

LiFe_{0.95}Ni_{0.02}Mn_{0.03}PO₄/C 的合成及电化学性能

吴 强, 王先友, 舒洪波, 杨顺毅, 王英平, 杨秀康, 白艳松, 魏启亮

(湘潭大学 化学学院 环境友好化学与应用教育部重点实验室, 湘潭 411105)

摘 要: 采用高温固相法合成 Ni²⁺、Mn²⁺共掺杂的 LiFe_{0.95}Ni_{0.02}Mn_{0.03}PO₄/C 正极材料。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、电化学阻抗谱(EIS)和电化学测试技术等研究材料的结构、形貌和电化学性能。结果表明: Ni²⁺和 Mn²⁺共掺杂后的 LiFe_{0.95}Ni_{0.02}Mn_{0.03}PO₄/C 材料仍然具有 LiFePO₄/C 橄榄石型晶体结构, 且掺杂后材料的放电比容量和循环性能都得到显著改善。在 0.1C 和 1C 下放电时, 未掺杂 LiFePO₄/C 的首次放电比容量仅分别为 153 和 140 mA·h/g, 而 Ni²⁺、Mn²⁺共掺杂的 LiFe_{0.95}Ni_{0.02}Mn_{0.03}PO₄/C 材料首次放电比容量分别为 165 和 145 mA·h/g, 且在 1C 下循环 100 次后容量保持率仍然为 97.6%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 金属离子共掺杂; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标志码: A

Synthesis of LiFe_{0.95}Ni_{0.02}Mn_{0.03}PO₄/C and its electrochemical properties

WU Qiang, WANG Xian-you, SHU Hong-bo, YANG Shun-yi, WANG Ying-ping,

YANG Xiu-kang, BAI Yan-song, WEI Qi-liang

(School of Chemistry, Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications,
Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: LiFe_{0.95}Ni_{0.02}Mn_{0.03}PO₄/C cathode material co-doped by Ni²⁺ and Mn²⁺ ions, was prepared by high temperature solid phase method. The structure, morphology and electrochemical properties of the as-prepared material were characterized by XRD, SEM, EIS and charge-discharge methods. The results show that the as-prepared LiFe_{0.95}Ni_{0.02}Mn_{0.03}PO₄/C keeps the olivine structure of LiFePO₄/C, and the discharge specific capacity and cyclic stability are obviously enhanced. The initial discharge capacities of LiFePO₄/C without doping are only 153 and 140 mA·h/g at 0.1C and 1C, respectively. While the initial discharge capacities of LiFe_{0.95}Ni_{0.02}Mn_{0.03}PO₄/C co-doped with Ni²⁺ and Mn²⁺ are 160 and 145 mA·h/g at 0.1C and 1C, respectively. Besides, the capacity retention still has 97.6% after 100 cycles.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; metal ions co-doping; electrochemical properties

自 1997 年 PADHI 等^[1]首次提出 LiFePO₄ 作为锂离子电池正极材料以来, 如何改进和提高 LiFePO₄ 的性能成为研究热点。LiFePO₄ 具有资源丰富、价格低廉、无毒、环境友好、理论容量可达 170 mA·h/g 等优点, 已成为理想的锂离子电池正极材料之一, 在工业

上获得了一定的应用。但是, LiFePO₄ 材料本身的电子导电性和锂离子扩散速率低, 导致其高倍率放电性能欠佳^[1-2], 影响了其规模化应用。目前, 对 LiFePO₄ 的研究主要是针对这些问题进行改性, 包括包覆^[3-7]、离子掺杂^[8-13]、制备工艺改进^[14-16]等。其中离子掺杂

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20871101); 科技部科技计划项目(2009GJD20021); 湖南省高校产业化培育项目(10CY005)

收稿日期: 2011-11-07; **修订日期:** 2012-05-02

通信作者: 王先友, 教授, 博士; 电话: 0731-58292060; E-mail: wxianyou@yahoo.com

能形成晶格缺陷, 提高载流子浓度, 进而有效地提高 LiFePO_4 电化学性能。ROBERTS 等^[8]采用 Li 位阳离子掺杂, 提高了 LiFePO_4 材料的锂离子扩散速率。LU 等^[9]采用 Ni^{2+} 掺杂 Fe 位, 在 2C 倍率下放电比容量保持在 121 mA·h/g 以上。LI 等^[10]采用 Mn^{2+} 掺杂 Fe 位, 10C 下放电比容量仍保持在 102.9 mA·h/g 以上。 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 在元素周期表中同处于第四周期第 VIII 族, 价电子仅相差 1 个, 性能非常接近, 但是很少有关于 Ni^{2+} 掺杂 LiFePO_4 的报道, 而采用 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂来改善 LiFePO_4 电化学性能的研究迄今尚未见报道。本文作者通过高温固相法制备了 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂的 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$, 并研究了 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂对材料结构、形貌和电化学性能影响。

1 实验

1.1 材料的制备

称取摩尔比为 1:1:0.5 的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 , 再加入最终占 LiFePO_4 比例为 4%(质量分数)的蔗糖, 球磨混合 6 h(球磨介质为水与无水乙醇的混合溶剂), 将制得的前驱体置于通 Ar/H_2 混合气的管式炉中于 350 °C 下预烧 8 h, 然后于 700 °C 煅烧 15 h。

通过同样的方法制备 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂的 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 。

1.2 材料结构与形貌的表征测试

采用 X 射线粉末衍射对所合成的粉末样品进行物相分析, 测试仪器为日本 Rigaku 型 X 射线自动衍射仪。测试条件如下: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 50 kV, 100 mA, 步宽 0.02°, 扫描速度 1 (°)/min, 扫描范围(2 θ)为 10°~70°。采用扫描电镜对合成样品的表面形貌进行分析。仪器采用 JEOL 公司生产的 JSM-5600 型扫描电子显微镜。

1.3 材料的电化学性能测试

以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂, 将 LiFePO_4 、乙炔黑和 PVDF 按质量比为 80:10:10 混合均匀, 搅拌成正极浆液, 涂覆在铝箔上, 以 Celgard2400 聚丙烯多孔膜为隔膜, 电解液为 1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)和二乙基碳酸酯(DEC)的混合液(EC 与 DEC 体积比为 1:1, 韩国三星公司生产), 以金属锂片(北京有色金属研究院生产)为负极, 在充满氩气的手套箱内组装成扣式电池, 在新威电池测试仪上进行电化学性能测试,

电压范围为 2.3~4.2 V, 测试温度为 25 °C。

2 结果与讨论

2.1 相结构分析

图 1 所示为 LiFePO_4/C 与 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 两种样品的衍射峰位位置与标准图的衍射峰十分吻合, 峰形尖锐, 且衍射强度较高, 均无杂相峰存在, 表明材料具有单一有序的橄榄石结构, 掺杂碳及金属离子没有影响材料的晶体结构。材料的晶格参数与晶胞体积列于表 1。从表 1 可以看出, Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂后, 晶胞体积略有减小。由于 Ni^{2+} 的半径(69 pm)和 Mn^{2+} 的半径(60 pm)比 Fe^{2+} 的半径(74 pm)小, 说明 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 成功地共掺杂到了 LiFePO_4 晶格中, 从而减小了 LiFePO_4 的晶胞体积。

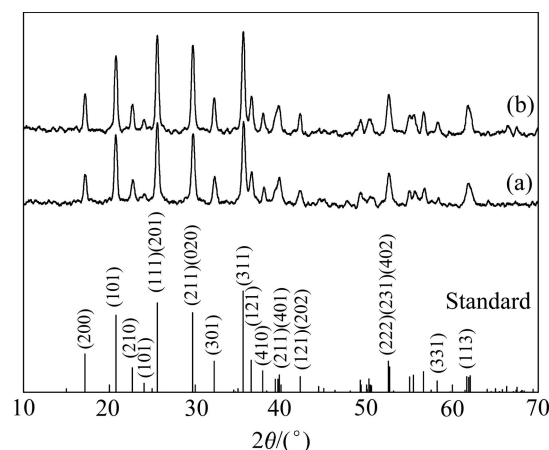


图 1 材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of materials: (a) LiFePO_4/C ; (b) $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$

表 1 样品的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of samples

Sample	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
LiFePO_4 standard/C	10.328	5.996	4.685	290.127
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$	10.315	5.981	4.671	288.173
LiFePO_4	10.330	6.010	4.692	291.295

2.2 微观组织分析

图 2 所示为 LiFePO_4/C 及 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 SEM 像。从图 2 可以看出, 无掺杂时, 样品粒子分布不均匀, 粒径较大, 平均粒径在 1.14 μm 左右, 出现明显的团聚现象。掺杂金属 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 后样品分

布均匀, 粒径较小, 平均粒径在 $0.18\ \mu\text{m}$ 左右, 无明显团聚现象。图 3 所示为 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂后所合成材料的 TEM 像, 从图 3 可以看出, 在材料的表面包覆着一层碳, 通过原子吸收光谱得出碳占整个材料的 4%(质量分数)。所得结果说明通过 Fe 位掺杂 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} , 导致 LiFePO_4 晶格畸变, 从而降低了 LiFePO_4 材料的表面能, 阻止了 LiFePO_4 晶格的生长; 颗粒之

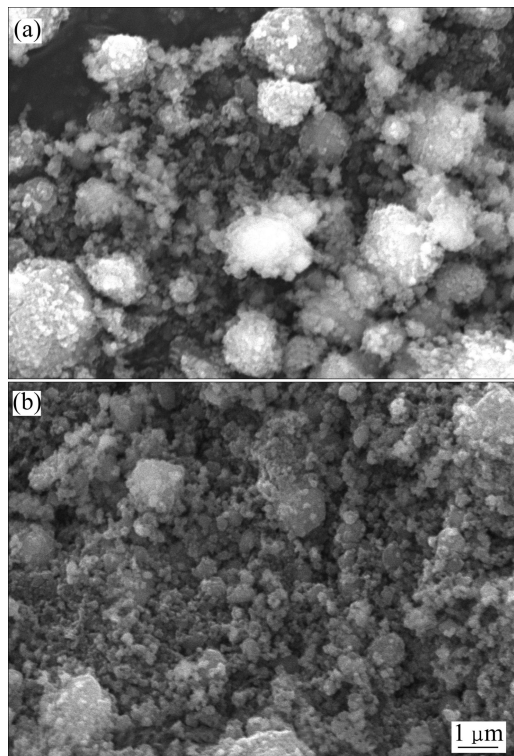


图 2 材料的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of materials: (a) LiFePO_4/C ; (b) $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$

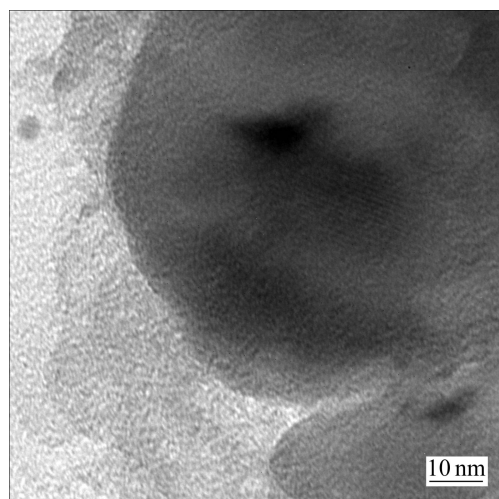


图 3 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 的 TEM 像

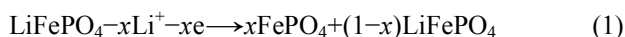
Fig. 3 TEM image of $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$

间接触充分, 有效地缩短了 Li^+ 嵌入脱嵌路径, 提高了锂离子的扩散速率; 通过表面包覆碳, 提高材料的电子电导率, 从而提高材料的电化学性能。

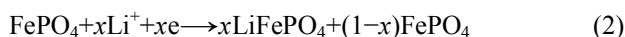
2.3 电化学性能分析

图 4 所示为 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 和 LiFePO_4/C 在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线。从图 4 可以看出, 2 个样品的充放电曲线都存在明显的充放电平台, 对应的是 LiFePO_4 和 FePO_4 两相之间的转换反应, 即:

充电时,



放电时,



LiFePO_4/C 的充电和放电电压平台分别为 3.48 和 3.39 V, 充放电电压平台差值 $\Delta U = 0.09\text{ V}$, 而 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 的充电和放电电压平台分别为 3.46 和 3.40 V, $\Delta U = 0.06\text{ V}$, 其 ΔU 较 LiFePO_4/C 的小, 说明 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 的电极极化比 LiFePO_4/C 的电极极化弱, 具有更好的反应可逆性。从图 4 可以看出, LiFePO_4/C 的首次放电比容量为 $153\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂后 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 的首次放电比容量为 $165\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 这是由于有 Fe 存在时, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对不稳定, 其费米能级由原来的比锂的低 4.3 eV 变化到比锂的低 4.1 eV, 因此可以发生 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 的变化, 致使容量增大^[17]。

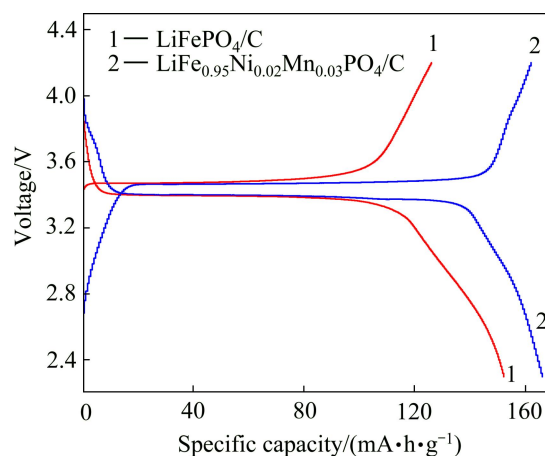


图 4 0.1C 倍率时样品的首次充放电曲线

Fig. 4 Initial charge-discharge curves of samples at 0.1C

图 5 所示为 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 与 LiFePO_4/C 在 1C 倍率下的循环性能。从图 5 可以看出, LiFePO_4/C 的首次放电容量为 $140.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 循环 100 次后容量

保持率仅为 89.1%, 而 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 的首次放电容量为 $145 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 循环 100 次后容量保持率为 97.6%, 可见, Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂后提高了 LiFePO_4/C 的放电比容量和循环性能。这主要是因为掺杂 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 后, 形成了晶体缺陷, 提高了材料的电子导电性, 有利于锂的嵌入与脱出, 从而改善其循环性能。

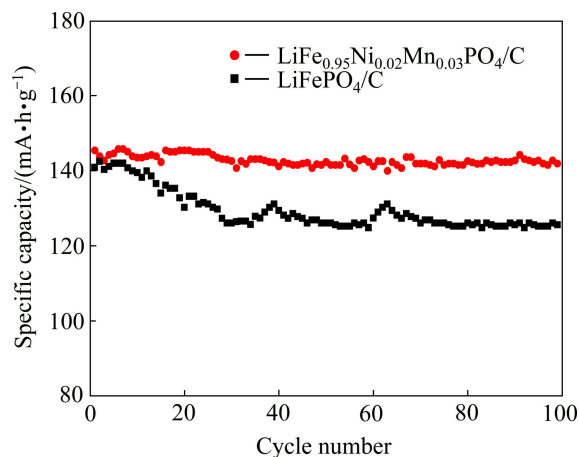


图 5 样品在 1C 倍率下的循环性能曲线

Fig. 5 Cycle performance of samples at 1C

图 6 所示为 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂的 LiFePO_4 在不同倍率下的循环性能曲线。从图 6 可以看出, 掺杂 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 后样品在不同倍率下的循环稳定性好, 容量衰减慢, 且比容量较高, 0.1C 下放电容量为 $160 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 左右, 1C 下放电比容量在 $145 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 左右, 10C 下放电比容量在 $110 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 以上, 由此可见, 该材料在高倍率下放电性能较好。这可能是因为掺杂 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 造成晶体内部结构的缺陷, 导致材料电子电导率

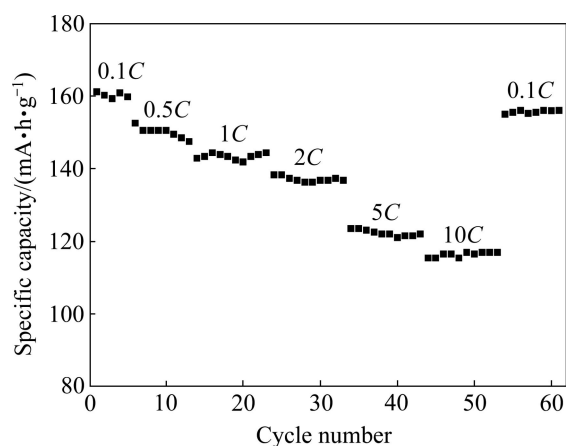


图 6 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合物在不同倍率下的循环性能

Fig. 6 Cycle performance of $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ composites at different rates

提高, 降低了材料的极化, 从而改善了材料的高倍率放电性能。

为了进一步研究材料的电化学性能, 对 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂的 LiFePO_4/C 与 LiFePO_4/C 进行了电化学交流阻抗测试。图 7(a)所示为两种样品的电化学交流阻抗谱, 表 2 所列为通过图 7(b)的等效电路进行拟合后得出的阻抗数据。在图 7(a)中, 两个谱图都是由高频区的半圆和低频区的直线组成。高频区的半圆是发生在电解质/氧化物电极界面的电荷传输反应所引起的阻抗 R_{ct} , 低频区的直线则是锂离子在氧化物电极界面扩散所引起的 Warburg 阻抗, 而高频曲线与实轴的交点一般可以反映溶液电阻(R_s)、集流体及集流体与正极材料之间的电阻的总和^[18]。根据图 7 的等效电路进行拟合后, 得到两种材料的电荷转移阻抗 R_{ct} 分别为 56.42Ω 和 214Ω , 表明 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂的 LiFePO_4/C 具有更小的电荷转移阻抗, 这有利于克服充放电过程中

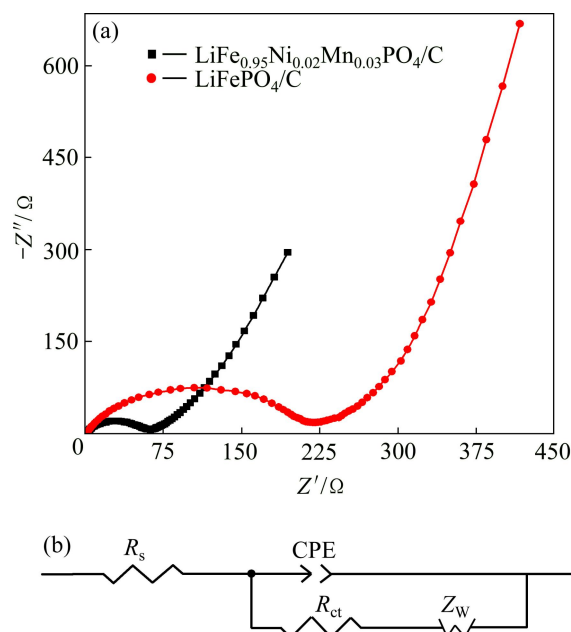


图 7 样品的交流阻抗谱图及用来拟合电化学交流阻抗实验数据的等效电路

Fig. 7 AC impedance patterns of samples (a) and equivalent circuit used for fitting experimental AC impedance data (b)

表 2 拟合得出的样品阻抗数据

Table 2 Impedance data of samples obtained from fitting experimental data

Material	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	R_w/Ω
LiFePO_4/C	1.81	214	0.59
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$	2.19	56.42	0.57

的动力学限制,使 LiFePO_4 的活性颗粒中脱嵌锂深度得到提高,从而使其表现出更好的电化学性能。

3 结论

1) 利用改进的高温固相法制备了橄榄石型 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂的 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 。材料具有单一有序的橄榄石结构,掺杂金属离子没有影响整个材料的晶体结构;与没有掺杂的 LiFePO_4 材料相比, Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂的 LiFePO_4 材料的粒径更小,有利于 Li^+ 的嵌入与脱嵌,从而提高材料的电化学性能。

2) 在 0.1C 倍率下放电, Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂的 LiFePO_4 材料的首次放电比容量为 $160\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 1C 倍率下放电,首次放电比容量为 $145\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,经过 100 次循环后容量保持率在 97.6%,表明 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂的 LiFePO_4 材料具有更高的放电比容量,更好的循环性能与高倍率性能。

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] PROSINI P P, LISI M, ZANE D, PASQUALI M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(1/2): 45–51.
- [3] HSU K F, TSAY S Y, HWANG B J. Physical and electrochemical properties of LiFePO_4 /carbon composite synthesized at various pyrolysis periods[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 529–533.
- [4] 钟美娥, 周志晖, 周震涛. 三价铁源对碳热还原法制备 LiFePO_4/C 结构和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(8): 1462–1467.
ZHONG Mei-e, ZHOU Zhi-hui, ZHOU Zhen-tao. Effect of Fe^{3+} sources on structure and properties of LiFePO_4/C prepared by carbothermal reduction method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(8): 1462–1467.
- [5] DIMESSO L, JACKE S, SPANHEIMER C, JAEGERMANN W. Investigation on 3-dimensional carbon foams/ LiFePO_4 composites as function of the annealing time under inert atmosphere[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(9): 3777–3782.
- [6] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 123–128.
- [7] PAN Mao-sen, ZHOU Zhen-tao. Carbon rich surface of LiFePO_4 grain enhancing its rate capability[J]. *Nature Materials*, 2011, 65: 1131–1133.
- [8] ROBERTS M R, VITINS G, OWEN J R. High-throughput studies of $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{x/2}\text{FePO}_4$ and $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ and the effect of carbon coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 179(2): 754–762.
- [9] LU Yang, SHI Ji-chen, GUO Zai-ping, TONG Qing-song, HUANG Wei-jing, LI Bian-yun. Synthesis of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$ composites and their electrochemical performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(2): 786–793.
- [10] LI Cheng-feng, HUA Ning, WANG Cheng-yun, KANG Xue-ya, WUMAIR T, HAN Ying. Effect of Mn^{2+} -doping in LiFePO_4 and the low temperature electrochemical performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 509(5): 1897–1900.
- [11] 杨书廷, 刘玉霞, 尹艳红. 钽离子掺杂对 LiFePO_4/C 物理和电化学性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(7): 1165–1168.
YANG Shu-ting, LIU Yu-xia, YIN Yan-hong. Effects of Ta ion doping on the physical and electrochemical performance of LiFePO_4/C [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(7): 1165–1168.
- [12] ZHAO Bing, JIANG Yong, ZHANG Hai-jiao, ZHONG Ming-yang, JIAO Zhong. Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO_4 cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 462–466.
- [13] ZHANG Qiang, WANG Shun-mei, ZHOU Zhun-fa, MA Gui-lin, JIANG Wen-wen, GUO Xin-shuang, ZHAO Song. Structural and electrochemical properties of Nd-doped LiFePO_4/C prepared without using inert gas[J]. *Solid state Ionics*, 2011, 191(1): 40–44.
- [14] ZHANG Di, CAI Rui, ZHOU Yin-ke, SHAO Zong-ping, LIAO Xiao-zhen, MA Zi-feng. Effect of milling method and time on the properties and electrochemical performance of LiFePO_4/C composites prepared by ball milling and thermal treatment[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(8): 2653–2661.
- [15] ZHENG Jun-chao, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, ZHOU Shao-yun. LiFePO_4 with enhanced performance synthesized by a novel synthetic route[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(2): 574–577.
- [16] 林 燕, 高明霞, 李玉凤, 潘洪革, 李寿权. 铁源对溶胶-凝胶法制备 LiFePO_4/C 的结构和电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(3): 546–550.
LIN Yan, GAO Ming-xia, LI Yu-feng, PAN Hong-ge, LI Shou-quan. Effects of iron sources on structure and electrochemical properties of LiFePO_4/C prepared by sol-gel method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(3): 546–550.
- [17] 吴宇平, 万春荣, 姜长印. 锂离子二次电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 57.
WU Yu-ping, WAN Chun-rong, JIANG Chang-yin. *Lithium ion secondary battery*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 57.
- [18] SHIN H C, CHO W I, JANG H. Electrochemical properties of the carbon-coated LiFePO_4 as a cathode material for lithium-ion secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(2): 1383–1388.

(编辑 龙怀中)