

## Nb<sup>5+</sup>掺杂 LiFePO<sub>4</sub>/C 的反应挤出合成

刘旭恒<sup>1,2</sup>, 黄少波<sup>2</sup>, 赵中伟<sup>2</sup>, 王德志<sup>1</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 以 LiOH·H<sub>2</sub>O、FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为原料, 以草酸铌为添加剂, 采用反应挤出法合成 Li<sub>1-5x</sub>Nb<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>/C 材料; 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、循环伏安(CV)和充放电测试研究不同 Nb<sup>5+</sup> 掺杂量对 Li<sub>1-5x</sub>Nb<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>/C 材料结构、形貌以及电化学性能的影响。结果表明, 适量的 Nb<sup>5+</sup> 掺杂不会改变材料的结构和形貌; Nb<sup>5+</sup> 掺杂可以有效减小电极的极化, 其中 Li<sub>0.97</sub>Nb<sub>0.006</sub>FePO<sub>4</sub>/C 表现出最佳的电化学性能, 在 0.2C、0.5C、1C 和 2C 倍率下的首次放电比容量分别为 162.9、148.9、141.7 和 137.1 mA·h/g; 材料循环性能良好, 经 10 次循环后, 材料的放电比容量都保持在 99% 以上。

**关键词:** 锂离子电池; 磷酸铁锂; 反应挤出; Nb 掺杂

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

## Synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C doped with Nb<sup>5+</sup> by reaction extrusion

LIU Xu-heng<sup>1,2</sup>, HUANG Shao-bo<sup>2</sup>, ZHAO Zhong-wei<sup>2</sup>, WANG De-zhi<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

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

**Abstract:** Li<sub>1-5x</sub>Nb<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>/C material was synthesized by reaction extrusion using LiOH·H<sub>2</sub>O, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as raw materials and niobium oxalate as additive. The effects of Nb<sup>5+</sup> content on the structure, morphology and electrochemical properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) analysis and electrochemical tests. The results show that appropriately doping Nb<sup>5+</sup> can reduce the electrode polarization effectively without serious effects on structure and morphology. Li<sub>0.97</sub>Nb<sub>0.006</sub>FePO<sub>4</sub>/C, exhibiting the best electrochemical properties, has initial discharge capacities of 162.9, 148.9, 141.7 and 137.1 mA·h/g at 0.2C, 0.5C, 1C and 2C rate, respectively, and the discharge capacities remain above 99% after 10 cycles.

**Key words:** Li-ion battery; lithium iron phosphate; reaction extrusion; Nb-doping

环保和能源危机日益凸显, LiFePO<sub>4</sub> 因其环境友好、原料价格低、循环寿命长和高温稳定性好等优点, 在锂离子动力电池方面显示出良好的应用前景, 倍受广大研究者的关注, 被认为是最具发展潜力的动力型正极材料<sup>[1-2]</sup>。但 LiFePO<sub>4</sub> 较低的电导率制约了它的推广应用。目前, 通过碳包覆可以提高 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒间的电导率<sup>[3-5]</sup>, 但并不能改善 LiFePO<sub>4</sub> 的本征电导率,

同时还会降低材料的体积比能量密度<sup>[6-8]</sup>; 而金属离子掺杂可以改变 LiFePO<sub>4</sub> 的内部结构来提高其本征电导率<sup>[9-11]</sup>。CHUNG 等<sup>[12]</sup>通过掺杂少量金属离子取代 Li<sup>+</sup> 位, 使掺杂后的 LiFePO<sub>4</sub> 的电导率在室温下达到  $4.1 \times 10^{-2}$  S/cm, 提高了 8 个数量级, 引起了极大的关注。

在聚合物工业中有一种反应挤出工艺<sup>[13]</sup>。在反应挤出时, 物料受到螺杆强烈的研磨、挤压和剪切作

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目; 中南大学博士后基金资助项目

收稿日期: 2011-10-28; 修订日期: 2012-03-19

通信作者: 赵中伟, 教授, 博士; 电话: 0731-88830476; E-mail: zhaozw@mail.csu.edu.cn

用, 实现原子级的混合均匀度, 并发生局部的化学反应; 同时, 外热系统促使物料塑化熔融, 加快反应速度<sup>[14-15]</sup>。在磷酸铁锂的合成过程中, 物料的混合均匀度对最终产品的性能有着很大的影响, 而反应挤出在这方面具有非常明显的优势。因此, 本文作者提出采用反应挤出的方法来合成磷酸铁锂材料, 在采用少量碳包覆的同时掺杂少量金属离子, 使掺杂源物质在反应挤出过程中弥散在前驱物中, 实现很好的微观混合均匀度, 使材料的电导率得到整体提高。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$ 的合成

以草酸铌为离子掺杂源, 按照化学计量比称取  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  和草酸铌, 按 3%(质量分数)的理论碳含量添加葡萄糖, 置于搅拌球磨机中混合 10 min; 将球磨后的混合物置于螺杆喂料机中, 以 5 g/S 的速度将混合物加入到 32-II 型双螺杆挤出机的进料口, 控制机筒温度  $100^\circ\text{C}$ 、螺杆转速 250 r/min, 在此条件下进行混合物的反应挤出; 将挤出产物置于管式电炉中, 在高纯氮气的保护下, 于  $680^\circ\text{C}$  保温 10 h, 随炉冷却后得到  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  样品。

### 1.2 材料表征

采用日本理学 D/RAX 射线衍射仪对样品进行物相分析,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射源, 管电压为 50 kV, 管电流为 100 mA, 扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ ; 采用日本电子 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察样品的颗粒尺寸和表面形貌。

### 1.3 电池组装与测试

以涂布法制备电极, 按  $m(\text{活性物质}):m(\text{碳黑}):m(\text{PVDF}(\text{聚偏氟乙烯}))=90:5:5$  的比例配料混合均匀, 采用 NMP (N-甲基-吡咯烷酮) 为溶剂调成正极浆液, 将浆液均匀涂布在预处理过的铝箔上, 置于真空干燥箱中, 在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 12 h 后用圆孔器敲取正极片; 以锂片为对电极, 电解液为 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6(\text{I}(\text{EC}): \text{I}(\text{DMC}): \text{I}(\text{EMC})=1:1:1)$  混合溶液, 采用 Celgard2400 聚丙烯多孔隔膜, 在高纯氮气(纯度  $>99.999\%$ ) 保护的手套箱里组装成 2025 型扣式电池, 静置 24 h 后, 在 CT2001A 电池性能测试系统上进行充放电测试, 电压范围为 2.3~4.1 V, 用 CHI660A 电化学工作站进行循环伏安测试, 电压范围为 2.8~4.2 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Nb}^{5+}$ 对材料结构的影响

图 1 所示为  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  材料的 XRD 谱。由图 1 可知, 当  $\text{Nb}^{5+}$  加入量  $x$  为 0~0.008 时, 不同样品与  $\text{LiFePO}_4$  的标准衍射谱基本一致, 由于  $\text{Nb}^{5+}$  的半径 (0.068 nm) 与  $\text{Li}^+$  的半径 (0.069 nm) 很接近, 因此,  $\text{Nb}^{5+}$  很容易占据 Li 位进入晶格中, 形成  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  固溶体, 所以样品仍保持着完整的橄榄石型结构, 同时也说明采用反应挤出工艺合成磷酸铁锂材料这一方法是可行的; 当  $\text{Nb}^{5+}$  加入量  $x$  为 0.01 时, XRD 谱表明, 样品中出现了一个微小的杂相峰, 如图 1 中箭头所示; 由于衍射峰的峰位单一且强度不高, 通过与标准衍射数据库对比后未能确定具体的物相组成, 通过对比分析, 极可能是草酸铌加入量过多而受热分解所残留的氧化物。

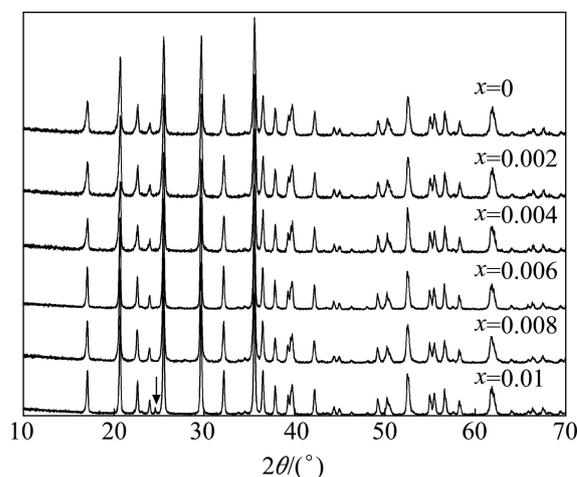


图 1  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.01$ ) 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.01$ )

掺杂  $\text{Nb}^{5+}$  后样品的晶胞参数如表 1 所列。掺杂后样品的晶胞参数都发生了变化, 这表明掺杂的  $\text{Nb}^{5+}$  已进入晶格的内部; 晶胞参数随掺杂量的增加逐渐减小, 这是由于  $\text{Nb}^{5+}$  取代  $\text{Li}^+$  产生的空位导致晶体的晶胞发生收缩, 且掺杂量越大, 晶胞参数越小, 虽然  $\text{Li}^+$  空位的产生能提供更多的  $\text{Li}^+$  扩散通道, 但掺杂量过大时, 晶胞参数的过度萎缩会导致扩散通道横截面积的减小, 对  $\text{Li}^+$  的嵌入/脱嵌过程造成一定的阻碍。

表 1  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008$ ) 的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008$ )

Sample	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$	1.033 3	0.601 8	0.469 2
$\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.002}\text{FePO}_4/\text{C}$	1.033 2	0.601 7	0.469 2
$\text{Li}_{0.98}\text{Nb}_{0.004}\text{FePO}_4/\text{C}$	1.033 1	0.601 0	0.469 2
$\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{0.006}\text{FePO}_4/\text{C}$	1.032 7	0.600 4	0.469 0
$\text{Li}_{0.96}\text{Nb}_{0.008}\text{FePO}_4/\text{C}$	1.032 3	0.599 9	0.468 9

## 2.2 $\text{Nb}^{5+}$ 对材料形貌的影响

图 2 所示为  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008$ ) 的 SEM 像。由图 2 可知,  $\text{Nb}^{5+}$  的加入对颗粒的形貌没有明显的影响, 不同掺杂量的  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  样品的表现形貌基本一致, 颗粒表面光滑致密, 大小比较均匀, 单颗粒粒径在  $1\ \mu\text{m}$  左右; 当掺杂量为 0.008 时, 颗粒略有长大, 且团聚也有所

加剧, 表明掺杂量过大不利于  $\text{Li}^+$  的扩散。

## 2.3 $\text{Nb}^{5+}$ 掺杂对材料电化学性能的影响

图 3 所示为  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  的循环伏安曲线。图 3 中的每条曲线上都有一对氧化还原峰, 分别对应  $\text{Li}^+$  的脱嵌/嵌入过程。与未掺杂的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  相比, 掺杂后的  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  的峰型更好,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  氧化峰与还原峰的电位差为 0.66 V, 表明此时  $\text{Li}^+$  的脱嵌/嵌入过程电极极化较强;  $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.002}\text{FePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_{0.98}\text{Nb}_{0.004}\text{FePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{0.006}\text{FePO}_4/\text{C}$  和  $\text{Li}_{0.96}\text{Nb}_{0.008}\text{FePO}_4/\text{C}$  的氧化还原峰对应的电位差分别为 0.56、0.38、0.37 和 0.39 V, 以  $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{0.006}\text{FePO}_4/\text{C}$  的电位差最小, 表明此样品在电化学反应时极化最弱, 材料具有更好的可逆循环性能。另外, 由图 3 还可以看出, 峰强随着  $\text{Nb}^{5+}$  加入量的增加也有所提高, 表明  $\text{Li}^+$  在掺杂样品中的扩散速率也得到了提高。

图 4 所示为  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  在 0.2C 倍率下的首次充放电曲线和循环性能曲线。由图 4 可知, 样品充

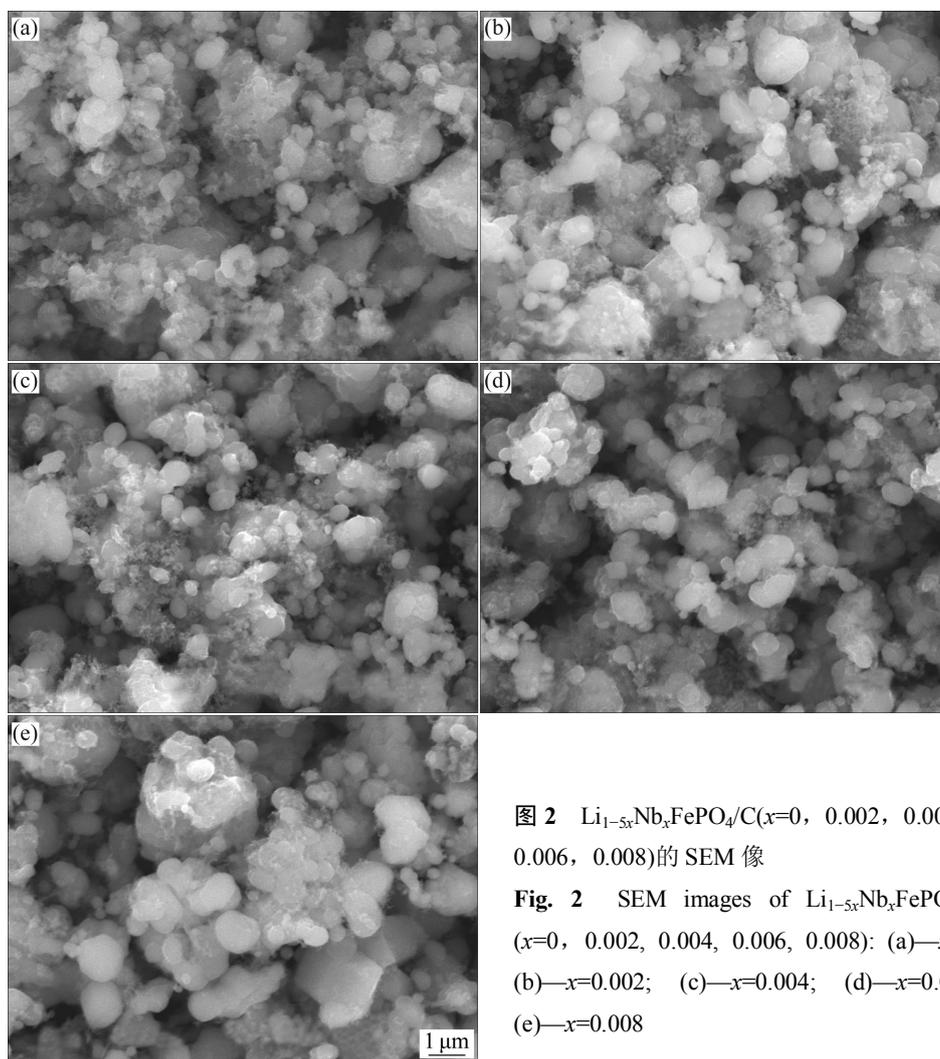


图 2  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008$ ) 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008$ ): (a)— $x=0$ ; (b)— $x=0.002$ ; (c)— $x=0.004$ ; (d)— $x=0.006$ ; (e)— $x=0.008$

放电平台都非常平坦。未掺杂 Nb<sup>5+</sup> 的 LiFePO<sub>4</sub>/C 的放电比容量为 141.5 mA·h/g; Nb<sup>5+</sup> 的掺入使材料的电化学性能有明显的改善, Nb<sup>5+</sup> 掺杂量为 0.002 和 0.004 的

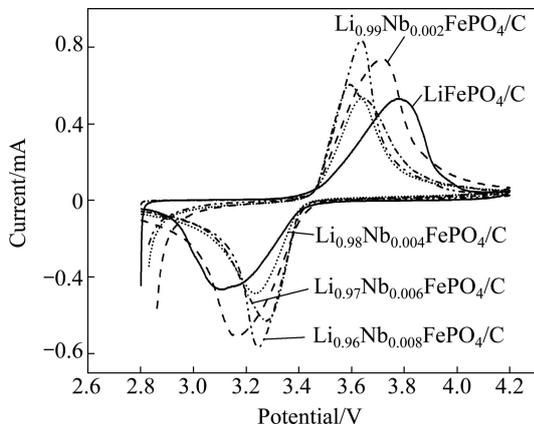


图 3 扫描速率为 0.2 mV/s 时 Li<sub>1-5x</sub>Nb<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>/C 的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of Li<sub>1-5x</sub>Nb<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>/C at scan velocity of 0.2 mV/s

Li<sub>1-5x</sub>Nb<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>/C 样品的放电比容量分别为 147.0 和 152.9 mA·h/g; Li<sub>0.97</sub>Nb<sub>0.006</sub>FePO<sub>4</sub>/C 具有最高的放电比容量, 达到 162.9 mA·h/g; Li<sub>0.96</sub>Nb<sub>0.008</sub>FePO<sub>4</sub>/C 的放电比容量与 Li<sub>0.97</sub>Nb<sub>0.006</sub>FePO<sub>4</sub>/C 的相比有所降低, 为 157.2 mA·h/g。经过 20 次循环后, LiFePO<sub>4</sub>/C、Li<sub>0.99</sub>Nb<sub>0.002</sub>FePO<sub>4</sub>/C、Li<sub>0.98</sub>Nb<sub>0.004</sub>FePO<sub>4</sub>/C、Li<sub>0.97</sub>Nb<sub>0.006</sub>FePO<sub>4</sub>/C 和 Li<sub>0.96</sub>Nb<sub>0.008</sub>FePO<sub>4</sub>/C 的放电比容量分别为 140.8、148.7、152.0、160.8 和 152.3 mA·h/g, 容量保持率分别为 99.5%、101.2%、99.4%、98.7%和 96.9%。Nb<sup>5+</sup> 掺杂的作用可以从空位的角度来解释。Nb<sup>5+</sup> 的加入取代了 Li<sup>+</sup> 位, 由于离子价态的不同, 根据电荷守恒的原则, Nb<sup>5+</sup> 掺杂后晶体中会产生大量的 Li 空位, 也就提供了更多的 Li<sup>+</sup> 的扩散通道, 减小了 Li<sup>+</sup> 扩散的障碍, 因此, 掺杂 Nb<sup>5+</sup> 样品的电化学性能更优。

图 5 所示为 Li<sub>0.97</sub>Nb<sub>0.006</sub>FePO<sub>4</sub>/C 在不同倍率下的电化学性能图。由图 5 可以看出, Li<sub>0.97</sub>Nb<sub>0.006</sub>FePO<sub>4</sub>/C 在 0.2C、0.5C、1C 和 2C 倍率的放电比容量分别为 162.9、148.9、141.7 和 137.1 mA·h/g; 经过 10 次循环

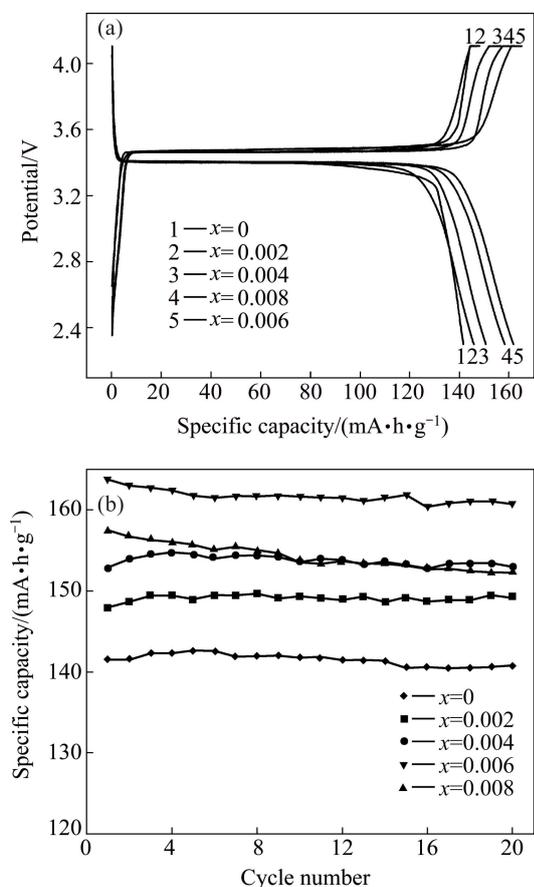


图 4 Li<sub>1-5x</sub>Nb<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>/C 在 0.2 C 倍率下的首次充放电曲线和循环性能曲线

Fig. 4 Initial charge-discharge curves (a) and cycle performance (b) of Li<sub>1-5x</sub>Nb<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>/C at 0.2C rate

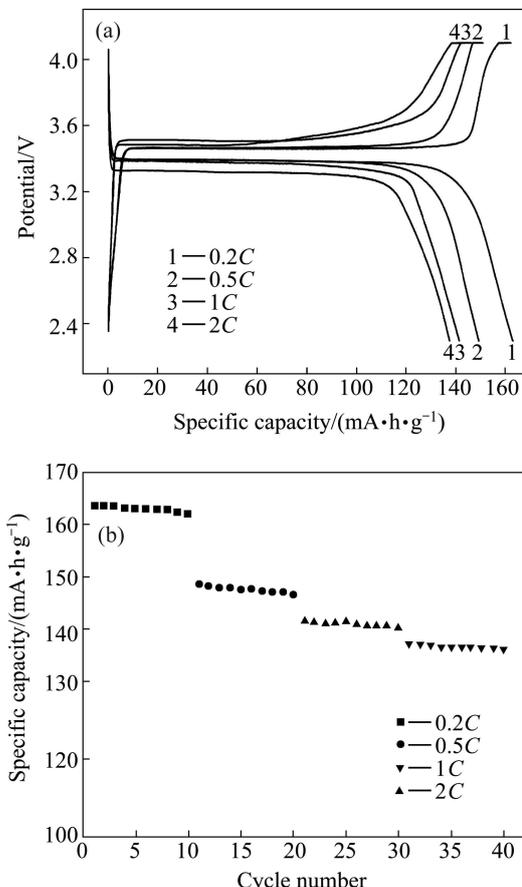


图 5 Li<sub>0.97</sub>Nb<sub>0.006</sub>FePO<sub>4</sub>/C 在不同倍率下的首次充放电曲线和循环性能曲线

Fig. 5 Initial charge-discharge curves (a) and cycle performance (b) of Li<sub>0.97</sub>Nb<sub>0.006</sub>FePO<sub>4</sub>/C at different rates

后的容量衰减程度很小,容量分别为 162.1、146.9、140.4 和 135.8 mA·h/g,容量保持率分别为 99.5%、99.0%、99.1%和 99.0%,表现出较好的倍率性能和循环性能。

### 3 结论

1) 采用反应挤出法合成了  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\text{FePO}_4/\text{C}$  材料。XRD 结果表明,适量掺杂  $\text{Nb}^{5+}$  能有效取代  $\text{LiFePO}_4$  中的  $\text{Li}^+$ , 形成固溶体; 随着掺杂量的增加, 固溶体的晶胞参数减小。

2)  $\text{Nb}^{5+}$  掺杂量的改变对材料颗粒形貌没有明显影响; 掺杂适量的  $\text{Nb}^{5+}$  能有效降低氧化还原峰之间的电位差, 其中最小的电位差为 0.37 V, 表明  $\text{Nb}^{5+}$  的掺杂改善了  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的氧化还原动力学性能, 减小了电化学过程的电极极化。

3) 当  $\text{Nb}^{5+}$  掺杂量为  $x$  为 0.006 时, 样品具有最优的电化学性能, 其首次放电比容量达到 162.9 mA·h/g, 与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的相比提高了 21.4 mA·h/g。

4)  $\text{Li}_{0.97}\text{Nb}_{0.006}\text{FePO}_4/\text{C}$  在 0.2 C、0.5 C、1 C 和 2 C 倍率下的放电比容量分别为 162.9、148.9、141.7 和 137.1 mA·h/g; 经过 10 次循环后容量保持率分别为 99.5%、99.0%、99.1%和 99.0%, 倍率性能和循环性能良好。

### REFERENCES

- [1] 蒋志君. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂: 进展与挑战[J]. 功能材料, 2010, 41(3): 365-368  
JIANG Zhi-jun. Development and challenge of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(3): 365-368.
- [2] 任志国, 冉龙国. 磷酸铁锂电池材料研究进展[J]. 船电技术, 2009, 29(11): 31-35.  
REN Zhi-guo, RAN Long-guo. Recent development for materials of  $\text{LiFePO}_4$  cell[J]. Marine Electric & Electronic Engineering, 2009, 29(11): 31-35.
- [3] WANG G X, YANG L, CHEN Y, WANG J Z, BEWLAY S, LIU H K. An investigation of polypyrrole- $\text{LiFePO}_4$  composite cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(24): 4649-4654.
- [4] LIU Xu-heng, ZHAO Zhong-wei. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by solid-liquid reaction milling method[J]. Powder Technology, 2010, 197: 309-313.
- [5] 刘旭恒, 赵中伟. 碳源和铁源对 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 材料的制备及性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(3): 541-545.  
LIU Xu-heng, ZHAO Zhong-wei. Effects of carbon source and iron source on preparation and performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 541-545.
- [6] 夏继才, 王殿龙, 张若昕, 伊廷峰.  $\text{Ni}^{2+}$ 掺杂对 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料电化学性能的影响[J]. 稀有金属快报, 2008, 27(11): 23-26.  
XIA Ji-cai, WANG Dian-long, ZHANG Ruo-xin, YI Ting-feng. Influence of the Ni-doped on the electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$ [J]. Rare Metals Letters, 2008, 27(11): 23-26.
- [7] WANG G X, BEWLAY S, YAO J, AHN J H, DOU S X, LIU H K. Characterization of  $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (M=Mg, Zr, Ti) cathode materials prepared by the sol-gel method[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, 7(12): A503-A506.
- [8] 张胜利, 杨胜杰, 宋延华, 李维. 锂离子电池正极材料 $\text{LiFePO}_4$ 掺杂改性研究进展[J]. 电源技术, 2010, 134(3): 299-302.  
ZHANG Sheng-li, YANG Sheng-jie, SONG Yan-hua, LI Wei. Research progress of ion-doped cathode materials  $\text{LiFePO}_4$  for lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2010, 134(3): 299-302.
- [9] WU She-huang, CHEN Mao-sung, CHIEN Chao-jung, FU Yen-pei. Preparation and characterization of  $\text{Ti}^{4+}$ -doped  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 440-444.
- [10] PARK K S, SON J T, CHUNG H T, KIM S J, LEE C H, KANG K T, KIM H G. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$ [J]. Solid State Communications, 2004, 129(5): 311-314.
- [11] NI J F, ZHOU H H, CHEN J T, ZHANG X X.  $\text{LiFePO}_4$  doped with ions prepared by co-precipitation method[J]. Materials Letters, 2005, 59(18): 2361-2365.
- [12] CHUNG S Y, BLOCKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1: 123-128.
- [13] 李柱, 苑会林.  $\text{CO}_2$ 与环氧丙烷共聚物的反应挤出[J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(5): 71-73.  
LI Zhu, YUAN Hui-lin. Reactive extrusion processing of carbon dioxide-epoxide copolymers[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(5): 71-73.
- [14] 于人同, 方显力, 张云灿, 陈贤益. 反应挤出法制备马来酸酐接枝聚乳酸[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 85-88.  
YU Ren-tong, FANG Xian-li, ZHANG Yun-can, CHEN Xian-yi. Preparation and properties of PLA grafted with maleic anhydride through reactive extrusion[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(3): 85-88.
- [15] 郭林, 李艳, 杨建华, 廖勇胜, 文光俊. 反应挤出制备钢带管粘接树脂的研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(S): 147-150.  
GUO Lin, LI Yan, YANG Jian-hua, LIAO Yong-sheng, WEN Guang-jun. Study on the preparation of steel pipe adhesion resin by reaction extrusion[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(S): s147-s150.

(编辑 陈卫萍)