

腐蚀 Al 箔集流体对球状 LiFePO₄/C 复合材料电性能的影响

柯翔, 肖仁贵*, 廖霞, 王少丹, 马志鸣

(贵州大学 化学与化工学院, 贵阳 550025)

摘要: 以 Fe(NO₃)₃·9H₂O、H₃PO₄、HNO₃ 为原料, 采用液相结晶法制备类球状 FePO₄ 前驱体, 后续运用高温固相还原法制备球状 LiFePO₄/C 复合材料。对腐蚀后的 Al 箔进行 SEM、金相显微镜和测厚规表征分析。以腐蚀后的 Al 箔作为 Li 离子电池正极材料 LiFePO₄/C 复合材料的集流体时进行电性能测试, 结果表明: 腐蚀 Al 箔表面形成密集有序的三维微方孔, 内部也形成了密集的隧道孔且 Al 箔厚度减少了 14.29%。以腐蚀后 Al 箔作为集流体时, LiFePO₄/C 复合材料的电性能得到改善, 在 0.1 C 下首次放电容量为 153 mAh·g⁻¹, 电极反应电阻为 51.12 Ω, 且具有良好的倍率性能和循环稳定性。

关键词: LiFePO₄/C; 复合材料; 腐蚀 Al 箔; 集流体; 电性能

中图分类号: TM535, TM911

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)11-3212-07

Effect of corrosion for Al foils on electrical performance of sphere LiFePO₄/C composite

KE Xiang, XIAO Rengui*, LIAO Xia, WANG Shaodan, MA Zhiming

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Using Fe(NO₃)₃·9H₂O, H₃PO₄, HNO₃ as the raw materials, the semi-sphere FePO₄ precursors were prepared by liquid phase crystallization method, and then the sphere LiFePO₄/C composite was synthesized by high temperature solid phase method. The corrosive Al foils were characterized by SEM, metalloscope and feeler gauge. The corrosive Al foils were used as the current collector of cathode LiFePO₄/C composite of Li ion battery. The result shows that the surface of corrosive Al foil have 3D dense ordered micro square porous and possessing dense tunnels in the inner and the thickness of Al foil is decreased by 14.29%. The initial discharge capacity at 0.1 C is 153 mAh·g⁻¹ and the electrode react resistance is 51.12 Ω. LiFePO₄/C composite has good rate property and cycle stability.

Keywords: LiFePO₄/C; composite; corrosive Al foils; current collector; electrical performance

具有橄榄石结构的 LiFePO₄ 自 1997 年被 Padhi 等^[1]首次发现以来, 由于比传统的 LiCoO₂^[2]、LiMn₂O₄^[3]、LiNiO₂^[4-5] 等正极材料具有更高稳定性、成本低、无毒、资源广泛、对环境友好等优点^[6-9], 越来越受到广大研究者的关注, 被认定为新一轮 Li 离子正极材料的优秀候选材料。然而, LiFePO₄ 特殊的晶体结构, 具有优异的稳定性同时, 由于一维的 Li 离子扩散路径^[10-11], 使 Li 离子

扩散系数(约 1.8×10^{-14} cm²/s)和电子迁移速率(约 10^{-9} S/cm²)较低, 导致材料的电性能不好, 限制了其在电动汽车和混合电动汽车行业的运用^[12]。

此外, 在传统的有机电解质 Li 离子电池体系中, 正极材料所用的集流体一般多为表面光滑的高纯 Al 箔^[13]。一般在制片过程中, 先将黏结剂与正极活性材料及导电炭黑充分混合后, 再将混合后的浆料涂抹在光滑的 Al 箔上, 最后经过附加高压,

收稿日期: 2017-11-23; 录用日期: 2018-01-30; 网络出版时间: 2018-03-05 09:09

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180302.001>

基金项目: 贵州省科技厅工业攻关项目(黔科合 GY 字[2012]3024)

通讯作者: 肖仁贵, 博士, 教授, 研究方向为锂离子电池正极材料磷酸铁锂和电化学腐蚀铝箔 E-mail: rgxiao@gzu.edu.cn

引用格式: 柯翔, 肖仁贵, 廖霞, 等. 腐蚀 Al 箔集流体对球状 LiFePO₄/C 复合材料电性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3212-3218.

KE Xiang, XIAO Rengui, LIAO Xia, et al. Effect of corrosion for Al foils on electrical performance of sphere LiFePO₄/C composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3212-3218 (in Chinese).

高温烘干得到最终的正极片。但由于高纯 Al 箔表面在空气中容易形成钝化膜, 导致在以上制片过程中, 材料与 Al 箔黏结不牢固, 同时在高温烘干过程中, 由于黏结剂中水分的挥发, 导致正极活性材料的体积膨胀, 使正极活性材料与 Al 箔集流体之间出现分离或脱落现象。最终使锂电池正极材料的电性能降低。

本文以腐蚀的高纯 Al 箔作为 Li 离子电池正极材料的集流体, 使原来光滑的 Al 箔表面上形成紧密有序排列的三维微方孔, 在与正极 LiFePO₄/C 复合材料黏结制片过程中, LiFePO₄/C 复合材料在高压力的作用下, 能嵌入到 Al 箔的三维方孔中, 两者之间相互紧紧咬合, 使 LiFePO₄/C 复合材料与集流体的黏结强度增加, 在制片和电池的充放电过程中, 不会出现 LiFePO₄/C 复合材料与集流体分离和脱落的现象, 从而提高 Li 离子电池整体的电性能。Cui 等^[14]以经表面处理后的 Al 箔作为 Li 离子电池正极材料的集流体, 结果表明 Li 离子电池正极材料的电性能和循环可逆性能均得以改善; Lipson 等^[15]也以腐蚀后的 Al 箔作为 Ca 离子电池的正极材料集流体, 结果也表明 Ca 离子电池正极材料的循环可逆性能得到提高。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

日本昭和电工株式会社生产的含 99.99wt% (质量分数)Al 的高纯 Al 箔; 浓 H₂SO₄、浓 HCl, 分析纯, 重庆川东化工有限公司; Fe(NO₃)₃·9H₂O、Li₂CO₃、C₆H₁₂O₆, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; H₃PO₄、HNO₃, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; Li 片, 电池级, 深圳市比源电子有限公司; 隔膜, 电池级, 美国 Celgard 隔膜技术有限公司。

1.2 腐蚀 Al 箔的制备

将高纯 Al 箔剪裁成 30.00 cm×9.50 cm 的样品, 用夹板夹牢待用。

发孔阶段: 配制 3.00 mol/L H₂SO₄、1.00 mol/L HCl 的混合酸作为电解质溶液, 以两块平行石墨板作为阴极, 高纯 Al 箔作为阳极, 连接好实验装置。并在 80℃ 的水浴温度下, 设置外加电流(PWR400L 型直流稳压电源, 日本 Kikusui 菊水电子工业株式会社)密度为 0.20 A/cm², 对高纯 Al 箔进行电化学腐蚀 1 min。将腐蚀后的 Al 箔样品用清水浸泡

3 min, 洗涤, 室温下风干。

扩孔阶段: 配制 1.00 mol/L HCl 作为扩孔液, 在 80℃ 水浴温度下对腐蚀 Al 箔进行扩孔 1 min, 然后将扩孔后的样品用清水浸泡 3 min, 洗涤, 室温下风干。

1.3 LiFePO₄/C 复合材料的制备

以 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为铁源, H₃PO₄ 为磷源, 按元素摩尔比 P : Fe=3 : 1 称取一定原料加入到 250 mL 烧杯中, 加入 200 mL 去离子水在万用电炉上进行加热浓缩至 25 mL, 将浓缩液转移至 1 000 mL 烧杯中, 加入 40 mL HNO₃ 并加入 1 000 mL 去离子水, 最后将烧杯放入水浴温度为 97℃ 的恒温水浴锅(DF-101S 型, 河南省予华仪器有限公司)中反应 2.5 h, 抽滤, 去离子水洗涤至中性, 在 80℃ 下干燥 4 h, 得到前驱体 FePO₄。

将上述制备的 FePO₄ 和 Li₂CO₃ 及 C₆H₁₂O₆ 按摩尔比 FePO₄ : Li : C=1 : 1 : 1 混合并加入无水乙醇作为分散剂, 球磨(DF-421 型行星式球磨机, 北京东方创立科技有限公司)4 h 后, 在 80℃ 下干燥 12 h, 取出再次研磨过筛后置于 N₂ 气流保护下, 在高温管式炉(SK2-2-13 型, 中国上海科析仪器有限公司)中 650℃ 焙烧 6 h, 即得 LiFePO₄/C 复合材料样品。

1.4 腐蚀 Al 箔和材料的表征

采用荷兰 PANalytical B. V. 公司 X'PERT PRO 型 XRD 对样品进行物相分析; 采用德国 Zeiss 公司生产的 SIGMA 型 FESEM 对样品进行形貌分析; 采用南京麒麟科学仪器集团生产的 QL-IE200M 型金相显微镜对腐蚀后的 Al 箔进行断面金相分析; 采用中国台州市爱测仪器有限公司生产的 0~10 mm 规格型号的测厚规对腐蚀前后的 Al 箔进行厚度检测。

1.5 电化学性能测试

将自制的 LiFePO₄/C 复合材料样品分别与导电炭黑及聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比 LiFePO₄/C : 导电炭黑 : PVDF=8 : 1 : 1 在玛瑙研钵中研磨均匀后, 加入 8wt% (质量分数)PVDF 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 搅拌成均匀膏状, 分别涂在腐蚀前后的 Al 箔上, 先常压 80℃ 干燥 4 h, 再 120℃ 真空干燥 12 h 后, 在 12 MPa 下压片(FW-5 型粉末压片机, 天津市拓朴仪器有限公司), 裁成直径为 14 mm 的正极片。以 Li 片为负极、Celgard 2400 为隔膜、1 mol/L 的 LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)

+碳酸二乙酯(DEC)(体积比为1:1)为电解液,在充满Ar的真空手套箱(LS800S型手套箱,成都德力斯仪器有限公司)内组装成CR2032纽扣电池。使用武汉市蓝电电子有限公司生产的CT2001ALAND型电池测试系统对电池进行首次充放电测试,使用上海辰华仪器公司生产的CHI760C型电化学工作站进行交流阻抗测试和循环伏安测试。

2 结果与讨论

2.1 LiFePO₄/C复合材料的结晶性能

图1为FePO₄和LiFePO₄/C复合材料的XRD图谱。由图1(a)可以看出,FePO₄样品属于六方晶系,晶格参数 $a=5.035\text{ nm}$, $b=5.035\text{ nm}$, $c=11.245\text{ nm}$ 。与标准卡片(PDF#77-0094)衍射峰基本一致,且衍射峰尖而高,说明产物结晶度好,纯度高,没有其他杂质衍射峰。由图1(b)可以看出,LiFePO₄/C复合材料样品的衍射峰与标准的LiFePO₄图谱(PDF#83-2092)基本吻合,说明产物为有序的橄榄石结构,空间群为Pnma,晶格参数 $a=10.334\text{ nm}$, $b=6.010\text{ nm}$, $c=4.693\text{ nm}$ 。同时在

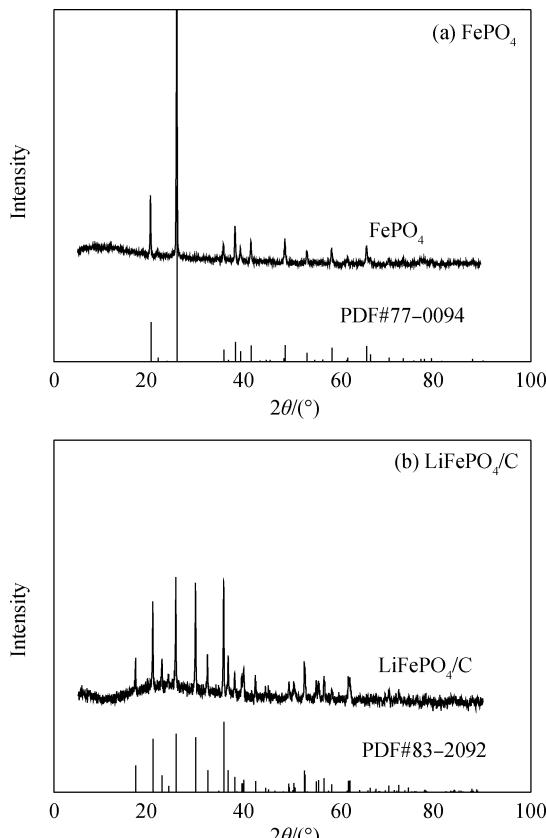


图1 FePO₄和LiFePO₄/C复合材料的XRD图谱

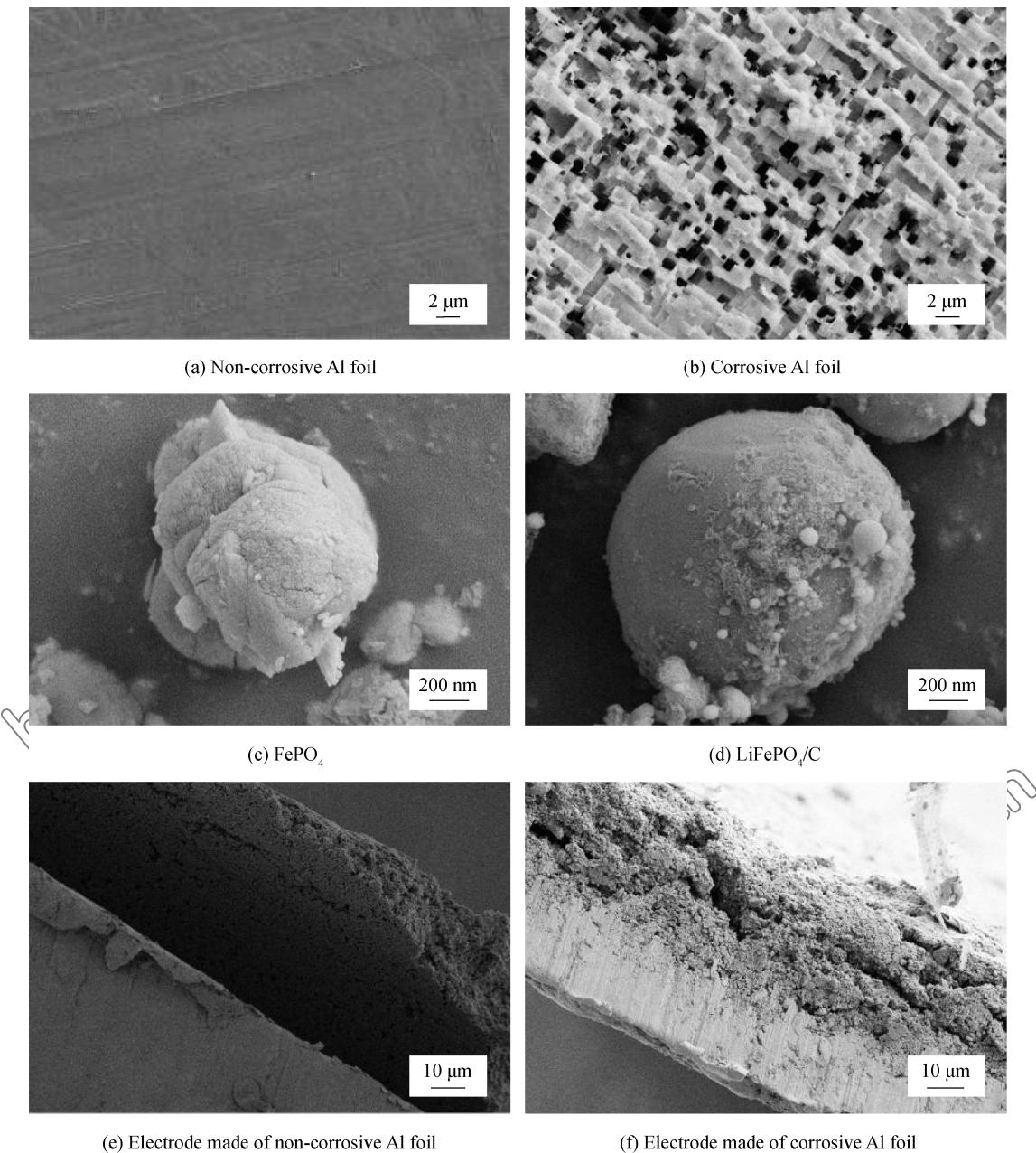
Fig. 1 XRD patterns of FePO₄ and LiFePO₄/C composite

LiFePO₄/C复合材料样品的XRD图谱中没有出现C的衍射峰,这与C的含量和在晶型结构中的存在形式有关,且C的加入没有影响到LiFePO₄的有序晶型^[16-18]。

2.2 LiFePO₄/C复合材料的微观形貌

图2为未腐蚀与腐蚀后的Al箔、FePO₄、LiFePO₄/C复合材料及腐蚀前后Al箔作为LiFePO₄/C复合材料电极片的SEM图像。由图2(a)可以看到,未经腐蚀的Al箔,表面光滑,无任何的褶皱与破损痕迹。由图2(b)可以看到,经过腐蚀后的Al箔表面形成了紧密有序排列、形状规整、边长为 $1\sim2\mu\text{m}$ 的三维微小方孔,且所形成的方孔密度约为 $2\times10^7\text{ cm}^{-2}$ 。由于方孔的存在有利于在后续制备LiFePO₄/C复合材料的电极片过程中,使LiFePO₄/C复合材料与集流体的黏结强度更大,不易发生分离与脱落的现象,从而提高Li电池的电性能。图2(c)为制备的FePO₄前驱体,呈类球状,直径为400 nm,且有一定的团聚。图2(d)为经球磨和高温焙烧制备的LiFePO₄/C复合材料。可以看出,颗粒表面光滑,且呈规则的球状颗粒,表面黏结着纳米细小球状颗粒及丝网交织状的碳网结构。图2(e)为以未腐蚀的Al箔作为集流体时,与LiFePO₄/C复合材料黏结成电极的侧面剖视图。可以看到,LiFePO₄/C复合材料与Al箔之间产生了明显脱落和分离现象。图2(f)为以腐蚀后的Al箔作为集流体时,与LiFePO₄/C复合材料黏结成电极的侧面剖视图。可以看出,LiFePO₄/C复合材料与Al箔紧紧黏结,且腐蚀Al箔表面出现凹陷的坍塌孔,使LiFePO₄/C复合材料能嵌入其中,与腐蚀后的Al箔两者之间相互紧紧咬合,使LiFePO₄/C复合材料与集流体的黏结强度增大。

图3为腐蚀后Al箔经树脂包埋后进行机械抛光与电化学抛光后的断面金相图像。可以看出,经腐蚀后的Al箔,出现了很多密集的隧道孔,隧道孔宽约为 $1\mu\text{m}$,平均长度约为 $18\mu\text{m}$ 。说明腐蚀后的Al箔不仅表面具有方孔,且由表面向内部延续,形成了有序的隧道孔。这些隧道孔的存在也有利于电解液的浸透,使LiFePO₄/C复合材料与电解液接触更充分,有利于Li离子的脱嵌和电子的迁移,从而提高LiFePO₄/C复合材料的电性能。同时,由于孔的存在,限制了LiFePO₄/C复合材料在充放电过程引

图 2 Al 箔、FePO₄、LiFePO₄/C 复合材料和电极的 SEM 图像Fig. 2 SEM images of Al foil, FePO₄, LiFePO₄/C composite and electrode

起的相变晶格体积的变化, 也提高了 LiFePO₄/C 复合材料的循环可逆稳定性。

2.3 腐蚀前后 Al 箔的厚度

表 1 为腐蚀前后 Al 箔厚度的变化值。可以看到, 腐蚀后的 Al 箔厚度为 18 μm, 相比于腐蚀前的 Al 箔, 厚度减少了 14.29%。腐蚀后的 Al 箔厚度减少且表面形成了三维方孔, 使 LiFePO₄/C 复合材料与集流体之间的界面阻抗降低, 改善 Li 离子电池的电性能。

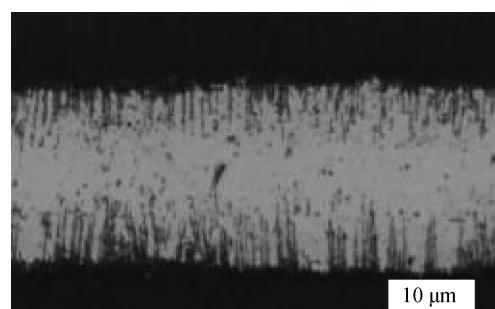


图 3 腐蚀 Al 箔的断面金相形貌

Fig. 3 Cross-section image of corrosive Al foil

表 1 Al 箔腐蚀前后厚度的变化

Table 1 Thickness change of Al foils before and after corrosion

	Thickness/ μm	Reduction rate/%
Non-corrosive Al	21	0
Corrosive Al	18	14.29

表 2 电极材料编号

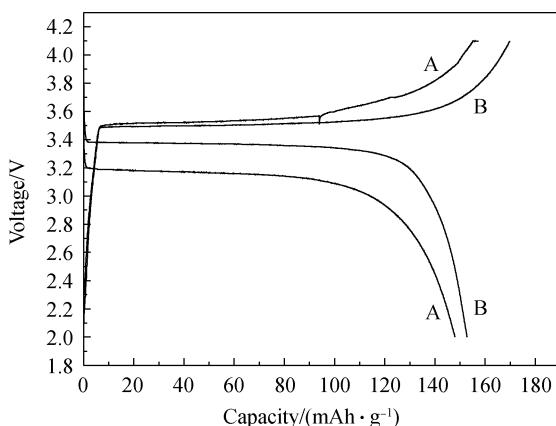
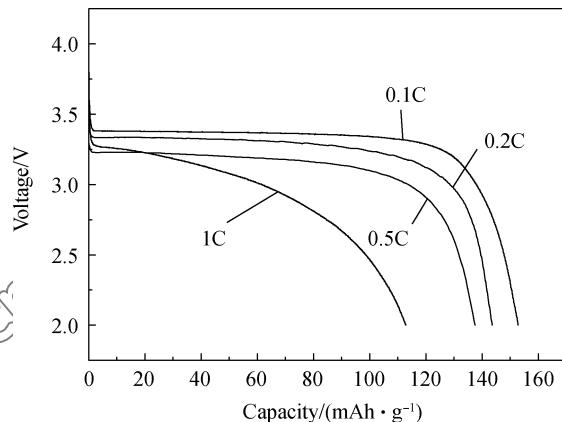
Table 2 Number of electrode materials

Electrode	Material
A	Non-corrosive electrode
B	Corrosive electrode

2.4 腐蚀 Al 箔对 LiFePO₄/C 电性能的影响

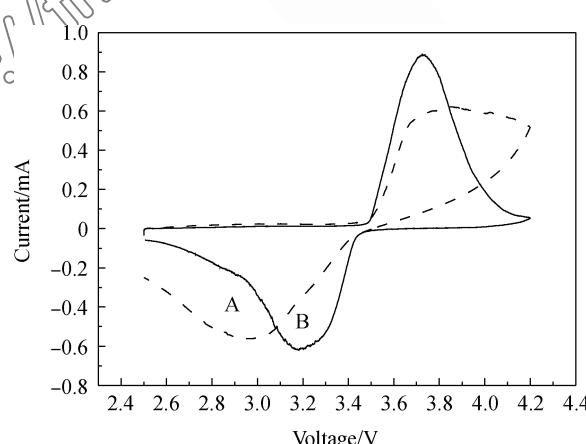
图 4 为以腐蚀前和腐蚀后的 Al 箔作为集流体制备 LiFePO₄/C 复合材料正极片组装的 CR2032 纽扣 Li 离子电池在 0.1 C 下的首次充放电性能。表 2 为组装电极材料的编号。可知, 以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时, LiFePO₄/C 复合材料的充放电平台更平滑, 且充放电曲线中的两者电压差更小, 说明组装的 CR2032 纽扣电池的极化程度小, 电性能好。且以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时, LiFePO₄/C 复合材料的放电容量为 153 mAh·g⁻¹, 而以未腐蚀的 Al 箔作为集流体时, 其放电容量才为 148 mAh·g⁻¹, 且充放电曲线中两者的电压差较大, 说明以未腐蚀的 Al 箔作为集流体时, 组装的 CR2032 纽扣电池的极化程度大。

图 5 为以腐蚀后 Al 箔作为集流体制备 LiFePO₄/C 复合材料在不同倍率下的放电容量曲线。可以看出, 分别在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1.0 C 倍率下, LiFePO₄/C 复合材料的放电容量分别为

图 4 不同电极的 LiFePO₄/C 复合材料在 0.1 C 下的首次充放电曲线Fig. 4 Charge and discharge curves of LiFePO₄/C composite with different electrodes at 0.1 C图 5 电极 B 的 LiFePO₄/C 复合材料在不同倍率下的放电性能曲线Fig. 5 Discharge curves of LiFePO₄/C composite at different rates of electrode B

153、144、138 mAh·g⁻¹。且在 0.1 C、0.2 C 和 0.5 C 倍率下, 有着平稳的放电平台。在 1.0 C 的倍率下, LiFePO₄/C 复合材料的放电平台消失。说明以腐蚀后的 Al 箔作为 LiFePO₄/C 复合材料集流体时, 在低倍率性能下依旧保持良好的放电稳定性, 这是由于 LiFePO₄/C 复合材料与腐蚀后的 Al 箔两者之间相互咬合, 黏结强度增大, 使 CR2032 纽扣电池的 LiFePO₄/C 复合材料正极片有着良好的电化学稳定性。

图 6 为分别以腐蚀前和腐蚀后的 Al 箔作为集流体制备 LiFePO₄/C 复合材料正极片组装的 CR2032 纽扣 Li 离子电池的循环伏安(CV)曲线。可以看出, 以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时, LiFePO₄/C 复合材料具有一对标准的氧化还原峰, 对应着 LiFePO₄/C 复合材料的充放电过程, 且氧化

图 6 不同电极的 LiFePO₄/C 复合材料的循环伏安曲线Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of LiFePO₄/C composite with different electrodes

还原峰的电流值之比接近于 1, 说明以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时, LiFePO₄/C 复合材料具有良好的可逆性能。而以未腐蚀的 Al 箔作为集流体时, LiFePO₄/C 复合材料没有标准的氧化还原对称峰, 说明此时 LiFePO₄/C 复合材料的可逆性能差。

图 7 为以腐蚀前和腐蚀后的 Al 箔作为集流体制备 LiFePO₄/C 复合材料正极片组装的 CR2032 纽扣锂离子电池的交流阻抗图谱。可见, 两条曲线都是由一个半圆弧和一条与横坐标轴成 45° 的直线构成。其中, 半圆弧属于高频区, 对应的是电解液与电极之间的电荷转移阻力^[19], 而直线属于低频区, 对应的是 Li 离子在充放电过程中的扩散阻力, 也叫 Warburg 阻抗^[20-21]。所测结果用 Zview 软件进行拟合, 等效电路如图 8 所示, 其中 R_s 、 C_{pe} 、 R_{ct} 、 Z_w 分别代表电解液电阻、双层电容器、电极电荷转移电阻(也叫反应电阻)和固相扩散阻力。Zview 软件的拟合结果如表 3 所示。可以看出, R_s 数值差异不大, 由于用的都是同一种电解液, 但在 R_{ct} 数值比较中, 以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时的数值比采用未腐蚀的 Al 箔作为集流体时的数值小, 为 51.12 Ω。反应电阻越小, 越有利于电极反应, Li 离子在充放电过程中容易脱落和嵌入, 从而使电性能更加优越, 结果与 SEM 表征分析和首次充放电测试结果分析一致。由于集流体上微方孔的存在, 使活性物质与集流体之间的黏结强度更大, 不易发生脱落分离, 减小了二者之间的界面阻抗, 从而也减小了在充放电过程中 LiFePO₄/C 复合材料的反应阻力, 最终改善了组装的 CR2032 纽扣电池的电性能。

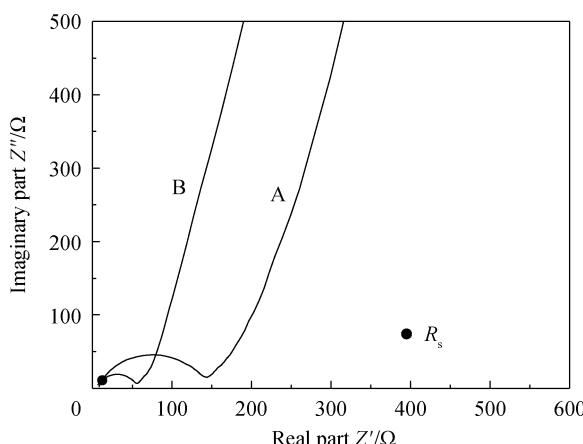


图 7 不同电极的 LiFePO₄/C 复合材料的电化学阻抗图谱

Fig. 7 Electrochemical impedance spectroscopy of LiFePO₄/C composite with different electrodes

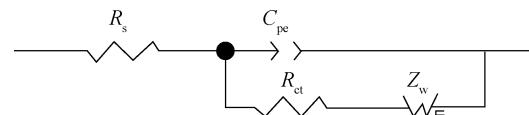


图 8 等效电路模型图

Fig. 8 Images of equivalent circuit models

表 3 不同电极 LiFePO₄/C 复合材料的阻抗模拟结果

Table 3 Fitting result for the resistances of LiFePO₄/C composite with different electrodes

	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$Z_w/(\times 10^{-5} \Omega)$
A	6.55	135.54	2.35
B	8.17	51.12	4.41

Notes: A—Non-corrosive electrode; B—Corrosive electrode; R_s —Electrolyte resistance; R_{ct} —Electrode react resistance; Z_w —Solid diffusion resistance.

3 结论

(1) 经腐蚀后的 Al 箔与未腐蚀的 Al 箔相比, 腐蚀后的 Al 箔表面形成了密集有序排列的边长为 1~2 μm 的二维微方孔, 内部依旧有纵向的隧道孔延伸, 且腐蚀后的 Al 箔厚度较未腐蚀的 Al 箔减少了 14.29%。

(2) 将腐蚀后的 Al 箔和未腐蚀的 Al 箔分别作为 Li 离子电池正极材料 LiFePO₄/C 复合材料的集流体。以腐蚀后的 Al 箔作为集流体时, 比以未腐蚀的 Al 箔作为集流体时的电化性能好。在 0.1 C 下的首次放电容量为 153 mAh·g⁻¹, LiFePO₄/C 复合材料正极片的反应电阻为 51.12 Ω, 具有良好的循环可逆性能。

(3) 以经腐蚀后的 Al 箔作为 Li 离子电池正极材料 LiFePO₄/C 复合材料的集流体, 改善了 LiFePO₄/C 复合材料的电性能, 为提高储能材料的电性能提供了一条新途径, 有利于以后对其他储能材料电性能的提高提供新的思路。

参考文献:

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B D. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] BARKER J, PYNENBURG R, KOKSBANG R, et al. An electrochemical investigation into the lithium insertion properties of Li_xCoO_2 [J]. Electrochim Acta, 1996, 41 (15): 2481-2488.
- [3] GAO Y, DAHN J R. The high temperature phase diagram of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and its implications[J]. Journal of the Electro-

- chemical Society, 1996, 143(6): 1783-1788.
- [4] 赵煜娟, 杜翠薇, 余仲宝, 等. 锂离子蓄电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 的合成及性能[J]. 电源技术, 2002, 26(5): 369-372.
- ZHAO Y J, DU C W, YU Z B, et al. Synthesis and properties of cathode materials $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ for Li-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002, 26(5): 369-372 (in Chinese).
- [5] 饶帆, 陈爱华, 赵永彬. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 946-956.
- RAO F, CHEN A H, ZHAO Y B. Preparation and performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material of lithium ion battery[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 946-956 (in Chinese).
- [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] 任丽, 韩杨. 聚吡咯/磷酸铁锂复合正极材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2012, 29(5): 41-46.
- REN L, HAN Y. Preparation and characterization of PPy/ LiFePO_4 composite material as cathode[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 41-46 (in Chinese).
- [8] 巩桂芬, 王磊, 徐阿文. 静电纺 PMMA/EVOH-SO₃Li 钠离子电池隔膜复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 477-484.
- GONG G F, WANG L, XU A W. Preparation and properties of PMMA/EVOH-SO₃Li Li-ion battery separator composite by electrospinning [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 477-484 (in Chinese).
- [9] 陈宗宗, 张瑞丰. 基于 Polymer-S-C/SiO₂多层结构大孔电极锂硫离子电池的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 525-531.
- CHEN Z Z, ZHANG R F. Preparation and performance of lithium-sulfur batteries based on multilayer structure in polymer-S-C/SiO₂ macroporous electrodes [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 525-531 (in Chinese).
- [10] SUN C W, RAJASEKHARA S, GOODENOUGH J B, et al. Monodisperse porous LiFePO_4 microspheres for a high power Li-ion battery cathode[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(7): 2132-2135.
- [11] YANG S L, ZHOU X F, ZHANG J G, et al. Morphology-controlled solvothermal synthesis of LiFePO_4 as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Chemistry, 2010, 20(37): 8086-8091.
- [12] WANG Y, SUN B, PARK J, et al. Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO_4 cathode material synthesized by co-precipitation combined with in situ polymerization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(3): 1040-1044.
- [13] MYUNG S T, HITOSHI Y, SUN Y K, et al. Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(27): 9891-9911.
- [14] CUI Q, AKIKUSA J, NAKANISHI S, et al. Effect of surface treatment for aluminum foils on discharge properties of lithium-ion battery[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 24(7): 2314-2319.
- [15] LIPSON A L, PROBERT D L, PAN B, et al. Current collector corrosion in Ca-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(8): 1574-1578.
- [16] ZHOU D, QIU X C, LIANG F, et al. Comparison of the effects of FePO_4 and $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as precursors on the electrochemical performances of LiFePO_4/C [J]. Ceramics International, 2017, 43(16): 13254-13263.
- [17] YI T F, LI Y M, LI X Y, et al. Enhanced electrochemical property of FePO_4 -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ as cathode materials for Li-ion battery[J]. Science Bulletin, 2017, 62(14): 1004-1010.
- [18] ZHAN T T, JIANG W F, LIN C, et al. High performed composites of $\text{LiFePO}_4/3\text{DG/C}$ based on FePO_4 by hydrothermal method[J]. Electrochimica Acta, 2017, 246: 322-328.
- [19] GAO F, TANG Z Y. Kinetic behavior of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochim Acta, 2008, 53(15): 5071-5075.
- [20] SUNDARAYYA Y, KUMARA C S, SUNANDA C S. Oxalate based non-aqueous sol-gel synthesis of phase pure submicron LiFePO_4 [J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(11): 1942-1948.
- [21] 赵曼, 肖仁贵, 廖霞, 等. 水热法以磷铁制备电池级磷酸铁的研究[J]. 材料导报, 2017, 31(10): 25-31.
- ZHAO M, XIAO R G, LIAO X, et al. Hydrothermal preparation of battery-grade iron phosphate from ferro-phosphorus [J]. Materials Review, 2017, 31(10): 25-31 (in Chinese).