

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.08.027

LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 与 LiMn₂O₄ 共混正极材料电化学性能

吕艳卓^{1,2,3}, 王霄鹤², 刘建武², 王振波¹, 柯 克^{1,3}

(1.哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨 150001; 2.哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001; 3.超威电源有限公司, 浙江 长兴 313100)

摘 要: 为开发具有优良循环性能和安全性能的大型锂离子电池的正极材料, 将不同比例的LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂和LiMn₂O₄材料进行共混, 研究了LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂和LiMn₂O₄共混以及共混比例(10:0、8:2、7:3、6:4、5:5、0:10)对锂离子电池的首次放电性能、循环性能和倍率性能以及交流阻抗和循环伏安曲线的影响, 并采用扫描电镜对电极材料进行了表征. 研究表明, 共混比例会影响材料的电化学性能, 8:2、7:3和6:4配比的混合材料的体积比容量、循环性能和倍率性能要好于纯LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂和LiMn₂O₄材料. 其中, 8:2配比的材料性能最好.

关键词: LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂; LiMn₂O₄; 共混正极材料; 锂离子电池; 电化学性能

中图分类号: O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2016)08-0161-05

Electrochemical performances of the co-mixed LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ and LiMn₂O₄ as the positive-electrode material of lithium ion battery

LÜ Yanzhuo^{1,2,3}, WANG Xiaohe², LIU Jianwu², WANG Zhenbo¹, KE Ke^{1,3}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2.College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;
3.Chaowei Power Co., LTD, Changxing 313100, Zhejiang, China)

Abstract: In order to explore the positive material with excellent cycling ability and good safety, the effects of co-mixed ratios(10:0、8:2、7:3、6:4、5:5、0:10) of LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂with LiMn₂O₄as the positive material of lithium ion battery on the first discharging properties, cycling abilities, rate capabilities, impedance spectroscopy and cyclic voltammetry were investigated. The co-mixed electrode materials were also characterized by SEM. The results indicated that the co-mixed ratio affected the electrochemical performances of the co-mixed materials. The materials with the ratios of 8:2、7:3 and 6:4 showed higher specific volumetric capacity, better cyclic and rate performances than that of LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂and LiMn₂O₄ materials. The co-mixed material with the ratio of 8:2 is the best.

Keywords: LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂; LiMn₂O₄; co-mixed positive-electrode material; lithium-ion battery; electrochemical performances

随着石油资源的枯竭及价格高涨, 环境污染问题的日益突出, 各国政府都在大力提倡发展“节能减排”技术. 在全球能源与环境污染问题越来越严峻的情况下, 发展交通运输、运载工具等领域应用的新型动力电源已成为在世界能源短缺和生活方式改变背景下寻找出路的必然之举, 更为高性能、清洁环保的动力锂离子电池发展提供了广阔的发展空间^[1-5].

目前, 商业锂离子电池最广泛应用的正极材料是LiCoO₂, 但是其较高的价格, 难以满足人们的需求. 目前研究的热点主要集中在具有层状结构的二元掺杂正极材料Li[NiMn]O₂、三元掺杂正极材料Li[NiCoMn]O₂、橄榄石型LiFePO₄^[6-7]和尖晶石结构的LiMn₂O₄^[8]. 但充电状态的LiNiO₂中存在大量4价镍, 易放出氧从而产生安全问题, 限制了LiNiO₂在大容量电池中的应用. 尖晶石型LiMn₂O₄具有三维隧道结构, 理论容量为148 mAh·g⁻¹, 实际容量为100~120 mAh·g⁻¹. 虽然LiMn₂O₄材料的比容量较低, 但是, 由于其具有原料资源丰富、容易制备等优点^[9-11], 如果将其与安全性能好的高比容量正极材料混合使用, 在电动汽车用的大型化锂离子电池中

收稿日期: 2015-10-27

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21203040); 中国博士后基金面上项目(2014M561357); 浙江省博士后科研项目择优资助资金(zj140288); 黑龙江省自然科学基金(B201201)

作者简介: 吕艳卓(1975—), 女, 副教授, 博士后;
王振波(1973—), 男, 教授, 博士生导师;
柯 克(1973—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 王振波, wangzhib@hit.edu.cn

会有很好的应用价值. Shaju 等^[12] 合成了 L333 材料, 它克服了 LiNiO_2 与 LiMnO_2 的缺陷, 其理论比容量为 $278 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而且电化学性能好, 价格低廉, 容量高、成本较 LiCoO_2 低^[13-14], 尤其是应用于电动汽车和大型储能用大容量、高功率的锂离子电池, 对解决能源短缺与环境污染都具有重大意义, 有望成为电动汽车或混合动力汽车的动力电池材料. 综合考虑 LiMn_2O_4 和三元材料的优点和缺点, 将二者混合作为共混正极材料应用于锂离子电池中, 可起到优势互补的效应.

因此, 为开发具有优良循环性能和安全性能的大型锂离子电池, 本文将 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 与 LiMn_2O_4 以一定的比例进行物理混合得到共混材料, 并对共混材料组装的纽扣电池的交流阻抗、循环伏安曲线进行了测试, 并测试了电池的首次放电性能、循环性能、倍率性能. 目的是通过将两种材料共混, 找到一种较合理的共混比例, 既能降低材料的工业成本又能保持材料的优良性能.

1 实 验

1.1 电池的组装

扣式电池壳型号为 CR2025 型; 隔膜为聚丙烯膜, 直径为 19 mm; 对电极采用圆形薄锂片 (99.9%), 直径为 15.6 mm; 电解液为 EC + DEC + EMC 混合电解液. 所有组装操作过程均在充满高纯氩气 (99.999%) 气氛的手套箱中进行.

1.2 循环伏安测试

采用德国 Zennium 电化学工作站进行循环伏安测试, 扫描速度为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电位区间为 2.5~4.4 V.

1.3 交流阻抗谱测试

采用德国 Zhner 电化学工作站进行交流阻抗谱测试, 正弦波信号振幅为交流 5 mV, 频率范围为 $0.01 \sim 10^5 \text{ Hz}$.

2 结果与讨论

2.1 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和共混材料的结构及形貌表征

图 1 为 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和共混材料 (按照 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 : \text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的不同比例) 的 SEM 图. 从图 1 (a)、(b) 中可以看出, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 材料的颗粒分布比较均匀, 颗粒堆积之后的尺寸均大约在 $10 \mu\text{m}$ 左右. 图 1(c)~(f) 是 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料和 LiMn_2O_4 材料分别按 8 : 2、7 : 3、6 : 4、5 : 5 的比例进行共混后的 SEM 图. 从图 1 中可以看出, LiMn_2O_4 呈八面体结构, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 呈球形结构. $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 球形结构是由一次 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 粒子团聚而成, 所以这种球形结构相对于八面体结构的 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 是不牢固的. 共混时, 由于 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、研钵之间的相互作用, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料被拆解为形貌较小的一次粒子. 因此制备的极片中活性材料之间契合更加致密, 晶粒分布更均匀, 增加了能量密度和负载量.

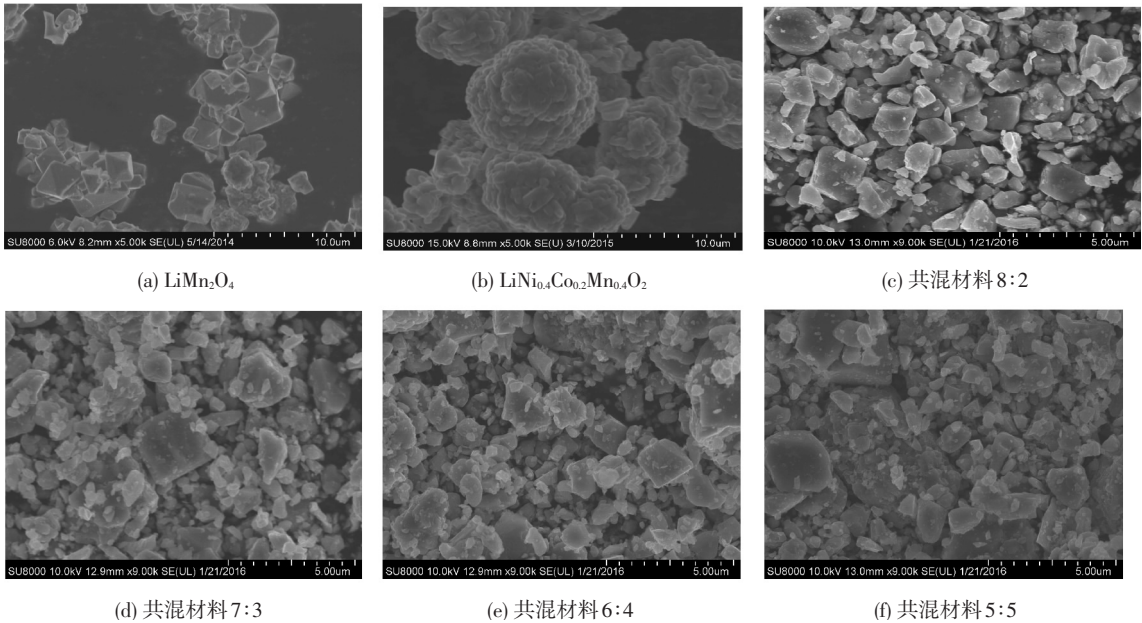


图 1 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和共混材料的 SEM 图

Fig.1 The SEM of LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ and the co-mixed materials

2.2 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和共混材料的振实密度

测试了三元材料 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和锰酸锂

LiMn_2O_4 按照不同比例 (10 : 0、8 : 2、7 : 3、6 : 4、5 : 5、0 : 10) 共混得到的共混材料的振实密度, 见表 1. 从表 1 中可以看到, 共混后, 材料的振实密度较

纯三元和纯锰酸锂材料都有所提高.

表 1 共混材料的振实密度

Tab.1 The tap density of the co-mixed materials	
共混材料的不同比例	振实密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
10 : 0	1.69
8 : 2	2.12
7 : 3	2.09
6 : 4	2.08
5 : 5	2.00
0 : 10	1.90

2.3 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 共混材料的电
化学性能测试

选择纯 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和纯 LiMn_2O_4 材料以及两者所占的不同配比(10 : 0、8 : 2、7 : 3、6 : 4、5 : 5、0 : 10)的混合材料为正极材料,以 PVDF 为黏结剂,NMP 为溶剂,sp 和 Ks-6 为导电剂,锂片为对电极,制作成 CR2025 型号的扣式电池.在 0.5、1.0、2.0 C 条件下进行循环充放电 50 次,测试它们在各种不同比例共混情况下材料首次充放电性能.

2.3.1 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 共混材料首次
充放电容量

图 2 是在 3.0~4.2 V 的电压范围内的 0.05 C 恒流放电曲线.

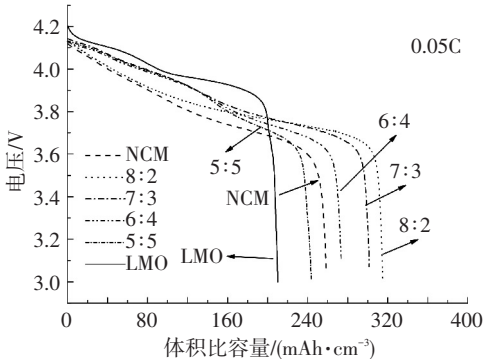


图 2 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 材料以及共混样品的首次放电曲线

Fig.2 The initial discharging curves of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 and the co-mixed materials

从图 2 中可以看出,配比为 8 : 2、7 : 3、6 : 4 的共混材料的体积比容量高于纯 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料和纯 LiMn_2O_4 材料,5 : 5 配比的材料较 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料低,但仍然好于纯 LiMn_2O_4 材料.本文认为这是将三元材料和锰酸锂材料进行共混,增加了振实密度,从而提高材料的体积比容量的缘故.各混合材料的放电平台和首次充放电效率,见表 2.

2.3.2 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 共混材料的循环性能

图 3 是将 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 材料按照

不同比例共混所制作的 CR2025 型扣式电池在 0.5、1.0、2.0 C 电流下充放电循环 50 次后比容量与循环次数的关系图.从图 3 中可知,将 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 材料按照不同比例进行共混后,共混比例为 8 : 2、7 : 3 的材料表现出了较纯 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 材料更好的性能,性能最好的为比例为 8 : 2 的材料,表现出了最好的稳定性和容量保持率.其后依次为 7 : 3、6 : 4、(纯 NCM)、5 : 5、纯 LMO 的性能最差.通过将粒径大小不同的三元材料和锰酸锂材料进行共混,可以提高材料的体积比容量.

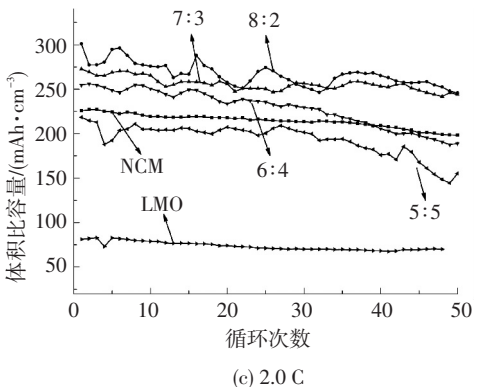
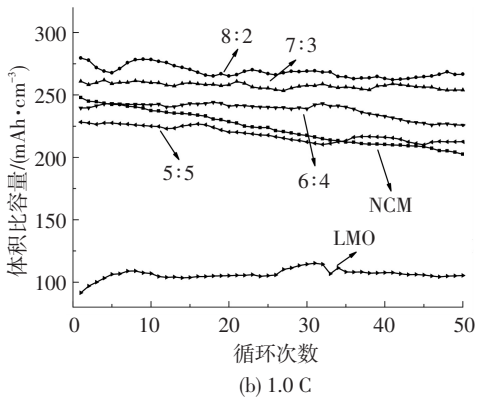
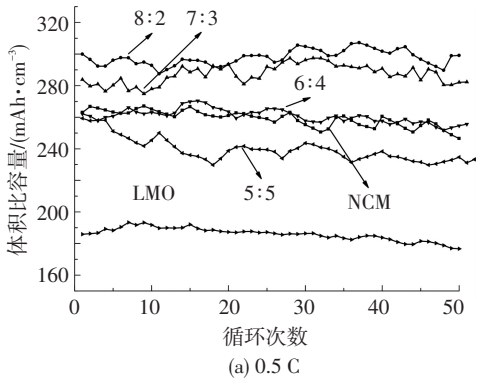


图 3 共混材料在 0.5、1.0、2.0 C 电流下循环曲线
Fig.3 The cycling curves of the co-mixed materials at 0.5, 1.0 and 2.0 C

表 2 为 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 及它们 4 种配比共混材料的首次效率、放电平台、容量保持率的数据.其中 7 : 3 和 8 : 2 材料具有较好的比容量和循环保持率.

表 2 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 及共混材料的首次效率、放电平台和容量保持率

Tab.2 The capacity retention ratio, first efficiency and the discharging voltage plateau of the co-mixed materials

正极材料	首次充放电效率/%	放电平台/V	50 次循环容量保持率/%
$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	86.85	3.70	95.23
8 : 2	86.53	3.75	94.50
7 : 3	86.36	3.90, 3.70	94.10
6 : 4	85.63	3.90, 3.70	92.30
5 : 5	85.75	3.90, 3.70	90.30
LiMn_2O_4	85.12	3.90, 3.70	92.10

2.4 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 共混材料倍率性能

图 4 是 4 种不同配比下的 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 材料的倍率曲线,所有样品均是在 0.5 C 倍率下充电,然后以 0.5、1.0、2.0、5.0 C 的倍率放电.倍率性能反应了构成电池体系的电极材料性能的优劣,好的倍率性能,在大倍率放电(例如电动超跑加速、负载爬坡)时能够放出更多的能量.

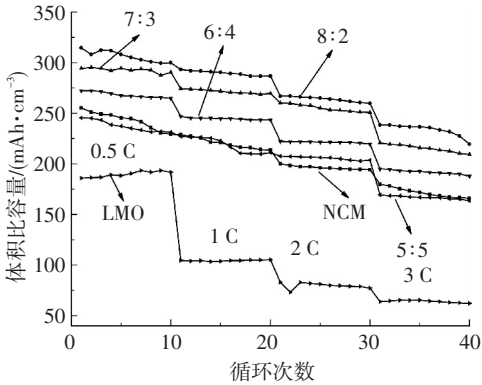


图 4 不同配比共混材料的 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 C 倍率放电曲线
Fig.4 The rate discharge curves of the co-mixed materials at 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0 C

由图 4 可以看出,随着放电倍率提高,共混正极材料的比容量随之降低.5 C 倍率性能最差,这可能是由于在大倍率电流下尖晶石构型的 LiMn_2O_4 锂离子三维空间导电性差,极化现象严重,从而使得材料体现出较差的倍率性能.在相同的倍率条件下,共混比例为 8 : 2、7 : 3、6 : 4 的共混材料的放电体积比容量要好于纯 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 材料,共混比例为 5 : 5 的共混材料的体积比容量和纯三元差不多,性能最好的为共混比例 8 : 2,性能最差的为 LiMn_2O_4 材料,按照性能由高到低进行排序为: 8 : 2>7 : 3>6 : 4>NCM≈5 : 5>LMO.

2.5 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 共混材料的交流阻抗谱测试

图 5 为 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 各种不同混合配比(8 : 2、7 : 3、6 : 4、5 : 5)电极循环前和循环 50 次后的交流阻抗谱图.

从图 5 可以看出,共混材料和纯相电极的交流阻抗谱图都由中高频区的半圆和低频区的直线组成.其中,中高频段的半圆与电化学反应的电荷转移电阻 R_{ct} 有关^[15],其半径越小,表示电荷转移阻抗越小;低频段的斜线则代表 Li^+ 的固相扩散 Warburg 阻抗.通过各材料的 EIS 谱图比对,可以看出 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 按 8 : 2 的质量比混合时,电极在高频段的半圆半径和纯三元材料的差不多,即电荷转移电阻接近,和其他配比材料以及纯锰酸锂材料相比,电荷转移速度较快,电化活性较大.

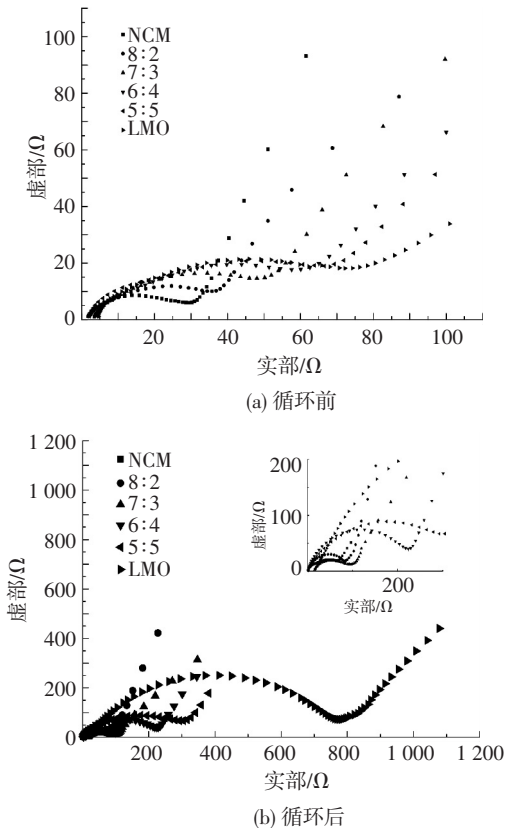


图 5 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 下 4 种混合比例循环前后的交流阻抗谱图

Fig.5 The AC impedance spectra of the co-mixed materials before and after cycling

2.6 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 共混材料的循环伏安曲线测试

图 6 为 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 电极和 LiMn_2O_4 电极以及共混配比为 8 : 2 的材料作为正极材料的纽扣电池,循环前后的循环伏安曲线.从图 6 中可以看出, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料在 3.8~4.0 V 电压区间具有相对尖锐的氧化峰,在 3.6~3.8 V 电压区间出现宽泛的还原峰,氧化峰和还原峰是锂离子在材料中脱出和嵌入所产生的. LiMn_2O_4 材料有两对氧化还原峰,分别是位于 3.7~3.8 V 之间对应于材料脱锂和嵌锂所形成的氧化还原峰,和位于 3.9~4.1 V 之间的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原峰.共混配比为 8 : 2 的材

料的循环前和循环 50 次后的样品的循环伏安曲线也具有两对氧化还原峰, 分别对应于锂离子的脱出和嵌入峰以及 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原峰. 另外, 从图 6 中还可以看出, 在相同的电压区间内, 经过 50 次 0.5 C 的电流循环, 材料的氧化峰和还原峰的峰值电流总体都呈减小的趋势, 不可逆损耗增多, 说明 Li^+ 在正负极间的转移速率减小, 在电压不变的情况下, 正负极/溶液的界面电阻增大, Li^+ 在 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 材料中的嵌入/脱出的阻力增大, 使得效率降低.

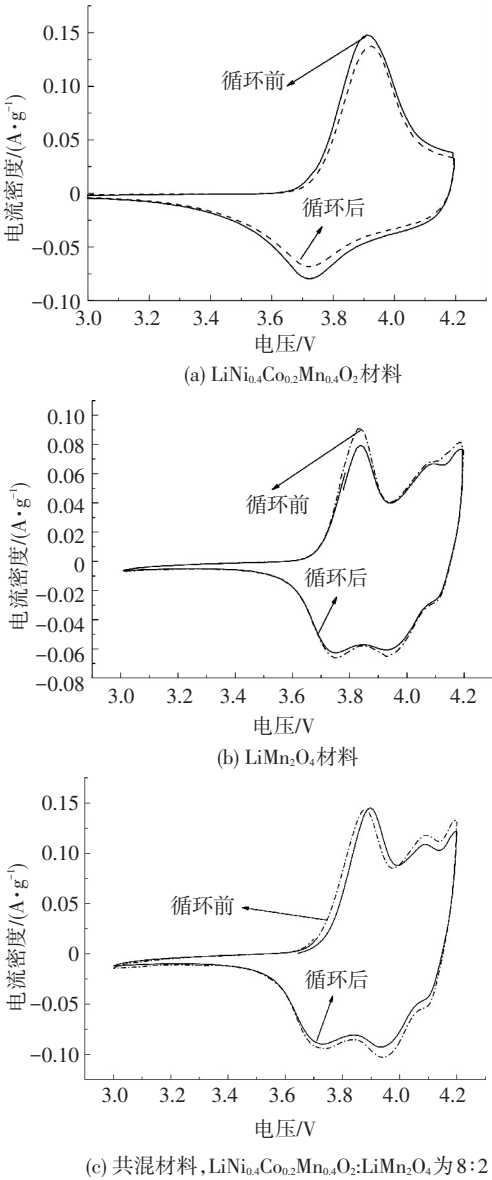


图 6 不同样品循环前和循环 50 次后的循环伏安图, 扫描速度为 $0.1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.6 The cyclic voltammograms of the co-mixed materials before cycling and after 50 cycling, the scanning rate is $0.1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

3 结 论

1) 在 3.0~4.2 V 充放电制度下, 8:2、7:3、6:4

配比的共混材料具有较好的电化学性能, 要比纯 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料和 LiMn_2O_4 材料的体积比容量高, 其中性能最好的为 8:2 配比的共混材料, 在 1C 充放电制度下, 其体积比容量约为 $280\text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比纯三元材料的 $248\text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高约 13%; 比纯锰酸锂材料的 $91\text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高约 207%.

2) 不同的共混比例得到的材料的电化学性能不同, 最好的共混比例为 8:2.

3) 循环前和循环 50 次后的样品的循环伏安曲线形状基本相同, 只是, 随着循环次数的增加, 不可逆损耗增多, 使得峰电流的大小和峰电压有了微小变化.

参考文献

[1] 王宏宇, 尹鸽平, 徐宇虹, 等. 锂离子电池硅/石墨碳负极材料性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, 42(12): 1916-1920. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2010.12.015.

WANG Hongyu, YIN Geping, XU Yuhong, et al. Properties of silicon/graphite/carbon anode for Li ionb battery[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2010, 42(12): 1916-1920. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2010.12.015.

[2] ZHU Weibo, ZHUANG Zhenyuan, YANG Yanmin, et al. Synthesis and electrochemical performance of hole-rich $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion secondary batteries[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, 93: 52-58. DOI: 10.1016/j.jpcs.2016.02.012.

[3] XIANG Yanhong, LI Jian, WU Xianwen, et al. Synthesis and electrochemical characterization of Mg-doped Li-rich Mn-based cathode material[J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8833-8838. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.128.

[4] TIAN Qinghua, LUO Dong, LI Xiaowei, et al. Elaborately prepared hierarchical structure titanium dioxide for remarkable performance in lithium storage[J]. Journal of Power Sources, 2016, 313: 189-197. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.082.

[5] ZHENG Jun, CAO Yong, FU Jieru, et al. Facile synthesis of magnetic Fe_3S_4 nanosheets and their application in lithium-ion storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 668: 27-32. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.01.189.

[6] 伊廷锋, 朱彦荣, 沈浩宇, 等. Mn^{2+} 掺杂对 LiFePO_4 正极材料结构性能及嵌锂动力学的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013, 45(7): 121-125. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2013.07.022.

YI Tingfeng, ZHU Yanrong, SHEN Haoyu, et al. Effects of Mn^{2+} doping on structure, performance and kinetic of lithium-ion insertion of LiFePO_4 positive-electrode material [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2013, 45(7): 121-125. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2013.07.022.

[7] 苏畅, 黄启飞, 徐立环. C- LiFePO_4 /聚三苯胺复合锂离子电池正极材料的制备与性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(1): 88-94. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201311072.

SU Chang, HUANG Qifei, XU Lihuan. Preparation and performances of c-lifepo4/polytriphenylamine composite as cathode material for lithium-ion batteries [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(1): 88-94. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201311072.

(下转第 170 页)