

碳包覆 LiFePO_4 的结构与性能研究

张冬云^{1,2}, 张培新^{1,3}, 林木崇³, 刘 琨², 袁秋华³,
许启明¹, 罗仲宽³, 任祥忠³

(1. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 3. 深圳大学 化学与化工学院, 深圳 518060)

摘 要: 为了研究碳包覆对 LiFePO_4 结构的影响, 以柠檬酸为碳源, 采用机械活化-高温固相法, 合成了不同碳包覆量的 LiFePO_4/C 复合正极材料. 通过 XRD、SEM、BET、HRTEM、选区电子衍射(SAED)、交流阻抗谱(ACI)和恒电流充放电等现代分析方法, 全面研究了碳包覆量不同时, LiFePO_4/C 复合正极材料的结构、形貌和电化学性能, 并对 C 包覆对结构影响的成因进行了分析. 结果表明, 柠檬酸高温分解后生成无定形碳非晶物质, 在 LiFePO_4 颗粒表面包覆形成一种网络结构, 抑制了颗粒的生长; C 包覆影响了晶体的生长方向和微观结构, LiFePO_4/C 的优势生长为 $[\bar{1}21]$ 方向; 交流阻抗分析表明包覆后锂离子扩散系数比未改性的 LiFePO_4 提高了两个数量级, 且各项阻抗值均降低, 从而提高了材料的离子及电子电导性、放电性能和循环性能.

关 键 词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4 ; 结构; 碳包覆

中图分类号: TM912

文献标识码: A

Property and Structure of Carbon-coated LiFePO_4

ZHANG Dong-Yun^{1,2}, ZHANG Pei-Xin^{1,3}, LIN Mu-Chong³, LIU Kun², YUAN Qiu-Hua³,
XU Qi-Ming¹, LUO Zhong-Kuan³, REN Xiang-Zhong³

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: LiFePO_4/C composite cathode materials containing different amounts of carbon were fabricated by mechanical activation-high temperature solid state reaction using citric acid as a carbon source, with the aim to study the effect of carbon-coating on LiFePO_4 internal structure. The crystal structure, surface morphology and electrochemical properties of the obtained composites coated with various carbon contents were investigated by the techniques of XRD, SEM, BET, HRTEM, SAED, AC Impedance spectra, and constant current charge-discharge testing. And the structural changes originating from the carbon-coating were also analyzed. Under high temperature, citric acid was decomposed into network-like structure amorphous carbon, and coated on the surface of LiFePO_4 particles, which could inhibit the grain growth and cause the smaller sizes. The crystal growth direction and micro-structure of LiFePO_4/C were significantly influenced by carbon-coating that resulted in growing along $[\bar{1}21]$ direction preferentially. According to AC Impedance spectra measurements, all the impedances of carbon coated LiFePO_4 decreased evidently, and the diffusion coefficient of Li ions increased by up to two orders of magnitude compared with uncoated LiFePO_4 , indicating the ion and electric conductivity, discharge capacity and cycling performance were

收稿日期: 2010-05-20; 收到修改稿日期: 2010-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(50874074, 50474092); 广东省自然科学基金(8151806001000028); 深圳市科技计划资助项目(ZYC200903250150A); 深圳市功能高分子重点实验室开放基金(FP20090104)

National Natural Science Foundation of China(50874074, 50474092); Natural Science Foundation of Guangdong Province(8151806001000028); Shenzhen Government's Plan of Science and Technology(ZYC200903250150A); Open Research Fund of Shenzhen Key Laboratory of Functional Polymer(FP20090104)

作者简介: 张冬云(1971-), 女, 博士研究生, 副教授. E-mail: zdy_89@126.com

通讯联系人: 张培新, 教授. E-mail: pxzhang2000@163.com

greatly improved.

Key words: lithium-ion batteries; cathode materials; LiFePO_4 ; structure; carbon-coating

近年来,锂离子电池正极材料的研究与开发受到世界许多先进国家的高度重视^[1-2],然而电子电导率较低及锂离子扩散系数小限制了其应用.目前国内外对 LiFePO_4 的研究工作主要集中在材料的制备方法、工艺^[3-4]、相关机理及性能改善的实验^[5]研究上.研究表明通过表面碳包覆^[6-7]和金属离子掺杂^[8-9]等技术手段可减小材料的颗粒尺寸,增大材料的电导率,从而提高 LiFePO_4 的电子、离子传导率及其电化学性能.

根据锂电池的工作原理,晶格颗粒之间的导电性对电性能也非常重要,提高颗粒间的导电性有利于 Li^+ 在颗粒间的穿梭能力,从而改善材料的高倍率性能.通过对 LiFePO_4 进行碳包覆改性,可以提高颗粒间的表观电导,减少极化,同时可以为 LiFePO_4 提供电子隧道,补偿 Li^+ 脱嵌过程中的电荷平衡,提高其充放电的可逆性. Huang 等^[10]在原料中加入碳粉或其它添加剂后,可以改善该材料的充放电性能,并且认为材料和碳是否紧密接触以及小的磷酸亚铁锂颗粒是提高容量的关键.因此,有必要对 LiFePO_4 碳包覆后的结构进行研究,以加深认识.

基于上述考虑,本工作对碳包覆前后的 LiFePO_4 进行结构分析和充放电性能、交流阻抗谱研究,以研究碳包覆改性的 LiFePO_4 的结构和锂离子扩散的关系,从而探讨使复合材料电化学性能提高的微观结构成因.

1 实验

采用机械活化-高温固相法合成 LiFePO_4/C 复合材料.以 $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{AR})$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{AR})$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4(\text{AR})$ 为原料,柠檬酸(AR)为碳源,丙酮为介质,球磨后的前驱体烘干,转移至管式炉中,在氩气(99.99%)保护下于 350°C 预分解 6h,冷却后取出,充分研磨,于氩气气氛中 650°C 下恒温 20h,得到 LiFePO_4/C .

物相分析采用 X 射线粉末衍射仪(Bruker D8, 德国),扫描范围为 $15^\circ \sim 60^\circ$. 表面形貌采用扫描电镜 SEM(S-3400N, 日本). 比表面积测试在 Nova1200e 型比表面仪(美国康塔公司)上进行,以 N_2 为吸附质,在液氮温度 77K 下进行吸/脱附,样品于 110°C 真空下预处理 3h. TEM 测试在 JEM2100 型

透射电镜(日本 JEOL 公司)上进行.

25°C 下采用恒电流充放电法测定材料的比容量和循环性能.实验电池以金属锂片为负极,隔膜采用 Celgard2400,电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:2 vol%),在无水厌氧手套箱中(Unilab2000, 德国)内组装成扣式电池后,用 Land 电池测试系统(CT2001A, 中国)测试材料的充放电比容量.充放电方式为先恒流充电,静置,再恒流放电.充电电流均为 0.1C ,充放电电压范围为 $2.6 \sim 4.2\text{V}$.

2 结果与讨论

2.1 LiFePO_4/C 复合材料的结构与形貌

图 1 为不同碳包覆量的 LiFePO_4/C 复合正极材料的 XRD 图谱.各样品均有尖锐的衍射峰,说明结晶很好.与 LiFePO_4 的标准 XRD 图谱(JCPDS 83-2092)完全一致,没有观察到明显的杂质峰,说明所合成的 LiFePO_4/C 为单一的橄榄石结构.图中也没有观察到晶态碳的衍射峰,说明柠檬酸经过高温烧结后生成的碳最终以无定形的形式存在材料中.由 LiFePO_4/C 复合材料的晶胞参数(表 1)可以看出,包覆碳后,晶胞体积随着碳包覆量的增加逐渐下降;相对于未包覆的 LiFePO_4 , LiFePO_4/C 复合材料各主要衍射峰的半峰宽基本上呈增加趋势,且各衍射峰的强度逐渐减弱.根据谢乐公式,峰的宽化说明晶粒尺寸的减小,因此碳包覆可以减小晶粒尺寸,达到细化颗粒的目的.

由 SEM 照片(图 2)可见,所有样品的表面形貌无规则:未包覆碳的 LiFePO_4 颗粒较大,平均粒径

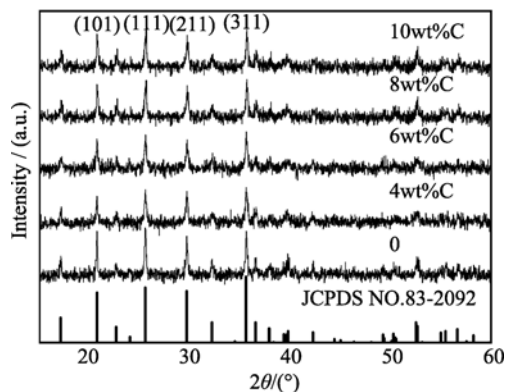


图 1 不同碳包覆量的 LiFePO_4/C 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of LiFePO_4/C coated with different carbon contents

表 1 不同碳包覆量的 LiFePO₄/C 复合材料的晶胞参数及 XRD 半峰宽
Table 1 Crystal parameters of LiFePO₄/C coated with different carbon contents

Carbon content /wt%	Lattice parameters				Half-width of main diffraction peaks (FWHM/rad)			
	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³	(101)	(111)	(211)	(311)
0	1.03375	0.60079	0.46905	0.29131	0.148	0.156	0.136	0.145
4	1.03237	0.60007	0.46918	0.29065	0.128	0.179	0.180	0.206
6	1.03189	0.60028	0.46887	0.29043	0.150	0.270	0.210	0.173
8	1.02947	0.59970	0.46950	0.28985	0.168	0.207	0.252	0.205
10	1.02819	0.59787	0.46949	0.28861	0.225	0.312	0.206	0.244

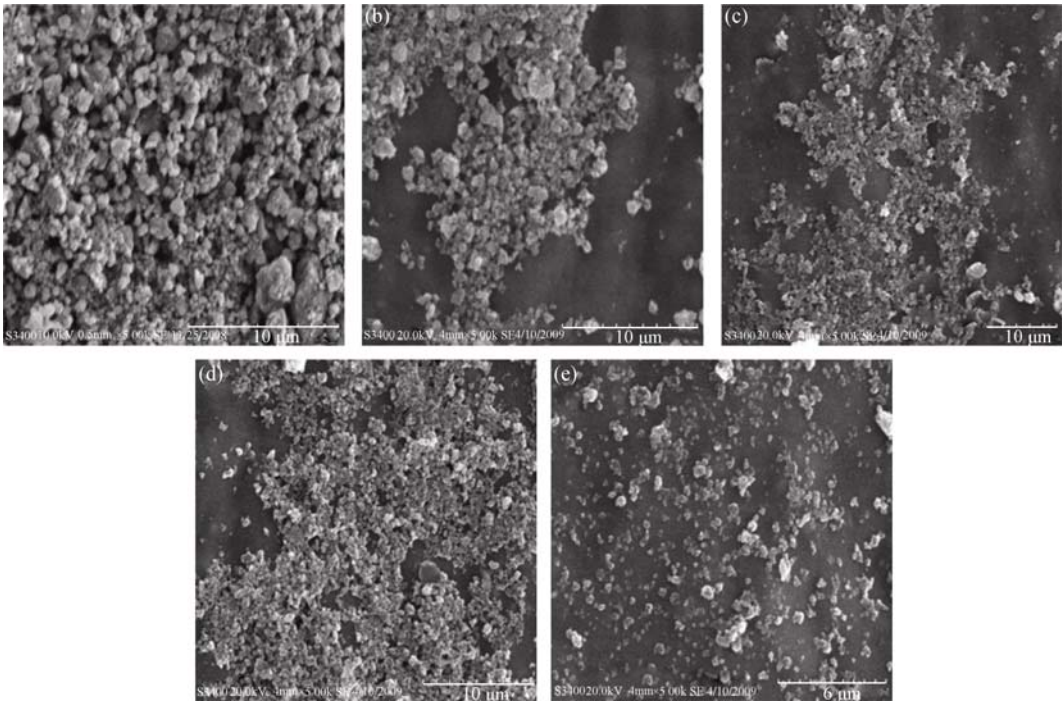


图 2 碳包覆 LiFePO₄ 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images for LiFePO₄ coated with different carbon contents
((a)-(e) corresponding to carbon content: 0, 4wt%, 6wt%, 8wt% and 10wt%)

为 1 μm 左右, 存在一定的团聚; 包覆碳后, 粒径变小, 颗粒大小分布趋向均匀, 二次粒子的大小在 200~500nm 之间. 由图中还可以看出, 包覆碳后样品的表面形貌变得更加蓬松和粗糙, 这是由于柠檬酸高温分解生成的无定形碳均匀地包覆在颗粒表面, 而这种无定形碳颗粒本身就具有多孔粗糙的表面.

对 LiFePO₄/C 复合正极材料进行 BET 研究, 测得比表面积分别为: 5.56、12.43、20.26、32.81、41.68 m²/g. 样品的比表面积随着碳包覆量的增加而增大, 表明晶体尺寸的减小. BET 和 XRD、SEM 的研究结果相一致: 碳包覆可以有效地抑制晶粒团聚, 使粒径分布趋向均匀.

2.2 LiFePO₄/C 复合材料的电化学性能研究

图 3 为 LiFePO₄/C 复合材料在 0.1C 倍率下的第二次充放电曲线. 与 LiFePO₄ 相比, LiFePO₄/C 的放

电比容量均提高, 充放电平台延长, 且充放电平台间的电压差减小, 说明碳包覆样品在充放电过程中极化小, 电化学性能优良. 含碳量为 8wt%样品的放电比容量最大为 150.5mAh/g, 达到理论容量的 89%, 比未包覆的 LiFePO₄ 提高了将近 40%的比容量, 且具有最低的充电平台电位(3.45V)和最高放电平台电位(3.41V), 两平台间的电位差最小, 说明极化最小, 具有优良的电化学性能. 但含碳量为 10%的样品放电比容量有所下降, 仅为 135.6 mAh/g, 说明碳含量并不是越大越好.

图 4 为 LiFePO₄/C 复合材料 0.1C 放电时的循环性能. 可以看出, 包覆碳后材料的循环性能得到有效的改善. 随着碳包覆量的增加, LiFePO₄/C 的循环性能逐步提高, 当碳含量为 8wt%时, LiFePO₄/C 放电比容量最高, 容量最稳定, 具有最好的循环性能,

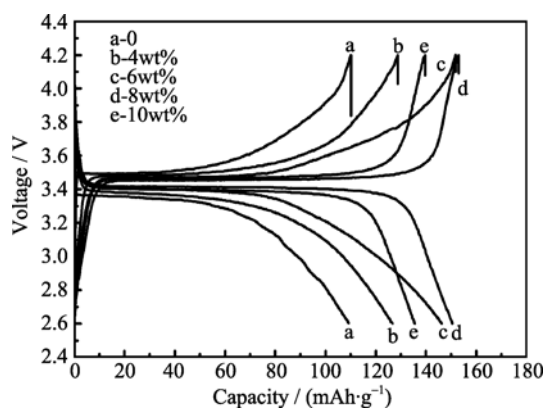


图 3 0.1C 倍率下, LiFePO_4/C 的第二次充放电曲线
Fig. 3 Second charge and discharge curves of LiFePO_4/C at rate of 0.1C

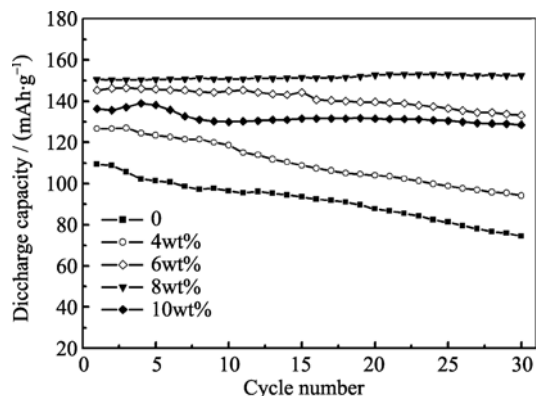


图 4 0.1C 倍率下, LiFePO_4/C 的循环性能
Fig. 4 Cycling performance of LiFePO_4/C at rate of 0.1C

基本无衰减。

由于碳含量为 8wt% 的 LiFePO_4/C 复合材料在 0.1C 下表现出优良的电化学性能, 对其进一步进行高倍率的电性能研究, 充电倍率仍为 0.1C, 放电倍率依次为 0.1C、0.5C、1.0C、2.0C, 第二次充放电曲线及前 50 次循环性能图如图 5、图 6 所示。

由图 5 可以看出, 样品在 0.1C、0.5C、1.0C、2.0C 的放电平台电位分别为 3.41、3.38、3.35、3.28V, 逐

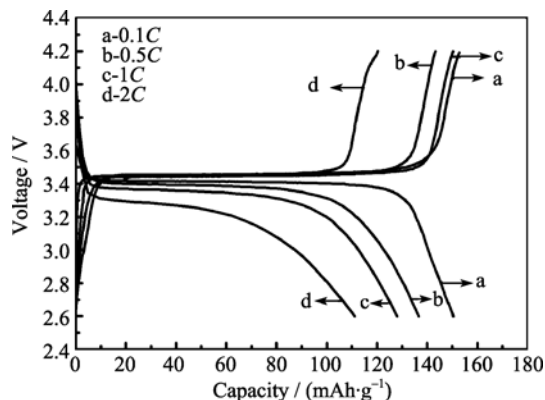


图 5 LiFePO_4/C 在不同的放电倍率下的第二次充放电曲线
Fig. 5 Second charge and discharge curves of LiFePO_4/C at different discharge rates

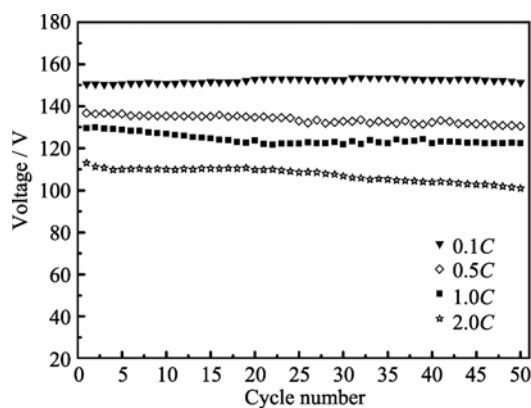


图 6 LiFePO_4/C 在不同的放电倍率下的循环性能
Fig. 6 Cycling performance of LiFePO_4/C at different discharge rates (8wt%C)

渐降低, 说明随着放电倍率的提高, 电池极化增大, 造成可逆容量的损失; 第二次放电比容量分别为 150.5、136.3、129.9 和 111.2 mAh/g, 容量依次下降。循环性能图表明, 充放电循环 50 次后, 容量保持率分别为 100%、95.4%、94.4% 和 89.3%, 特别是在 2.0C 的放电倍率下循环 50 次后容量仍有 101.0 mAh/g, 表现出优良的循环性能。

2.3 碳包覆膜的形态研究

碳包覆能提高 LiFePO_4 的电化学性能, 理论上说, 进行 C 包覆改性时, 应该使 C 均匀分布在正极材料表面, 以便整个表面能同时进行 Li 的嵌入和脱出, 从而提高电流密度。为了进一步了解无定形碳在颗粒表面的存在状态, 对 LiFePO_4/C 复合材料进行 HR-TEM 和 SAED 研究。

图 7 为包覆前后的 TEM 照片。由图 7(a)可以看出纯相的 LiFePO_4 的一次颗粒近似球形, 存在团聚现象, 一次颗粒的大小分布范围较宽, 粒径在 130~400nm 之间。由图 7(b)可以看出, 碳在颗粒的表面和颗粒间形成网络结构, 因此可以认为是包覆在颗粒表面的具有良好导电性的碳膜使材料性能提高。包覆在颗粒表面的碳使得 LiFePO_4/C 的二次颗粒晶形不是很明显, 大小在 50nm 左右, 说明在合成 LiFePO_4/C 复合材料的过程中, 原位形成的碳包覆有效抑制了颗粒的长大, 同前面的 XRD、SEM、BET 的研究结果一致。

图 8 为 LiFePO_4/C 的高分辨透射电镜(HRTEM)及选区电子衍射(SAED)测试结果。图 8(a)显示出晶格中的原子以点阵的方式有序的排列, 没有观察到位错、孪晶等一维和二维缺陷, 最外层包覆一层厚度在 2nm 左右的非晶物质, 此非晶层与 LiFePO_4 晶体结合完好, 故其可能是包覆在 LiFePO_4 晶体表面的无定形碳膜层。HR-TEM 和 SAED 数据表明晶格

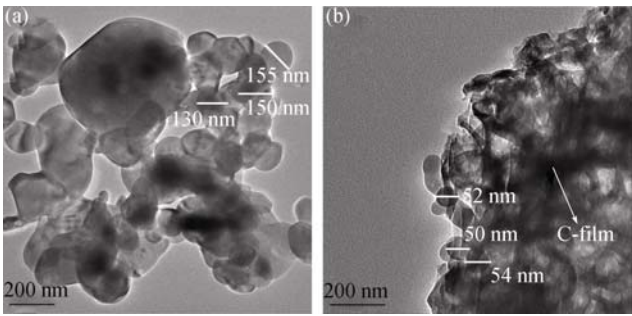


图 7 LiFePO₄ 包覆 C 前后的 TEM 照片
Fig. 7 TEM images of LiFePO₄ before and after C-coating
(a) LiFePO₄; (b) LiFePO₄/C

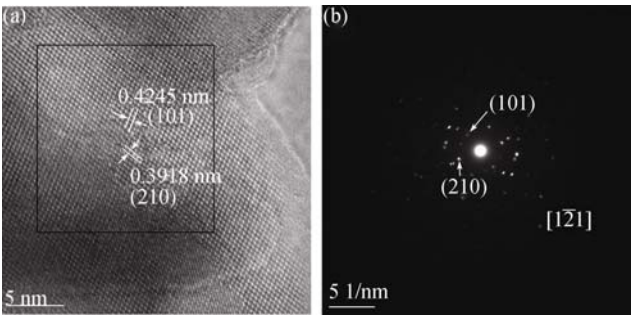


图 8 LiFePO₄/C 的 HRTEM 照片(a)及选区电子衍射图(b)
Fig. 8 HRTEM images of LiFePO₄/C (a) and the corresponding SAED pattern (b)

中晶体生长方向为晶面间距 0.3918nm 和 0.4245nm 的两个晶面, 分别对应于 LiFePO₄ 的(210)和(101)面. 由(210)和(101)面求得的晶带轴指数为 $[\bar{1}21]$, 因此 LiFePO₄/C 的优势生长为 $[\bar{1}21]$ 方向. 张淑萍等^[11]也采用 TEM 和 SAED 研究了溶剂热法合成的 LiFePO₄ 与导电添加剂的关系, 合成了沿[201]方向生长的棒状的 LiFePO₄ 晶体, 并认为取向机理可能在于添加剂对晶体生长的吸附阻止作用. 而本课题组前期研究表明掺 Nb 磷酸铁锂晶体生长方向为 $[\bar{1}12]$ ^[12], 说明合成工艺、C 包覆和掺杂后由于缺陷的不同而使晶体生长方向不同, 从而影响了微观结构和其电化学性能.

2.4 交流阻抗谱分析

Li 离子的扩散性能是涉及正极材料性能优劣的关键因素, 锂离子在 LiFePO₄ 电池正极材料中的扩散过程包括正极材料内部的扩散迁移、正极材料和膜界面的传递以及表面膜中扩散. 可通过交流阻抗 (ACI) 分析研究碳包覆如何降低材料的极性, 从而提高 Li 离子的扩散性能.

图 9 中点为样品的交流阻抗图谱实验值, 曲线是根据充放电时电极中锂离子运动过程由图中所示等效电路用 Zview 软件拟合的结果. 可以看到, 拟

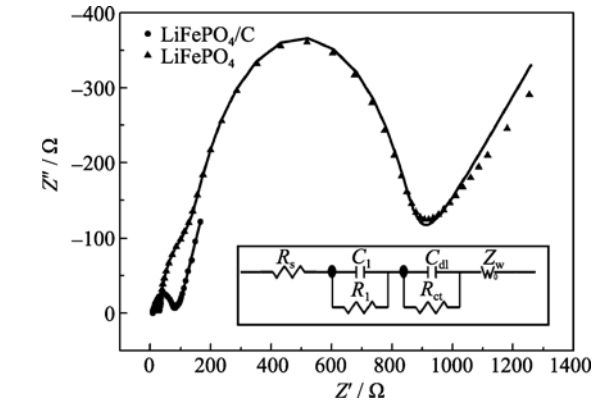


图 9 交流阻抗谱拟合等效电路及图谱
Fig. 9 AC Impedance spectra and equivalent circuit of ACI modeling

合曲线能较好地与实验值吻合, 说明本文所选用的等效电路能较好地描述锂离子在 LiFePO₄ 电极中的扩散过程, 拟合的误差较小. 该图反映了锂离子在 LiFePO₄ 电池正极材料中的三个扩散过程: 高频区(略为压缩的半圆)为锂离子在表面膜中扩散, 中高频区反映活性物质和膜界面电荷传递, 低频区(线性部分)反映锂离子在正极材料内部的扩散. 可以看到包覆后的样品较纯 LiFePO₄ 的明显变小, 表明扩散阻力的减小.

表 2 是阻抗的拟合结果, 包括溶液电阻(R_s)、电极表面膜的阻抗(C_1 和 R_1)、LiFePO₄ 颗粒与表面膜之间以及 LiFePO₄ 颗粒与颗粒间的阻抗(用电极双层电容 C_{dl} 与电化学反应电阻 R_{ct} 描述)、锂离子在 LiFePO₄ 颗粒内部扩散引起的电阻(用 Warburg 电阻 Z_w 描述). R_{ct} 在整个阻抗中所占比例最大, 纯 LiFePO₄ 的提高一个数量级; 从钝化膜阻抗 R_1 来看, 改性不利于钝化膜的形成, 从而减少锂离子在电极表面迁移阻抗. 对包覆改性后的材料而言, 各种阻抗值均降低, 从而提高了材料的电子导电性、放电性能和循环性能.

此外, 由于 Warburg 阻抗代表的是电极反应过程中的锂离子的扩散过程, 此阻抗表现为低频区的一条与坐标成 45° 的直线, 因此可计算出包覆前后锂离子的扩散系数 D ^[13] 分别为 1.19×10^{-14} 和 1.54×10^{-12} , 包覆后的样品比纯 LiFePO₄ 的提高了两个数量级, 这是因为碳包覆使正极材料粒径减小, 从而促进锂离子的内部扩散.

表 2 阻抗拟合结果					
Table 2 Fitting results of impedance parameters					
Sample	R_s/Ω	$C_1/\mu\text{F}$	R_1/Ω	$C_{dl}/\mu\text{F}$	R_{ct}/Ω
LiFePO ₄ /C	8.17	2.6015	10.57	5.262	49.70
LiFePO ₄	17.99	1.0915	93.16	2.857	669.9

以上研究表明碳包覆提高了 LiFePO_4 的电化学性能, 主要有两方面原因: 首先碳包覆可以在 LiFePO_4 颗粒表面形成一种具有良好导电性的碳网络结构, 不仅加强颗粒间的接触, 而且提高了颗粒间的电导率, 为充放电过程中电子的传输提高良好的通道, 减少了极化, 从而提高充放电的可逆性. 其次, 均匀包覆在颗粒表面的碳膜层可以在晶体生长过程中抑制晶粒的长大, 减小晶粒尺寸, 细化颗粒, 增加材料的比表面积, 晶粒的减小可以缩短 Li^+ 的脱嵌路径, 提高 Li^+ 的扩散系数, 而且比表面的增大使材料与电解液接触面积增加, 从而扩大了 Li^+ 的相间扩散面积. 但碳含量过多时, 反而会引起材料性能的下降, 这是因为碳含量过大, 造成单位面积的正极片中活性物质 LiFePO_4 的含量减少, 容量下降; 如果包覆在颗粒表面的碳膜过厚, 可能造成 Li^+ 在表面的扩散困难; 碳含量过大, 材料的比表面积过大会导致极片涂膜过程和充放电循环过程出现掉粉的现象, 导致循环性能变差; 同时碳含量的增加将使材料的振实密度降低, 也影响其实际应用. 因此碳的包覆量应控制在一定的程度.

3 结 论

以柠檬酸为碳源, 通过机械活化-高温固相法制备了不同碳包覆量的 LiFePO_4/C 复合正极材料, 通过对不同碳包覆量的 LiFePO_4 的结构、形貌和电性能的研究, 得到如下结论:

1) 柠檬酸高温分解后生成无定形碳非晶物质, 在 LiFePO_4 颗粒表面包覆形成一种网络结构, 抑制了晶体颗粒的长大, 比表面积随着碳含量的增加而增大. 碳的加入没有改变 LiFePO_4 的橄榄石结构.

2) 电化学性能研究表明, 碳包覆提高了材料的充放电性能和循环性能. 以碳理论含量 8wt% 为最佳, 太大反而降低电化学性能.

3) 碳包覆影响了晶体的生长方向和微观结构, 从而影响其电化学性能, LiFePO_4/C 的优势生长为 $[1\bar{2}1]$ 方向.

4) 交流阻抗分析表明包覆后锂离子扩散系数比纯的 LiFePO_4 提高了两个数量级, 且各项阻抗值均降低, 从而提高了材料的离子及电子电导性、放电性能和循环性能.

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**(4): 1188–1194.
- [2] Chen G Y, Song X Y, Richardson T J. Electron microscopy study of the LiFePO_4 to FePO_4 phase Transition. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, **9**(6): A295–A298.
- [3] Kim D H, Kim T R, Im J S, *et al.* A new method to synthesize olivine phosphate nanoparticles. *Physica Scripta*, 2007, **T129**: 31–34.
- [4] 张培新, 文衍宣, 刘剑洪, 等(ZHANG Pei-Xin, *et al.*). 化学沉淀法制备掺杂磷酸铁锂的结构和性能研究. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2007, **36**(6): 954–958.
- [5] 卢俊彪, 唐子龙, 张中太, 等(LU Jun-Biao, *et al.*). LiFePO_4 材料的制备与电池性能的研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(3): 666–670.
- [6] Kim J K, Choi J W, Cheruvally G, *et al.* A modified mechanical activation synthesis for carbon-coated LiFePO_4 cathode in lithium batteries. *Materials Letters*, 2007, **61**(18): 3822–3825.
- [7] Dominko R, Bele M, Gaberscek M, *et al.* Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO_4/C composites. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152**(3): A607–A610.
- [8] Chung S Y, Blocking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature Materials*, 2002, **1**: 123–128.
- [9] 陈宇, 王忠丽, 于春洋, 等(CHEN Yu, *et al.*). 掺杂 Mo 的 LiFePO_4 正极材料的电化学性能. 物理化学学报(Acta Phys-Chem. Sin.), 2008, **24**(8): 1498–1502.
- [10] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2001, **4**(10): A170–A172.
- [11] 张淑萍, 倪江锋, 周恒辉, 等(ZHANG Shu-Ping, *et al.*). 溶剂热法控制合成规则的 LiFePO_4 颗粒. 物理化学学报(Acta Phys-Chem. Sin.), 2007, **23**(6): 830–834.
- [12] 林木崇. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的掺杂缺陷及电化学性能的研究. 深圳: 深圳大学硕士论文, 2010.
- [13] Liu H, Cao Q, Fu L J, *et al.* Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**(10): 1553–1557.