

固相法合成原位碳包覆 LiFePO_4 复合正极材料及其性能

曹雁冰, 段建国, 彭忠东, 杜柯, 胡国荣

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以 LiH_2PO_4 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 聚乙烯醇为碳源, 通过机械化学活化辅助固相法合成原位碳包覆的 LiFePO_4 材料; 考察合成温度对 LiFePO_4/C 材料晶体结构、物理和电化学性能的影响。结果表明: 700 °C 下处理的产物结晶良好、分布均匀、颗粒细小; 在最佳的热处理条件下, 热解碳在 LiFePO_4 颗粒表面形成了良好的纳米导电层, LiFePO_4/C 材料在 0.1C、0.5C、1C 和 2C 倍率下放电比容量分别为 155.7、150.1、140.1 和 130 mA·h/g, 且材料在 0.1~2C 范围内充放电都有很平稳的平台, 极化小, 并具有较高的高倍率(2C)放电比容量和较好的循环性能。
关键词: 聚阴离子型正极材料; LiFePO_4 ; 原位碳包覆; 机械活化法

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Synthesis of in-situ carbon-coated LiFePO_4 cathode material by solid state reaction and its performance

CAO Yan-bing, DUAN Jian-guo, PENG Zhong-dong, DU Ke, HU Guo-rong

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

Abstract: In-situ carbon-coated LiFePO_4 cathode material was prepared by ball-milling activation and subsequent solid state reaction with LiH_2PO_4 and $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as starting materials, and polyvinyl alcohol (PVA) as carbon source. The effects of synthetic temperature on the crystal structure, physical property and electrochemical performance of LiFePO_4/C composites were studied. The results show that 700 °C is the optimal synthetic temperature. Under this temperature, the pyrolytic carbon forms an excellent nano conducting layer on the surface of LiFePO_4 particles. The discharge capacities of the sample at 0.1C, 0.5C, 1C and 2C rate are 155.7, 150.1, 140.1 and 130 mA·h/g, respectively. The sample has a very stable discharge plateau, mild polarization, preferable high rate performance between 0.1C and 2C rate which displays good cyclic capability and higher reversible discharge specific capacity at 2C rate.

Key words: polyanion cathode materials; LiFePO_4 ; in-situ carbon coating; ball-milling activation method

随着锂离子电池大规模的应用和电动汽车对高能量锂离子电池的需求, 锂离子电池的成本和安全性问题是关系其发展的两大重要因素。电池的性能与电极材料的性能密切相关, 正极材料是锂离子电池的重要组成部分, 是制约锂离子电池大规模推广的瓶颈, 进一步提高材料的比容量、降低成本和改善安全性能成为当今锂离子电池正极材料的研究和发展的主要方向^[1]。近年来开发的 LiFePO_4 材料具有资源丰富、环

境友好、安全性好、循环更稳定等优点, 因而引起人们的广泛关注, 特别是其高安全性能和环境友好的优点对锂离子电池的大规模应用具有非常重要的意义, 成为有很大发展潜力的锂离子电池正极材料。但 LiFePO_4 的本身结构决定了其电子电导率低、锂离子扩散慢的特性, 从而导致材料的可逆性差, 倍率性能欠佳。综合提高 LiFePO_4 的离子电导率与电子电导率是进一步推动铁系材料应用的关键问题。

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

收稿日期: 2011-05-22; 修订日期: 2011-09-28

通信作者: 胡国荣, 教授, 博士; 电话: 13908482734; E-mail: cybcsu@csu.edu.cn

目前,研究人员正力求通过颗粒纳米化^[1-2]、碳包覆(或其他导电涂层)^[3-6]、离子掺杂^[7-11]等改性技术来改善 LiFePO₄ 电子电导率与离子电导率,从而提高材料的倍率性能。其中,碳包覆改性技术是改善 LiFePO₄ 电化学性能最实用和有效的手段,而能否在磷酸铁锂表面原位生成纳米碳层是优化材料性能的关键。在 LiFePO₄ 的制备过程中,固相合成法是最普遍的方法。固相合成法通常采用碳酸锂或氢氧化锂为锂源,乙酸亚铁、草酸亚铁等有机铁盐以及磷酸二氢铵等为反应物高温合成 LiFePO₄。但由于反应原材料种类较多,不利于均匀混合,且在煅烧过程中分解出 NH₃ 等刺激性气体,不利于清洁生产。

为此,本文作者选择以 LiH₂PO₄ 和 FeC₂O₄·2H₂O 为原料,聚乙烯醇(PVA)为碳源,通过机械化学活化辅助高温固相法合成原位碳包覆的 LiFePO₄。研究 LiFePO₄/C 材料的合成及处理温度对材料性能的影响。

1 实验

1.1 LiFePO₄/C 正极材料的制备与表征

以等摩尔的 LiH₂PO₄ 和 FeC₂O₄·2H₂O 为原料,聚乙烯醇为碳源,通过机械化学活化辅助固相法合成原位碳包覆的 LiFePO₄/C 复合材料。其中,聚乙烯醇(PVA)按照添加量为 6%(质量分数),以适量酒精为球磨分散介质。将原料混合并置于不锈钢球磨罐中,在行星球磨机上以球磨转速 300 r/min 球磨 4 h,得到浆状混合物。在 70~100 °C 下真空干燥得到均匀混合物,然后,在高纯氩气保护下于 450 °C 煅烧 0.6 h 以分解前驱体混合物,冷却到室温,研磨后装入刚玉坩锅中,置于氩气气氛炉中,以一定速度升温至合成温度并保温 6 h。最后,随炉冷却气氛炉至室温,获得 LiFePO₄/C 材料。

实验采用的差热-热重分析仪为 SDT Q600,测试软件为 V8.0 Build 95,测试模块为 DSC-TGA Standard。升温速度为 10 K/min,Ar 气流速度为 100 mL/min。使用的 X 射线粉末衍射仪为日本理学 Rigaku D/max 2550VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪:Cu K_α 辐射,40 kV,100 mA,扫描速度 0.5 (°)/min,扫描角度 2θ 为 10°~90°,步长为 0.02°。用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜在 20 kV 下分别以不同的放大倍数对样品的形貌进行观察。采用 TecnaiG²20 型透射电子显微镜观察 LiFePO₄ 的碳包覆状态。

1.2 LiFePO₄ 电池组装与电化学测试

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 80:10:10 分别称取活性物质、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(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,1 mol/L LiPF₆ 溶解于碳酸乙烯酯(EC)+二甲基碳酸酯(DMC)+乙基甲基碳酸酯(EMC)(体积比为 1:1:1)为电解液,Celgard2400 多孔聚丙烯膜为隔膜,组装成扣式电池。在 Land 电化学仪上进行电化学测试,充电终止电压为 4.1 V,放电终止电压为 2.5 V。其中,在计算充放电电流密度时,包覆于 LiFePO₄ 中的碳也被作为活性物质加以考虑;采用的电流密度为 1C (170 mA/g);测试环境为室温(25 °C)。循环伏安测试在 Potentiostat/Galvanostat Model 2273A(PerkinElmer Instrument, USA)电化学工作站上进行,采用的程序为 Electrochemistry Powersuite Program。电位扫描区间为 2.5~4.3 V。待测电极体系以 LiFePO₄ 作正极,金属锂片作负极,组装形式为扣式电池。

2 结果与讨论

2.1 LiFePO₄/C 的合成

图 1 所示为 PVA(a)及 LiH₂PO₄、FeC₂O₄·2H₂O 和 PVA 球磨混合物(b)在惰性气氛条件下的差热-热重曲线。从图 1(a)可以看出:DSC 曲线上出现了 3 个明显的吸热峰,TGA 曲线上出现了两个明显样品质量减少的过程。根据 DSC 曲线,惰性气氛下聚乙烯醇的热分解过程可描述如下。

温度从室温升至 250 °C 阶段,DSC 曲线上 221 °C 左右出现一尖锐的吸热峰,TGA 曲线上样品未见明显的质量损失,对应 PVA 熔化过程,形成熔融态^[12]。随着温度升高,300 °C 对应着一个尖锐的吸热峰,TGA 曲线上样品开始明显的质量损失,对应 PVA 的分解。在该过程中,部分位置的氢和羟基结合脱除结构水,随后发生脱除 H₂ 反应,生成气态和液态的碳氢化合物的过程。随着温度的升高,进一步进行芳构化和芳香环的缩合、聚合过程^[13-15]。温度上升到 400~450 °C 之间,产生的液态碳氢化合物开始热解为无定形碳,对应 430 °C 的吸热峰。温度升至 450 °C 以后,曲线中没有放热和吸热峰的出现,TGA 曲线表明样品质量略微减少,此时聚乙烯醇已转化为碳,可见聚乙烯醇在 400~450 °C 无氧条件下逐渐热分解成碳。

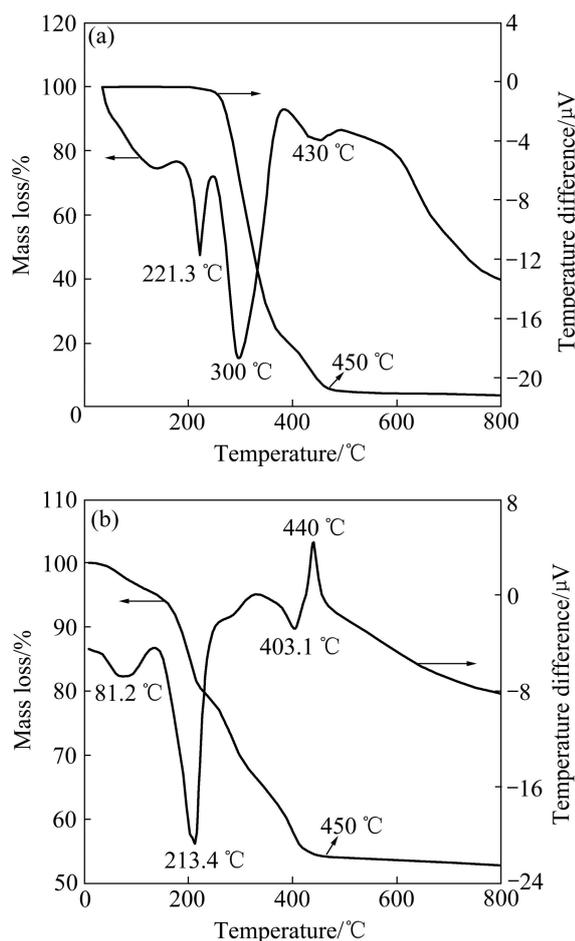


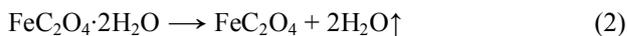
图 1 PVA 及 LiH₂PO₄、FeC₂O₄·2H₂O 和 PVA 球磨混合物在氩气气氛下的 TGA—DSC 曲线

Fig. 1 TGA—DSC curves of PVA(a) and LiFePO₄/C precursor(b) under Ar atmosphere

聚乙烯醇作为碳源具有以下优点: 1) PVA 具有较高的熔点, 在球磨混料后的干燥工序中不会发生粘结现象, 而且形成熔融态的过程利于对原料颗粒表面的浸润和后续的碳包覆过程。2) 其碳化分解过程中产生的低黏度液相碳氢化合物可以更好地吸附在磷酸铁锂前驱物表面或者渗入颗粒间的微小间隙中^[16], 由此分解产生的碳可在磷酸铁锂表面或颗粒之间形成分散均匀的纳米级包覆层, 在颗粒之间形成相互连通的导电碳膜。3) 聚乙烯醇在分解过程中会释放出 H₂, 形成还原性气氛, 利于阻止 Fe³⁺ 的形成。

从图 1(b)可以看出, 从室温到 450 °C 温度范围内都有质量损失, DSC 曲线上出现了 3 个热效应峰: 167.2~250.4 °C 之间和 350~427.9 °C 之间的吸热峰以及 427.9~450.6 °C 之间的放热峰; 从室温到 150 °C 的缓慢质量损失是物料脱除物理吸附水的过程。随后, 167.2~250.4 °C 开始质量急剧损失, 213.4 °C 出现一个

强的吸热峰, 对应物料中结晶水的释放过程, LiH₂PO₄ 发生熔化和聚合, FeC₂O₄·2H₂O 失去结晶水:



当温度达到 300~450 °C 时, 物料质量持续损失, 在 403.1 °C 出现一个吸热峰, 对应 PVA 和 FeC₂O₄ 的分解及 Li₂H₂P₂O₇ 的进一步脱水:

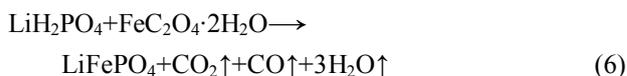


在 403.1 °C 的吸热峰之后, 440 °C 出现一个放热峰, 物料质量损失平缓, 新分解产生的 FeO 与 LiPO₃ 立即发生反应形成 LiFePO₄, 同时 PVA 也热解为纯碳。



从 450.6 °C 开始趋于平缓, 说明此时 LiFePO₄/C 已经完全形成。FRANGER 等^[17]曾通过 DSC 曲线考察了反应原料经过机械活化后的热行为, 发现 LiFePO₄ 形成温度从 502 °C 下降到 432 °C (5 °C/min)。这与本实验在 10 °C/min 下 DSC 曲线中 LiFePO₄ 的形成温度相近。可见, 机械活化辅助固相法合成促使反应原料具有相对较大的反应活化界面, 具有较多的初始反应活性中心, 从而可降低 LiFePO₄ 形成温度。

综上所述, 总的分解—合成反应方程式如下:



反应物料在 450 °C 左右已基本没有质量损失, 说明前驱体中的 CO₂、CO 与 H₂O 脱除完全, 在此, 选择 450 °C 作为预分解温度, 第二段选择 500~800 °C 作为合成 LiFePO₄ 的煅烧温度。

综合图 1(a)和(b)可知, 聚乙烯醇热分解为无定形碳的温度与 LiFePO₄ 的晶化温度相近, 当 LiFePO₄ 晶粒形成时, 表面的碳源则正好转化为活性碳层, 能够形成与 LiFePO₄ 结合紧密的包覆层。这两个同步进行的过程保证聚合物热解形成的高活性碳可以均匀地分散在新生成的 LiFePO₄ 晶粒表面, 利于形成原位碳包覆的 LiFePO₄ 材料^[18-19], 原位包覆的碳膜同时可以抑制颗粒生长, 利于对正极材料颗粒尺寸的有效控制。

2.2 合成温度对 LiFePO₄/C 复合材料结构与性能的影响

图 2 所示为分别在 500、600、700 和 800 °C 下热处理 6 h 合成的 LiFePO₄/C 材料的 XRD 谱。从图 2 可

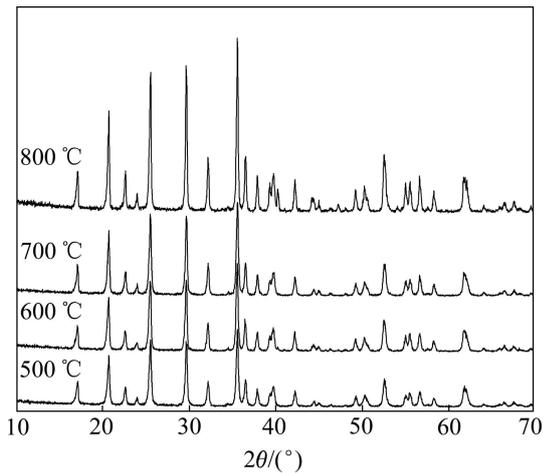


图2 不同合成温度制备的 LiFePO_4/C 材料的XRD谱
Fig. 2 XRD patterns of olivine-type LiFePO_4 prepared at different heating temperatures

可以看出, 各个衍射峰都符合橄榄石结构的 LiFePO_4 , 无其他杂相, 属于正交晶系, 空间群为 Pnma 。各温度下产物的XRD谱上没有出现碳的特征衍射峰, 说明热解生成的碳为无定形。当焙烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 已完全生成 LiFePO_4 , 其XRD衍射峰较宽, 说明在较

低的温度下产物的结晶度较差, 粒径较小, 因而衍射峰有所宽化。随着温度的逐渐升高, LiFePO_4 的衍射峰强度增大, 各衍射峰变得更加尖锐, 说明随着温度的升高, LiFePO_4 在界面上或界面邻近的晶格内不断的发生局部规整或取向规整反应, 其结晶度不断增大, 结晶趋于完美。

由图3可以看出, 合成温度对 LiFePO_4 的微观形貌影响很大, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品颗粒较小, 所得产物的晶粒之间没有出现明显晶界, 颗粒大小不均匀且有些团聚现象, 可能是 LiFePO_4 的颗粒生长不完全导致的; $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时部分颗粒生长变大, 但存在一些细小颗粒的聚集体, 分散不好, LiFePO_4 的颗粒仍未结晶完整; 而随着温度升高到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 颗粒与颗粒之间的界限比较明显, 分布均匀, 表明 LiFePO_4 生长完整, 虽然颗粒间有聚集现象, 并没有团聚生长为大颗粒。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时合成的样品颗粒发生了不规则生长, LiFePO_4 微粒的表面变得光滑, 形成了大颗粒, 形貌变得不规整。温度过高, 样品颗粒长大, 对提高 LiFePO_4 材料的电化学性能不利^[2]。

图4所示为在不同处理温度下合成的 LiFePO_4/C 的首次充放电曲线。从图4可以看出, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的 LiFePO_4/C 都具有明显的 3.4 V 左右的

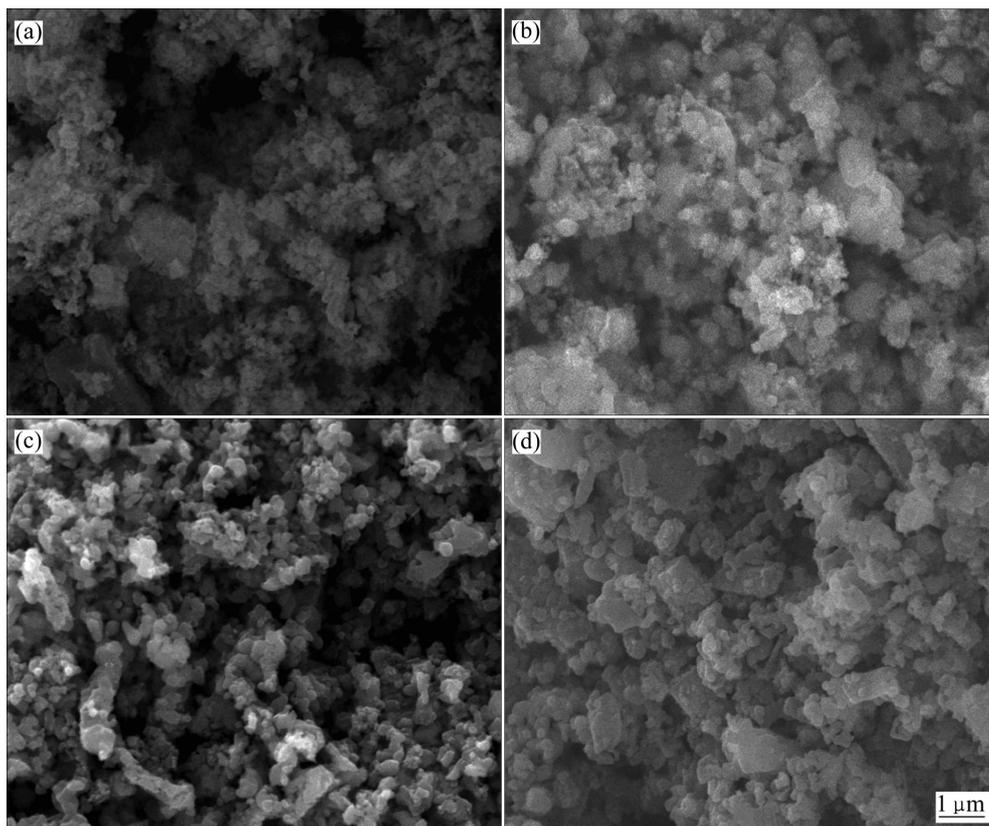


图3 不同温度合成样品的SEM像

Fig. 3 SEM images of samples synthesized at different heating temperatures: (a) $500\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $600\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $700\text{ }^\circ\text{C}$; (d) $800\text{ }^\circ\text{C}$

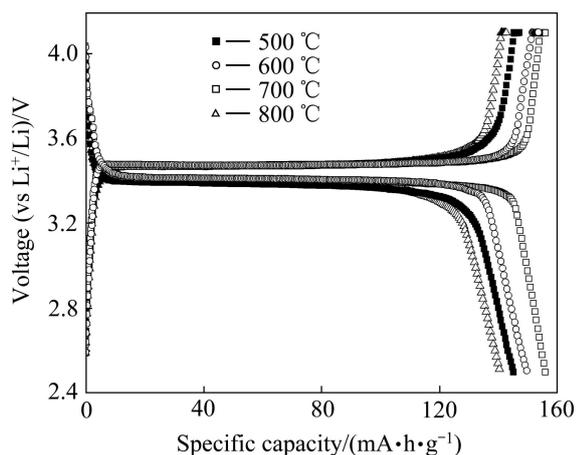


图 4 不同热处理温度下合成的 LiFePO_4/C 的 0.1C 倍率首次充放电曲线

Fig. 4 Initial charge-discharge curves for samples synthesized at different calcining temperatures and 0.1C rate

放电电压平台, 0.1C 下放电比容量在分别为 145、149.5、155.7 和 140.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 700 °C 下烧结得到的材料制备的电极具有最小的极化、最高的放电比容量、最优的平台保持率。

在不同温度下获得的样品循环性能如图 5 所示。从各样品的循环放电容量来看, 合成温度过高或过低都不利于改善 LiFePO_4 的电化学性能, 500 和 800 °C 合成的材料放电比容量较低, 循环衰减快, 600 和 700 °C 合成的材料充放电容量较高, 循环性能较好。其中, 700 °C 下合成的样品循环稳定, 前 15 次放电基本无衰减。500 °C 下合成的材料结晶度不高, 可能包含有非晶类物质, 这必然会降低活性物质的含量而导致比容量的下降, 而且在充放循环过程中, 晶体结构不完整导致循环不稳定; 在 800 °C 下制备的产物一次颗粒过大, Li 离子脱嵌扩散距离变长, 致使颗粒中心部分的 LiFePO_4 未得到利用而导致可逆放电比容量减小, 随着充放循环的进行, 可逆比容量越来越小。而 700 °C 下产物结晶良好, 得到分布均匀、颗粒细小的活性物质, 所以具有较高的可逆比容量和良好的循环性能。因此, 700 °C 为最佳的热处理温度。

在本实验中, 进一步考察了 700 °C 下热解碳在 LiFePO_4 表面的包覆效果, 图 6 所示为该合成温度下 LiFePO_4/C 复合材料的 TEM 像。由图 7 可以清楚地看出, LiFePO_4 晶粒表面有一层紧密的纳米碳膜包覆且分布连续。较好的原位碳包覆效果可提高材料表面电子导电能力和 Li 离子向 LiFePO_4 表面的传输, 有利于降低充放过程中的电荷转移阻力, 提高锂离子脱嵌能力, 因而材料的放电比容量得到提高。

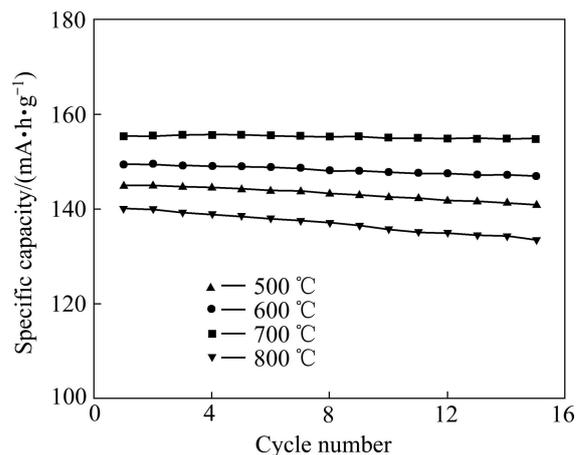


图 5 不同热处理温度下合成的 LiFePO_4/C 的 0.1C 倍率循环性能

Fig. 5 Cycling performance for samples synthesized at different temperatures and 0.1C rate

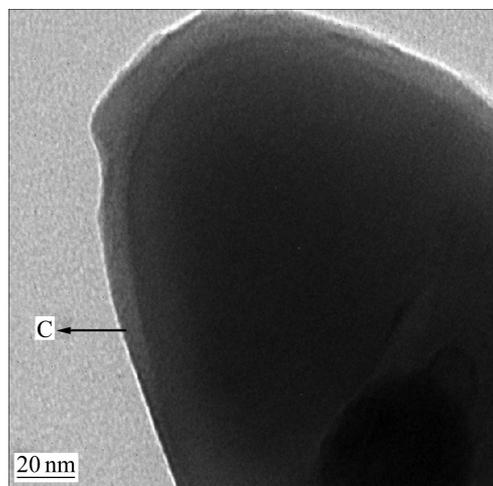


图 6 700 °C 下合成的 LiFePO_4/C 材料的 TEM 像

Fig. 6 TEM image of LiFePO_4/C at 700 °C

图 7 所示为最佳烧结温度下合成的 LiFePO_4/C 材料的倍率循环性能。 LiFePO_4/C 材料在 0.1C、0.5C、1C 和 2C 倍率下放电比容量分别为 155.7、150.1、140.1 和 130 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 且材料在 0.1~2C 范围内充放电都有很平稳的平台, 极化小、且具有较好的高倍率(2C)放电比容量和循环性能。

图 8 所示为优化条件下 LiFePO_4/C 电极材料的循环伏安曲线, 扫描速率为 0.3 mV/s , 扫描电压范围为 2.5~4.3 V。由图 8 可以看出, 循环伏安曲线存在一对良好的氧化还原峰, 基本对称, 分别对应着 Li^+ 的脱出和嵌入过程, 平衡电势在 3.45 V 左右, 这说明复合正极材料具有很好的可逆性。样品 LiFePO_4/C 的氧化峰峰位出现位置为 3.8 V, 对应的还原峰出现的位置为

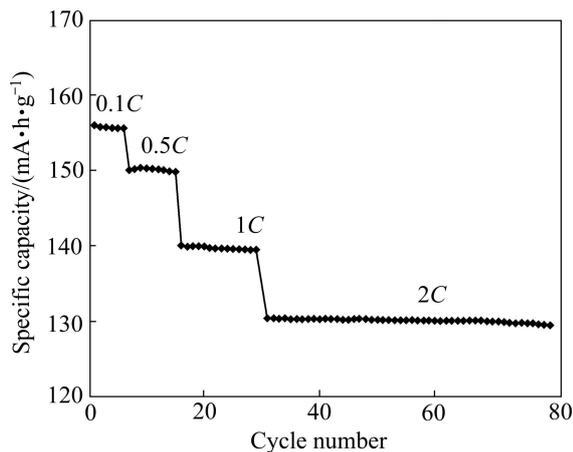


图7 700 °C下合成的LiFePO₄/C的倍率循环性能曲线

Fig. 7 Rate cycle curves of LiFePO₄/C synthesized at 700 °C

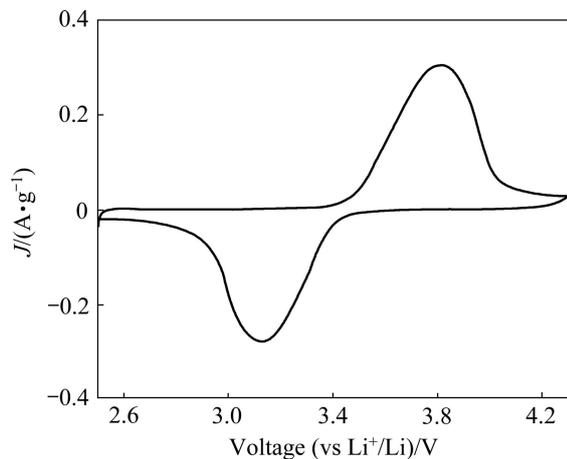


图8 扫描速率为0.3 mV/s时LiFePO₄/C电极的循环伏安曲线

Fig. 8 CV diagrams of LiFePO₄/C electrode at scanning rate of 0.3 mV/s

3.1 V, 氧化还原峰的电位差为0.7 V。由此可见, LiFePO₄/C材料极化小, 循环可逆性好, 这主要是由于原位碳包覆使LiFePO₄的表面形成了连续分布的纳米碳层, 获得的LiFePO₄/C颗粒尺寸均匀, 利于LiFePO₄/C材料整体导电性能的改善, 从而提高了材料在充放电过程中的可逆性和倍率放电性能。

3 结论

1) 以LiH₂PO₄和FeC₂O₄·2H₂O为原料, 聚乙烯醇为碳源, 通过机械化学活化辅助固相法合成LiFePO₄/C复合材料, 该工艺可减少反应副产物, 利于清洁生产。通过机械活化可使反应物达到微米级的

均匀混合, 提高了反应物的活性, 有利于高温固相反应的进行。

2) 采用DSC-TGA考察了PVA的热分解过程与LiFePO₄形成温度的相关性, 以PVA为碳源, 有利于形成原位碳包覆的LiFePO₄材料, 同时可以有效地抑制颗粒的生长, 获得尺寸细小的产物。700 °C下制备的LiFePO₄/C性能最好, 碳在LiFePO₄颗粒表面形成了一层良好的纳米导电层, 有利于克服充放电过程中的动力学限制, 放电比容量为155.7 mA·h/g(0.1C)和140.1 mA·h/g(1C), 循环性能优良, 且具有很好的可逆性。

REFERENCES

- [1] PANHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] YAMADA A, CHUNG S C, KINOKUMA K. Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(3): A224-A229.
- [3] DOMINKO R, BELE M, GABERSCEK M. Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO₄/C composites[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(3): A607-A610.
- [4] HU Guo-rong, GAO Xu-guang, PENG Zhong-dong, DU Ke, TAN Xian-yan, LIU Yan-jun. Influence of doping on electrochemical properties of LiFePO₄/C cathode material for lithium-ion batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society China, 2007, 17(2): 296-300.
- [5] 尹雄鸽, 黄可龙, 刘素琴, 徐洋. 溶胶-凝胶法制备LiFePO₄/C复合材料及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1748-1752.
YIN Xiong-ge, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, XU Yang. Synthesis of LiFePO₄/C composite cathode materials by sol-gel method and its performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1748-1752.
- [6] BAJARS G, KUCINSKIS G, SMITS J, KLEPERIS J. Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/C thin films deposited by direct current and radiofrequency magnetron sputtering[J]. Solid State Ionics, 2011, 188(1): 156-159.
- [7] BARKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. Lithium iron(II) phospho-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2003, 6(3): A53-A55.
- [8] 伍凌, 王志兴, 李新海, 李灵均, 郑俊超, 郭华军, 彭文杰. 钛掺杂LiFePO₄的还原插锂合成及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 290-295.
WU Ling, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, LI Ling-jun, ZHENG

- Jun-chao, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie. Reduction and lithiation synthesis and properties of Ti-doped LiFePO₄[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 290–295.
- [9] FISHER C A J, HART PRIETO V M, ISLAM M S. Lithium battery materials LiMPO₄ (M= Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into defect association, transport mechanisms, and doping[J]. Chem Mater, 2008, 20(18): 5907–5915.
- [10] MEETHONG N, KAO Y H, SPEAKMAN S A. Aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties[J]. Adv Funct Mater, 2009, 19(7): 1060–1070.
- [11] ELLIS B L, WAGEMAKER M, MULDER F M. Comment on “Aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties” [J]. Adv Funct Mater, 2010, 20(1): 186–188.
- [12] 张记甫, 桑商斌, 伍秋美. PVA-KOH-TiO₂-H₂O 复合碱性固态聚合物电解质[J]. 电源技术, 2008, 32(5): 316–319.
- ZHANG Ji-fu, SANG Shang-bin, WU Qiu-mei. Alkaline solid polymer electrolytes based on PVA-KOH-TiO₂-H₂O[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2008, 32(5): 316–319.
- [13] MAKSIMOVA N I, KRIVORUCHKO O P. Study of thermocatalytic decomposition of polyethylene and polyvinyl alcohol in the presence of an unsteady-state Fe-containing catalyst[J]. Chem Eng Sci, 1999, 54(20): 4531–4537.
- [14] SHIE J L, CHEN Y H, CHANG C Y. Thermal pyrolysis of Poly(vinyl alcohol) and its major products[J]. Energy Fuels, 2002, 16(1): 109–118.
- [15] PENG Z, KONG L X. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(6): 1061–1071.
- [16] OZKAL B, JIANG W, YAMAMOTO O. Preparation and characterization of carbon-coated ZnO and CaO powders by pyrolysis of PVA[J]. J Mater Sci, 2007, 42: 983–988.
- [17] FRANGER S, CRAS F L, BOURBON C. Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[J]. J Power Sources, 2003, 119/121: 252–257.
- [18] MI C H, ZHAO X B, CAO G S. In situ synthesis and properties of carbon-coated LiFePO₄ as Li-ion battery cathodes[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(3): A483–A487.
- [19] ONG C W, LIN Y K, CHEN J S. Effect of various organic precursors on the performance of LiFePO₄/C composite cathode by coprecipitation method[J]. J Electrochem Soc, 2007, 154(6): A527–A533.

(编辑 龙怀中)