Montoro, J. M. Rosolen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(6), A288 (2005)
- [238] M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J.B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Electrochimica Acta* 47, 3137 (2002)
- [239] A. Deb, U. Bergmann, E. J. Cairns, S. P. Cramer, *J. Synchrotron Rad.* 11, 497 (2004).
- [240] A. Deb, U. Bergmann, E. J. Cairns, S. P. Cramer, *J. Phys. Chem. B*, 108, 7046 (2004).
- [241] A. Deb, U. Bergmann, S.P. Cramer, E. J. Cairns, *Electrochimica Acta* 50, 5200 (2005)
- [242] O. Haas, A. Deb, E. J. Cairns, A. Wokaun, *J. Electrochem. Soc.*, 152(1) A191 (2005)
- [243] G.H. Li, Y. Kudo, K.Y. Liu, H. Azuma, M. Tohda, *J. Electrochem. Soc.*, 149(11) A1414 (2002)
- [244] A. Hunt, W.Y. Ching, Y.M. Chiang, A. Moewes, *Phys. Rev. B* 73, 205120 (2006)
- [245] A. Hunt, A. Moewes, W.Y. Ching, Y.M. Chiang, *J. Phys. Chem. Solids* 66, 2290 (2005)
- [246] N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, K. Nikolowski, M. Hinterstein, C. Baehtz, H. Ehrenberg, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(8) A379 (2005)
- [247] R.P. Santoro, R.E. Newnham, *Acta Crystallogr.* 22, 344 (1967)
- [248] R. J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, *Chem. Mater.* 15, 4082 (2003)
- [249] J.Y. Li, V. O. Garlea, J. L. Zarestky, D. Vaknin, *Phys. Rev. B* 73, 024410 (2006)
- [250] A. Yamada, H. Koizumi, S.I. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, *Nat. Mater.* 5, 357 (2006)
- [251] R. Stevens, J. L. Dodd, M. G. Kresch, R. Yazami, B. Fultz, B. Ellis, L. F. Nazar,
- [252] A. Nytén, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* 177, 1327 (2006)
- [253] A. S. Andersson, J. O. Thomas, *J. Power Sources*, 97-98, 498 (2001)
- [254] M. Mercier, J. Gareyte, E.F. Bertaut, C. R. Acad. Sci. Paris B 264, 979 (1967)
- [255] E.F. Bertaut, M. Mercier, *Mater. Res. Bull.* 6, 907 (1971)
- [256] J.P. Rivera, H. Schmid, *Ferroelectrics* 161, 91 (1994)
- [257] J.P. Rivera, *Ferroelectrics* 161, 147 (1994)
- [258] R. P. Santoro, R.E. Newnham, *Acta Cryst.* 22, 344 (1967)
- [259] R. J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, *Chem. Mater.* 15, 4082 (2003)
- [260] J.Y. Li, V. O. Garlea, J. L. Zarestky, D. Vaknin, *Phys. Rev. B* 73, 024410 (2006)
- [261] Vaknin, Zarestky, Miller, Ribera, *Phys. Rev. B* 65, 224414 (2006)
- [262] B. B.V. Aken, J.P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, *Nature* 449, 702
- [263] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott *Nature* 442, 759 (2006)
- [264] K. M. Rabe, *Nature* 449, 674 (2007)
- [265] Kharchenko et al. *Low Temp. Phys.* 29 (7), 580 (2003)
- [266] I. Kornev, M. Bichurin, J.P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A. G. M. Jansen, P. Wyder, *Phys. Rev. B* 62 (18) 12 247 (2006)
- [267] I. Kornev, J.P. Rivera, S. Gentil, A.G.M. Jansen, M. Bichurin, H. Schmid, P. Wyder, *Physica B* 271, 304 (1999)
- [268] A. Salah, C.M. Julien, F. Gendron, *Materials Science and Engineering B*, 129, 232 (2006)
- [269] K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Ionics*, DOI 10.1007/s11581-007-0181-0
- [270] K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Chem. Mater.*, 20, 462 (2008)
- [271] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghib, J.B. Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *Chem. Mater.*, 19(10), 2595 (2007)
- [272] R. P. Santoro, R.E. Newnham, *Acta Cryst.* 22, 344 (1967)
- [273] J.M. Mays, *Phys. Rev.*, 131(1), 38 (1963)

- [274] R. P. Santoro, D. J. Segal, R. E. Newman, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1192 (1966)
- [275] K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Ionics*, DOI10.1007/s11581-007-0181-0
- [276] G. Liang, K. Park, J. Y. Li, R. E. Benson, D. Vaknin, J. T. Markert, M. C. Croft *Phys. Rev. B* 77, 064414 (2008)
- [277] Chen et al. *J. Appl. Phys.* 101, 09N512 (2007)
- [278] A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno. *Appl. Phys. Lett.* 87, 252503 (2005)
- [279] A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno. *Chem. Mater.* 18, 804 (2006)
- [280] J. J. Chen, M. J. Vacchio, S. J. Wang, N. Chernova, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Solid State Ionics* 178, 1676 (2008)
- [281] D. Dai, M. H. Whangbo, H. J. Koo, *Inorganic Chemistry*, 44(7), 2409 (2005)
- [282] W. Weppner, *J. Solid State Chem.*, 20, 305 (1977).
- [283] W. Weppner, R. A. Huggins, *Phys. Lett.*, 58A, 245 (1976)
- [284] W. Weppner, R. A. Huggins, *Annual Review of Materials Science*, Ed. R. A. Huggins, Annual Reviews Inc., 269, (1978)
- [285] W. Weppner and R. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1569 (1977)
- [286] S. Basu, W. L. Worrel, *Fast ion transport in solids* [M]. North Holland: Elsevier Science, 1979
- [287] M. Takahashi, S. I. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, 148, 283 (2002)
- [288] S. Franger, C. Bourbon, F. L. Cras, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1024 (2004)
- [289] F. Sauvage, E. Baudrin, M. Morcrette, J. M. Tarascon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A15 (2004)
- [290] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J. B. Leriche, M. Morcrette, J. M. Tarascon, C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A913 (2005)
- [291] F. Sauvage, E. Baudrin, L. Gengembre, J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 176, 1869 (2005)
- [292] S. W. Song, R. P. Reade, R. Kostecki, K. A. Striebel, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A12 (2006)
- [293] Y. W. Denis, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa, S. Fujitania, *J. Electrochem. Soc.*, 154(4), A253 (2007)
- [294] P. He, X. Zhang, Y. G. Wang, L. Cheng, Y. Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.* 155(2) A144 (2008)
- [295] J. Jamnik, *Solid State Ionics*, 157, 19 (2003)
- [296] P. P. Prosini et al., *Solid State Ionics* 148, 45 (2002)
- [297] *Adv. Funct. Mater.* 17, 1115–1123 (2007)
- [298] Meethong, N.; Huang, H.-Y. S.; Speckman, S. A.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. *Electrochem. Solid-State Lett.* 10, A134 (2007)
- [299] S. I. Pyun, Y. G. Ryu, *J. Power Sources* 70, 34 (1998)
- [300] A. Funabiki, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* 146, 2443 (1999)
- [301] J. Hong et al. *J. Power Sources* 162, 1289 (2006)
- [302] P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, and M. Pasquali, *Solid State Ionics*, 148, 45 (2002)
- [303] 04 ESL 30 Li Conductivity in Li_xMPO₄ -04-
- [304] V. Srinivasan, J. Newman, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9, A110 (2006)
- [305] J. Jamnik, *Solid State Ionics*, 157, 19 (2003)
- [306] 中国科学院物理研究所博士论文, 王庆, (2002)

第二章 实验方法及原理

本论文的工作主要涉及了固相合成、样品的表征、多晶衍射结构分析、电化学性能测试等实验方法及测试和分析手段。在本章中将重点介绍本论文所采用的一些实验方法、测试手段及其原理。

第一节 样品的表征

2.1.1 X 射线粉末衍射测试

X射线粉末衍射测试是一项关于晶体结构和物相分析的重要技术。我们利用 Rigaku RINT-2400 , MAC Science MXP21VAHF/M21X 转靶X射线粉末衍射仪来获得被测样品的关于物相的X射线粉末衍射数据。测试条件如下 :采用铜靶 $\text{CuK}\alpha$ 作为辐射源 ,并使用石墨单色器 ;扫描时工作电压为40KV ,工作电流为250mA ,接收狭缝宽度为0.15mm ,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$;用于结构解析的衍射数据采用步进扫描方式收集 ,步长为 0.02° ,每步停留2s。

利用Fullprof软件对获得的X射线粉末衍射数据进行指标化。

2.1.2 中子衍射测试

中子衍射测试是一种独特的从原子和分子尺度上表征物质的结构和微观运动的高新技术 ,中子衍射可用于研究被测材料的磁结构。

被测样品的中子衍射测试在德国汉堡进行 ,仪器及测试条件如下 :

Neutrons instrument: SPODI (FRM2-Garching)

Wavelength: 1.548 Å

geometry: Debye-Scherrer

sample in V-can, 8 mm diameter

2.1.3 元素组成分析

为了精确地确定被测样品中各元素的原子比,我们进行了元素组成分析。被测样品的元素组成分析在中国科学院物理研究所的化学分析组进行,采用的分析手段主要是电感耦合等离子体-原子发射光谱技术。

样品中的碳含量由Vario EL(Elementar, Germany)测定。

2.1.4 差热-热重分析

采用德国耐驰公司(NETSCH)的STA-449C型仪器对被测样品进行热分析和表征。测试条件如下:循环水的温度为30℃,吹扫气和保护气都采用高纯氩气,升温速率为10℃/min;采用带盖的氧化铝坩锅盛放样品;测试的温度范围为20~1000℃。

2.1.5 扫描电镜分析

采用荷兰Philips公司的XL30S-F1G 场发射扫描电镜(FMSEM)对样品的形貌进行测试和表征。

2.1.6 X-射线光电子能谱分析

在PHI Quantera SXM 仪器上进行X-射线光电子能谱分析,以对被测样品中所含的元素的价态进行分析和表征。测试条件如下:采用Al K α 的X射线作为轰击光源(能量为1486.6eV),利用碳的C1s 1s键能作为内标(C1s 1s 设定为284.5eV)。

2.1.7 红外光谱和拉曼光谱分析

采用红外光谱和拉曼光谱来研究电池材料的结构及其在充放电过程中的变化。傅立叶变换红外光谱(FT-IR)的测试是在EQUINOX 55 (Bruker Instruments)傅立叶变换红外光谱仪上完成的。扫描次数为50次,分辨率为4cm⁻¹,测试范围为中红外区域(4000-400cm⁻¹)。

采用配有电荷耦合器(CCD)的JYT-64000拉曼谱仪进行拉曼光谱测试。激发

波长为氩离子激光器的532 nm波段, 功率为0.3mW, 分辨率为 1cm^{-1} , 扫描范围为 $100 \sim 2100\text{cm}^{-1}$ 。

2.1.8 磁性测量

为了研究被测样品的磁性质, 在MPMS XL-1仪器(Quantum Design)上对被测样品进行了磁性测量。磁场强度是1000Oe, 温度范围是5K-300K。测量过程如下: 在无外场时降温至5K; 然后加上磁场进行测量, 以每步0.5K、每分钟0.5K的速率升温至60K; 然后以每步1K、每分钟1K的速率升温至300K; 在没有撤掉磁场的情况下, 在降温过程中再次测量。

这里, 简略介绍一下磁化率、居里温度和奈尔温度这三个概念:

磁化率, 一般是指体积磁化率, 是指某一物质受外磁场(磁场强度为 H)的感应而生成磁化强度 M , 两者的比值即是磁化率, 即 $\chi = M/H$ 。磁化率表征了磁介质的属性。顺磁质的磁化率为正, 抗磁质的磁化率为负。

居里温度, 又称居里点, 是指材料可以在铁磁体和顺磁体之间改变的温度。低于居里点温度时该物质成为铁磁体, 此时和材料有关的磁场很难改变。当温度高于居里点温度时, 该物质成为顺磁体, 磁体的磁场很容易随周围磁场的改变而改变。

奈尔温度, 又称奈尔点, 通常以 T_N 表示。奈尔认为在某些物质中, 相邻原子间的相互作用可使他们的磁矩反方向排列。因此, 可以把这类物质的晶格视为有两种可以相互贯通的子晶格, 每种子晶格仅仅含有相同取向的原子, 可以引进分别作用于不同子晶格原子上的定域分子场。两个子晶格的原子磁矩都随温度变化, 在某一特定的温度下, 它们大小相等、方向相反, 相互抵消, 使物体的总的净磁矩为零。这就是奈尔的反铁磁体理论。这个温度就叫做奈尔温度。这类新的磁性物质被命名为反铁磁体。根据奈尔的反铁磁理论, 当不存在同晶格的耦合时, 在 $0 < T < T_N$ 时, 磁化率为常数; 在 $T > T_N$ 时, 磁化率按居里-外斯定律变化, 并在居里点处保持连续。

基于上述三个概念来对磁性测量的结果进行分析。

2.1.9 电子电导率的测试

为了测量被测样品的导电性并基于此研究被测样品的电动力学过程以及充放电机理，我们通过直接伏安法测定了被测样品的电子电导率。测试过程如下：首先将粉末在 40MPa 的压力下压成薄片，在 800 °C 下氩气保护烧结 10 小时；为了保证压片的致密，需将薄片重新研细后，在 40MPa 进行压片，而后在 850 °C 氩气保护下烧结 10 小时（样品的厚度和直径通过游标卡尺测定）；在薄片的两个圆截面涂上一层 Ag 浆，并将 Pt-Rh 丝粘在两个截面上，作为导线使用；在空气中干燥 5 小时后，将其放在石英管中，抽成高真空后密封，并将导线引出管外用测量（示意图如下）；将石英管放在管式炉中，在室温到 350 °C 的范围内进行测量。测试条件如下：由 KNICK PRÄZISIONS-STROMGEBER 恒流源输出范围为 10^{-4} ~100mA 的电流；对样品施加电流，同时通过 SOLARTRON 7075 数字伏特计将样品的电压调整为 10^{-6} ~1000 V 的范围。通过下面的公式 $\sigma=4l/\pi R d^2$ 计算被测样品的电子电导率，其中 l 为样品厚度， d 为样品直径， R 为样品电阻。

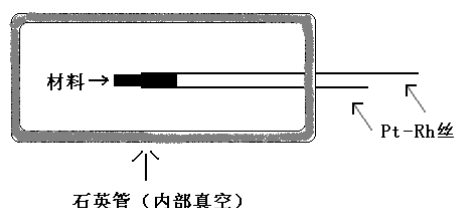


图 1 电导率测试过程中采用的真空密封石英管的示意图

第二节 样品的其他测试

2.2.1 常规的电化学性能测试

2.2.1.1 正极极片的制作

在制作正极极片的过程中，用乙炔黑作为导电剂，用PTFE为粘结剂。正极极片的制作比例为：合成样品/碳黑/PTFE=85wt%/8wt%/7wt%。制作过程如下：首先将按比例称量的上述物质和一定量的NMP 溶剂混合成均匀的浆料，然后均

匀地涂覆在经过打磨的铝箔上，然后将涂覆有浆料的铝箔在100℃下烘干，烘干后将铝箔在5 MPa 的压力下压实，后将其裁剪成面积为 $0.8 \times 0.8 \text{ cm}^2$ 的正方形极片，将所得的正方形极片进行称量并记录数据后，将其放置在真空烘箱中100℃下保持5小时。

2.2.1.2 模拟电池的组装

以上述制备的正极极片为正极，以金属锂为对电极，采用Celgard2300为隔膜，并采用浓度为1mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ （体积比为1：1）作为电解液，在充满高纯氩气的手套箱（德国MBRAUN LabMaster）中进行模拟电池的组装。在组装后，在电池壳的接口处用凡士林密封。而后将组装后的模拟电池静置2 小时，以便使电极材料能够充分地被电解液浸润。

2.2.1.3 恒电流充放电测试

将装配好的模拟电池在CT2001A型LAND电池测试系统上进行电化学性能的测试，以研究样品的充放电容量和电化学循环性能。

- 测试模板：（1）静置5min；
（2）恒流（0.1C）充电至相应的截止电压；
（3）恒流（0.1C）放电至相应的截止电压；
（4）重复（1）~（3）步。

2.2.1.4 循环伏安测试

循环伏安技术是研究活性材料的电化学反应机理的重要实验手段，利用这一测试技术可以研究和判断电池阴极过程和阳极过程的反应机理。本论文采用CHI 600电化学接口与计算机联机测试，测定了不同条件下被测样品的循环伏安曲线。测试条件如下：将被测样品组装成模拟电池进行测试，扫描电位范围为2.5 ~ 4.5V vs. Li^+/Li ，扫速为0.05mV/s，测试温度为20℃（特殊情况在文中会有标注）。

2.2.2 原位 X 射线吸收谱研究

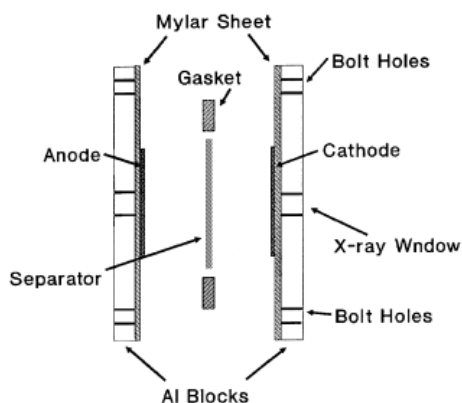


图 2 用于原位 X 射线吸收谱的电池示意图

X射线吸收谱(XAS)可以用于研究材料在电化学过程中的电子结构的变化。图2是用于原位X射线吸收谱的电池示意图。在美国Brookhaven实验室National Synchrotron Light Source (NSLS)的X18B线上对被测样品进行了原位X射线吸收谱的实验。

2.2.3 化学扩散系数的测定

测量锂在混合导体中的化学扩散系数的方法有很多,我们主要采用电位弛豫技术来测量被测样品的化学扩散系数,电位弛豫技术的相关原理将在第三节中进行介绍。采用电位弛豫技术来测量被测样品的化学扩散系数的测试过程如下:为了消除副反应的影响,首先以 1.6 mA/g ($C/100$) 的电流密度对以被测样品组成的电池进行充放电一周,然后进行如下 GITT 测试,具体的充(放)电制度是一个循环间歇过程:

1. 充(放)电 5 分钟到一定电压;
2. 静置 3 小时,切断电流,记录电压;
3. 充(放)电 5 分钟到一定电压;
4. 静置 3 小时,切断电流,记录电压

最后根据电位弛豫方程对电位弛豫曲线进行非线性拟合,或者根据直线求斜

率得到化学扩散系数。

第三节 测试及分析的原理

2.3.1 Rietveld 方法精修晶体结构的原理[1]

在本世纪六十年代中期，许多衍射领域的学者明确地认识到，如果能在衍射谱图分析中充分应用计算机技术，就能从中得到更多的信息。例如，在步进扫描衍射谱图中，每步测到的强度都有一些信息，有些来自非 Bragg 反射，有些则来自若干 Bragg 反射的复杂组合。Rietveld 博士在 1967 年[2]和 1969 年[3]先后发表了两篇研究论文，介绍了由他首先完成的一个计算分析过程，充分利用了衍射谱图的全部信息，这种方法被称为“Rietveld 方法”。在 Rietveld 方法中，被精修的参数包括结构模型参数以及样品特性和衍射仪对衍射谱图的影响。三十年来，利用 Rietveld 方法，我们能够从粉末衍射数据中获取详尽的晶体结构信息并进行系统的结构精修。

在 Rietveld 方法中，主要是对实验粉末衍射谱图和计算谱图反复进行最小二乘方法处理，直至得到最佳匹配结果。

衍射谱图中，每个步长点 i 对应的强度值为 y_i 。Rietveld 方法的最佳结果就是使几千个 y_i 满足最小二乘方法。在最小二乘方法中，要达到最小化的量化标准为残差 S_y ：

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

其中： $w_i = \frac{1}{y_i}$ ； y_i 是点 i 处的实测强度； y_{ci} 是点 i 处的计算强度值。

$$y_{ci} = s S_R A \sum_k [|F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) L_k P_k] + y_{bi} \quad (2)$$

其中 s 是比例因子； S_R 是模拟样品表面粗糙度影响的函数， A 是吸收因子的倒数， F_k 是结构因子； Φ 是峰形函数， L_k 与洛仑兹因子、极化因子和多重性因

子有关， P_K 是择优取向函数， y_{bi} 是背底贡献。

Rietveld方法用最小二乘法修正的结构参数有两类：第一类是通常的结构参数，包括在不对称单胞内全部原子的位置 X_j, Y_j, Z_j ，比例因子 C ，全部原子的各向异性或各向同性温度因子 B_j ，各种原子在不对称单胞中的占有率 n_j 。第二类是峰形函数，它包括峰形半高宽参数 U, V, W ，仪器的零点 Z ，晶体的点阵常数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ，峰形的不对称参数 P ，择优取向参数 G 等。关于峰形函数在利用粉末衍射数据修正晶体结构最常用的是厦-沃伊格特函数和皮尔森VII函数。

如前所述，Rietvel 方法是通过不断调整精修参数，设法减小残差，使计算谱图尽量与实测谱图相匹配。在这个过程中，需要设计足够的结构模型参数，对实际结构和衍射实验条件进行充分模拟。此外，还要有足够好的衍射实验条件，并且精修过程能够逐步接近全局最小。为此，需要设置各种指标，来指示精修过程是否沿着正确的方向进行。用下列可信度因子来表示 Rietveld 方法修正的结构参数的正确性：

$$\text{结构 R 因子：} R_F = \frac{\sum |\sqrt{I_{K('Obs')}} - \sqrt{I_{K('Calc')}}|}{\sum \sqrt{I_{K('Obs')}}} \quad (3)$$

$$\text{Bragg-R 因子：} R_B = \frac{\sum |I_{K('Obs')} - I_{K('Calc')}|}{\sum I_{K('Obs')}} \quad (4)$$

$$\text{谱图 R 因子：} R_p = \frac{\sum |y_{i(Obs)} - y_{i(Calc)}|}{\sum y_{i(Obs)}} \quad (5)$$

$$\text{加权谱图 R 因子：} R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{i(Obs)} - y_{i(Calc)})^2}{\sum w_i y_{i(Obs)}^2}} \quad (6)$$

$$\text{“匹配良好度”因子 S：} S = \sqrt{\frac{S_y}{N - P}} = R_{wp} \times \sqrt{\frac{\sum w_i y_{oi}^2}{N - P}} \quad (7)$$

其中， N 为测量点数的数目； P 为精修参数的数目。

在 R_F 和 R_B 的表达式中， I_K 是精修循环之后对应的第 K 个 Bragg 反射的强度。'obs' 之所以要加引号，是因为很难直接观察到各个分立的 Bragg 反射强度 I_K ，因而实际上把那些重叠峰的总的观测强度分配到各相关的分立 Bragg 峰上去，

其分配比是按照计算谱图上这些分立的反射谱峰的强度比例确定的。一般来说， $R_{wp} < 15\%$ 时，表明拟合结果可以接受即得到的原子参数可信。

2.3.2 电位弛豫技术的原理[4]

需要说明的是，本段的叙述摘录于本实验室王庆的博士论文的相关章节。文中讨论了平板型电极体系的电位弛豫方程：

$$\varphi(t) = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{1 - \frac{1}{N'} \exp(-\frac{\pi^2 \tilde{D}_{electrolyte} t}{l^2})}{\frac{1}{N} \exp(-\frac{\pi^2 \tilde{D}_{host} t}{L^2}) + 1} \right] + \varphi_{\infty} \quad (8)$$

其中

$$t \gg \max \left(\frac{L^2}{\pi^2 \tilde{D}_{host}}, \frac{l^2}{\pi^2 \tilde{D}_{electrolyte}} \right) \quad (9)$$

而 $N' = \exp(-\frac{\pi^2 \tilde{D}_{electrolyte} \xi'}{l^2}) / (1 - c^{\xi'} / c^b)$ 。通过对(8)式的非线性拟合可以同时得到 $\tilde{D}_{host}$ 和 $\tilde{D}_{electrolyte}$ 的值。

对于大部分粉末电极来说，最常见的就是球形颗粒。因此球形电极体系的电位弛豫方程是比较有意义的。下面给出的是球形电极体系电位弛豫方程的数学推导过程。

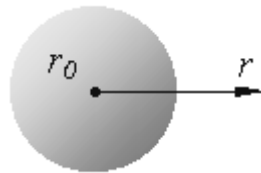


图 3 球形混合导体电极体系示意图

图 3 为球形电极体系的示意图，其中球体半径为 r_0 。则球坐标体系的费克第二定律为

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = \tilde{D}_{host} \left[\frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right) \right] \quad (10)$$

与平板电极体系相同，可以得到三个边界条件，即

$$\begin{cases} t \rightarrow \infty, c(r, \infty) = 3Q / (4\pi r_0^3 F) & (2.4) \\ t > 0, \tilde{D}_{host} \left(\frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0 & (2.5) \end{cases}$$

$$\int_0^\infty \tilde{D}_{host} \left(\frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_*}^{r_* \rightarrow 0} dt = [c(r_*, \infty) - c(r_*, 0)] \frac{4}{3} \pi r_*^3 \quad (11)$$

其中 Q 为切断电流前球体中离子的总嵌入量。在嵌入过程中(11)式表示扩散到球中心的离子逐渐累积下来，而脱嵌时球中心的离子是一个单纯减少的过程。

$$\text{令 } U(r,t) = rc(r,t) \quad (12)$$

$$\text{则(8)式可以变形为 } \frac{\partial U(r,t)}{\partial t} = \tilde{D}_{host} \frac{\partial^2 U(r,t)}{\partial r^2} \quad (13)$$

通过分离变量，根据边界条件最终可以解得

$$U(r,t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin \lambda_n r \cdot \exp(-\lambda_n^2 \tilde{D}_{host} t) + rc(r, \infty) \quad (14)$$

$$\text{也即 } c(r,t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n}{r} \sin \lambda_n r \cdot \exp(-\lambda_n^2 \tilde{D}_{host} t) + c(r, \infty) \quad (15)$$

$$\text{其中 } \lambda_n r_0 = tg \lambda_n r_0 \quad (16)$$

方程(16)的有无穷多个解，如 $\lambda_0 = 0$ ， $\lambda_1 = 4.4934 / r_0$ ，

当 $\lambda_1^2 \tilde{D}_{host} t \gg 1$ 时，(15)式可以简化为

$$c(r,t) = \frac{A_1}{r} \sin \frac{4.49r}{r_0} \exp\left(-\frac{4.49^2}{r_0^2} \tilde{D}_{host} t\right) + c(r, \infty) \quad (17)$$

其中 $t \gg r_0^2 / (4.49^2 \tilde{D}_{host})$ ， A_1 为待定的常系数。与平板电极的推导过程相同，根据 Nernst 方程最后可以得到

$$\varphi_t = \frac{RT}{F} \ln \frac{N^*}{\exp\left(-\frac{4.49^2}{r_0^2} \tilde{D}_{host} t\right) + N^*} + \varphi_\infty \quad (18)$$

这就是球形电极体系的电位弛豫方程。上式中

$$N^* = \exp\left(-\frac{4.49^2}{r_0^2} \tilde{D}_{host} \xi\right) / \left[\exp\left(\frac{\varphi_\infty - \varphi_\xi}{RT} F\right) - 1\right] \quad (19)$$

上面的电位弛豫方程可以进一步变为线性的形式，比如对于放电过程，(18)式可变为

$$\ln \left[\exp \frac{F}{RT} (\varphi_{\infty} - \varphi_t) - 1 \right] = -\ln N^* - \frac{4.49^2}{r_0^2} \tilde{D}_{host} t \quad (20)$$

用 $\ln[F(\varphi_{\infty} - \varphi_t)/RT - 1]$ 对 t 作图，由直线的斜率即可以求得 $\tilde{D}_{host}$ 的值。

参考文献

- [1] 梁敬魁，粉末衍射法测定晶体结构，科学出版社，2003.
- [2] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, Acta Crystallogr., 1967 (22): 151-152.
- [3] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, J. Appl. Cryst., 1969 (2): 65-71.
- [4] 中国科学院物理研究所博士论文，王庆，(2002)。

第三章 锂在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 固溶体中的脱出嵌入

引 言

1997年, Goodenough等[1]首先将 LiFePO_4 作为锂离子二次电池的正极材料使用,但是在他们合成的材料中只有0.6 mol的锂表现出电化学活性。随着人们对 LiFePO_4 的研究不断深入,发现添加导电性物质(如碳)、掺杂金属阳离子以及减小颗粒尺寸等都能提高 LiFePO_4 材料的电化学性能。由于 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Co 和 Ni)均属于橄榄石结构,且具有相似性,所以相互之间能够形成固溶体。研究发现,当 Mn 或 Co 与 Fe 共存以形成固溶体[2,3]时,所得的材料表现出良好的电化学性能,因此关于橄榄石固溶体的研究越来越多。

Li等[4]研究了添加碳黑的 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 固溶体,他们发现,组分为 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ 的材料能得到高达164 mAh/g的放电比容量。Chen等[5]利用水热法合成了大量橄榄石结构的材料,如 $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{PO}_4$ 等。但是文中并没有相关材料的电化学性能的报道。

本实验室王德宇等[6]利用固相法合成了 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 固溶体,并通过多种物理测试方法证明了 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 不是 LiFePO_4 和 LiCoPO_4 的混合物,而是一种化合物。XRD结果还表明 LiFePO_4 和 LiCoPO_4 能够形成连续的固溶体。 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 的充放电曲线具有两个平台,分别对应于 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原反应,由于 Co 的掺杂, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的充放电平台有一定程度的提高,同样由于 Fe 的存在, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的充放电平台有一定程度的降低。 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x=0.2$ 、 0.5 和 0.8)的循环稳定性明显好于 LiFePO_4 和 LiCoPO_4 ,这表明 Co 取代 LiFePO_4 的 Fe 位是改善 Co 的电化学性能的重要方法。

本论文中,我们合成了二元($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$)、三元($\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$)、以及四元($\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$)固溶体材料,后者为国际上首次合成。从基础研究角度考虑,该材料可以实现在一种材料中比较不同氧化还原电对的电化学反应特性、相转变机理以及不同氧化还原电对的动力学性质。这样可以避免在不同的电极材料之间比较不同的氧化还原反应动力学时所存在的诸多误差来源,比如

不同的材料形貌、电极尺寸以及电极构造等，从而提高了比较的可靠性。

第一节 样品的制备

采用高温固相法制备了一系列橄榄石结构的多元 LiMPO_4 (M 为 Fe、Co、Ni 和 Mn 的组合) 样品。选用 Li_2CO_3 (上海中锂, 99.99%)、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%)、 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%)、 $\text{Co}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Alfa, 99.9%)、 $\text{Ni}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (北京化工, 99.5%) 为原料。按照化学计量比称量样品, 在玛瑙罐中以乙醇为介质球磨混合 1 小时, 然后在室温下空气中进行干燥。接下来采用两步法在管式炉中进行烧结 (烧结制度如图 1 所示), 在烧结过程中为了避免二价元素被氧化, 采用高纯 Ar (纯度 99.999%, 流量 1.8 升/小时) 作为保护气氛。与纯相样品的合成不同的是, 碳包覆样品的合成是在原材料混合时添加碳黑作为导电剂。

合成样品所采用的烧结制度如图 1 所示：

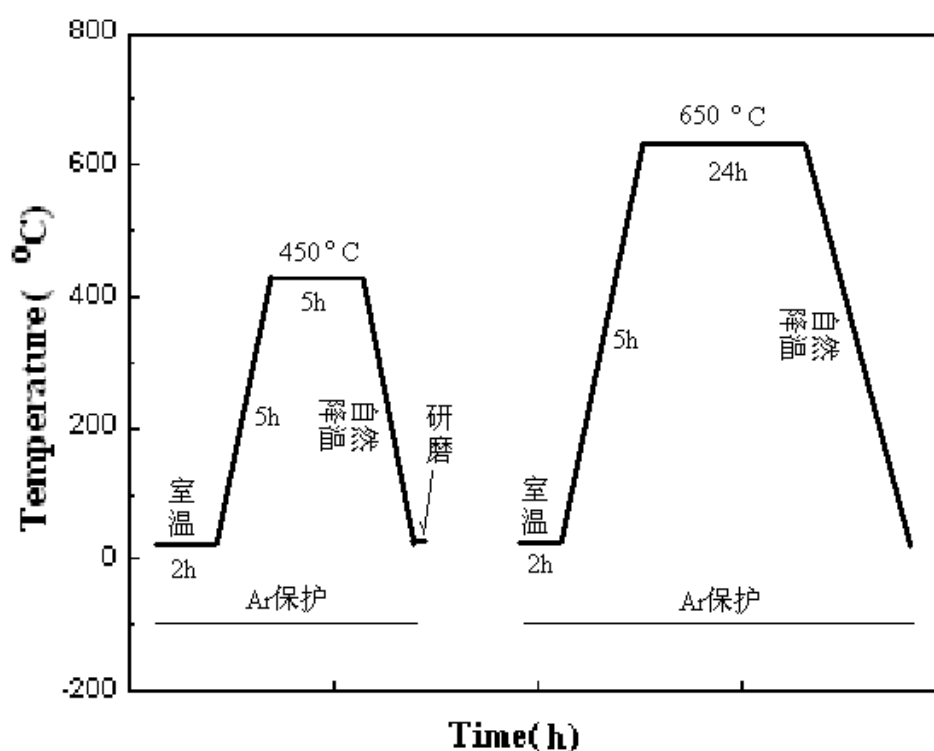


图 1 合成样品所使用的温度曲线示意图

第二节 结果与讨论

3.2.1 LiMPO_4 的结构

3.2.1.1 二元固溶体 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图

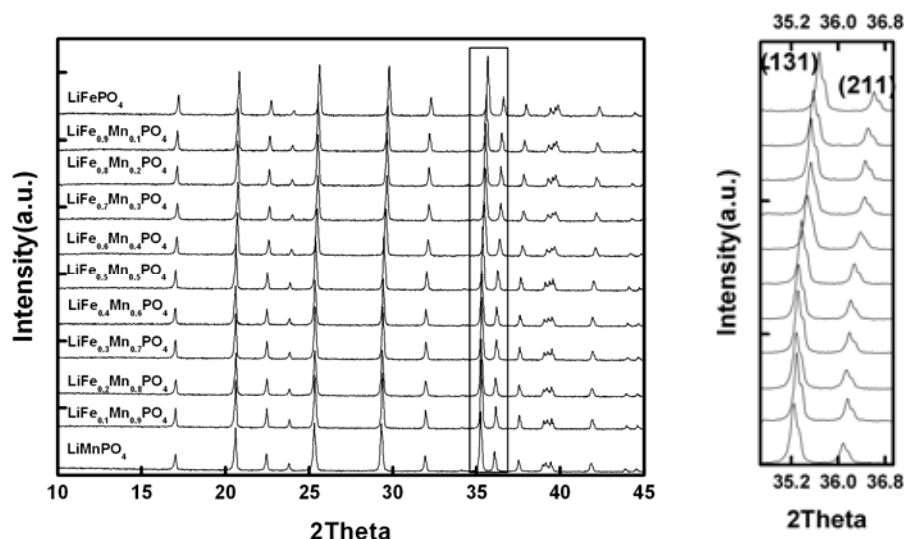
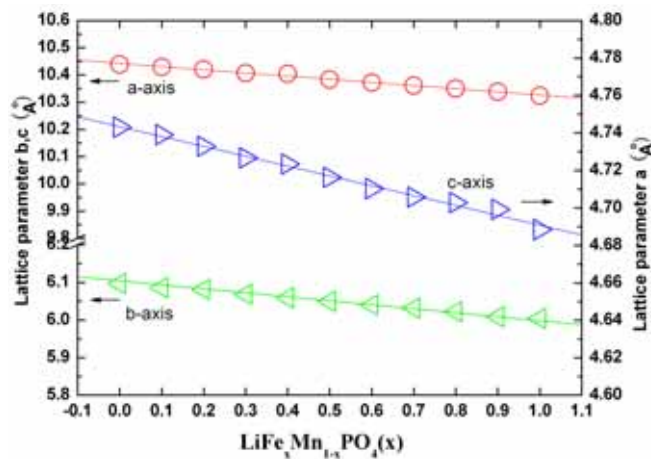


图2 二元固溶体 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图比较(右图为左图中方框的放大图)

图2是 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 二元固溶体样品的XRD谱图。将所得的X-ray衍射谱图用Formcon软件(Version 2.0)转化成为8列的数据格式，使用Winplot软件(2006)对 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 固溶体进行指标化，均可以得到正交晶系的结果，属于正交晶系的Pnmb空间群。在样品中没有发现其它杂质。 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 样品的衍射峰位置在 LiFePO_4 和 LiMnPO_4 之间，随着Fe含量的增加，所有衍射峰都连续地向高角度移动，这与本实验室王德宇合成的 $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ 固溶体中衍射峰位的变化趋势相同[6]。以右图的(131)晶面和(211)晶面为例，随着x的增加， 2θ 值为 35.2° 峰和 36.4° 峰向高角度方向偏移，并呈现一个连续变化的过程，表明晶胞逐渐从 LiMnPO_4 收缩到 LiFePO_4 。指标化后所得的晶胞参数随Fe含量的变化趋势见图3。经过曲线拟合发现晶胞参数a、b和c值都是随着Fe含量的增加而线性降低，遵循Vegard法则[7]，即固溶体的晶胞参数和外加溶质的浓度c成线性关系。

图 3 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 的晶胞参数随 Fe 含量变化图

3.2.1.2 多元固溶体的 XRD 谱图

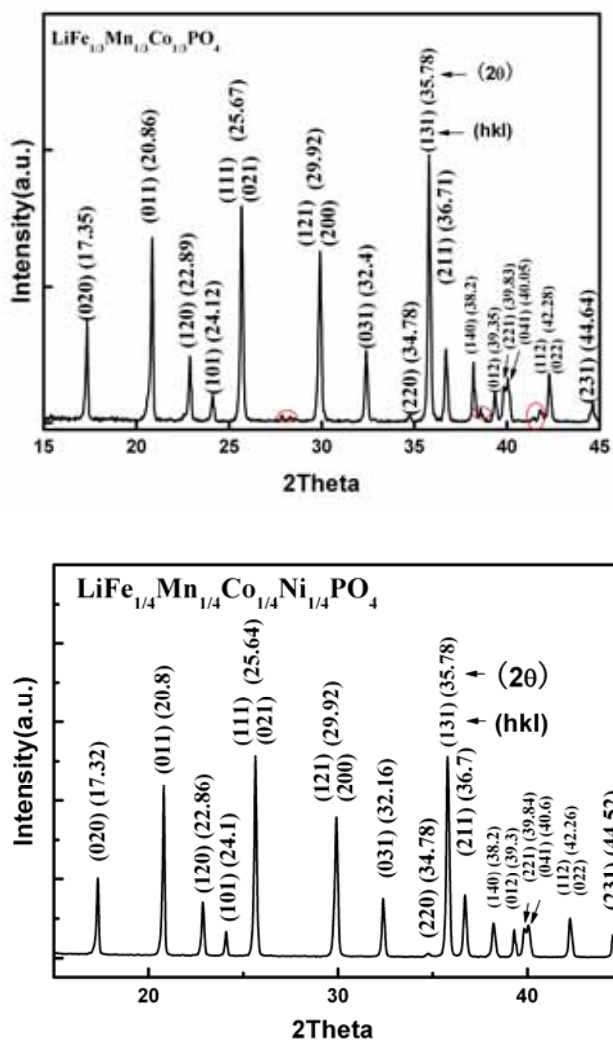
图 4 $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图

图 4 中列出了三元固溶体 $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$

的 XRD 谱图，经指标化后确认属于橄榄石结构。在上方的图中用圆圈所标出的小峰是杂峰（这里要说明的是，我们在合成多元固溶体时，这组杂质峰有时会出现，我们认为这主要和原材料混和时的均匀程度以及烧结过程中管式炉的气密性有关）。由于 LiMPO_4 之间在结构上的相似性，所以形成固溶体时它们的同一晶面所对应的 2θ 和晶胞参数会随着 M 的半径变化而有规律的变化。因为 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的离子半径依次减小，所以固溶体中的 M 离子的平均半径的顺序如下： $(\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})^{2+} < (\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4})^{2+} < (\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})^{2+}$ 。从图 5 中我们可以看出 LiMPO_4 的晶胞参数随着 M^{2+} 的半径的增大而变大。

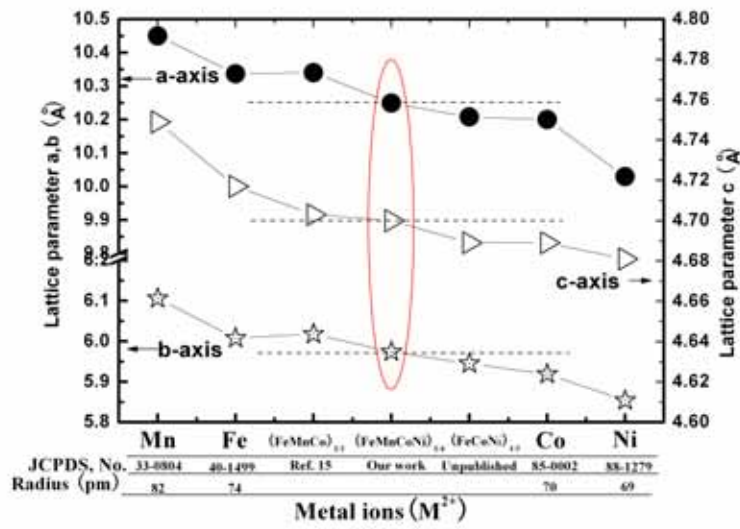


图 5 LiMPO_4 的晶胞参数随 M^{2+} 半径的变化

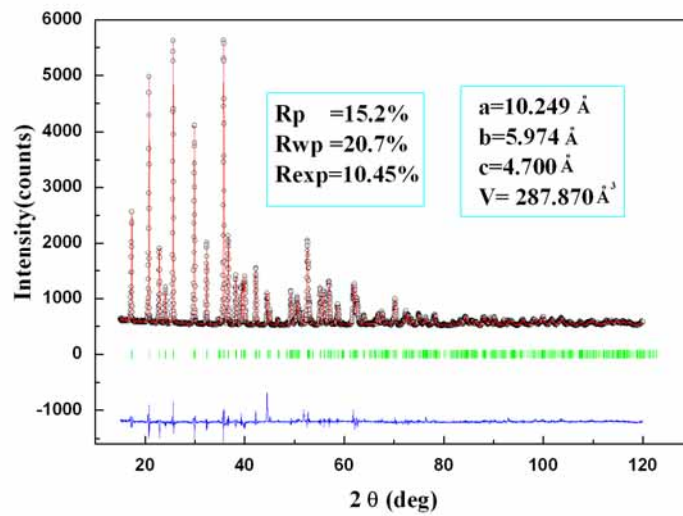


图 6 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的 Rietveld 精修的 X 射线谱

为了进一步考察 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 中的原子占位，对其进行了

Rietveld 精修。图 7 给出了 Rietveld 精修的 X 射线谱,其中圆圈表示试验观测值,连续实线表示计算谱,中间的竖线表示衍射峰的 Bragg 位置,底部的基线表示试验强度与计算强度之差。但是,由于 Fe、Co、Ni 和 Mn 在元素周期表中的位置比较靠近,而且将 Fe、Co、Ni 和 Mn 四种原子放在相同位置上进行精修,使精修较为困难。在精修过程中,无论采用 LiMPO_4 的何种结构占位,都很难达到比较好的收敛。最终精修收敛在 $R_p=15.2\%$, $R_{wp}=20.7\%$, $R_{exp}=10.45\%$, R 相对偏高。进一步研究其原子占位还需收集样品的高质量的中子衍射数据。指标化后得到的晶胞参数为: $a=10.249 \text{ \AA}$, $b=5.974 \text{ \AA}$, $c=4.700 \text{ \AA}$, $V=287.870 \text{ \AA}^3$ 。与图 5 中的 LiFePO_4 和 LiCoPO_4 的晶胞参数相比, $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的 a 、 b 、 c 值以及晶胞体积值处于 LiFePO_4 和 LiCoPO_4 之间。

3.2.1.3 四元固溶体 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的磁性

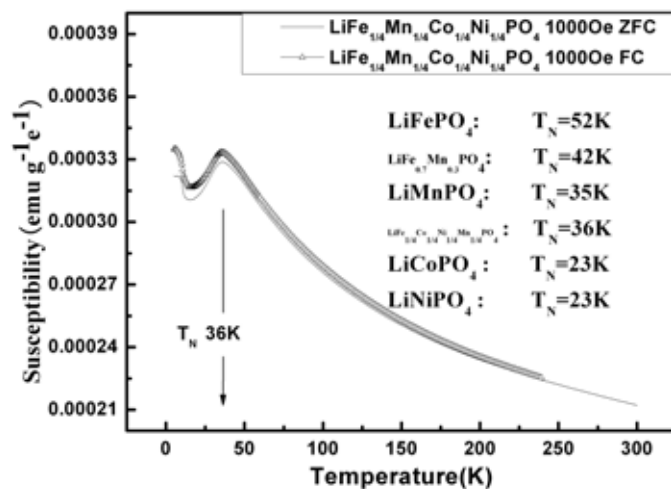


图 7 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的磁化率随温度变化的关系曲线

图 7 是 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的磁化率随温度变化的关系曲线。磁化率的测量是在 MPMS XL-1 仪器上进行的,测量温度范围是 5K ~ 300K,磁场强度为 0.1 T。随着温度的降低,样品的磁化率在 Neel 点(36K)达到最大值,并且经历一个从顺磁到反铁磁的相转变。图 7 中列出了几种固溶体以及纯相化合物的 Neel 转变点。可以看到, $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的 Neel 温度为 36K,正好处于 LiMnPO_4 和 LiCoPO_4 之间。对比表 1 中列出的 LiMPO_4 的 Neel 温度,也可以发现,固溶体的 Neel 转变温度处于组成固溶体的单相化合物的 Neel 转变温度的区

间内，因此说明合成的四元样品为四元固溶体。

表 1 LiMPO_4 样品的磁性参数 [5]

M in LiMPO_4	T_N , K	C , emu K/mol TM	Θ , K	μ , m_B	μ_{theor}^a , m_B
Fe	52(1)	3.63(1)	-82.6(3)	5.39	5.48
Fe (Fe-rich) ^b	49(1) ^b	3.32(1)	-74.1(1)	5.15	5.48
Mn	35(1)	4.26(1)	-66.1(6)	5.84	5.92
Co	30.0(1) ^c	3.54(1)	-71.0(6)	5.32	5.20
$\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$	48(1)	3.75(1)	-77.5(6)	5.47	5.59
$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$	45(1)	4.00(1)	-78.0(1)	5.65	5.70
$\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$	38(1)	4.16(1)	-69.1(6)	5.77	5.81
$\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$	43(1)	3.49(1)	-78.3(6)	5.29	5.39
$\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$	39(1)	3.98(1)	-75.2(6)	5.64	5.54

3.2.1.4 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 样品的形貌

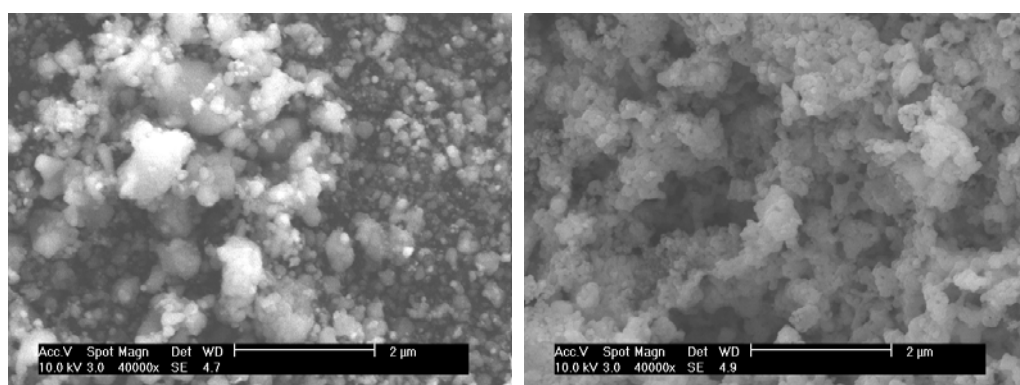


图 8 没有包覆（左）和包覆碳的 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ （右）的扫描电镜照片

图 8 是不含碳和包覆碳的 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 材料的 SEM 照片。从图中可以明显看出，在不含碳的 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 材料中存在粒径比较大的颗粒，且颗粒大小不一，粒径范围比较宽；而包覆碳的 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 材料的颗粒粒径明显比不含碳的样品的粒径小，且颗粒大小比较均一，粒径范围在 200 nm 左右。Vario EL (Elementar, Germany) 仪器测得样品的碳含量为 10%。

3.2.2 电化学表征

3.2.2.1 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的电化学表征

结合扫描电镜的结果,发现碳的包覆使得合成的材料的粒径比较小,而且分布比较均匀。碳包覆的材料 ($\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$) 的电化学性能得到了明显的提高,因此在后续的研究中以 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 作为研究对象。

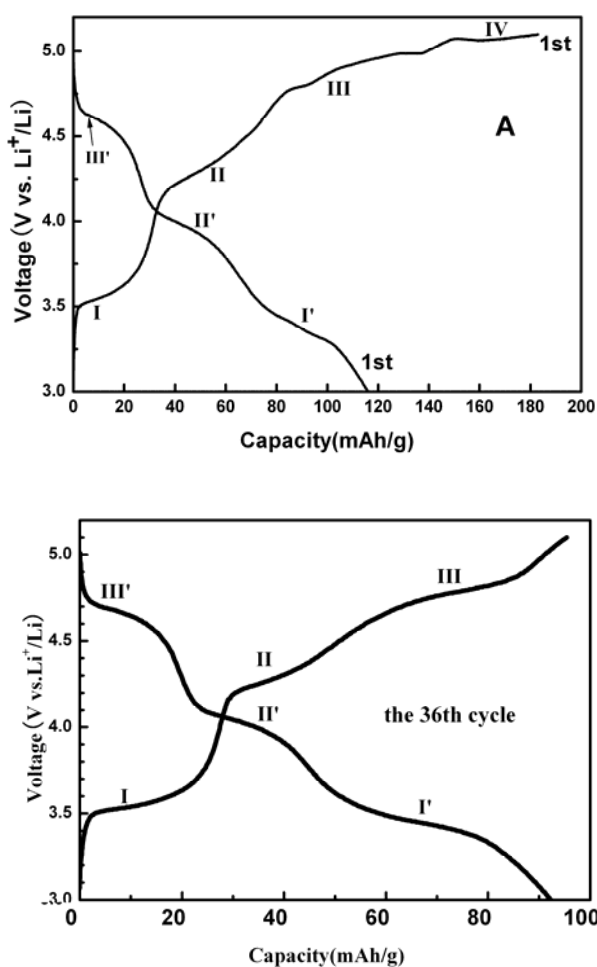


图9 不同循环周数的充放电曲线

电流密度 8 mA/g (0.05C); 电压范围: $3 \sim 5.1\text{V}$

图9中列出了 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的第1周和第36周的充放电曲线。在第1周的放电曲线中,可以观察到三个放电平台 I'、II'和 III',分别对应于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 氧化还原对的电化学反应。理论计算表明, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的平台在 5.1V 附近,而在图9所示的放电曲线中没有观察到 5V 左右的放电平台,所以在充电曲线中 IV 部分的平台对应于电解液的分解,而不是 Ni^{2+}

的氧化。如图 9 中所示，在开始的循环中材料表现出的库仑效率比较低，很大程度是受电解液分解的影响。第 36 周的循环曲线表明，电解液分解贡献的容量已经非常小，材料的库仑效率也有所提高。首次放电容量为 116 mAh/g ，接近 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 全部被氧化时换算得到的理论容量 127 mAh/g 。经过 50 周的循环，材料的放电比容量从 116 mAh/g 衰减到 92 mAh/g 。

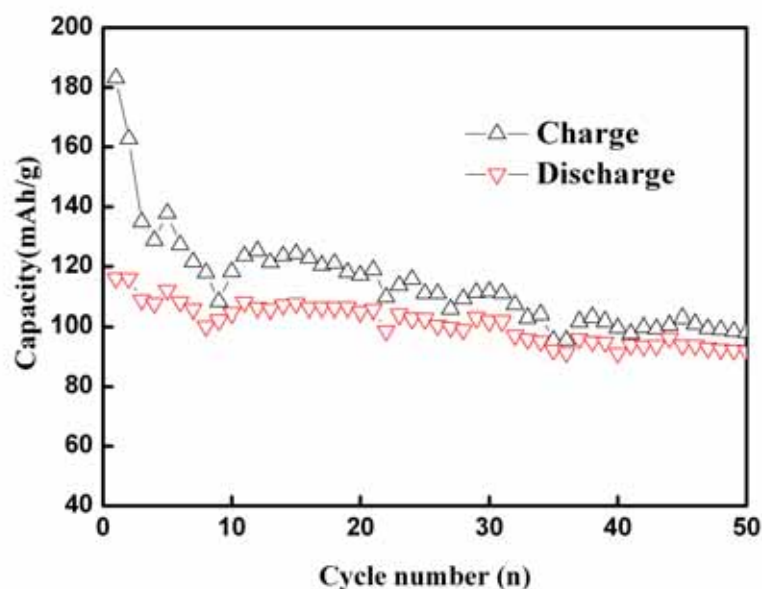


图 10 循环性能曲线

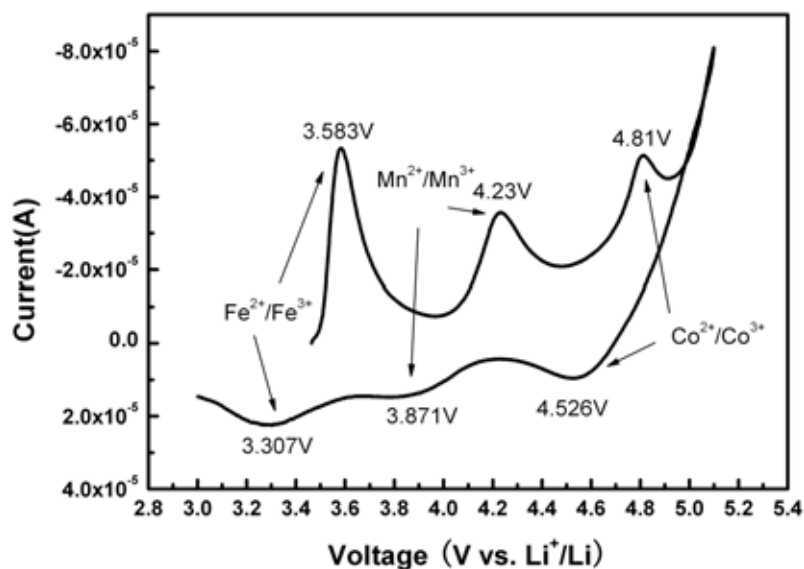


图 11 循环伏安曲线（扫描范围：3-5.1V，扫描速度：0.05V/s）

在循环伏安曲线中，也能观察到三对氧化还原峰，分别对应于充放电曲线中的三对充放电平台。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的氧化还原电对的平均峰电位

($E_{ox} + E_{red}$) / 2 分别为 3.445 V, 4.05V, 分别和 Padhi 等人报道的 3.5V (LiFePO_4) [1]和 Li 等人报道的 4.1V(LiMnPO_4) [8]相当 ; $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的平均峰电位为 4.668V, 要低于 Amine 等人[9]报道的 4.8 V (LiCoPO_4)。

3.2.2.2 氧化还原反应的确认-原位 XAS 研究

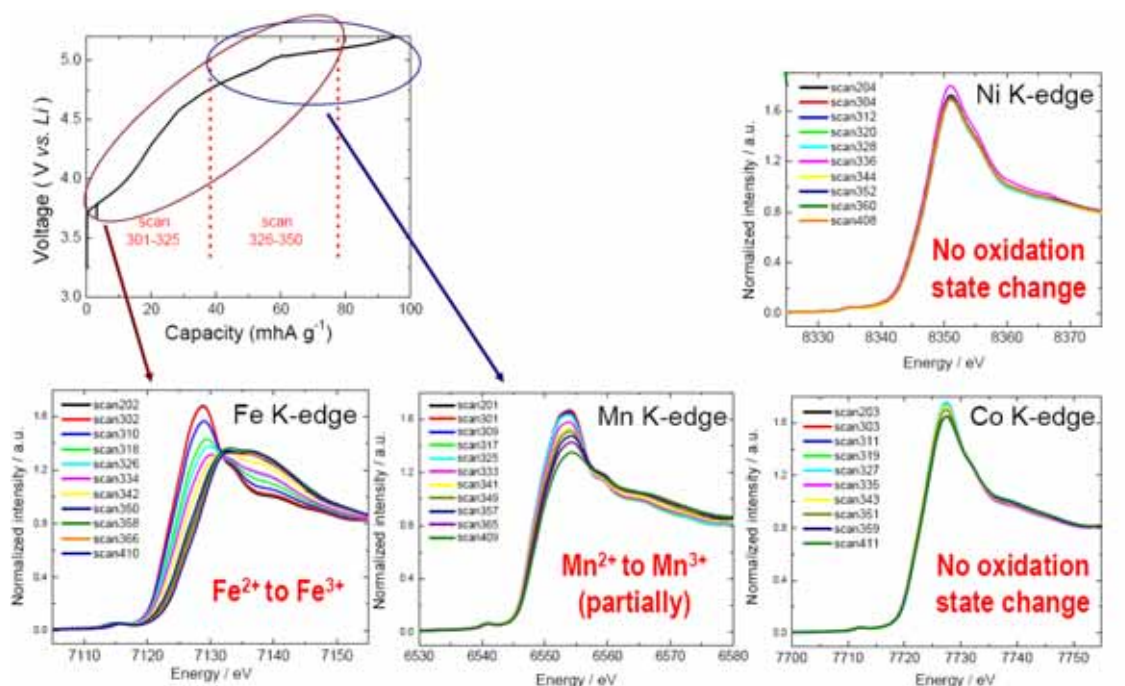


图 12 原位 XAS 研究试验中 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的 K 边的 X 射线吸收谱的变化
(此数据由美国 Brookhaven National Laboratory 杨晓青博士提供)

纯相的 LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 和 Mn) 的电化学性能表现不好。研究发现,当 Mn 或 Co 与 Fe 共存以形成固溶体[2,3]时,所得的材料表现出良好的电化学性能。为了研究固溶体 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的电化学性能,我们与美国 Brookhaven National Laboratory 的 Won-Sub Yoon 博士、Kyung-Wan Nam 博士以及杨晓青博士进行合作研究。利用原位 XAS 技术研究了电化学活性元素的 K 边的 X 射线近边吸收谱的变化(见图 12)。发现在充电过程中未包覆碳的样品,由于动力学的原因,仅有 Fe 元素和部分的 Mn 元素发生了氧化反应,而 Co 元素和 Ni 元素在充电过程中并没有发生明显的氧化反应。

但是, $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 却表现出了不同的结果(见图 13): 不仅 Fe、Co 和 Mn 元素发生了明显的氧化反应,而且还观察到 Ni 的 K 边在充电过程

中也发生了微小的变化，对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化反应。

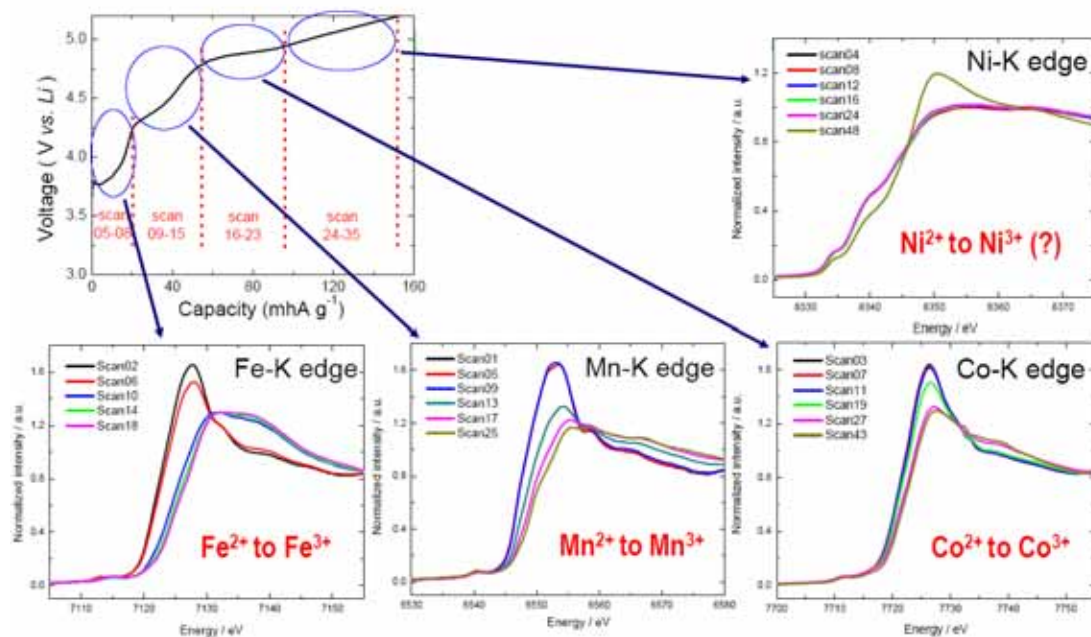


图 13 原位 XAS 研究试验中 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 K 边的 X 射线近边吸收谱的变化
(数据由美国 Brookhaven National Laboratory 杨晓青提供)

3.2.3 锂在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 中储存的过电位分析

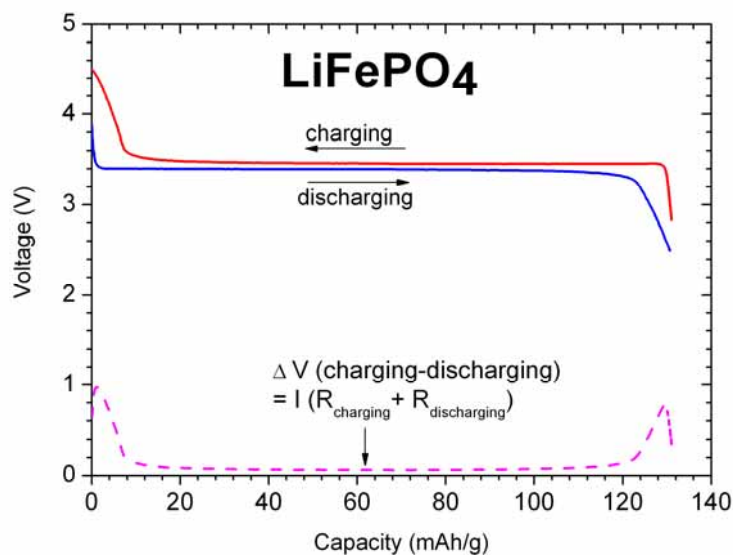


图 14 LiFePO_4 粉末电极的 Li 存储容量和过电位关系曲线

图 14 是锂离子电池的 LiFePO_4 粉末电极的归一化的 Li 存储容量与过电位的关系。过电位曲线由充电曲线减去放电曲线而得。从图中可以看出，对于 LiFePO_4 来说，在锂离子刚开始脱出的区域和快要完全脱出的区域中，过电位都比较高，

而在中间区域中过电位的值非常小。可见，过电位整体表现为 U 字型特征。

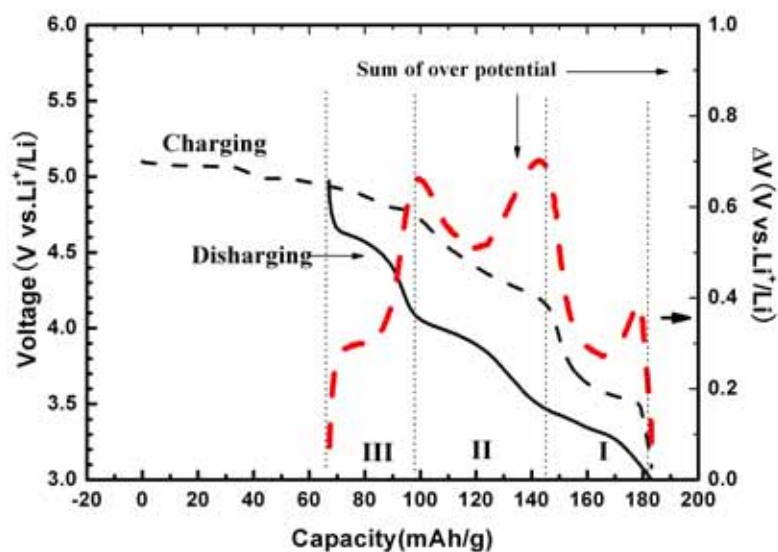


图 15 第 1 周的充放电曲线以及极化曲线

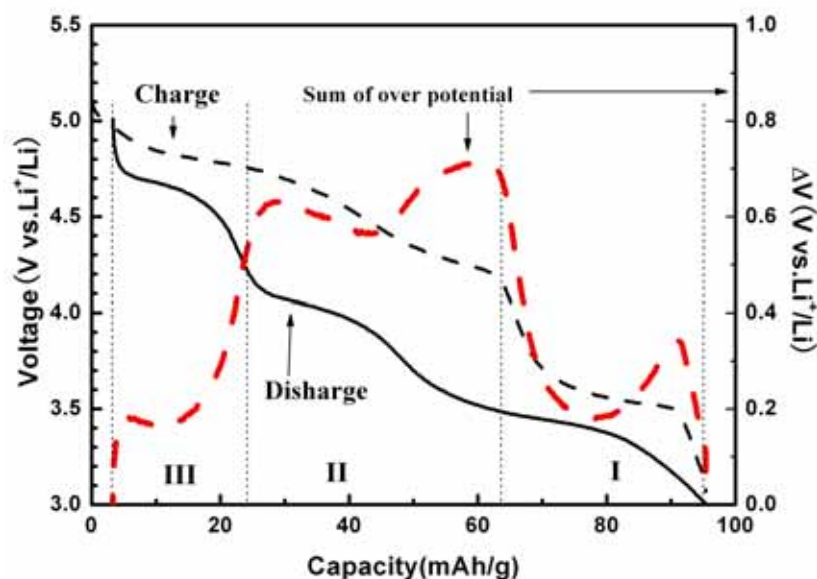


图 16 第 36 周的充放电曲线以及极化曲线.

考察 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的第一周充放电过程中的过电位曲线 (图 15), 在单独的 I、II 和 III 区间内, 过电位与容量同样是一个 U 型特征的关系, 也就是说在每一个氧化还原对变化的区间都表现为相同的性质, 这可能跟 LiMPO_4 材料的性质有关。从一个氧化还原电对变化到另外一个氧化还原电对时, 过电位是增加的。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 各自反应区间的过电位大小比较接近, 都

小于 0.4V。而 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原对变化的区域的过电位大于 0.5V，这说明在这个区域的极化比较大。当循环经过 36 周的时候，各个区域的过电位曲线（图 16）也表现出相同的趋势。

3.2.4 用电位弛豫技术测量锂在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料中的表观化学扩散系数

对于电极材料来说，对离子在固相中的扩散进行定量测量，不仅是研究材料动力学性能的重要手段，还可以为电池的设计以及模拟提供参考。锂在电极中的化学扩散系数是表征材料动力学行为的重要参数，人们已经发展了多种方法来测量离子在混合导体中的化学扩散系数，常见的如电化学阻抗谱（EIS）[12-15]、恒电流间歇滴定（GITT）[16]、恒电位间歇滴定（PITT）[17-18]、电流脉冲弛豫（CPR）[19]、电位阶跃计时电流（PSCA）[20,21]等。在已知混合导体电极体系一些参数的前提下，比如电极材料的摩尔体积 V_m ，电极的真实面积 A 和电极库仑滴定曲线的斜率 dE/dx 等，都可以给出在混合导体中的化学扩散系数。然而遗憾的是，这些参数的准确测量往往是很困难的。这也就导致了不同作者用不同方法得到的结果相差很大。中科院物理所王庆博士等人[22,23]发展了一种电位弛豫技术（Potential Relaxation Technique）。这种方法的具体推导在第二章已经详细介绍，它无需测量上面提到的一些参数，避免了测量过程的繁琐和由此带来的误差，可以方便地得到混合导体中的化学扩散系数。

3.2.4.1 GITT 曲线

为了消除副反应的影响，首先以 1.6 mA/g（C/100）的电流密度对电池进行充放电一周。然后进行如下 GITT 测试，具体的充（放）电制度是一个循环间歇过程：

- （1）充（放）电 5 分钟到一定电压；
- （2）静置 3 小时，切断电流，记录电压；
- （3）充（放）电 5 分钟到一定电压；
- （4）静置 3 小时，切断电流，记录电压。

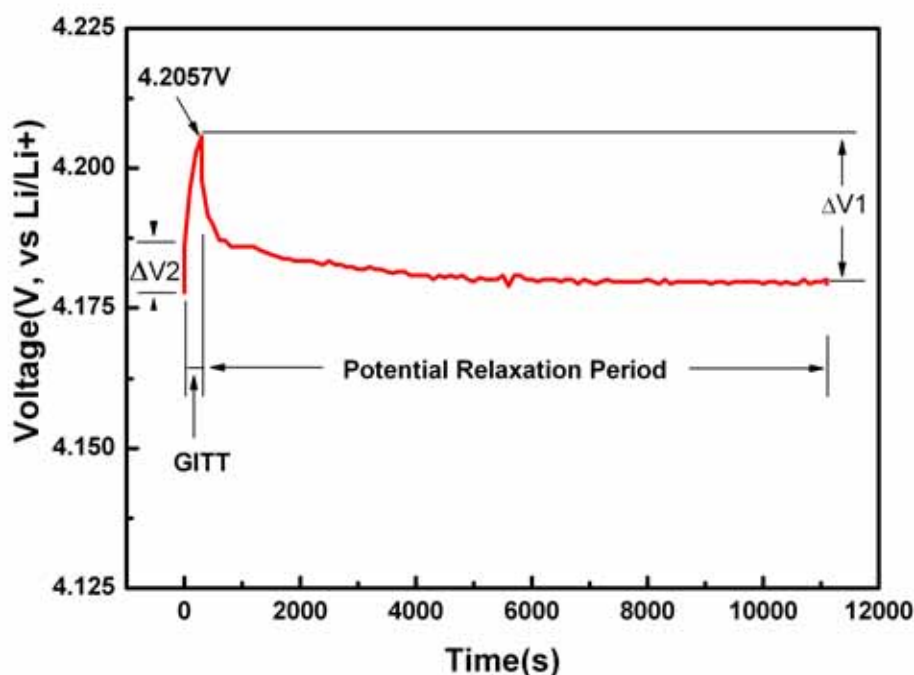


图 17 典型的 GITT 试验在充电过程中电压随时间的变化曲线

图 17 给出的充电过程中电压随时间的变化曲线，可以分为三部分：(1) 也就是刚开始加电流的一瞬间，电压有一个突然的跳跃。这个电压的差值 ΔV_2 代表了电极在这一状态下的欧姆极化。(2) 开始恒流充电后，电压增加的那部分，用 GITT 表示。(3) 关掉电流后，电压弛豫到平衡态的过程，用 PRP (Potential relaxation period) 表示。 ΔV_2 表示刚刚断开电流时的电压值 φ_0 和平衡态的电压值 φ_∞ ，它代表了电极的总的极化。通过对电位弛豫部分的曲线进行拟合可以求出 Li^+ 在材料中的化学扩散系数（具体理论部分参照第二章）。

从图 18 中的 GITT 曲线可以明显看出有三个充电平台和三个放电平台，这和恒电流充放电的结果相类似。三对充放电平台（I 和 I'）、（II 和 II'）以及（III 和 III'）分别对应于氧化还原电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的氧化还原反应。GITT 实验进一步验证了恒电流充放电测试的结果。

3.2.4.2 电极极化在锂离子脱出和嵌入过程中的变化

在分析锂的扩散系数之前，我们先来研究锂离子脱出和嵌入过程中极化的变化情况。图 18 中总的极化曲线（Overpotential）和恒电流充放电试验中过电位曲线的特征非常相似。在一个氧化还原电对向另外一个电对过渡的区域，电极总的

极化达到极大值，但最大值也要小于 0.25V。无论是充电过程还是放电过程，电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 之间过渡的区域的极化都要比电对 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 之间的极化大。在某一氧化还原电对自身变化的区域内，电极的变化也表现为 U 字型特征，验证了恒电流充放电试验中过电位曲线的变化特性。

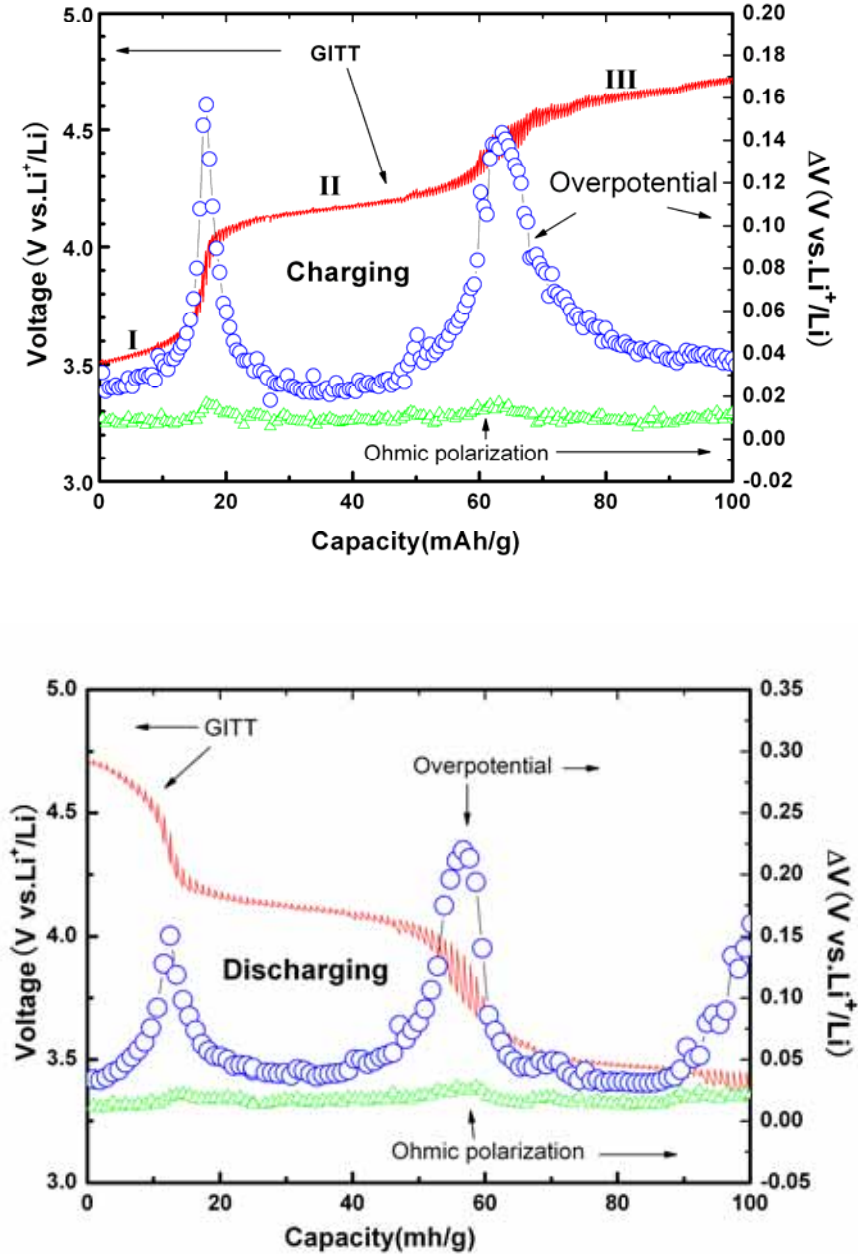


图 18 充电态以及放电态的 GITT 曲线以及极化曲线

图 18 同时也给出了充放电过程中不同状态下的欧姆极化变化。欧姆极化的变化趋势和总极化趋势相同，在两个氧化还原电对相互过渡的区域表现为极大值。电极的极化主要来自于欧姆极化、电荷转移极化和扩散引起的极化。欧姆极化大约

在 0.02V 左右，而总极化的大小在平台区域是在 0.025-0.05V 之间，只有在过渡区域才迅速增加到 0.2V 左右。

3.2.4.3 典型的电位弛豫曲线及拟合结果

在 GITT 试验中，可以得到不同状态下的 OCV 随时间变化的曲线，然后根据电位弛豫方程对电位弛豫曲线进行线性拟合，再根据斜率表达式 $-4.49^2 \tilde{D}/r_0^2$ 得到表观化学扩散系数。

$$\ln\left[\exp\frac{F}{RT}(\varphi_{\infty}-\varphi)-1\right] = -\ln N - \frac{4.49^2}{r_0^2} \tilde{D}_{\text{Li}} t \quad \text{电位弛豫方程}$$

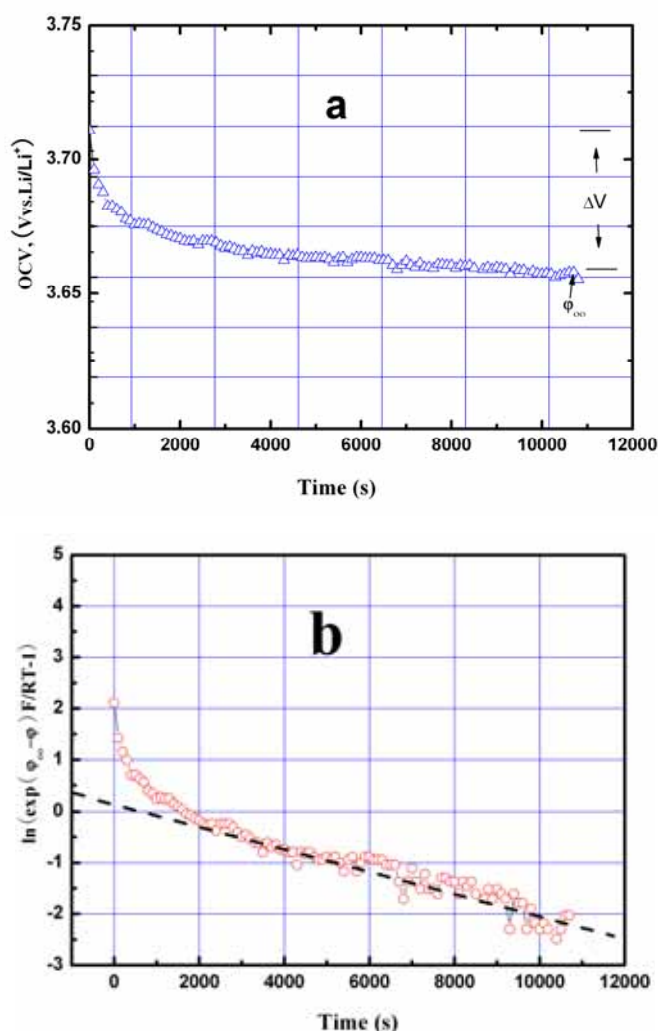


图 19 (a) $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料充电到 3.7228V (vs. Li/Li^+) 的电位弛豫曲线
(b) 根据(a)中的数据对得到的线性半对数曲线 虚线为拟合的曲线

如图 19(a)为 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料充电至 3.7228V (φ_0) 时的电位

弛豫曲线。关断电流后电极电位随时间逐渐减小，并在时间足够长时趋近恒定。根据 $\ln[\exp(\phi_\infty - \phi)F/RT - 1]$ 对 t 作图，如图 19(b)。在开始阶段由于液相扩散和固相扩散高次项的影响，半对数曲线偏离了线性关系；随着弛豫时间的增加，当 $t > 4000\text{s}$ 时，半对数关系基本成为一条直线，根据直线的斜率 $(-4.49^2 \tilde{D}_{\text{Li}}/r_0^2)$ 可以求出该电位锂在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 中的化学扩散系数为 $2.8986 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ 。根据 SEM 分析结果，取颗粒平均半径为 100nm ，实际上此时 $r_0^2 / (4.49^2 \tilde{D}_{\text{Li}}) \approx 1711 \text{s}$ ，已经满足了 $t > 4.49^2 \tilde{D}_{\text{Li}}/r_0^2$ 的条件。

应用电位弛豫技术，一般只要测得了 L 、 ϕ_∞ 和 l 等参数的值，就可以得到锂在混合导体中的化学扩散系数。因此电位弛豫技术的方法更简单一些，测得的结果也更精确。

3.2.4.4 锂在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 中的表观化学扩散系数

Andersson 等[24]研究发现 LiFePO_4 的容量随着温度的增加而增加， Li^+ 在颗粒中的扩散是速控步骤。因此对 Li^+ 在其中的脱嵌动力学进行研究，在基础和应用研究方面都具有重要的意义。Prosini 等人[25]利用 GITT 的方法得到 Li^+ 在 LiFePO_4 中的表观化学扩散系数在 1.8×10^{-14} 和 $2 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ 之间。Franger 等人[26]利用 EIS 的方法得到的锂的表观化学扩散系数在 10^{-13} 和 $10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ 之间。Nakamura 等[27]利用 CV 测定 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0.0 < x < 0.4$) 的锂的表观化学扩散系数为 $10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ 。我们用电位弛豫分析技术对 Li^+ 在不同充放电状态下的扩散系数进行了测量。

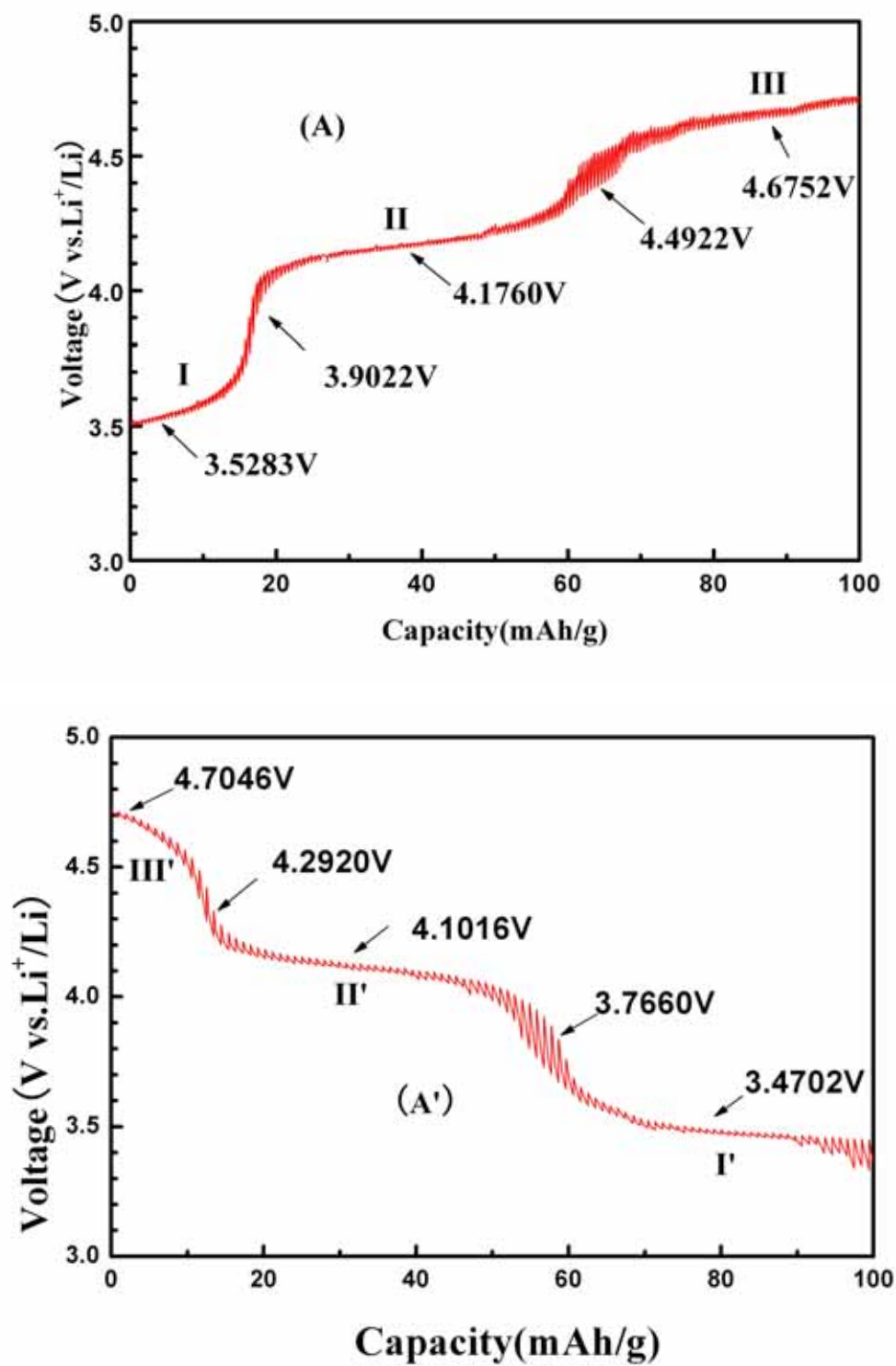


图 20 在 GITT 曲线中选择的几个状态
(A): 充电 ; (A'): 放电

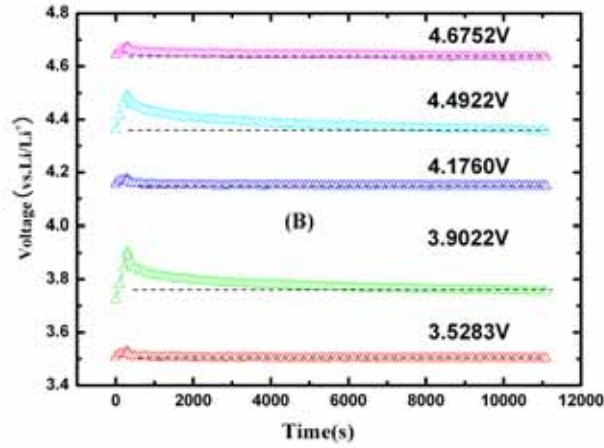


图 21 不同充电态下的 GITT 曲线和电位弛豫曲线

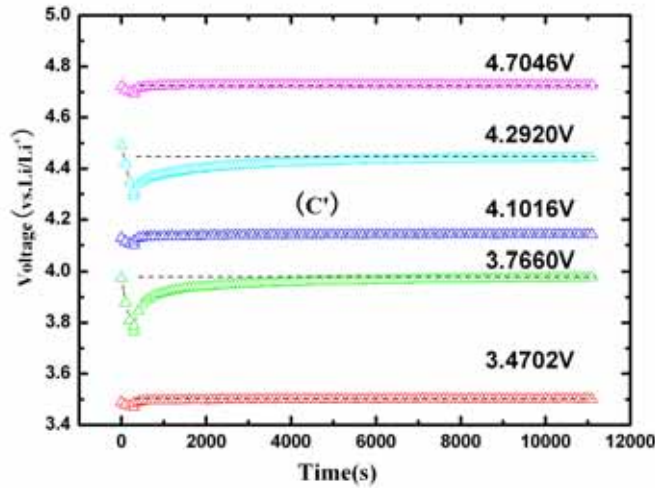


图 22 不同放电态下的 GITT 曲线和电位弛豫曲线

前面的研究发现,在充放电平台区域以及氧化还原电对相互过渡区域的极化大小是不一样的,过渡区域的极化总是要比平台区域的极化大。在此选择几个具有代表性的状态(如图 20)。图 21 和图 22 中给出了锂离子在所选状态下的 GITT 曲线和电位弛豫曲线。对于每条曲线,前半段表示以 1.6 mA/g ($C/100$) 的电流密度进行的放电或充电过程,后半段表示电位弛豫过程。图中的电位值表示切断电流时刻的初始电位。可以发现,无论是充电还是放电后的电位弛豫,在充放电平台区域达到平衡状态要快一些,几乎立刻就会达到平衡电位 φ_{∞} 。而在过渡区域要经历至少 4000s 的时间达到平衡状态。这正好反应了在这些区域的极化的不同。

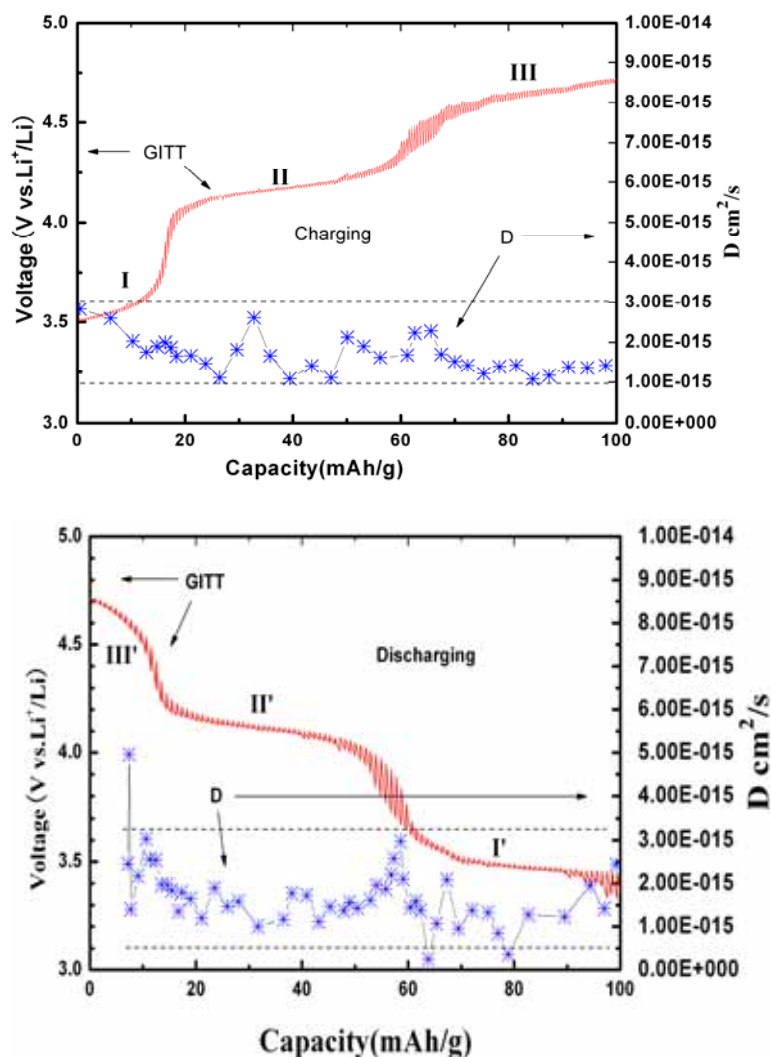


图 23 锂在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料中的表观化学扩散系数随着容量的变化

图 23 为 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的表观化学扩散系数随容量的变化。明显看出锂离子脱出和嵌入时扩散系数的变化并不大,为同一数量级 $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。由于扩散路径的误差以及粉末电极不是严格均一的所带来的误差,化学扩散系数的绝对值并不十分可靠。更加准确的动力学研究应该在将来的研究中引入薄膜电极。但是,测试结果非常明显的表明,对于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 三个氧化还原反应的本征反应速率应该在同一数量级 (10^{-15})。

本章小节

本章研究了二元固溶体 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 、三元固溶体 $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ 以及四元固溶体 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 。经指标化证明它们都具有橄榄石结构。二元固溶体 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 的晶胞参数随着 Fe 的含量的增加而降低, 遵循 Vegard's 法则。对固溶体 LiMPO_4 , 晶胞参数随着 M^{2+} 的半径的增大而增加。

原位 XAS 研究观察活性元素的 K 边 X 射线吸收谱发现, 在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 样品中, Fe 和部分的 Mn 的 K 边吸收谱发生了变化, 表现出电化学活性, 而 Co 的谱图并没有发生移动。但是对包覆碳的样品 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的研究发现, 不仅观察到了 Fe、Mn 和 Co 的 K 边吸收的移动, 而且观察到了 Ni 的吸收谱的移动。

重点研究了四元固溶体 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的电化学性能。在 3-5.1V 范围内进行恒流充放电试验, 可以观察到三对对应的充放电平台, 分别对应于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 氧化还原对的氧化还原。对材料充放电过程中总的过电位分析后发现, 整个材料在充放电过程中的极化要小于 0.25V。在氧化还原电对之间的转换区域的极化总是要大于单个氧化还原电对的平台区域对应的极化。欧姆极化为 0.025V 左右, 占整个极化的 10% 左右。

利用电位弛豫技术研究了锂在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料中的表观化学扩散系数。发现无论是充电过程和放电过程的化学扩散系数在同一个数量级 (10^{-15})。

参考文献

- [1] A. K. Padhi, K. S. Nanjundawamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem Soc.*, 144(4), 1188 (1997).
- [2] A. Yamada, Y. Kudo, K. Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 148, A747 (2001).
- [3] D. D. Wang, Z. X. Wang, X. J. Huang, L. Q. Chen, *J. Power Sources* 146, 580 (2005).
- [4] G. H. Li, H. Azuma, M. Tohda, *J. Electrochem. Soc.* 149, A743 (2002).
- [5] J. J. Chen, M. J. Vacchio, S. J. Wang, N. Chernova, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Solid State Ionics* 178, 1676 (2008).
- [6] 中国科学院物理研究所博士论文, 王德宇, (2005).
- [7] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Application*, John Wiley & Sons, Ltd., New Delhi, 1984, pp. 367~543.
- [8] G. H. Li, H. Azuma, M. Tohda, *Electrochem. Solid State Lett.* 5, A135 (2002).
- [9] K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3, 178 (2000).
- [10] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals, and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum, Publishers, New York, 1999.
- [11] S. T. Coleman, W. R. McKinnon, J. R. Dahn, *Phys. Rev. B.*, 29, 4147 (1984).
- [12] M. D. Levi and D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4641 (1997).
- [13] P. Yu, B. N. Popov, J. A. Ritter, and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 8 (1999).
- [14] M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1522 (1985).
- [15] W. Weppner, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1569 (1977).
- [16] M. D. Levi and D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4641 (1997).
- [17] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider and L. Heider, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3024 (1998).
- [18] M. D. Levi, E. A. Levi, and D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.*, **421**, 89 (1997).
- [19] T. Uchida, Y. Morikawa, H. Ikuta, and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2606 (1996).
- [20] 96JES2606
- [21] M. Nishizawa, R. Hashitani, T. Itoh, T. Matsue, and I. Uchida, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **1**, 10 (1998).
- [22] Q. Wang, H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 148, A737 (2001).
- [23] 中国科学院物理研究所博士论文, 王庆, (2002).
- [24] A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. Kalska, and L. Häggström, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 66 (2000).
- [25] P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, and M. Pasquali, *Solid State Ionics*, 148, 45 (2002).
- [26] S. Franger, F. L. Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5, A231 (2002).
- [27] T. Nakamura, K. Sakumoto, M. Okamoto, S. Seki, Y. Kobayashi, T. Takeuchi, M. Tabuchi, Y. Yamada, *J. Power Sources*, 174, 435 (2007).

第四章 碱金属离子在 Fe 位掺杂的研究

引言

由于 LiFePO_4 材料较低的本征电子电导和离子电导，所以纯相材料充放电的动力学性能很差。人们发现，减小颗粒尺寸、包覆碳材料能够显著改善动力学性能。与此同时，大量的研究者希望通过掺杂来改变材料的本征的输运特性。

Chung等[1]研究了在锂位掺杂1wt%高价金属离子(Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 和 W^{6+})。得到的材料电子电导率在室温下达到了 $4.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ，合成的材料在低倍率充放电时可接近理论比容量，在高达6000 mA/g的电流密度下充放电时，仍保持着可观的放电比容量，电极极化很小。他们认为这种电子电导的提高是由于掺杂金属离子后，在 LiFePO_4 中产生的Li或Fe的缺陷，出现了 $\text{Fe}^{3+/2+}$ 的混合价态，从而导致形成了p型半导体。以掺杂离子为 Al^{3+} 为例，在所得材料中，阳离子和电荷分布表现为 $\text{Li}^{+}_{1-a-x}\text{M}^{3+}_x(\text{Fe}^{2+}_{1-a+2x}\text{Fe}^{3+}_{a-2x})\text{PO}_4$ 。S.X. Dou等人[2]合成了掺Mg的样品 $\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{FePO}_4$ ，他们比较认可Chung等的掺杂试验，认为小半径阳离子倾向于占据橄榄石结构中的M1位置，特别是在少量掺杂时。他们认为 Mg^{2+} 占据的是M1位置（即取代 Li^{+} ），因为它的离子半径要小于八面体配位的 Fe^{2+} 。室温下这种材料的放电比容量可达到160mAh/g。Hsu等人[3]在850 °C下烧结2h合成了掺Al的样品 $\text{Li}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{FePO}_4$ ，其1/40 C倍率下的放电比容量接近理论值（170 mAh/g）。

Chung等人在2002年Nature Materials的报导引起了锂离子电池领域对 LiFePO_4 的广泛关注，客观上促进了 LiFePO_4 的发展，但多数研究者对其材料电子电导提高的机理立刻引起了争议。Nazar等[4]认为电子电导的提高是因为金属磷酸化物的导电网络的形成。Armand等人[5]重复Chung的试验后，认为是残余碳的作用提高了材料的电子电导；另外，掺杂原子在晶格中的位置还有待进一步确定。Delacourt等人[6]利用X-ray、HRTEM、电化学脱嵌Li以及电子电导测量等手段证明 LiFePO_4 不能被Nb掺杂，因为没有形成 $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4$ ，而是形成 $\beta\text{-NbOPO}_4$ 或者在 LiFePO_4 颗粒周围形成无定型的薄层(Nb、Fe、C、O、P)。

施思齐等人[8,9]进行了掺杂Cr元素的实验，发现 $\text{Li}_{1-3x}\text{Cr}_x\text{FePO}_4$ （ $x = 0.01$ 和

0.03) 和纯 LiFePO_4 相比, 其电子电导率提高了8个数量级, 合成的Cr掺杂的样品的活化能要低于Mg、Zr以及Nb掺杂[1]的样品。此外, 还通过第一性原理电子能带结构计算, 从理论上预测了对 LiFePO_4 的Li位进行Cr掺杂可以大幅度提高 LiFePO_4 的电子电导率, 并就此提出了两种可能的导电机理: 1. 价带的电子活化到Cr的空上(空穴), 以至于在价带中产生空穴而引起的P型导电。2. 环绕掺进的Cr原子的导电团簇以直接或隧穿的方式构成一个渗流模式的导电网络, 从而使电子的跳跃更为容易。

Islam等[10]从热力学出发, 理论计算了离子掺杂的可能性, 发现二价掺杂离子进入Fe位需要的能量最低, 并指出高价离子(如 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+})不能掺杂在Li位或者Fe位。

目前, 关于掺杂的讨论还在继续。异价离子究竟能不能掺进 LiFePO_4 的晶格? 到底占据什么位置? 掺杂的机理又是什么? 这些问题仍有待进一步的研究和解决。关键在于获得纯相样品, 对材料的晶体结构, 化学组成, 表面结构进行充分的表征, 在此基础上, 对材料的物理或化学性质展开讨论。

本章的工作主要是合成了碱金属离子掺杂的 LiFePO_4 样品, 确定了晶体结构, 元素价态, 据此对电子导电行为进行了研究。

第一节 样品的制备

采用高温固相烧结的方法制备了一系列掺杂的 LiFePO_4 样品。选用高纯度的 Li_2CO_3 (Aldrich, 99.997%)、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.999%)、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.9%)、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.9%)和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Aldrich, 99.9%)作为原料。按化学计量比称量好样品后放入玛瑙罐中, 并以无水乙醇为介质进行球磨混合1小时。室温下空气中干燥后, 采用两步法烧结(烧结制度如图1所示)。为了避免二价元素被氧化, 采用高纯Ar(纯度99.999%, 流量1.8升/小时)作为保护气。

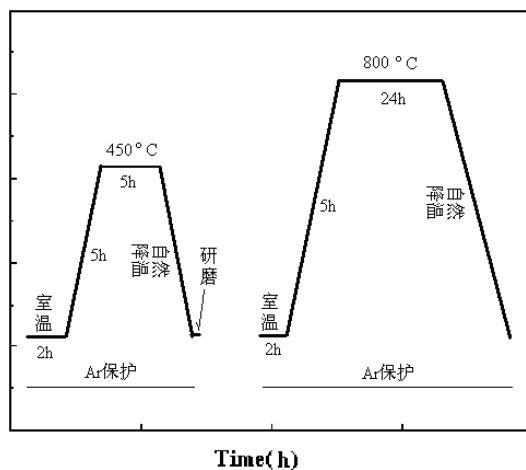


图 1 合成样品所使用的烧结制度示意图

第二节 结果与讨论

本节的主要内容包括：(1) 碱金属离子的掺杂样品的 XRD 分析；(2) 掺杂前后样品的光谱分析、Fe 的价态分析、磁性分析；(3) LiFePO_4 经 5%Na 掺杂前后样品通过中子衍射数据分析；(4) 掺杂前后电子电导变化的测量和对电子电导提高机制的分析。

4.2.1 碱金属离子掺杂样品的 XRD 分析

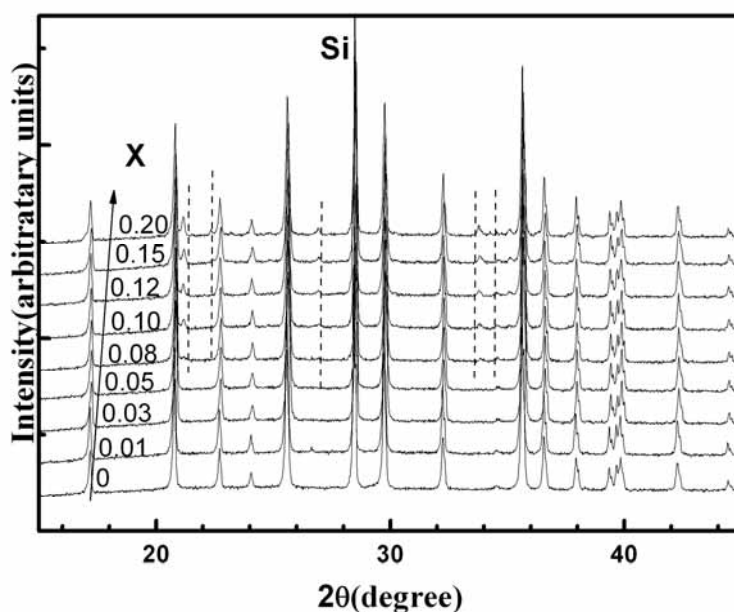
图 2 不同钠含量的样品 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Na}_x\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图比较

表 1 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Na}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 晶胞参数的比较

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Cell Volume(Å ³)
LiFePO_4	10.323(3)	6.006(7)	4.688(6)	290.73(5)
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{PO}_4$	10.326(9)	6.007(7)	4.688(9)	290.90(4)
$\text{LiFe}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{PO}_4$	10.327(3)	6.008(1)	4.689(7)	290.98(4)
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{PO}_4$	10.328(5)	6.008(2)	4.692(1)	291.17(1)

我们合成了一系列的碱金属离子 (Li^+ 、 Na^+ 和 K^+) 掺杂的样品, 发现当掺杂离子的含量增加到一定程度时, XRD 谱图中会显示明显的杂质峰。

图 2 中给出了不同 Na 含量的 XRD 谱图, 没有发现比较大的差别。当 Na 含量高于 0.05 (即, 5%) 时, XRD 谱图中就会出现杂质峰。且杂质峰的强度随着掺杂浓度的增加而增强。杂质峰的 2θ 角度为 21.108° 、 22.294° 、 23.146° 、 24.400° 、 24.834° 、 33.741° 和 35.062° 。这些杂质峰所属化合物目前难以确认。在后续的试验中主要以 5%Na 掺杂的 LiFePO_4 和纯 LiFePO_4 作为研究对象。指标化后的结果表明, 所有样品的 XRD 射线数据都具有 Olivine 结构, 属于 Pnmb 空间群。表 1 中给出了不同掺杂浓度的样品的晶胞参数。比较发现, 随着掺杂浓度的增加, 晶格少许膨胀, 遵循 Vegard 法则[11]; 此外, a 和 b 值稍微增加, 而 c 值明显增加。这一结果也表明, Na 确实掺杂进入到 LiFePO_4 的晶格中。

为了比较研究, 我们也合成了 K^+ 和 Li^+ 在 Fe 位掺杂的样品。从图 3 和图 4 中我们可以发现, 掺杂浓度低于 5%的样品中没有出现多余的杂质峰。以 5%的掺杂浓度为例, 比较了不同掺杂样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$)的晶胞参数 (图 5)。样品晶胞参数的变化与掺杂离子半径的变化相一致。 Li^+ 掺杂样品的晶胞参数小于纯 LiFePO_4 , 这主要是由于 Li^+ 的半径(0.068nm)小于 Fe^{2+} 的半径(0.074nm)。假设 Li^+ 能够掺杂进 LiFePO_4 的晶格内部, 那么无论它占据的是 Li 位, 还是 Fe 位, 都能得到 LiFePO_4 晶格收缩的结果。对于半径大于 Fe^{2+} 的 Na^+ ($r=0.097\text{nm}$)和 K^+ ($r=0.133\text{nm}$)来说, 对应的掺杂样品的晶胞参数就变大。纯 LiFePO_4 和 5%Li、Na、K 掺杂的 LiFePO_4 的晶胞体积分别为 289.32, 290.74, 291.18 和 291.63 Å^3 , 可以看出掺杂后 LiFePO_4 的晶胞体积的变化和离子半径的变化相

一致。

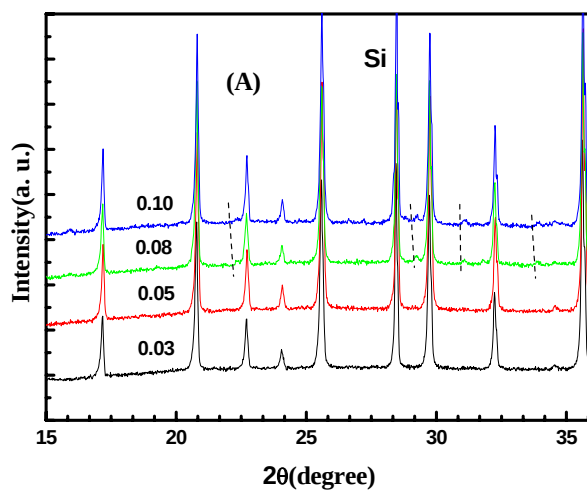


图 3 不同钾含量样品 $\text{LiFe}_{1-x}\text{K}_x\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图比较

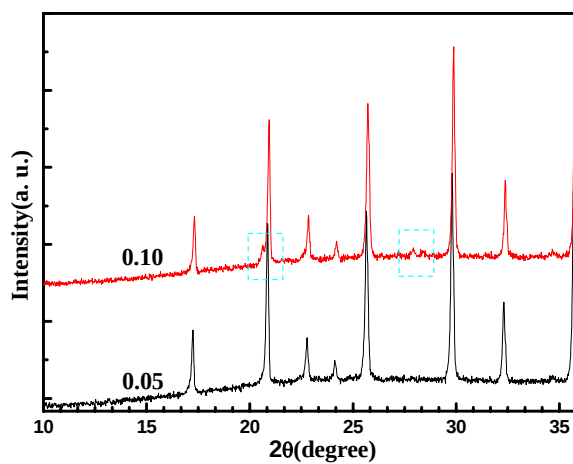


图 4 不同锂含量样品 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Li}_x\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图的比较

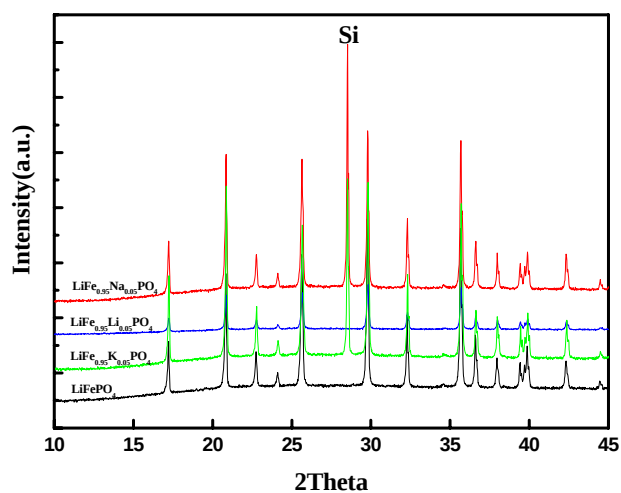


图 5 不同碱金属离子掺杂的 $\text{LiFe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{PO}_4$ 的 XRD 谱图的比较

从以上研究结果发现，当掺杂浓度高于 5% 时，就会出现杂质。因此，后续

的研究以 5% 的掺杂量掺杂的样品为研究对象。为了进一步研究掺杂对 LiFePO_4 的影响，我们重点研究了 LiFePO_4 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{PO}_4$ 两种样品。Li、Na 和 Fe 的中子散射长度分别为-0.192, 0.363 和 0.945 fm，所以通过中子散射很容易将它们区分开来，并确定它们各自的位置。接下来先对这两个样品中元素的组成，价态、光谱分析以及磁性进行分析，结合这些分析，对两种样品的中子衍射数据进行拟合。

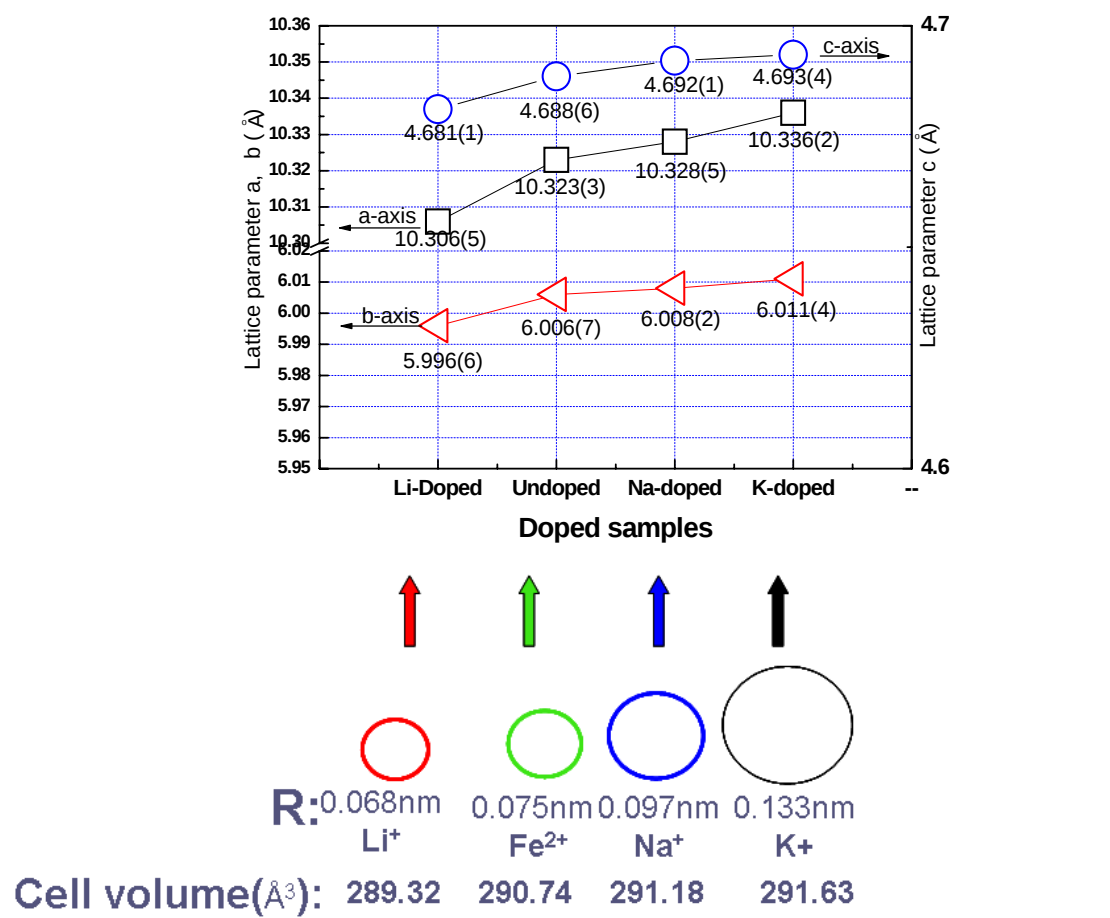


图 6 掺杂样品 $\text{LiFe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 和 纯 LiFePO_4 的晶胞参数与离子半径的比较

由于研究 Na 离子对 LiFePO_4 材料的掺杂，要避免其他杂质离子对试验的影响，因此我们选择高纯度的化学试剂来合成样品。 LiFePO_4 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{PO}_4$ 两种样品的 ICP 分析结果表明(表 2)，除了锂元素外，其他元素组成与试验设计差别不大。这主要是由于锂元素在高温合成过程中会挥发，从而导致损失。我们在设计试验时将 Li_2CO_3 过量 3%，但仍有 5% 的 Li 由于挥发而损失。两种样品的实际组分分别为 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_{4-\delta}$ 和 $\text{Li}_{0.952}\text{Fe}_{0.952}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4-\delta}$ 。需要指出的是，化学

分析的组成存在一定的误差，但可以作为精确确定结构的参考依据。

表 2 样品的元素组成(原子比)

名义组成	Li	Fe	Na	P	实际组成
LiFePO_4	0.95	1		1	$\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_{4-\delta}$
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{PO}_4$	0.952	0.952	0.047	1	$\text{Li}_{0.952}\text{Fe}_{0.952}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4-\delta}$

4.2.2 样品中 Fe 元素的价态分析

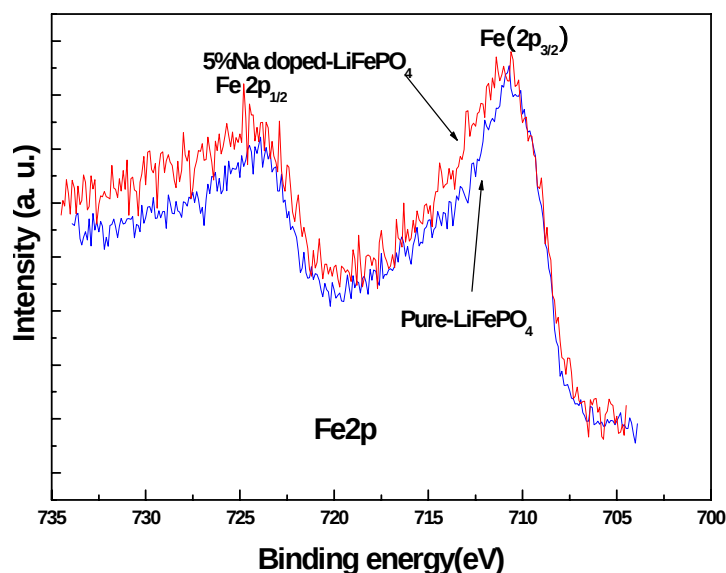


图 7 样品中 Fe 元素的 Fe2p 的 XPS 谱图比较

X 射线光电子能谱 (XPS) 具有定性、定量分析元素的能力。它主要研究内层电子的结合能，并根据结合能的数值及变化，对试样中的元素价态进行分析。我们对两种样品的 XPS 结果 (图 7) 进行归一化后发现，掺杂后样品的对称性变差，谱图向高波段移动，即结合能增加，说明其价态有所升高。但是由于二价 Fe 和三价 Fe 元素的结合能位置比较接近，很难区分开来，给定量拟合带来不确定性。因此我们进行了室温 Mössbauer 测量。

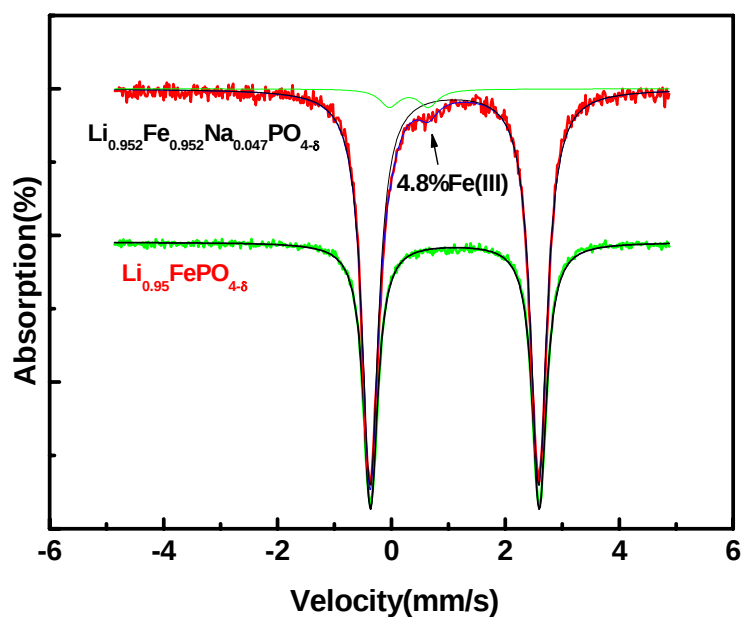


图 8 样品中Fe元素的Mössbauer谱图比较

表 3 样品的穆斯堡尔参数

铁的价态	样品		Q.S. (in mm/s)	I.S. (in mm/s)
+2	LiFePO ₄	This work	2.96	1.22
	Triphylite(Fe ²⁺)	Ref. [12]	2.963	1.222
	LiFe _{0.95} Na _{0.05} PO ₄	This work	2.96	1.13
+3	LiFe _{0.95} Na _{0.05} PO ₄	This work	0.69	0.33
	Heterosite (Fe ³⁺)	Ref. [12]	1.520	0.424

不同的原子状态具有不同的核能级及核自旋。当原子核从其内部的激发态跃迁到较低的基态时，原子核会辐射出 γ 谱区的电磁波即 γ 光子；反之原子核在基态时吸收一定能量的 γ 光子，从而跃迁到较高的激发态。用于 Mössbauer 的 γ 射线是通过放射性元素 ^{57}Fe 或 ^{119}Sn 的衰变产生的。当发射源和试样不同时，吸收峰发生位移。这一化学位移是由于有关原子中的核能级已经为核外密度分布的变化所调制。化学位移主要由氧化态配位数和成键类型控制。对于核自旋量子数 $I > 1/2$ 的核来说，核内的正电荷分布是非球形的，并产生四极矩。Q 的净效

应是引起核能级的分裂,从而使 Mössbauer 谱上的峰发生分裂。对于 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 峰都分裂成双峰,其中双峰的间隔称为四极分裂 Δ 。与化学位移 δ 一样,磁距对局部结构和氧化态是敏感的[13,14]。我们主要研究了纯 LiFePO_4 以及掺杂 5%Na 的 LiFePO_4 材料中 Fe 的穆斯堡尔谱图(图 8)。

从图中看出,纯 LiFePO_4 样品的穆斯堡尔谱成对称的双线,说明谱中只有一套顺磁子谱。根据它的拟合结果(表 3) $Q.S.=2.96 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $I.S.=1.22 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 可以判定,样品中只有 Fe^{2+} 成份。对比掺杂样品,宽的双线的参数基本不变,从而判定掺杂样品中 Fe 原子周围的配位环境变化不大。除了宽的双线外,在掺杂样品中可以观察到一个对应于 Fe^{3+} 的小的双线,拟合结果为 $Q.S.=2.96 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $I.S.=1.13 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。也就是说,钠离子的掺杂导致了 Fe^{3+} 的存在。根据拟合结果,掺杂样品中的 Fe^{3+} 的含量为 4.8%。据此,掺杂样品可以初步表示为 $\text{Li}_{0.952}\text{Fe}^{2+}_{0.906}\text{Fe}^{3+}_{0.046}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4-\delta}$ 。三价 Fe 的原子比例(0.045)略低于掺杂的 Na 离子(0.047),从电荷平衡的角度考虑,说明还可能存在氧空位。

4.2.3 样品的光谱分析

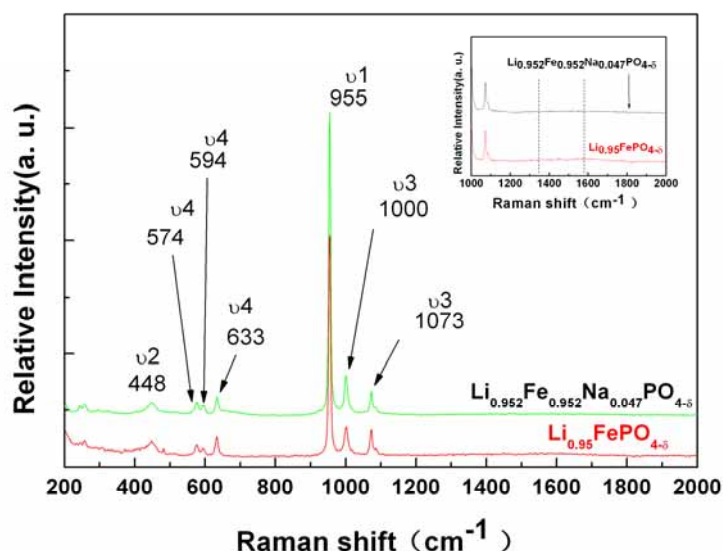


图 9 样品的拉曼谱图

图 9 中比较了掺杂前后样品的 Raman 光谱。从图中我们可以看出,两个谱图在 1350 和 1590 cm^{-1} 波数附近并没有峰出现,说明材料中的碳含量已经低于 Raman 光谱的检出范围。要研究金属离子对电子电导的影响,首先就要排除材料

中的残余碳的影响。Armand 等人[5]重复 Chung 的试验后认为,电子电导的提高是残余碳的作用。因此我们在 800 °C 高温下合成样品,使得原材料中的碳酸盐和草酸盐中的碳在样品中的残余减少到最低。Raman 谱图中各个峰都能得到很好的指认,掺杂和纯相样品没有出现任何显著的差异。Lemos 等人[15]研究也发现,在样品 $\text{Li}_x\text{M}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ti}$) 中,金属离子的加入对样品的 Raman 光谱几乎没有影响。

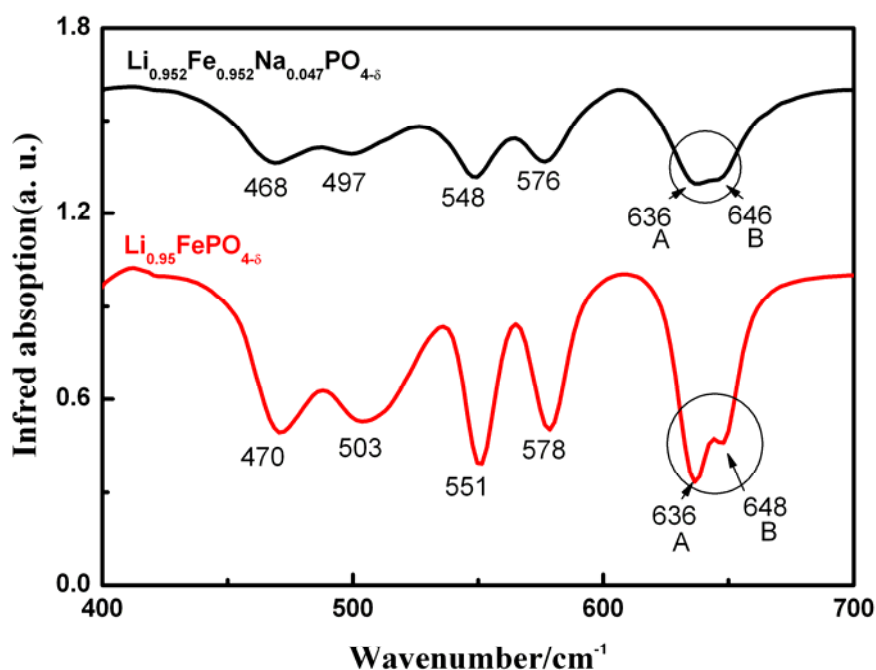


图 10 样品的红外谱图

图 10 是掺杂前后样品的红外谱图的比较,图中是 PO_4^{3-} 的分子间的振动峰,可以看到主要的峰只是峰位有些差别。650 cm^{-1} 波数(圆圈处)附近的振动峰的强度变化比较大。峰 A 和峰 B 的强度之比分别为 1.29/1.31 和 0.33/0.46,比值的不同有可能是材料内部本征的反映。从后面的中子衍射数据分析我们得到 Na^+ 掺杂在 Fe 位的结论, Na^+ 掺杂导致了这一波段的吸收峰位的不同。这个与 Burba 等人[16]的结果相类似:他们比较了具有 Olivine 结构的 LiMPO_4 ,发现 650 cm^{-1} 波数附近的分子间的振动峰随着元素 M 的变化而不同。其中 LiFePO_4 和 LiNiPO_4 有明显的分裂峰,而 LiMnPO_4 和 LiCoPO_4 的分裂峰并不明显。他们认为这与 Ni^{2+} 具有较大的离子化能量(ionization energy)有关。

4.2.4 中子衍射数据分析

在确定样品中基本不含杂相,表面没有残余碳的前提下,我们通过中子衍射进一步研究了样品的晶体结构。

中子数据的 Rietveld 拟合是在 XRD 数据分析的基础上进行的。由于已经确认了材料中具体的原子比例,所以按照 Li、Na 和 Fe 的占有率固定不变进行精修。纯 LiFePO_4 的拟合比较简单,在橄榄石型结构中有两种金属原子位置, Li 占据 M1 位置,而 Fe 占据 M2 位置。对于掺杂样品来说, Na 离子的位置可以有三种选择:(1) 占据 Li 位;(2) 占据 Fe 位;(3) 同时占据 Fe 位和 Li 位。采用三种 Na 原子的不同占位进行拟合,拟合结果如下。虽然拟合最终都能收敛,但是 R 值会有不同(见表 4)。我们可以看到, Na 在 Li 位和同时在 Li 位和 Fe 位的情况的 R 值都要大于 Na 在 Fe 位时的情况,当把 Na 放在 Fe 位时进行精修的 R 值收敛最好,且其他参数合理。

图 13 至图 16 给出了样品的 Rietveld 精修的中子衍射谱。其中连续实线表示试验观测值,圆圈表示计算谱,中间的竖线表示衍射峰的 Bragg 位置,底部的基线表示试验强度与计算强度之差。我们可以发现图 13 和图 16 的试验强度和计算强度的差值变化比较小。而图 14 和图 15 中在 Bragg 位置比较靠前的几个峰的差值变化比较大。由于样品合成是在 800 °C 高温下进行,所以 Li 元素和 Na 元素挥发的同时,也造成了 O 元素的损失。因此我们也考虑将氧原子的占有率参数释放进行精修,最终的晶体结构参数分别列于表 5 和表 6。根据所得原子占位,我们利用 Diamond 软件得到了原子之间的键长,列于表 7。可以发现掺杂前后主要的键长变化不大。在 Fe-O 之间的键长变化不大,可能是由于 Na^+ 的半径大于 Fe^{2+} 以及 Fe^{3+} 的半径小于 Fe^{2+} , 以及结构中有氧的缺失,这三者们对键长的影响相互抵消而造成的。

表 4 精修结果

样品	Na ⁺ 位置	Rp	Rwp	Rexp
$\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_{4-\delta}$		3.38%	3.81%	1.42%
	Li 位	6.04%	6.98%	1.33%
$\text{Li}_{0.952}\text{Fe}_{0.952}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4-\delta}$	Li 位和 Fe 位	4.81%	5.50%	1.33%
	Fe 位	2.94%	3.34%	1.34%

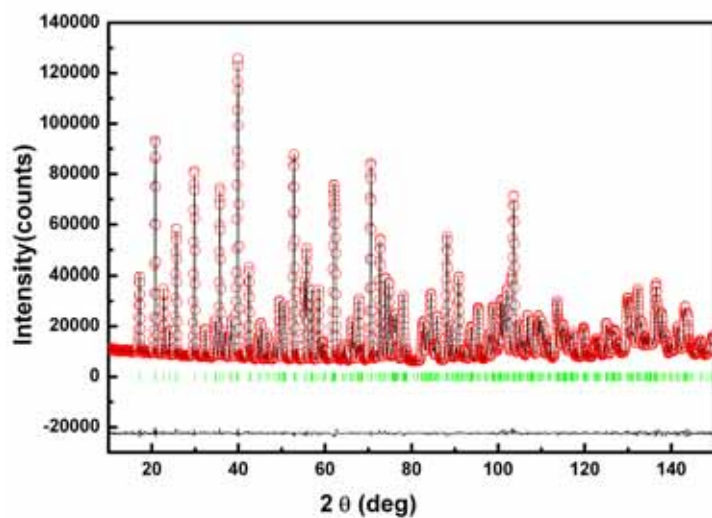


图 11 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_{4.6}$ 的 Rietveld 精修的中子衍射谱

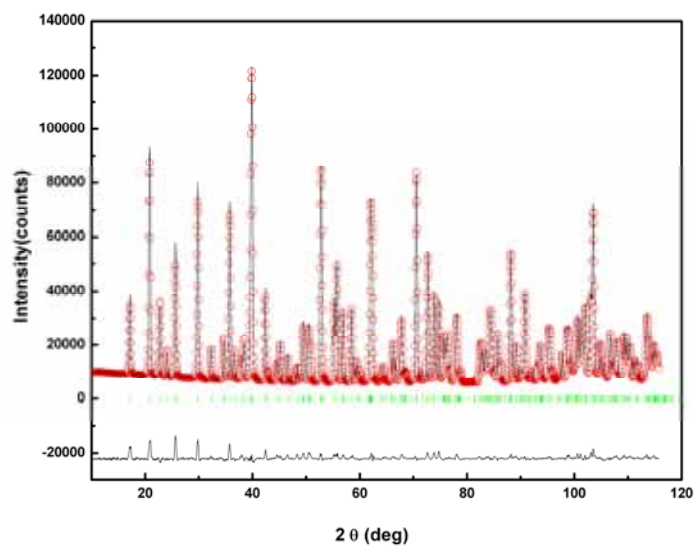


图 12 $\text{Li}_{0.952}\text{Fe}_{0.952}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4.6}$ 的 Rietveld 精修的中子衍射谱 (Na 在 Li 位)

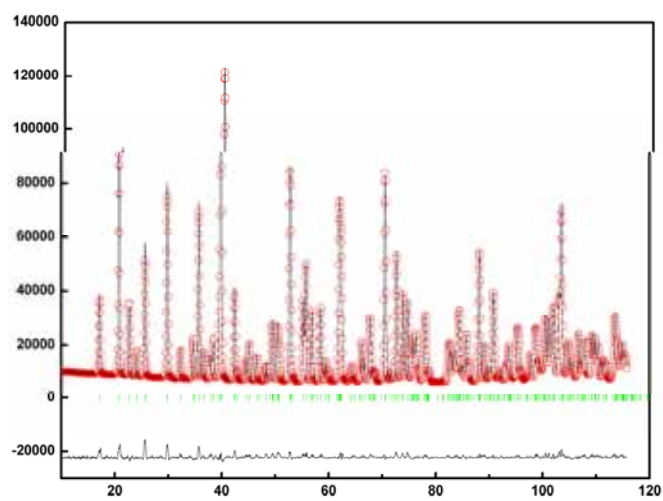
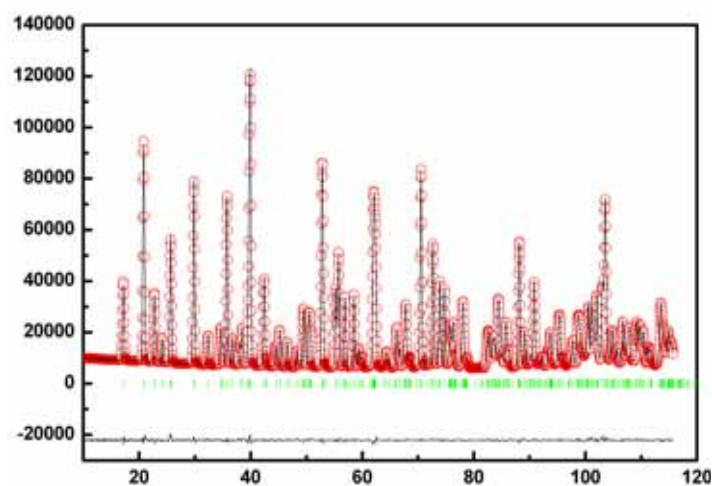


图 13 $\text{Li}_{0.952}\text{Fe}_{0.952}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4.6}$ 的 Rietveld 精修的中子衍射谱 (Na 在 Li 位和 Fe 位)

图 14 $\text{Li}_{0.952}\text{Fe}_{0.952}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4-\delta}$ 的 Rietveld 精修的中子衍射谱 (Na 在 Fe 位)表 5 $\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_{4-\delta}$ 晶体的结构参数

原子	x	y	z	温度因子	占有率
Li	0	0	0	0.03190	0.952
Fe	0.28208	0.25	0.97458	0.01720	1
P	0.09474	0.25	0.41851	0.02020	1
O(1)	0.09710	0.25	0.74260	0.01470	0.982
O(2)	0.45683	0.25	0.20579	0.00630	0.988
O(3)	0.16536	0.04640	0.28488	0.00529	1.979
a=10.326 Å, b=6.007 Å, c=4.691 Å, Cell Volume =290.97 Å ³					
R _p = 3.38% R _{wp} =3.81% R _{exp} =1.42%					

表 6 $\text{Li}_{0.952}\text{Fe}_{0.952}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4-\delta}$ 晶体的结构参数

原子	x	y	z	温度因子	占有率
Li	0	0	0	0.03190	0.952
Fe	0.28231	0.25	0.97478	0.01720	0.952
Na	0.28231	0.25	0.97478	0.01720	0.047
P	0.09516	0.25	0.41872	0.02020	1
O(1)	0.09750	0.25	0.74262	0.01470	0.983
O(2)	0.45717	0.25	0.20457	0.00630	0.984
O(3)	0.16576	0.04675	0.28548	0.00529	1.971
a=10.330 Å, b=6.009Å, c=4.694Å, Cell Volume =291.4 Å ³					
R _p = 2.94% R _{wp} =3.34% R _{exp} =1.34%					

表 7 掺杂前后键长的变化

	$\text{Li}_{0.95}\text{FePO}_{4-\delta}$	$\text{Li}_{0.952}\text{Fe}_{0.952}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{4-\delta}$
M1-O(1)×2	2.174	2.175
O(2)×2	2.089	2.092
O(3)×2	2.187	2.192
Average	2.15	2.153
M2-O(1)	2.199	2.198
O(2)	2.106	2.104
O(3)×2	2.251	2.251
O(3)'×2	2.065	2.064
Average	2.156	2.155
P-O(1)	1.52	1.520
O(2)	1.539	1.539
O(3)×2	1.557	1.554
Average	1.543	1.541

结合 Mössbauer 谱,中子衍射可以确定,合成的 Na 掺杂的样品的组成可以表示为 $\text{Li}_{0.952}\text{Fe}^{2+}_{0.905}\text{Fe}^{3+}_{0.045}\text{Na}_{0.047}\text{PO}_{3.938}$ 。

4.2.5 样品的磁性分析

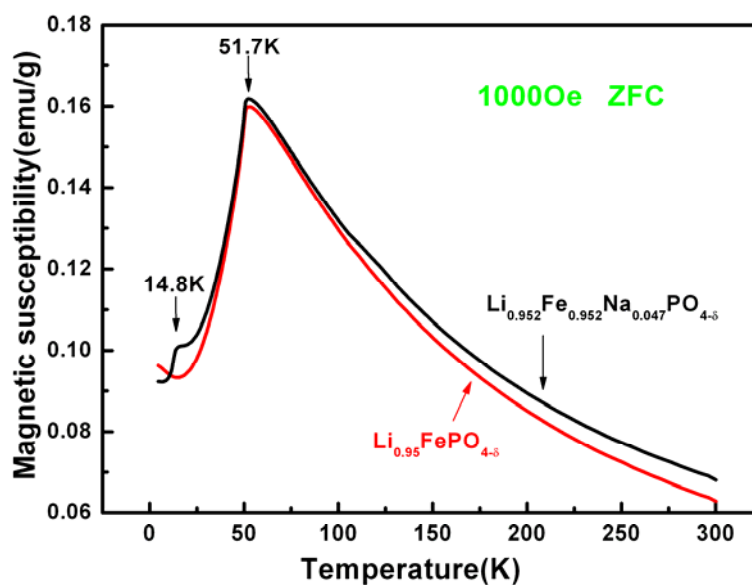


图 15 样品的磁性分析

图 15 是 Na 掺杂与纯相样品的质量磁化率随温度变化的关系曲线，测量是在 MPMS XL - 1 仪器上进行的，测量温度范围是 5 ~ 300K，磁场强度为 0.1 T。随着温度的降低，样品的磁化率在 Neel 点达到最大值，并在 Neel 温度点经历一个从顺磁到反铁磁的相转变。可以看到，两个样品的居里转变温度都在 51.7 K 附近，和文献中所报道 LiFePO_4 [17] 的 Neel 转变温度（51K）相当。掺杂样品的质量磁化率曲线除了在 51.7K 附近有最大值外，在 14.8K 附近有一个转变的极值，文献中报道 FePO_4 (Orthorhombic) 化合物在 15K 附近有一个磁的相转变。这一结果与前述 Mössbauer 谱分析的结果，掺杂样品中有 4.8% Fe^{3+} 存在一致。由于在室温 XRD 以及高分辨中子衍射数据中并没有观察到 FePO_4 的衍射峰，这恰好说明，在我们的样品中，由于 Na 掺杂而使 Fe^{2+} 转移电子到 Fe^{3+} ，局部形成了 FePO_4 的电子态。可惜目前的电子能量损失谱(EELS)与磁力探针显微镜(MPM)的空间分辨率还不能达到晶格单胞的尺度，无法得到更为直观的 Fe^{3+} 分布信息，有待日后其它方法(NMR，EXAFS)的进一步辅助确认。

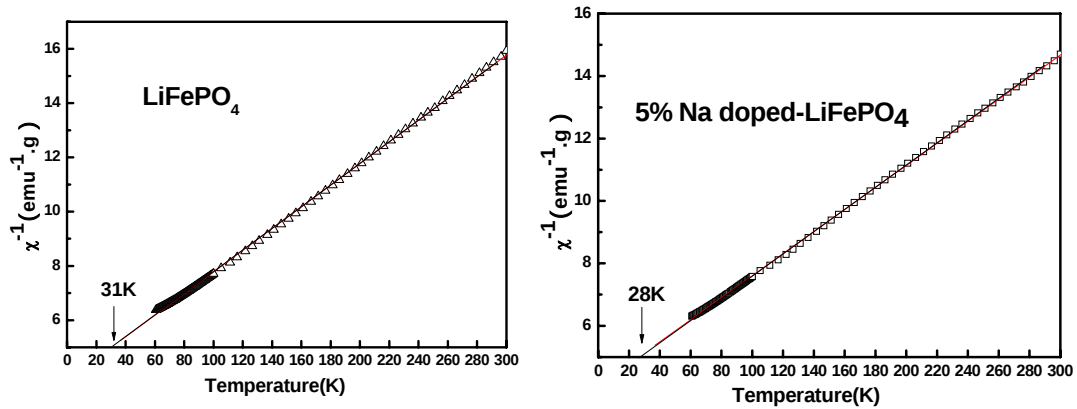


图 16 样品的顺磁区间的 χ^{-1} 随温度的变化曲线

图16是质量磁化率的倒数 χ^{-1} 随温度 T 在顺磁区域的变化曲线，在 $60\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ 温度范围内，掺杂和未掺杂样品的磁化率都满足Curie - Weiss定律， $(\chi^{-1} = (T - T_p) / C)$ ，通过外推 χ^{-1} 与 T 的关系曲线的线性部分到 $\chi^{-1}=0$ ，可以得到掺杂前后样品的顺磁居里温度 T_p 分别为31K和28K，进一步说明了Na掺杂对材料中自旋电子分布的影响。

4.2.6 样品的电子电导

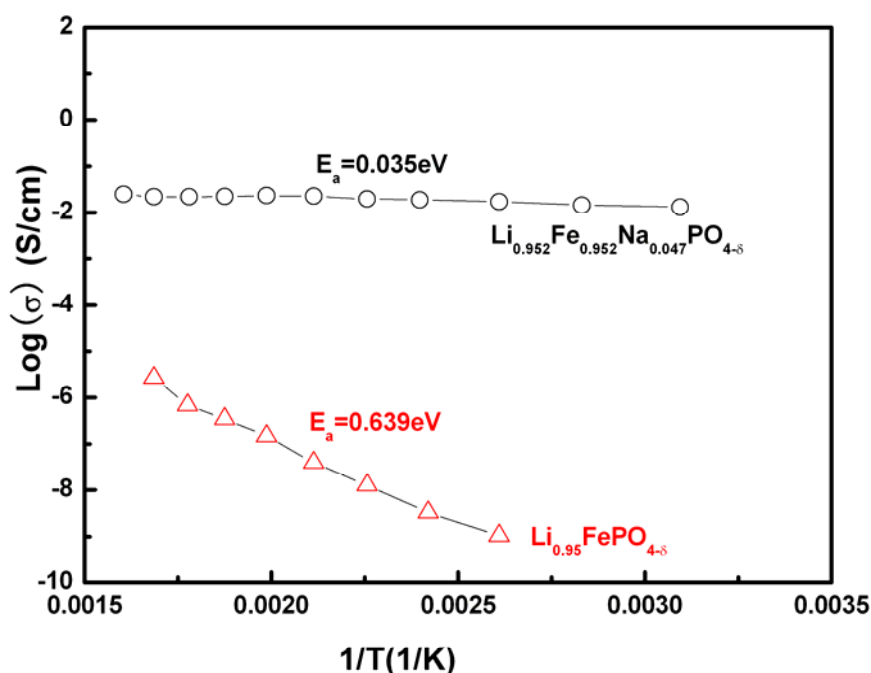


图 17 样品的电子电导率（直流测量）的 Arrhenius 曲线

样品的电子电导率通过直接伏安法测量。图17列出了 LiFePO_4 和5%Na掺杂的 LiFePO_4 材料的电子电导率的Arrhenius关系图，均表现出良好的线性关系。

根据Arrhenius公式计算，得到 LiFePO_4 的活化能为0.639eV，略高于文献中Masquelier等人(0.6eV)、Zaghib等人(0.62eV)[18]的报道值。但要比Chung等人(0.3eV)、Xu等人(0.5eV)[19]以及施思齐等人(0.168eV)[8]报道的值高出很多。报道中的活化能的变化范围比较宽，可能与不同的试验设置，样品纯度，杂质分布，杂质种类有关。掺杂后样品的活化能仅为0.035eV，电子电导提高了7个数量级(达到 10^{-2})。

4.2.7 样品的电子导电机理

如前所述， LiFePO_4 作为锂离子电池正极材料的最大障碍是其非常差的电子电导率。本实验室的刘立君博士和美国MIT的Chiang研究小组几乎同时合成了锂

位被极少量高价离子取代的掺杂材料,发现掺杂后的 LiFePO_4 是颜色深黑的P型半导体,其电子电导率数值高达 $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,远高于未掺杂 LiFePO_4 材料的电子电导率。但是就在Chiang小组的研究结果发表不久,有许多研究小组提出质疑。Nazar等[4]认为电子电导的提高不是由于Fe的混合价态的出现,而是因为金属磷化物导电网络的形成。Armand等[5]重复Chung的试验后则认为是残余碳的作用提高了电子电导率。



图 18 不同碱金属离子掺杂样品和纯 LiFePO_4 的颜色对比

图18 所给出了合成的不同样品颜色的对比照片。我们可以发现, 纯的 LiFePO_4 的颜色为纯白色, 而掺杂后样品的颜色都不同程度的加深。这表明掺杂导致了样品的电子结构变化, 不同的碱金属离子掺杂形成的样品的颜色有区别, 说明它们对材料本身的影响不同。

关于5%Na掺杂样品电子电导的提高, 首先利用Raman光谱数据我们排除了样品中残余碳的存在, 其次在样品的XRD、中子衍射、磁性质测量, Mössbauer数据中我们并没有发现 Fe_2P 的存在。Ceder等人[20]认为 LiFePO_4 中的电子电导传导可以用小极化子跳跃模型来解释。电子是在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的跳跃来完成传导。低价的Na离子在Fe位的掺杂形成 Fe^{3+} , 能够为小极化子传导提供更多的位置。

根据量子力学和固体理论, 可得到极化子的跃迁概率为

$$\omega_T = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

式中 E 为电子的跃迁能; T 为温度; A 为常量; k 为Bohzmnn常量。根据电导理论, 均匀介质的电导率 为 $\sigma = ne\omega_T$ (2)

式中 n 为小极化子浓度; e 为电子电量。将式(1)代入式(2), 得

$$\sigma = \frac{neA}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

为了与实验相比, 常通过变换, 将与 T 的关系表示为

$$\ln(\sigma T) = \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right) + \ln(neA) \quad (4)$$

即 $\ln(\sigma^*T)$ 与 $1/T$ 呈线性关系，其斜率与小极化子的跃迁能有关。

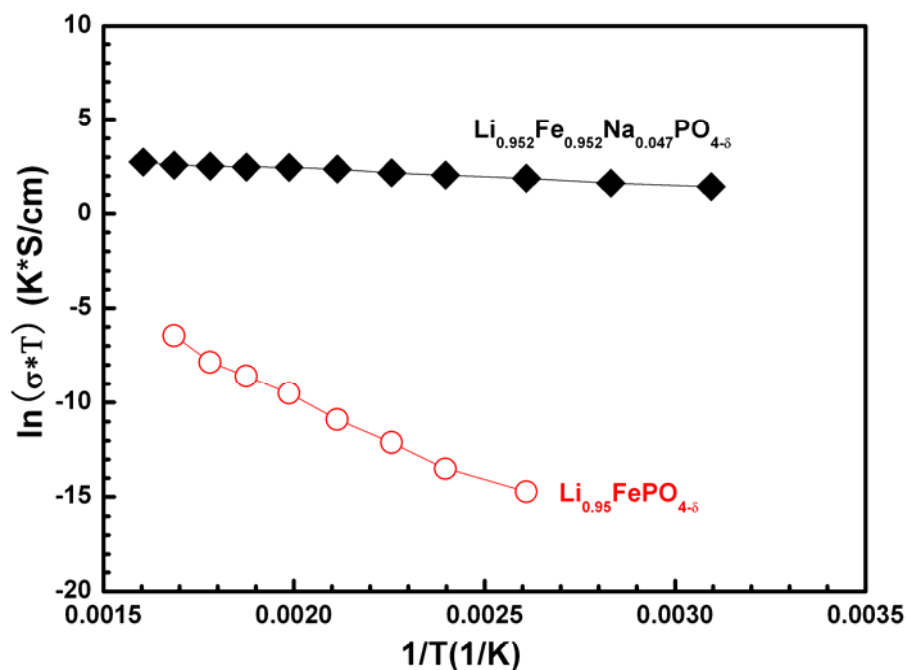
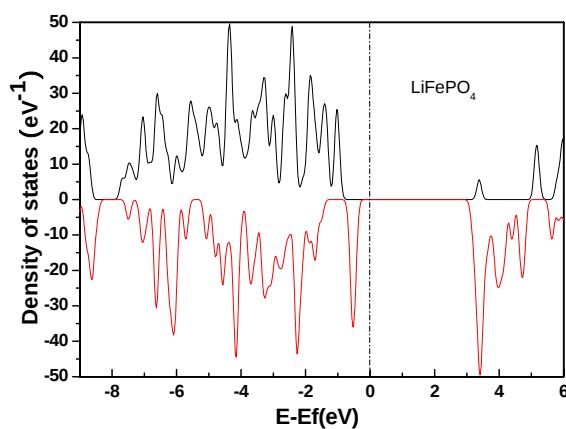


图 19 样品的 $\ln(\sigma^*T)$ 与 $1/T$ 的关系曲线

图19列出了 LiFePO_4 和5%Na掺杂的 LiFePO_4 材料的 $\ln(\sigma^*T)$ 与 $1/T$ 的关系曲线，仍然具有良好的线性关系。说明掺杂样品电子电导的提高可以由小极化子跃迁机理来解释。



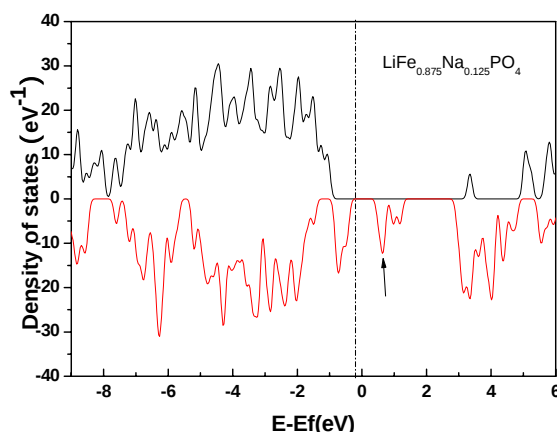


图 20 利用 GGA + U 的方法计算的 LiFePO_4 (a) $\text{LiFe}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{PO}_4$ 总态密度曲线

本实验室刘兆君博士利用 GGA + U 的方法计算了 Na 掺杂 LiFePO_4 ：计算使用 Projector Augmented Wave (PAW) 的赝势，有效 U 值 $U_{\text{eff}}=4.3$ ，与 Ceder 小组 F. Zhou 计算 LiFePO_4 所取的 U 值相同。因为考虑掺杂，计算选取了两个晶胞，这样掺杂浓度可以取到 1/8。K 点仅取 Γ 点，电子在费米面附近的分布用高斯方法展开，展宽为 0.1 eV。从能量的角度考虑 Na 离子更倾向于占据 Fe 位，Na 掺杂后引起跟它最近邻的一个 Fe 的价态升高为 +3 价，这和试验结果相吻合。态密度的计算结果列于图 19，可以看出 LiFePO_4 的带隙为 3.0 eV，这个和文献报道的实验数据 3.8 V 较为接近。而掺杂后会引入多余的杂质能级，从分波态密度可以看出，该杂质能级局域在 Fe^{3+} 上。最高占有态和最低占有态之间的距离是 1.4 eV。 Fe^{3+} 的出现会提高载流子的浓度，从而在一定程度上提高电子电导。因为 Na 占铁位对 Fe-Fe 距离并没有多大影响，因此预期对小极化子运输的活化能不会有太大影响。对活化能的影响有待实验的进一步验证。

本章小节

在本章我们合成了纯相的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ 和 K)，主要研究了 5% Na 离子掺杂对 LiFePO_4 的结构以及电子电导的影响。

研究发现，当浓度低于 5% 时， Na^+ 掺杂都能形成纯相的橄榄石结构。当浓度增加时，在 XRD 谱图中会出现杂质峰，随着浓度从 8% 增加到 20%，杂质峰的强度逐渐增强。

为了对比，我们也合成了 Li^+ 和 K^+ 掺杂的样品。同样，当掺杂浓度高于 5% 时，在 XRD 谱图中有杂质峰出现。对比 5% 浓度的不同碱金属离子的掺杂来说，

所得掺杂样品的晶胞参数的变化与掺杂离子的半径的变化相一致。半径大的 Na^+ 和 K^+ 掺杂的样品的晶胞参数比纯的 LiFePO_4 的要大, 而半径小的 Li^+ 掺杂的样品的晶胞参数小于纯的 LiFePO_4 。此外, 掺杂后的样品的颜色都会变深。

我们主要研究了 5%Na 掺杂对 LiFePO_4 的价态、磁性、结构以及电子电导的影响。XPS 结果表明掺杂引起 Fe 的化合价的升高, Mössbauer 结果进一步表明样品中有 4.8% 的 Fe^{3+} 存在。

Raman 结果并没有在样品中检测出 C 的存在, 掺杂并没有引起样品的 Raman 谱的变化。红外结果证明 650cm^{-1} 波数峰的变化比较明显, 这主要是 LiFePO_4 结果中 Fe 位原子的不同引起的, 这也可以作为 Na 离子主要占据 Fe 位的补充证据。

磁性测量结果显示, 掺杂前后的样品在 51.7K 处都经历一个从顺磁向反铁磁的转变, 顺磁区域的磁化率都满足 Curie - Weiss 定律, 掺杂前后样品的居里温度分别为 31K 和 28K。掺杂样品在 14.7K 附近经历一个磁的相转变, 这和文献中报道的 $\text{FePO}_4(\text{Orthorhombic})$ 化合物的 Neel 转变温度一致。

中子衍射数据的 Rietveld 拟合结果证明 Na 离子占据 Fe 位, 掺杂同时造成结构中的 O 的缺失。 LiFePO_4 的拟合最后收敛于 $R_p = 3.38\%$ 、 $R_{wp} = 3.81\%$ 和 $R_{exp} = 1.42\%$ 。其晶胞参数分别为 $a = 10.326$ 、 $b = 6.007$ 和 $c = 4.691$; 5%Na 掺杂后样品的拟合最后收敛于 $R_p = 2.94\%$ 、 $R_{wp} = 3.34\%$ 和 $R_{exp} = 1.34\%$ 。其晶胞参数分别为 $a = 10.330 \text{ \AA}$ 、 $b = 6.00(9) \text{ \AA}$ 和 $c = 4.694(2) \text{ \AA}$ 。可以看到掺杂后样品的晶胞参数的增大。

掺杂后电子电导提高到 $10^{-2} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。应用小极化子理论可以解释掺杂后电子电导的提高, 大量 Fe^{3+} 的出现为电子提供了大量的可传递的位置, 因此提高了电子电导。

参考文献

- [1] S.Y. Chung, T. Bloking, Y.M. Chiang, *Nat. Mater.* 1(2), 123 (2002)
- [2] Z.P.Guo, H. Liu, S.X. Dou, et al., Abs. 376, 204th Meeting, © 2003 The Electrochemical Society, Inc
- [3] K.F. Hsu, S.Y. Tsay, B.J. Hwang, Abs. 288, IMLB 12 Meeting, © 2004 The Electrochemical Society, Inc
- [4] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, *Nat. Mater.* 3, 147 (2004)
- [5] N. Ravet, A. Abouimrane & M. Armand, *Nature Materials*, 2, 702, (2003)
- [6] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J.-B. Leriche, C. Masquelier * *Solid State Ionics* 177, 333 (2006)
- [7] M. Thackeray, *Nat. Mater.* 1, 81 (2002)
- [8] S. Q. Shi, L. J. Liu, C. Y. Ouyang, D. S. Wang, Z. X. Wang, L. Q. Chen, X. J. Huang, *Phys. Rev. B*, 68, 195108 (2003)
- [9] 中国科学院物理研究所博士论文, 施思齐, (2004)
- [10] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, *Chem Mater.* 17, 5085 (2005)
- [11] West, A. R., *Solid State Chemistry and Its Application*, John Wiley & Sons, Ltd., New Delhi, 1984, pp, 367~543
- [12] A. S. Andersson, B. Kalsha, L. Hagggström, J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 130, 41 (2000)
- [13] 游效曾, 结构分析导论科学出版社, 1982年。
- [14] Anthony R. West著, 苏勉曾 谢高阳 申泮文译, 固体化学及其应用, 复旦大学出版社, 1989 年。
- [15] V. Lemos, S. Guerini, F.J. Mendes, et al. *Solid State Ionics*, 177, 1021 (2006)
- [16] C.M. Burba, R. Frech *Spectrochimica Acta Part A* 65, 44 (2006)
- [17] R. P. Santoro, R.E. Newnham, *Acta Cryst.* 22, 344 (1967).
- [18] K. Zaghib, A. Mauger, J.B. Goodenough, F. Gendron, C. M. Julien, *Chem. Mater.* 19, 3740 (2007)
- [19] Y.N. Xu, S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, W. Y. Ching, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A131 (2004)
- [20] T. Maxisch, F. Zhou, G. Ceder, *Phys. Rev. B* 73, 104301 (2006)

第五章 结 论

本论文就 LiFePO_4 研究中的两个热点问题进行了研究：锂在固溶体中的脱嵌；碱金属离子在 Fe 位掺杂的研究。本章对前面的工作做全面总结。

论文的第三章在合成一系列固溶体的基础上研究了锂在四元固溶体中的脱出与嵌入。首先合成了二元固溶体 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 、三元固溶体 $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ 以及四元固溶体 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 。经指标化证明它们都具有橄榄石结构。二元固溶体 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 的晶胞参数随着 Fe 的含量的增加而降低，遵循 Vegard's 法则。对橄榄石结构材料 LiMPO_4 ，晶胞参数随着 M^{2+} 的半径的增大而增加。

重点研究了四元固溶体 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的电化学性能。在 3-5.1V 范围内进行恒流充放电试验，可以观察到三对对应的充放电平台，分别对应于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 氧化还原对的氧化还原，并且利用原位 XAS 研究进行了确认。试验观察活性元素的 K 边 X 射线吸收谱发现，在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 样品中，Fe 和部分的 Mn 的 K 边吸收谱发生了变化，表现出电化学活性，而 Co 的谱图并没有发生移动。但是对包覆碳的样品 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 研究发现，在相应的平台区域观察到 Fe、Mn 和 Co 的 K 边吸收向高能量移动，表明它们被氧化为三价。

通过 GITT 试验，对材料充放电过程中总的过电位分析后发现，整个材料在充放电过程中的极化要小于 0.25V。在氧化还原电对之间的转换区域的极化总是要大于单个氧化还原电对的平台区域对应的极化。欧姆极化为 0.025V 左右，占整个极化的 10% 左右，它在整个充放电过程中变化并不大。利用电位弛豫技术研究了锂离子在 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料中的化学扩散系数。发现无论是充电过程和放电过程的化学扩散系数在同一个数量级 (10^{-15})。

本论文的第三章介绍了碱金属离子 Fe 位掺杂 LiFePO_4 的研究。首先合成了纯相的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Li}$ 、 Na 和 K)，纯的 LiFePO_4 样品的颜色为纯白色，而掺杂样品的颜色变深，且随着掺杂离子的不同，样品的颜色不同，表明掺杂影响了 LiFePO_4 的带隙。研究发现，当浓度低于 5% 时， Na^+ 掺杂都能形成纯相的

橄榄石结构。当浓度增加时,在 XRD 谱图中会出现杂质峰,随着浓度从 8% 增加到 20%,杂质峰的强度逐渐增强。

为了对比,我们也合成了 Li^+ 和 K^+ 掺杂的样品。同样,当掺杂浓度高于 5% 时,在 XRD 谱图中有杂质峰出现。对比 5% 浓度的不同碱金属离子的掺杂来说,所得掺杂样品的晶胞参数的变化与掺杂离子的半径的变化相一致。半径大的 Na^+ 和 K^+ 掺杂的样品的晶胞参数比纯的 LiFePO_4 的要大,而半径小的 Li^+ 掺杂的样品的晶胞参数小于纯的 LiFePO_4 。

我们主要研究了 5%Na 掺杂对 LiFePO_4 的价态、磁性、结构以及电子电导的影响。XPS 结果表明掺杂引起 Fe 的化合价的升高, Mössbauer 结果进一步表明样品中有 4.8% 的 Fe^{3+} 存在。

Raman 结果并没有在样品中检测出 C 的存在,掺杂并没有引起样品的 Raman 谱的变化。红外结果证明 650cm^{-1} 波数峰的变化比较明显,这主要是 LiFePO_4 结果中 Fe 位原子的不同引起的,这也可以作为 Na 离子主要占据 Fe 位的补充证据。

磁性测量结果显示,掺杂前后的样品在 51.7K 处都经历一个从顺磁向反铁磁的转变,顺磁区域的磁化率都满足 Curie - Weiss 定律,掺杂前后样品的居里温度分别为 31K 和 28K。掺杂样品在 14.7K 附近经历一个磁的相转变,这和文献中报道的 $\text{FePO}_4(\text{Orthorhombic})$ 化合物的 Neel 转变温度一致。

中子衍射数据的 Rietveld 拟合结果证明 Na 离子占据 Fe 位,掺杂同时造成结构中的 O 的缺失。 LiFePO_4 的拟合最后收敛于 $R_p = 3.38\%$ 、 $R_{wp}=3.81\%$ 和 $R_{exp}=1.42\%$ 。其晶胞参数分别为 $a=10.326$ 、 $b=6.007$ 和 $c=4.691$; 5%Na 掺杂后样品的拟合最后收敛于 $R_p = 2.94\%$, $R_{wp}=3.34\%$ 和 $R_{exp}=1.34\%$ 。其晶胞参数分别为 $a=10.330 \text{ \AA}$ 、 $b=6.00(9) \text{ \AA}$ 和 $c=4.694(2) \text{ \AA}$ 。可以看到掺杂后样品的晶胞参数的增大。

掺杂后电子电导提高到 $10^{-2}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。应用小极化子理论可以解释掺杂后电子电导的提高,大量 Fe^{3+} 的出现为电子提供了大量的可传递的位置,因此提高了电子电导。

攻读博士学位期间发表的文章

国际期刊

1. **Xiaojian Wang**, Xiqian Yu, Xiaoqing Yang, Hong Li, Xuejie Huang, Li-storage in $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ solid solution, ***Submitted to Electrochemistry Communication***.
2. **Xiaojian Wang**, Hans Boysen, Yude Yu, Hong Li and Xuejie Huang, Na-doped LiFePO_4 at Fe sites , ***Submitted to Chemistry of Materials***, 2008.
3. Bo Song, Shengwei Liu, Jikang Jian, Ming Lei, **Xiaojian Wang**, Hong Li, Jiaguo Yu, Xiaolong Chen, Electrochemical properties of TiO_2 hollow microspheres from a template-free and green wet-chemical route, ***Journal of Power Sources***, 180(2008)5.

国际会议

1. **Xiaojian Wang**, Hans Boysen, Yude Yu, Hong Li and Xuejie Huang, Structural features of Li, Na and K-doped LiFePO_4 , 16th international Conference on solid State Ionics, Shanghai, China, July 1-6, 2007. (invited report)
2. Kyung-Wan Nam, Won-Sub. Yoon, **Xiao-Jian Wang**, Hong Li, Xuejie Huang, and Xiao-Qing Yang, In Situ X-ray Diffraction and Absorption Studies of Carbon coated $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ cathodes for Lithium Batteries, 214th Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, Oct. 12-17, 2008.
3. Xiao-Qing Yang, **Xiao-Jian Wang** , Won-Sub. Yoon, Kyung-Wan Nam, Hong Li, Xuejie Huang, Liquan Chen, Hung-Sui Lee and Jim McBreen, Electronic and Crystal Structural change Studies of LiMPO_4 (M=Fe, Mn. Co Ni) Cathode Materials during Lithium Intercalation and De-intercalation, 214th Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, Oct. 12-17, 2008. (invited report)

致 谢

本论文是在我的导师黄学杰研究员的悉心指导下完成的。本论文从选题到完成都倾注了导师大量的心血。在此,谨向我敬爱的导师表示崇高的敬意和由衷的感激!黄老师学问深厚、思维敏锐,他总是奋斗在电池领域的“前沿阵地”,他的大气度让我受益匪浅。承蒙黄老师对我在学习、工作和生活中言传身教。

本论文的完成也离不开李泓研究员的多方面指导和大力帮助。李老师知识渊博、目光独特、精益求精,他诲人不倦、严谨治学的高尚师德对我影响深远,对我无微不至的关怀也让我终生难忘。在此,也谨向我敬爱的李老师表达我由衷的、深深的谢意和敬意!

在本论文的完成过程中,也得到了陈立泉院士的亲切指导。陈老师倾注了大量的心血来研究电池领域的高新技术,并对电池的产业化做出了很多有价值的成果。另外,陈老师不屈不挠、无私无畏、兢兢业业的个人魅力和朴实无华、孜孜不倦的高尚风范也让人印象深刻。在此,谨向敬爱的陈老师表达我由衷的敬意和感谢!

本论文的顺利完成也离不开王兆翔研究员的多方帮助。王老师学问基础扎实且十分严谨,他的学问素养和学术风范使我受益终生。在此,也谨向敬爱的王老师表达我由衷的敬意和感谢!

在本论文的完成过程中,也得到了张安讯老师的许多帮助。张老师严以律己、平易近人,而且还幽默风趣、思想活跃,是我在学业和生活方面的良师益友,从他那里我得到了很多宝贵的“财富”。在此,也谨向敬爱的张老师表达我由衷的感谢和敬意!

本论文的完成得到了所内外兄弟单位的大力支持与合作,在此我要特别感谢半导体所的俞育德老师和 LMU 的 Hans Boysen 教授在中子衍射数据的收集以及结构精修方面所作的耐心指导。Brookhaven 杨晓青博士在试验数据的讨论以及原位 X 射线吸收谱的研究中也给予了莫大的帮助,在此表示衷心的感谢。同时也得到了北京师范大学的马辉老师、北京大学化学学院的王智贤老师的热情帮助。同时也要对超导实验室的陆伟、杨立红,磁学的黄万国,先进材料的于健、纪丽娜,纳米的孙家涛、邹庆、雷鸣、宋波、鲍慧强、蔡格梅、李苗、邓明晖、秦达等同学在学习和工组中给予的无私帮助表示衷心的感谢。本论文的完成也得到了星恒公司的秦东经理、范玮工程师、王伟、冯发辉等同志的鼎力相助,在此表示由衷感谢。

在本论文的完成过程中,其他实验室的老师 and 同学也给予了很多无私的帮助。在此我要特别感谢超导实验室的董晓莉老师、周兴江老师、董成老师、陈红老师;表面实验室的郭沁林老师、曹则贤老师、陈弘老师;磁学实验室的成昭华老师;先进材料实验室的梁敬魁先生、骆军老师、饶光辉老师、杨新安老师;微加工实验室的施洪钧老师、王利工程师;纳米实验室的陈小龙老师、孟庆波老师、许燕萍老师,感谢他们在相关性质的测量以及讨论方面给予的莫大帮助。

当然,在此我也要向跟我一起“战斗”和学习的兄弟姐妹道一声“谢谢”!谢谢你们对我无私的帮助和关心。这里,要感谢施思齐师兄、欧阳楚英师兄、王德宇师兄、石玉师兄、胡进师兄、王红霞师姐、柳娜师姐、刘道坦师兄、刘建永师兄、孙春文师兄、米欣师兄、舒杰师兄、孙劲鹏师兄,也要感谢白莹、江军、谢彬、肖国亮、郭炳焜、李立飞、曾艳、唐堃、冯国星、刘磊、刘兆君、禹习谦、

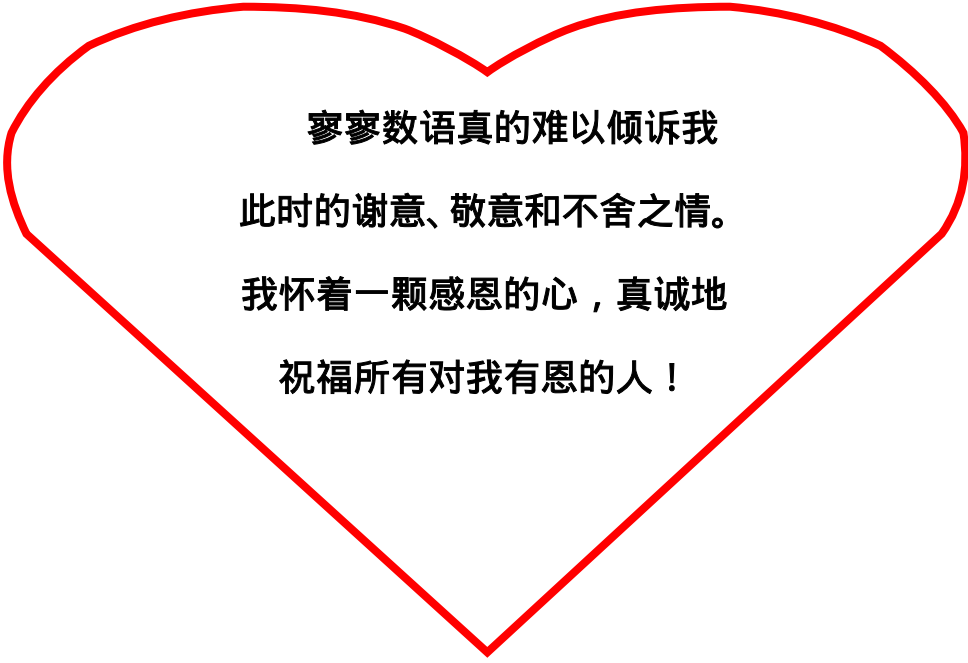
杨凯、张斌、王丽平、钟开富、夏昕、房向鹏这些朋友和师弟师妹们，也要感谢陈一霞、刘燕燕这些朋友们在学习工作方面的热情帮助。

攻读博士期间，得到了研究生部李宝环老师、索艾光老师的热情帮助和关心，特此致谢。

另外，借此机会我还想向我敬爱的阎杰老师表达我由衷的感谢和敬意！阎老师是我在南开大学求学时的导师，他对我的指导和关怀让我没齿难忘。真心感谢恩师对我的关心和照顾。

最后，我还想感谢我的家人，感谢父母无私的关爱，感谢爱人温柔的相守。

时间过得真是快呀，一晃眼，我在纳米 N02 组的学习生活就快要结束了，此时才感受到那种浓浓的不舍之情。老师和蔼可亲的笑容和关怀入微的言语、朋友们真诚鼓励的笑容和热心相助的行动历历在目、铭刻在心。在此，祝愿我们的纳米 N02 组项目多多、硕果多多，祝愿我敬爱的老师们身体健康、工作顺利，也祝愿各位兄弟姐妹学问多多、成果多多。



寥寥数语真的难以倾诉我
此时的谢意、敬意和不舍之情。
我怀着一颗感恩的心，真诚地
祝福所有对我有恩的人！

王小建
2008 年 5 月于北京
中国科学院物理研究所