复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第30卷 第1期 2月 2013年
Vol. 30 No. 1 February 2013

文章编号：1000-3851(2013)01-0135-06

高倍率性能磷酸亚铁锂/碳正极材料的制备与表征

程 科，王晓冬*，兰亚超，杨建军，吴志申，张治军
（河南大学 特种功能材料重点实验室，开封 475004）

摘 要： 以水溶性酚醛树脂为碳源，Li_2CO_3 为锂源，纳米 $FePO_4$ 前躯体为铁源和磷源，以水为介质，采用湿法研磨混合均匀，然后通过高温固相法制备出纳米磷酸亚铁锂/碳（$LiFePO_4$/C）复合材料。采用 XRD、SEM、TEM、TG 和拉曼光谱对该复合材料进行了表征，并研究了其电化学性能。结果表明，制备的 $LiFePO_4$/C 纳米颗粒为类球形，表面均匀地包覆了一层约 5 nm 厚的碳层，作为锂离子电池正极材料表现出良好的倍率性能和循环性能，在 0.2 C（1 C＝170 mAh・g^{-1}）、0.5 C、1 C、2 C、5 C、10 C 下首次放电容量分别为 151、150、146、142、132、119 mAh・g^{-1}，20 C 下的首次放电容量也达 105 mAh・g^{-1}，且循环 50 次几乎无衰减。

关键词： 酚醛树脂；磷酸亚铁锂；锂离子电池；正极材料；电化学性能

中图分类号： O646 **文献标志码：** A

Preparation and characterization of $LiFePO_4$/C cathode materials with high-rate performance

CHENG Ke, WANG Xiaodong*, LAN Yachao, YANG Jianjun, WU Zhishen, ZHANG Zhijun
(Key Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: The nano-$LiFePO_4$/C composites were prepared by means of wet grinding and following high temperature solid-state reaction using water-soluble phenolic resin, Li_2CO_3, and nano-$FePO_4$ as precursors. The composites were characterized by XRD, SEM, TEM, TG and Raman spectroscopy and their electrochemical performances were studied. The results show that the as-prepared $LiFePO_4$/C nano-composites are spherical-like particles which consist of a carbon shell with a thickness of about 5 nm and the $LiFePO_4$ core, and show excellent high-rate performance and cycling performance as the cathode for lithium ion batteries. The initial discharge capacities at rates of 0.2 C (1 C=170 mAh・g^{-1}), 0.5 C、1 C、2 C、5 C and 10 C are 151 mAh・g^{-1}, 150 mAh・g^{-1}, 146 mAh・g^{-1}, 142 mAh・g^{-1}, 132 mAh・g^{-1} and 119 mAh・g^{-1}, respectively. The material still shows initial discharge capacity of 105 mAh・g^{-1} even at 20 C and its capacity doesn't decay after 50 cycles.

Keywords: phenolic resin; lithium iron phosphate; lithium-ion battery; cathode materials; electrochemical performance

1997 年 Padhi 等[1]首次报道了 $LiFePO_4$ 能够实现 Li^+ 的可逆脱嵌，可作为电池正极材料。$LiFePO_4$ 有着稳定的橄榄石结构，并且以其低廉的价格、良好的循环性能、安全无毒、较高的理论容量、原材料来源广泛等优势，引起电化学工作者广泛关注。与其他电池正极相比，该材料具有较高理论容量（170 mAh・g^{-1}）和电压平台（3.4 V Li/vs Li^+）。由于 $LiFePO_4$ 具有诸多优点，被认为是用于电动汽车和混合动力电动车电池的很有前途的正极材料。

虽然 $LiFePO_4$ 作为锂离子电池正极材料具有诸多优点，但是在室温下，其较低的电子电导率（约 10^{-9} S・cm^{-1}）与锂离子扩散速率（约 1.8×10^{-14} cm^2・s^{-1}）制约了其高倍率性能[2]，改善的方法主要有减小颗粒尺寸[3-7]、表面碳包覆[8-11]及掺杂其他元素[12-16]。其中减小颗粒尺寸与碳包覆被认为是行之有效的方法。减小颗粒尺寸缩短了 Li^+ 嵌入与脱出的路径，提高了离子扩散速率[17-18]，碳包覆能抑制粒径生长，提高电子电导率[19-20]。

Huang 等[21]采用 $FeSO_4$・$7H_2O$ 为铁源，H_2O_2 氧化的方法制备出粒径为 60～150 nm 的

收到初稿日期： 2011-12-03；**收到修改稿日期：** 2012-01-09；**网络出版时间：** 2012-09-17 15:41:17
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120917.1541.009.html
基金项目： 国家自然科学基金（20973054，20971037）；河南大学博士后科研基金（BH2011054）
通讯作者： 王晓冬，博士，副教授，研究方向：无机纳米材料制备及其性能研究 E-mail：donguser@henu.edu.cn

$FePO_4$，以硬脂酸为碳源制备的 $LiFePO_4/C$，具有良好的电化学性能，但采用的二价铁源成本较高，不利于工业化生产。Chang 等[22]以 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为铁源，采用共沉淀方法制备出 $FePO_4$，进而制备了 $LiFePO_4/C$，但因采用了廉价的三价铁源，制备的 $LiFePO_4/C$ 颗粒粒径较大，造成所制备材料的高倍率性能不佳。本文作者采用廉价的三价铁为铁源，以聚乙二醇-400 为表面活性剂，制备了 20～50 nm 的纳米 $FePO_4$ 前躯体，之后采用水溶性酚醛树脂(自制)作为碳源，用湿法研磨与 1/2 摩尔比的 Li_2CO_3 混合均匀后，在 700 ℃，氩气气氛下煅烧10 h，得到了具有高倍率性能的纳米 $LiFePO_4/C$ 复合材料。

1　实验材料及方法

1.1　试样的制备

1.1.1　纳米 $FePO_4$ 的合成

取 1 mL 聚乙二醇-400 与 40 mL 蒸馏水配制成溶液，50 ℃水浴搅拌 30 min 使其混合均匀，之后加入 4.04 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，完全溶解后加入 1 mL H_3PO_4，搅拌 1 h 后滴加稀氨水至生成乳白色溶液，并调节 pH≈2，继续搅拌 4 h；将沉淀物用蒸馏水洗涤数次，将过滤产物在 100 ℃干燥 12 h，研磨后得到白色粉末即为纳米 $FePO_4$。

1.1.2　$LiFePO_4/C$ 材料的制备

取纳米 $FePO_4$ 1.31 g，Li_2CO_3 0.27 g，0.25 mL 水溶性酚醛树脂溶液，加适量蒸馏水，在玛瑙研钵中手工研磨 30 min 以上，使混合物形成均匀流体，移入烧杯中，80 ℃磁力搅拌下蒸干，然后放入烘箱中 80 ℃干燥 12 h；稍加研磨后，将前驱体在氩气气氛下于管式炉中焙烧，升温程序如下：350 ℃保温 2 h 后升温至 700 ℃保温 10 h，随炉冷却至室温，得到产物即为 $LiFePO_4/C$ 复合材料。

1.2　试样的表征

使用 EXSTAR 6000 热分析系统对样品进行了热重测试，升温速率为 10 ℃/min，空气气氛；样品的晶体结构由 X 射线衍射仪(XRD，X′Pert Pro MPD，Philips)进行分析，使用 Cu 靶 K_α 射线，扫描范围为 10°～90°；用扫描电子显微镜与透射电子显微镜(SEM/TEM，JSM5600LV/JEM-2010)对合成样品的表面形貌和微观结构进行观察；采用英国(RM-1000)共聚焦激光拉曼光谱仪在室温下以波长 457.5 nm 的激光对试样进行 Raman 测试。

1.3　电化学性能测试

装配柱式电池对试样进行电化学性能测试。以铝片为正极集电极，其中正极活性物质($LiFePO_4/C$)、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)的质量比为 80∶10∶10，金属锂片为对电极，隔膜为 Celgard-2325，电解液为 1 mol·L^{-1} $LiPF_6$/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)(体积比 1∶1)。电池的装配在充满氩气的手套箱中进行，采用 LAND2001 电池测试仪进行恒电流充放电测试，充放电测试的电压范围是 2.5～4.2 V，充放电倍率分别为 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C、10 C 和 20 C(1 C=170 mAh·g^{-1})，温度为室温。

2　结果与讨论

图 1 为 $LiFePO_4/C$ 样品的 XRD 谱图和 TG 曲线。由图 1(a)可以看出，该样品的衍射峰尖锐并且对称，与标准卡片(JCPDS 83-2092)相吻合，属于

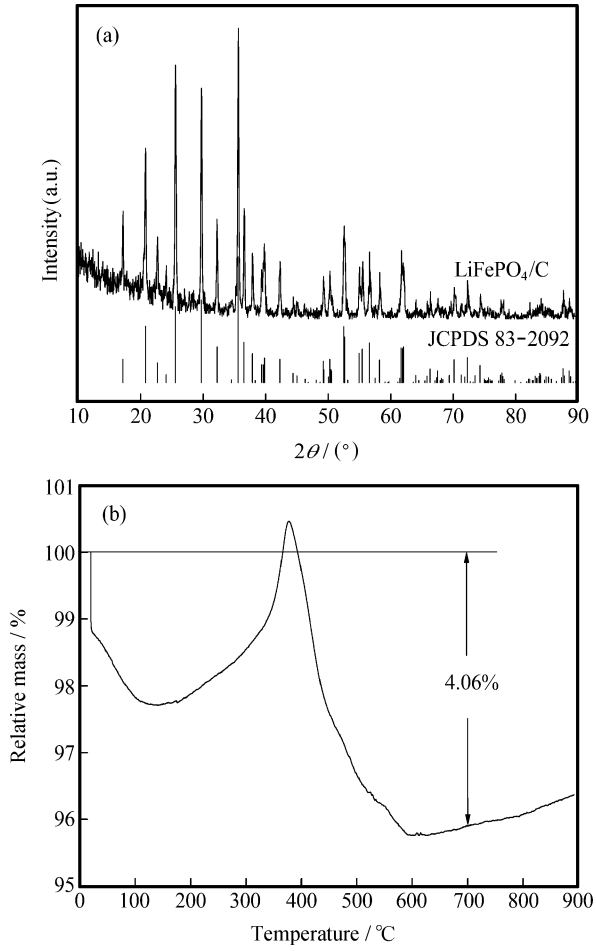
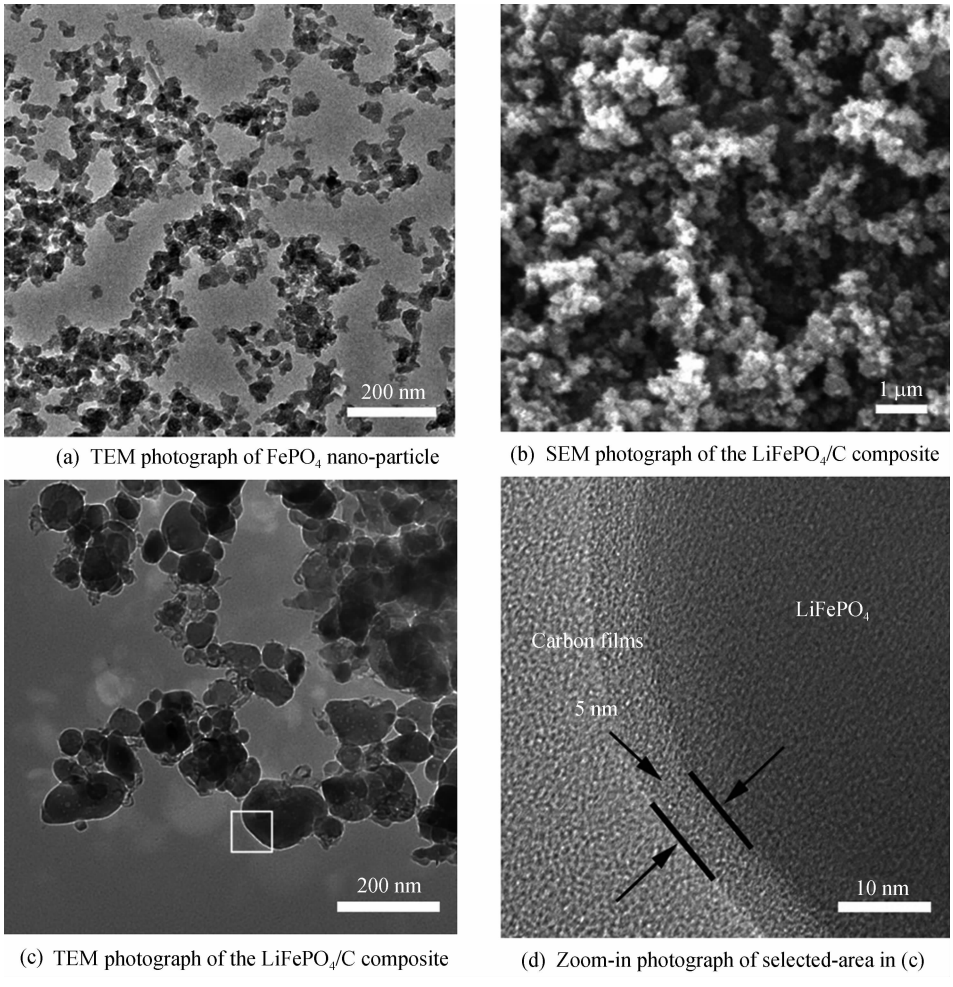


图 1　$LiFePO_4/C$ 复合材料的 XRD 谱图(a)和 TG 曲线(b)

Fig. 1　XRD pattern(a) and TG curve(b) of $LiFePO_4/C$ composite

Pnma 空间群，晶格常数为 $a=10.332\times10^{-10}$ m，$b=6.012\times10^{-10}$ m，$c=4.697\times10^{-10}$ m，十分接近标准晶格参数($a=10.334\times10^{-10}$ m，$b=6.010\times10^{-10}$ m，$c=4.693\times10^{-10}$ m)，表明是具有橄榄石结构的 $LiFePO_4$ 晶体；另外，从 XRD 谱图上未观察到碳的衍射峰，说明水溶性酚醛树脂在裂解后残留的碳的含量很少。由图 1(b)可知，样品从室温到 700 ℃之间总失重率为 4.06%，根据 Zhao 等[23]的计算方法：样品中 $LiFePO_4$ 的最终氧化产物为 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 和 Fe_2O_3，增重 5.07%，样品碳含量为 $w(C)=1-\frac{1-4.06\%}{1+5.07\%}=8.7\%$(质量分数)。

图 2 为纳米 $FePO_4$ 和 $LiFePO_4$/C 复合材料的 SEM 与 TEM 照片。由图 2(a)可以看出，$FePO_4$ 颗粒的粒径为 20～50 nm，形状不规则，有团聚现象，这可能是由于水有较大的表面张力，在 $FePO_4$ 的干燥过程中，颗粒间的自由水在脱除时由于较强的毛细作用使颗粒之间接触更加紧密，不利于再次分散[24]。由图 2(b)可以看出，颗粒的粒径基本在200 nm以内，并且比较均匀。从样品的 TEM 照片(图 2(c))可以看出，合成的 $LiFePO_4$/C 为类球形，粒径均在 200 nm 以内，与扫描结果一致，粒径尺寸分布相对集中，说明本实验中采用的合成方法有效地减小了 $LiFePO_4$ 的粒径，这有利于缩短 Li^+ 的传输路径，进而有利于提高材料的倍率性能。由图 2(d)可以看到，磷酸铁锂表面均匀包覆了一层约5 nm的碳膜，说明以水溶性酚醛树脂作为碳源，能够实现对磷酸铁锂的均匀包覆，这有利于提高材料的电子导电率。



(a) TEM photograph of $FePO_4$ nano-particle　(b) SEM photograph of the $LiFePO_4$/C composite

(c) TEM photograph of the $LiFePO_4$/C composite　(d) Zoom-in photograph of selected-area in (c)

图 2　纳米 $FePO_4$ 和 $LiFePO_4$/C 复合材料的 SEM 与 TEM 照片

Fig. 2　SEM and TEM photograhps for $FePO_4$ nano-particles and the as-synthesized $LiFePO_4$/C composite

根据 SEM 与 TEM 图像，得到的 $LiFePO_4/C$ 生长机制如图 3 所示。制备的纳米 $FePO_4$ 颗粒有团聚现象(如图 2(a)所示)，这是由于在液相反应阶段，纳米颗粒具有较高的表面能，颗粒之间有自发聚集以降低系统自由焓的趋势，出现软团聚，软团聚是一种自发过程，因静电引力、范德华力、毛细管力等较弱的物理作用引起，是不可避免的，通过化学作用和机械作用可以消除。而在烘干过程中水的脱除使部分团聚加剧，形成硬团聚，硬团聚体内除了颗粒之间的范德华力与静电引力等物理作用外，还存在化学键的作用，形成的结构不容易被破坏[25]。软团聚和硬团聚导致纳米 $FePO_4$ 颗粒间的团聚紧密程度不一，在与水溶性酚醛树脂和 Li_2CO_3 混合，经过研磨过程产生的剪切力有利于促进其分散[26]，如图 3(b) 所示，纳米 $FePO_4$ 颗粒再次分散后与 Li_2CO_3 和酚醛树脂混合比较均匀，颗粒被酚醛树脂包覆隔开，但少数的纳米 $FePO_4$ 颗粒之间接触仍然比较紧密，研磨过程依然不能使其分散，经过高温煅烧之后熔合成较大的颗粒(如图 3(c)所示)，酚醛树脂裂解后形成的碳膜均匀地包覆在 $LiFePO_4$ 颗粒表面，阻止了 $LiFePO_4$ 颗粒的进一步长大。

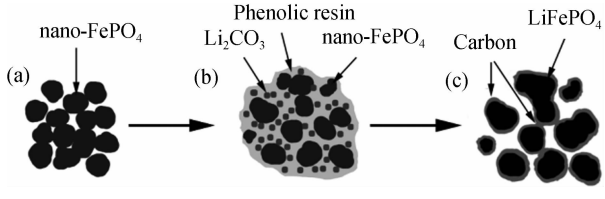


图 3　$LiFePO_4/C$ 复合材料的生长机制

Fig. 3　Growth model of the $LiFePO_4/C$ composite

((a) nano-$FePO_4$; (b) Mixture of nano-$FePO_4$, water-soluble phenolic resin and Li_2CO_3 after grinding; (c) $LiFePO_4/C$ composite after sintering at 700 ℃ in flowing argon atmosphere for 10 h)

为了考察 $LiFePO_4/C$ 中碳的结构，对其进行了拉曼光谱测试，如图 4 所示。在 1360 cm^{-1} 和 1595 cm^{-1} 附近分别有一个振动峰，对应的是材料中碳的 D 峰和 G 峰，前者对应的是无定形碳的晶格振动模式，后者对应的是理想石墨单晶的平面振动模式[27-28]，两谱峰的强度之比 I_D/I_G 表示碳的无序化程度，该比值越小，碳的石墨化程度越高，导电性越强[29-30]。经过计算 I_D/I_G 比值为 0.664，石墨化程度较高，所以这层碳膜有利于提高材料的导电性能。

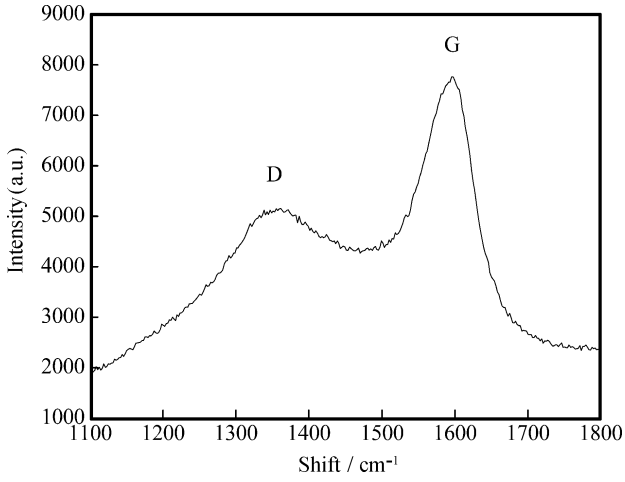


图 4　$LiFePO_4/C$ 复合材料的拉曼光谱

Fig. 4　Raman spectrum of the $LiFePO_4/C$ composite

样品的恒电流充放电曲线如图 5 所示。由图 5(a)可见，0.2 C 的比容量为 151 mAh·g^{-1}，为理论容量的 88.9%；在 3.4 V(vs Li/Li^+)附近有十分平坦的充放电平台，对应于 $LiFePO_4$ 和 $FePO_4$ 两相之间的转化过程[1]，0.5 C、1 C、2 C 下的首次放电比容量分别为 150、146、142 mAh·g^{-1}，为0.2 C下的 99%、97%、94%，放电平台电压略有下降；在5 C和 10 C 这样的高倍率下，有 132 mAh·g^{-1} 和 119 mAh·g^{-1} 的首次放电比容量。即使在 20 C，依然有 105 mAh·g^{-1} 的放电比容量，放电平台电压在 3.1 V 以上。可以知道，随着充放电流的增大，充放电比容量呈减小趋势，但是试样仍表现出优异的倍率性能。由图 5(b)和图 5(c)可见，不同倍率下试样的比容量也较高，即使在 20 C 下循环 50 次，容量几乎没有衰减。一方面，这是由于试样的粒径总体都比较小，在 200 nm 以内，缩短了 Li^+ 离子嵌入与脱出的路径。Delacourt 和 Gaberscek 等认为，将粒径控制在这个范围内，有利于提高试样的倍率性能和循环性能[31-32]。另一方面，本文中采用的碳源为水溶性酚醛树脂，其能够与前躯体均匀地混合，并达到均匀包覆，在随后煅烧过程中裂解成碳膜包覆在颗粒表面，阻止了粒径的生长；同时在裂解过程中生成的还原气体及单质碳[33]能将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}，保证了 $LiFePO_4/C$ 的纯度。因此，采用该方法制备的 $LiFePO_4/C$ 复合物作为锂离子电池正极材料表现出良好的电化学性能。

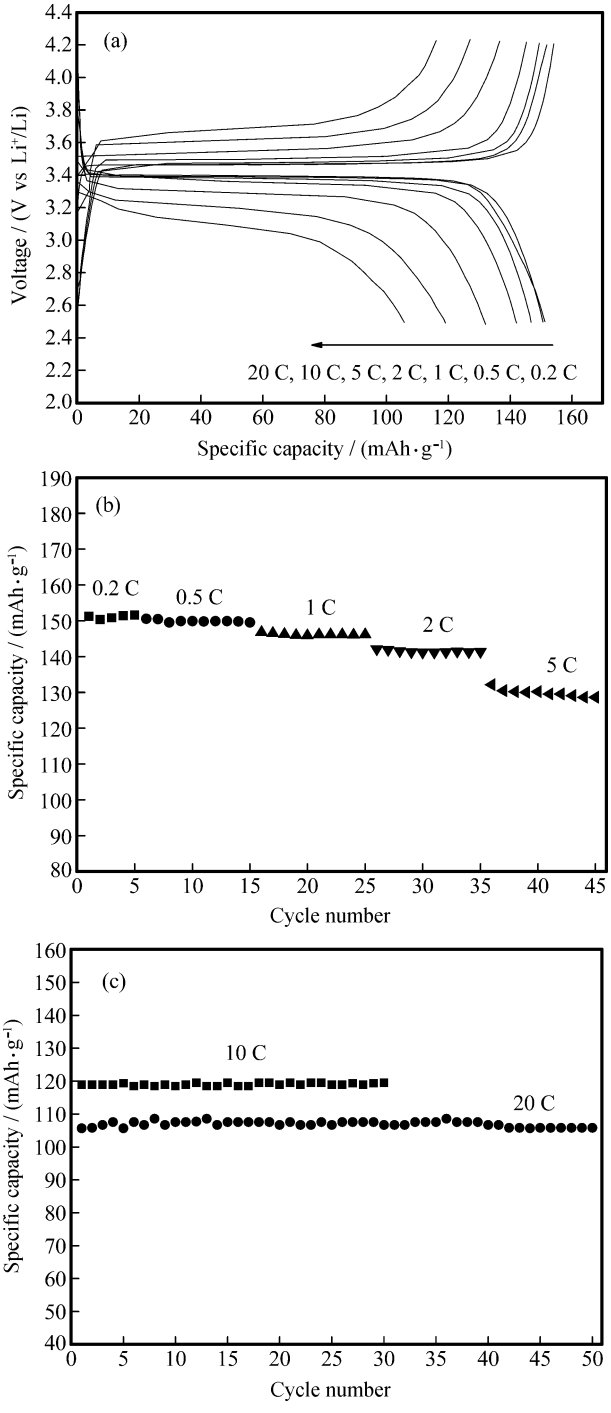


图 5　$LiFePO_4$/C 复合材料在不同倍率下的充放电曲线(a)和循环容量图(b)、(c)

Fig. 5　Charge and discharge curves at different rates (a) and cycling performance (b), (c) of $LiFePO_4$/C composites

3　结　论

（1）以水溶性酚醛树脂为碳源，Li_2CO_3 为锂源，纳米 $FePO_4$ 前躯体为铁源和磷源，以水为介质，采用湿法研磨进行混合均匀，然后通过高温固相法制备出纳米磷酸亚铁锂/碳($LiFePO_4$/C)复合材料。

（2）制备的 $LiFePO_4$/C 复合材料颗粒均匀，粒径尺寸在 200 nm 以内；高温煅烧后在颗粒表面形成的一层均匀的碳膜，有效阻止了颗粒的长大，并且其石墨化程度较高，增加了材料的导电性，有利于提高材料的倍率性能。

（3）该复合材料作为锂离子电池正极材料，在 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C、10 C 下首次放电容量分别为 151、150、146、142、132、119 mAh·g^{-1}，即使 20 C 下的首次放电容量也有 105 mAh·g^{-1}，且循环 50 次几乎无衰减。

参考文献：

[1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.

[2] Wang L, Liang G C, Ou X Q, et al. Effect of synthesis temperature on the properties of $LiFePO_4$/C composites prepared by carbothermal reduction [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 423-428.

[3] Hsu K F, Tsay S Y, Hwang B J. Synthesis and characterization of nano-sized $LiFePO_4$ cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route[J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14(17): 2690-2695.

[4] Lee M H, Kim J Y, Song H K. A hollow sphere secondary structure of $LiFePO_4$ nanoparticles [J]. Chemical Communications, 2010, 46(36): 6795-6797.

[5] Wang Y, Cao G. Developments in nanostructured cathode materials for highperformance lithium-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2008, 20(12): 2251-2269.

[6] Bilecka I, Hintennach A, Djerdj I, et al. Efficient microwave-assisted synthesis of $LiFePO_4$ mesocrystals with high cycling stability [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(29): 5125-5128.

[7] Zhao J Q, He J P, Zhou J H, et al. Facile synthesis for $LiFePO_4$ nanospheres in tridimensional porous carbon framework for lithium ion batteries [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(6): 2888-2894.

[8] Oh S W, Myung S T, Oh S M, et al. Double carbon coating of $LiFePO_4$ as high rate electrode for rechargeable lithium batteries [J]. Advanced Materials, 2010, 22(43), 4842-4845.

[9] Zaghib K, Mauger A, Gendron F, et al. Surface effects on the physical and electrochemical properties of thin $LiFePO_4$ particles [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(2): 462-469.

[10] Wang L N, Zhang Z G, Zhang K L. A simple, cheap soft synthesis routine for $LiFePO_4$ using iron (Ⅲ) raw material [J]. Journal of Power Sources, 2007, 167(1): 200-205.

[11] Pan M S, Zhou Z T. Carbon rich surface of $LiFePO_4$ grain enhancing its rate capability [J]. Materials Letters, 2011, 65 (7): 1131-1133.

[12] Shin H C, Park S B, Jang H, et al. Rate performance and structural change of Cr-doped $LiFePO_4$/C during cycling [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(27): 7946-7951.

[13] Liu H, Cao Q, Fu L J. Doping effects of zinc on $LiFePO_4$ cathode material for lithium ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(10): 1553-1557.

[14] Sun C S, Zhang Y, Zhang X J, et al. Structural and electrochemical properties of Cl-doped $LiFePO_4$/C [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(11): 3680-3683.

[15] Lin Y, Li F J, Yan L M, et al. Synthesis and characterization of $LiFe_{0.99}Mn_{0.01}(PO_4)_{2.99/3}F_{0.01}$/C as a cathode material for lithium-ion battery [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(6): 1001-1005.

[16] Wang D, Li H, Shi S, et al. Improving the rate performance of $LiFePO_4$ by Fe-site doping [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(14): 2955-2958.

[17] Gabrisch H, Wilcox J D, Doeff M M. Carbon surface layers on a high-rate $LiFePO_4$ [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(7): 360-363.

[18] Choi D, Kumta P N. Surfactant based sol-gel approach to nanostructured $LiFePO_4$ for high rate Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2007, 163(2): 1064-1069.

[19] Cho Y D, Feya G T K, Kao H M. The effect of carbon coating thickness on the capacity of $LiFePO_4$/C composite cathodes [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 256-262.

[20] Cao Y L, Yu L H, Li T, et al. Synthesis and electrochemical characterization of carbon-coated nanocrystalline $LiFePO_4$ prepared by polyacrylates-pyrolysis route [J]. Journal of Power Sources, 2007, 172(2): 913-918.

[21] Huang Y G, Ren H B, Peng Z H, et al. Synthesis of $LiFePO_4$/carbon composite from nano-$FePO_4$ by a novel stearic acid assisted rheological phase method [J]. Electrochimica Acta, 2009, 55(1): 311-315.

[22] Chang Z R, Lv H J, Tang H W, et al. Synthesis and characterization of high-density $LiFePO_4$/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(20): 4595-4599.

[23] Zhao J Q, He J P, Zhou J H, et al. Facile synthesis for $LiFePO_4$ nanospheres in tridimensional porous carbon framework for lithium [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(6): 2888-2894.

[24] 唐浩林，潘　牧，赵修建. 溶胶凝胶法制备 α-Al_2O_3 纳米材料团聚控制研究新进展 [J]. 材料导报，2002，16(9)：44-55.
Tang Haolin, Pan Mu, Zhao Xiujian. Progress in research on agglomeration control in synthesizing α-Al_2O_3 nanometer materials by sol-gel technique [J]. Materials Review, 2002, 16 (9): 44-55.

[25] 李召好，李法强，马培华. 超细粉末团聚机理及其消除方法 [J]. 盐湖研究，2005，13(1)：31-35.
Li Zhaohao, Li Faqiang, Ma Peihua. Eliminetion methods and mechanism of agglomeration of ultrafine powders [J]. Journal of Salt Lake Research, 2005, 13(1): 31-35.

[26] 鹿海军，梁国正，张宝艳，陈祥宝，马晓艳. 球磨分散法制备新型改性粘土/环氧纳米复合材料的结构与性能 [J]. 复合材料学报，2005，22(1)：6-10.
Lu Haijun, Liang Guozheng, Zhang Baoyan, Chen Xiangbao, Ma Xiaoyan. Structure and mechanical properties of newly modified clay/epoxy nanocomposites prepared by ball milling [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 12(1): 6-10.

[27] Tuinstra F. Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J]. Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126-1130.

[28] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095-14107.

[29] Doeff M M, Wilcox J D, Kostecki R, et al. Optimization of carbon coatings on $LiFePO_4$ [J]. Journal of Power Sources, 2006, 163(1): 180-184.

[30] Nakamura T, Miwa Y, Tabuchi M, et al. Structural and surface modifications of $LiFePO_4$ olivine particles and their electrochemical properties [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(6): 1108-1114.

[31] Delacourt C, Poizot P, Levasseur S. et al. Size effects on carbon-free $LiFePO_4$ powders [J]. Electrochemical and Solid-State Letters A, 2006, 9(7): 352-355.

[32] Gaberscek M, Dominko R, Jamnik J. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on $LiFePO_4$ cathodes [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(12): 2778-2783.

[33] 张亚妮，徐永东，高列义，张立同，成来飞. 基于酚醛树脂的碳/碳复合材料在高温分解过程的微结构演变 [J]. 复合材料学报，2006，23(1)：37-43.
Zhang Yani, Xu Yongdong, Gao Lieyi, Zhang Litong, Cheng Laifei. Microstructural evolution of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 37-43.