

分步碳包覆合成高密度 LiFePO_4/C 复合材料

胡国荣, 刘见华, 曹雁冰, 彭忠东, 杜 柯

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用分步碳包覆法合成 LiFePO_4/C 复合材料。首先, 将原料 Fe_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和葡萄糖经过固相反应合成 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料, 再将 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 与前驱体 Li_2CO_3 、葡萄糖混合, 通过二次碳包覆工艺合成 LiFePO_4/C 复合材料, 并考察合成温度对 LiFePO_4/C 复合材料电化学性能的影响。采用 X 射线衍射、扫描电镜、差热-热重分析、电化学阻抗谱(EIS)和充放电测试对材料的性能进行表征。结果表明: 以制取的 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 为前驱体合成的 LiFePO_4/C 复合材料具有较好的物理和电化学性能, 材料的振实密度达 1.26 g/m^3 , 0.1C 放电容量为 $158.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 1C 初次放电比容量达到 $140 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

关键词: LiFePO_4/C 复合材料; $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Synthesis of high density LiFePO_4/C composite by stepwise carbon-coating

HU Guo-rong, LIU Jian-hua, CAO Yan-bing, PENG Zhong-dong, DU Ke

(School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: LiFePO_4/C composite was synthesized by stepwise carbon-coating. First, the precursor $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ was obtained by solid state reaction with Fe_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and glucose, then, LiFePO_4/C was synthesized by mixing the precursor, Li_2CO_3 and glucose through stepwise carbon-coating process. The effect of synthesis temperature on the electrochemical performances of LiFePO_4/C composites was studied. The product were characterized by XRD, SEM, DSC-TGA, EIS and charge-discharge test. The results show that the LiFePO_4/C composites synthesized with $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ as the precursor have excellent physics and electrochemical performance, the tap density of product reaches 1.26 g/cm^3 , and it has discharge capacities of $158.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at 0.1C and $140 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at 1C .

Key words: LiFePO_4/C composites; $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$; lithium ion batteries; cathode materials

自 1997 年 PADHI 等^[1]发现橄榄石型结构的 LiFePO_4 正极材料以来, LiFePO_4 材料便成为近年来国内外研究热点。 LiFePO_4 以其原料来源广泛、热稳定性好、比能量高、循环性能好等优点, 从而被认为是最具潜力的下一代锂离子电池正极材料之一^[2-4]。但是, LiFePO_4 的低电导率(室温下约为 10^{-9} S/cm)和低锂离子扩散系数^[5]导致其高倍率性能差, 限制了其应用。目前, 主要通过采用不同位置的离子掺杂和表面

包覆导电相例如碳^[6-9], 以及通过优化材料的粒径大小和形貌来对材料进行改性, 制备纳米材料, 缩短锂离子固相扩散路径, 提高锂离子的扩散能力^[10]。但是根据文献[11]报道, 仅通过单一改性很难使材料的电化学性能和物理性能同时得以提高, 为解决这一问题, 首先从原材料出发, 以制备的改性中间相为前驱体, 再以此合成磷酸铁锂复合材料。本文作者曾研究采用焦磷酸盐取代正磷酸盐来合成 LiFePO_4/C 复合材料,

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划资助项目(2007BAE12B01-1); 湖南省科技计划项目(2009GK3150); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2012QNZT018)

收稿日期: 2011-05-21; **修订日期:** 2011-09-20

通信作者: 曹雁冰, 讲师; 电话: 13875868540; E-mail: cybcsu@csu.edu.cn

先以 Fe_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 经过固相反应合成 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 再将其与 Li_2CO_3 和葡萄糖混合合成 LiFePO_4/C 复合材料^[12], 以此方法合成的材料振实密度较高, 但材料的电化学性能不佳, 0.1C 时最好容量为 149 mA·h/g, 且充放电极化较大, 同时, 合成的前躯体 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 团聚形成块状物, 需要破碎, 增加了材料的制备工艺流程。因此, 本文作者在研究的基础上进行改进, 以廉价的 Fe_2O_3 为原料, 对前躯体 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 进行少量碳包覆, 一方面使前躯体不结块, 减少破碎工序, 同时也限制了颗粒的长大, 使产物的颗粒形貌更加均匀, 材料制备工艺简单, 易操作, 主要考察了分步碳包覆和合成温度对材料物理和化学性能的影响。

1 实验

将 Fe_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 按比例混合均匀, 以葡萄糖为碳源和还原剂, 以无水乙醇作为分散剂, 在行星球磨机上混合 4 h, 将浆料在 80 °C 下烘干后于氩气气氛炉中以 3 °C/min 的速度升温到 700 °C, 保温 10 h 后随炉冷却到室温, 制取前躯体 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 。将前躯体 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 和葡萄糖、 Li_2CO_3 按比例混合, 在行星球磨机上混合 3~5 h, 将得到的浆料在 80 °C 下烘干后于氩气气氛炉中升温到 700 °C 保温 10 h, 随炉冷却到室温, 最后制得 LiFePO_4/C 复合材料。

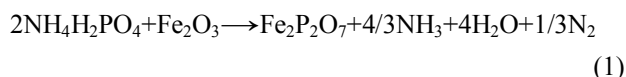
采用日本 Rigaku 公司生产 Minflex 型的 X 射线自动衍射仪(XRD, D/max- γ A type $\text{Cu K}\alpha_1$, 40 kV, 300 mA, 10°~80°, 日本生产)进行晶体结构分析; 采用日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜分析材料形貌。利用 SDT Q600 型热分析仪对材料进行热重和差热分析。采用美国 PerkinElmer 生产的 Model 273A Potentiostat/Galvanostat 及 Model 5210 Dual Phase Lock-in Amplifier 进行交流阻抗测试。

将材料制作成 CR2025 型扣式电池进行充放电循环测试。采用涂膜法制备电极, 以 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 按质量比 8:1:1 分别称取活性物质、乙炔黑和 PVDF, 混合均匀后, 涂在预处理过的铝箔上, 放入真空干燥箱中在 120 °C 干燥得到正极片。在充满氩气的手套箱中, 以金属锂片为负极, 以 1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)+碳酸甲乙酯(EMC)(体积比 1:1:1)的混合溶液作为电解液、Celgard2400 多孔聚乙烯膜为隔膜, 组装成扣式电池。用 LAND 电池测试系统对扣式电池进行电化学性能测试, 充电终止电压为 4.1 V, 放电终止电压为 2.5 V。电化学测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 前躯体 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的制备

图 1 所示为氩气气氛下 Fe_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 反应的差热-热重曲线。从图 1 可以看出, 差热和热重曲线可分为 4 个区域: 1) 从室温至 187.40 °C, 在此区域内样品保持稳定的热性能, 只出现少量的质量损失, 其原因是样品中极少量水分的挥发; 2) 在 187.40~439.99 °C 范围内, 在 202.94 °C 出现了一个明显的吸热峰。同时伴随着样品质量的大量减少, 其原因可能是 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的分解以及与 Fe_2O_3 反应所产生的氨气和水的挥发; 3) 在 439.99~591.69 °C 范围内, 此区域 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与 Fe_2O_3 进一步反应的同时, Fe^{3+} 开始被还原成 Fe^{2+} , $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 也开始生成; 4) 在 591.69~900 °C, 随着温度的升高, 样品的质量逐渐稳定, 反应趋于完全。当温度大于 630 °C 时, Fe_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的总反应可推断为



从图 1 可以计算样品的质量损失约为 23%, 从推断的反应式进行理论计算得到质量损失为 26%, 二者基本吻合, 所以, 控制反应温度大于 630 °C 即可得到纯相 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

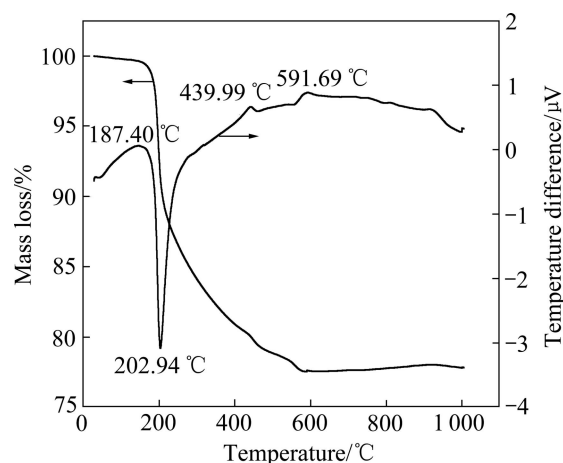


图 1 氩气气氛下 Fe_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 反应的差热-热重曲线
Fig. 1 TGA-DSC curves of mixture of Fe_2O_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ under argon atmosphere

图 2 所示为 700 °C 下 Fe_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 反应生成的 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的 XRD 谱。从图 2 可以看出, 衍射峰尖锐, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 在 700 °C 结晶完整。

图 3 所示为 700 °C 下以 Fe_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料合成的 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 的 SEM 像。从图 3 可以看出,

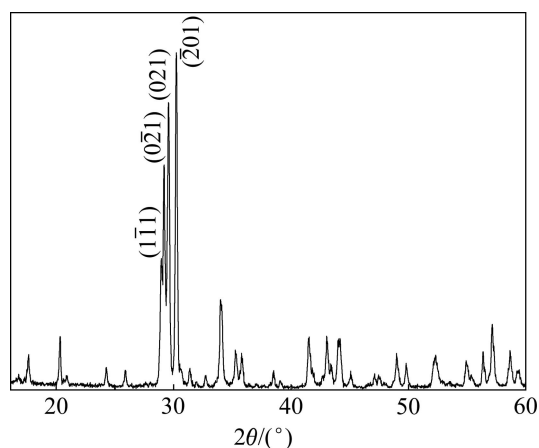


图 2 700 °C 下 Fe_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 反应生成的 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ synthesized with Fe_2O_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ at 700 °C

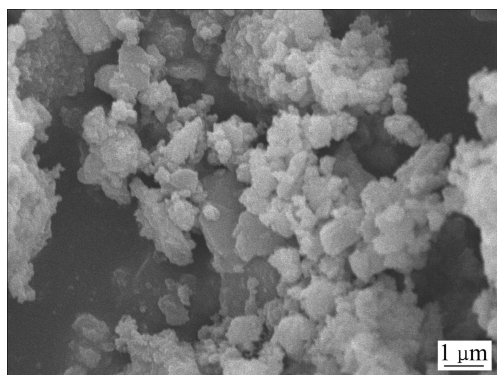


图 3 700 °C 下以 Fe_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料合成的 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 的 SEM 像

Fig. 3 SEM image of $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ synthesized with Fe_2O_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ at 700 °C

$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 的粒度小、形貌不规则, 比表面积大, 有利于 LiFePO_4 合成中固相反应的传质过程。此时前躯体含碳含量为 1.2%。同时合成的 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料没有出现团聚结块现象, 因此减少了破碎工艺, 使材料的合成更加简易, 且与本实验室前期研究相比, 该前躯体的粒度更加细小均匀。

2.2 以 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 为原料制备的 LiFePO_4

图 4 所示为不同温度下合成的 LiFePO_4/C 材料的 SEM 像。从图 4 可以看出: 不同温度下合成的 LiFePO_4/C 颗粒形貌不规则, 颗粒表面比较粗糙, 使得材料比表面积大、表面能高、活性较大, 对材料的电化学性能有利。固相反应材料的长大阶段控制因素主要为原子和离子的扩散, 根据 Arrhenius 公式可知,

扩散系数与 T^{-1} 呈指数关系^[13-14], 所以, 随着温度的升高, 在同样的合成时间下, 颗粒长大明显, 相比 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 而言, LiFePO_4/C 材料颗粒粒径较大, 粒度分布范围稍广, 这是由于 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 Li_2CO_3 颗粒反应融合长大。650 °C 时合成的材料颗粒间絮状物较多, 晶界不明显(见图 4(a)), 可能是温度较低, 碳的石墨化程度低, 使得一部分的碳处于游离状态; 700 °C 合成的材料颗粒间的絮状物消失, 晶界明显(见图 4(b)); 合成温度为 750 °C 时, 影响粒子的扩散, 材料颗粒团聚严重, 对材料的性能不利, 增大了 Li^+ 的传输路径。

图 5 所示为不同温度下合成 LiFePO_4/C 的 XRD 谱。从图 5 可以看出, 所合成材料都具有 LiFePO_4 的特征峰, 且特征峰对应整齐, 说明它们都具有橄榄石结构, 属于正交晶系 Pnma 空间群, 随着合成温度的

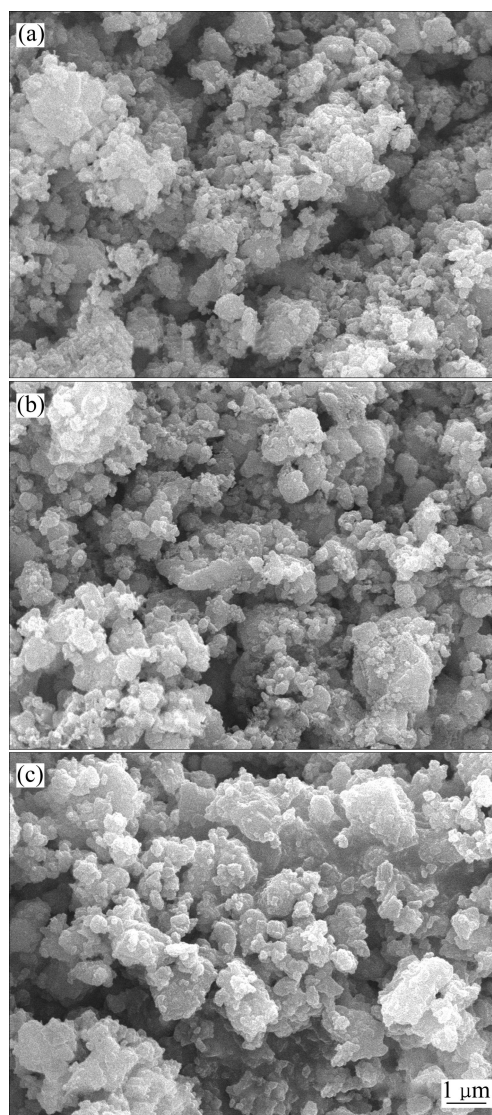


图 4 不同温度合成的 LiFePO_4/C 的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of LiFePO_4/C synthesized at different temperatures: (a) 650 °C; (b) 700 °C; (c) 750 °C

升高,各晶面衍射峰越发尖锐,晶体生长越来越完善。然而,合成温度越高晶粒的粒径也越大,对 LiFePO_4 来说,自由迁徙的锂离子数量决定了 LiFePO_4 的充放

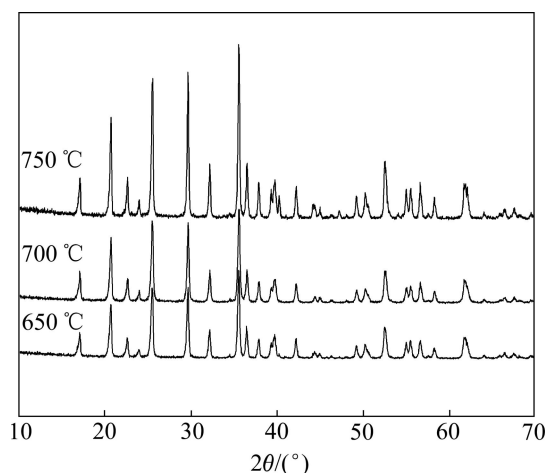


图 5 不同温度下合成的 LiFePO_4/C 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of LiFePO_4/C synthesized at different temperatures

电容量,锂离子在进出大粒径的颗粒时,要经历较长的路径,颗粒中央的 LiFePO_4 会因为路径远,锂离子扩散的阻力大,而不能被激活,从而影响充放电容量,因此合成温度应该适中。

图 6 所示为不同温度下合成的材料的电化学性能。图 6(a)和 6(b)所示分别为所合成的材料在 0.1C 和 1C 倍率下的充放电曲线。由图 6(a)和 6(b)可知,在 0.1C 倍率充放电时,650、700 和 750 °C 合成材料的放电比容量分别达到 149.4、158.3 和 155.5 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$; 在 1C 倍率充放电时,650、700 和 750 °C 合成材料的放电比容量分别可以达到 131.2、140.1 和 133.4 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。图 6(c)所示为不同温度合成的材料在 1C 倍率下的循环图,图 6(d)所示为 700 °C 合成的 LiFePO_4/C 在不同充放电倍率下连续循环时的充放电曲线。从图 6 可以看出,700 °C 下合成的材料有较好的循环和倍率性能。通过比较材料在不同倍率下放电比容量可知,700 °C 合成材料的性能优于 650 °C 合成的,这是因为随着合成温度的升高,碳石墨化程度加大,有利于提高材料的电

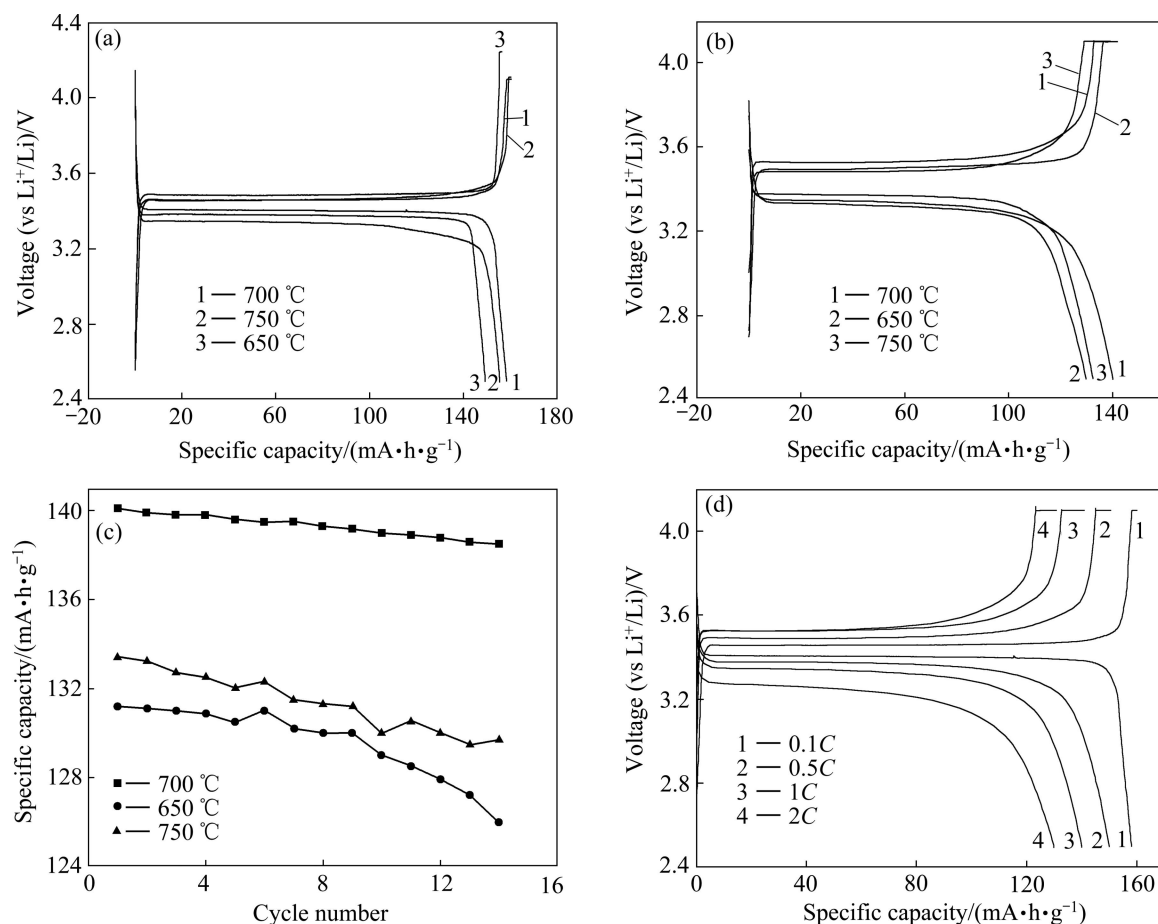


图 6 不同温度下合成的 LiFePO_4/C 的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performances of LiFePO_4/C synthesized at different temperatures: (a) Discharge voltage profiles at 0.1C; (b) Discharge voltage profiles at 1C; (c) Cycling performance of LiFePO_4/C synthesized at different temperatures and 1C; (d) Cycle capability performance of LiFePO_4/C synthesized at 700 °C and different rates

导率, 减小极化, 且升高温度, 晶体生长更加完善, 从而使材料电化学性能提高。但是随着合成温度的升高, 材料颗粒的增大比较明显, 颗粒尺寸的增大将增加锂离子的扩散路径, 促使充放电时电极极化加大, 特别是在高倍率下极化将更为严重, 从而材料的充放电容量有所降低, 因此, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 合成材料的性能较 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的有所降低。经检测, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的 LiFePO_4/C 振实密度达 1.26 g/cm^3 , 碳含量为 2.58% 。

图 7 所示为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 为前驱体分步碳包覆合成的 LiFePO_4/C 和以 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 为前驱体一次碳包覆合成的 LiFePO_4/C 的电化学性能比较, 曲线 1 为分步包覆合成的 LiFePO_4/C , 曲线 2 为一次碳包覆合成的 LiFePO_4/C 。图 7(a) 所示为两种材料 0.1C 充放电容量对比。从图 7(a) 可知, 两次包覆合成的 LiFePO_4/C 在 0.1C 倍率下容量较一次包覆的提高了 $10\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 且材料的极化减小, 放电平台提高。图 7(b) 为两种材

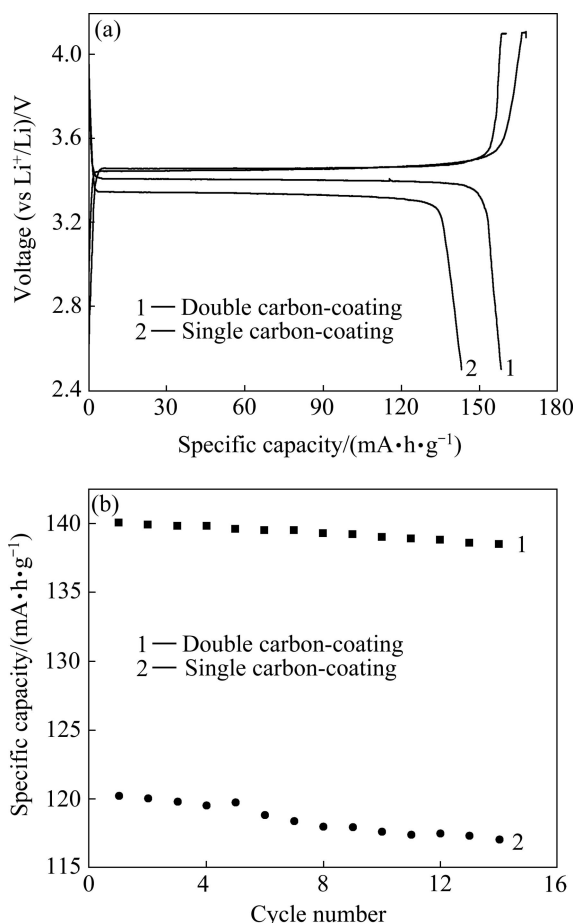


图 7 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 分步包覆合成的 LiFePO_4/C 和一次碳包覆合成的 LiFePO_4/C 的电化学性能比较

Fig.7 Electrochemical performances of LiFePO_4/C synthesized with different ways at $700\text{ }^\circ\text{C}$: (a) Discharge voltage profiles at 0.1C ; (b) Cycle capability performance of LiFePO_4/C at 1C

料在 1C 倍率下循环性能比较, 一次包覆合成的 LiFePO_4/C 初始放电容量为 $120\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 且循环衰减较快, 分步两次碳包覆合成的 LiFePO_4/C 初始放电容量为 $140\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 同时容量保持较好。

图 8 所示为以 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 为前驱体两次碳包覆合成的 LiFePO_4/C 和以 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 为前驱体一次碳包覆合成的 LiFePO_4/C 经 13 次循环后的交流阻抗图谱。电极材料的电化学性能主要与电子电导率和 Li^+ 传输性能有关, LiFePO_4 的充放电过程主要受电荷转移步骤控制, 因此电荷转移阻抗上的差异也将导致电化学性能的不同^[15-16]。从图 8 可以看出: 两条曲线均包含高频区的近似半圆和低频区的直线。高中频半圆对应于电极电荷转移过程的阻抗 R_{ct} , 以 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 为前驱体一次碳包覆合成的 LiFePO_4/C 的 R_{ct} 为 $315\text{ }\Omega$, 以 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 为前驱体分步两次碳包覆后合成的 LiFePO_4/C 的 R_{ct} 为 $180\text{ }\Omega$, 从而可知分步包覆合成材料的 R_{ct} 有一定的减小, 电荷转移阻抗的减小有利于克服充放电过程中的动力学限制, 使活性颗粒中锂脱嵌深度得到提高, 有利于提高材料的比容量, 降低 LiFePO_4 的活性颗粒表面与其内部存在的 Li^+ 浓度差, 避免了多次循环后 LiFePO_4 的活性颗粒晶格内部发生扭曲引起的容量下降, 从而改善材料的循环性能。

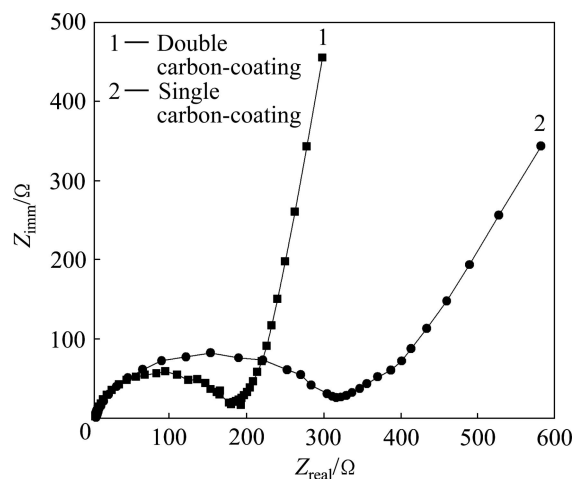


图 8 LiFePO_4/C 在 13 次循环后的交流阻抗谱

Fig.8 Nyquist graphs of LiFePO_4/C electrode after 13 cycles

3 结论

1) 采用 Fe_2O_3 合成 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 以其作前驱体, 用分步碳包覆制备 LiFePO_4/C , $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 合成的材料振实密度达 1.26 g/cm^3 , 碳含量为 2.58% , 0.1C 放电容

量为 158.3 mA·h/g, 1C 放电容量为 140 mA·h/g, 表现出良好的物理性能和电化学性能。

2) 对前驱体和复合材料进行碳包覆改性, 不仅解决前驱体材料颗粒的团聚结块现象, 使材料分布更加均匀, 减少了破碎工序, 使合成更加简易, 且使合成材料的电化学极化减小, 放电比容量和循环性能都得到了提高, 同时材料保持较高的振实密度。

REFERENCES

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [2] DONG Y Z, ZHAO Y M, CHEN Y H, HE Z F, KUANG Q. Optimized carbon-coated LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(1): 245–250.
- [3] 傅 原. 锂离子正极材料 LiFePO_4 [J]. *新材料产业*, 2003, 10: 13–16.
FU Yuan. LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries, *Advanced Materials Industry*, 2003, 10: 13–16.
- [4] 张亚利, 高立军, 吁 霁. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 21(3): 303–305.
ZHANG Ya-li, GAO Li-jun, YU Ji. Research development of LiFePO_4 as cathode material of Li-ion battery[J]. *Materials Review*, 2007, 21(3): 303–305.
- [5] SUBRAMANYA HERLE P, ELLIS B, COOMBS N, NAZAR L F. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(3): 147–152.
- [6] CHUNG S Y, CHIANG Y M. Microscale measurements of the electrical conductivity of doped LiFePO_4 [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(12): 278–281.
- [7] 倪江锋, 周恒辉, 陈继涛, 张新祥. 金属氧化物掺杂改善 LiFePO_4 电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(4): 472–476.
NI Jiang-feng, ZHOU Heng-hui, CHEN Ji-tao, ZHANG Xin-xiang. Improvement of LiFePO_4 electrochemical performance by doping metal oxides[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21(4): 472–476.
- [8] 王晓琼, 李新海, 王志兴, 郭华军, 彭文杰. 锂离子电池正极材料 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$ 的合成与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(4): 739–745.
WANG Xiao-qiong, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie. Synthesis and performance of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$ as cathode material in lithium-ion battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(4): 739–745.
- [9] 陈学军, 赵新兵, 曹高劭, 马胜林, 谢 健, 朱铁军. 一步固相合成 Nb 掺杂 LiFePO_4/C 及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(10): 1665–1670.
CHEN Xue-jun, ZHAO Xin-bing, CAO Gao-shao, MA Sheng-lin, XIE Jian, ZHU Tie-jun. Electrochemical properties of Nb doped LiFePO_4/C prepared by one step solid state synthesis[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(10): 1665–1670.
- [10] FRANGER S, BENOIT C, BOURBON C, CRAS F L. Chemistry and electrochemistry of composite LiFePO_4 materials for secondary lithium batteries[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(5/6): 1338–1342.
- [11] LEE K T, CHO J. Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries[J]. *Nano Today*, 2011, 6(1): 28–41.
- [12] 肖政伟. 不同原料制备锂离子电池复合正极材料 LiFePO_4/C 的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008: 31–51.
XIAO Zheng-wei. The study of preparation of LiFePO_4/C composite cathode material for lithium ion batteries using different raw materials[D]. Changsha: Central South University, 2008: 31–51.
- [13] LI J V, JOHNSTON S W, YAN Y, LEVI D H. Measuring temperature-dependent activation energy in thermally activated processes: A 2D Arrhenius plot method[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2010, 81(3): 339–348.
- [14] FABRIKANTHIYA I, HOTOP H. On the validity of the Arrhenius equation for electron attachment rate coefficients[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, 128(12): 1243–1250.
- [15] LIAO Xiao-zhen, MA Zi-feng, HE Yu-shi, ZHANG Xiao-ming, LIANG WANG, YI JIANG. Electrochemical behavior of LiFePO_4/C cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, A152(10): 1969–1973.
- [16] 曲 涛, 田彦文, 翟玉春. 采用 PITT 与 EIS 技术测定锂离子电池正极材料 LiFePO_4 中锂离子扩散系数[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(8): 1255–1258.
QU Tao, TIAN Yan-wen, ZHAI Yu-chun. Measurement of diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 cathode material for Li-ion battery by PITT and EIS[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous*, 2007, 17(8): 1255–1258.

(编辑 龙怀中)