

DOI: 10.11973/jxgccl201509009

LiMnPO₄/碳材料的合成及其电化学性能

曹永宁¹, 张正国², 龚波林²

(1.宁夏职业技术学院, 银川 750021; 2.北方民族大学化学与化学工程学院, 银川 750021)

摘要: 采用湿法球磨与高温固相合成法相结合的工艺, 分别以油酸、葡萄糖、石墨、硬脂酸为碳源对 LiMnPO₄ 进行包覆合成了 LiMnPO₄/碳材料, 并研究了它的结构、形貌和电化学性能。结果表明: 碳包覆对 LiMnPO₄ 的橄榄石型结构无影响; 采用有机碳源包覆的 LiMnPO₄/碳材料形貌呈更规则的类球形; 油酸包覆 LiMnPO₄/碳材料的电化学性能最好, 其在 0.1C 倍率下的首次充电比容量可达 140.6 mAh·g⁻¹, 首次放电比容量为 123.4 mAh·g⁻¹, 充放电效率为 87.76%; 油酸包覆改善了材料的导电性和活性物质的可逆性能, 能够抑制 Mn²⁺ 氧化和晶粒长大, 使粒径均匀。

关键词: 锂离子电池; 磷酸锰锂; 碳源; 包覆

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2015)09-0041-04

Synthesis and Electrochemical Properties of LiMnPO₄/C Materials

CAO Yong-ning¹, ZHANG Zheng-guo², GONG Bo-lin²

(1. Ningxia Vocational and Technical College, Yinchuan 750021, China;

2. School of Chemistry Engineering, Beifang University of Nationalities, Yinchuan 750021, China)

Abstract: A series of LiMnPO₄/C materials were synthesised by taking oleic acid, glucose, graphite and stearic acid as the carbon sources separately, which used a new process, solid state reaction and the wet milling method. The structure, morphology and electrochemical properties of the materials were studied. The results show that carbon coating had no effects on olivine-type structure of LiMnPO₄, and the LiMnPO₄ coated with organic carbon exhibited more regular class of spherical. Additionally the LiMnPO₄ coated with oil acid had a better initial discharge capacity, that the charge capacity up to 140.6 mAh·g⁻¹ and discharge capacity up to 123.4 mAh·g⁻¹ at 0.1 C, and the charge/discharge efficiency was 87.76%. Oleic acid coating could improve the conductivity of the material and the reversible performance of the active substances, which could inhibit the oxidation of Mn²⁺ and grains growth, made the grains size more uniform.

Key words: Li-ion battery; lithium manganese phosphate; carbon source; coating

0 引言

相对于 LiFePO₄ 锂电池正极而言, LiMnPO₄ 锂电池正极具有相同的理论放电比容量 (均为 170 mAh·g⁻¹), 且 LiMnPO₄ 在强 P—O 共价键的作用下, 可将电位提高 0.7 V 左右, 与 Fe³⁺/Fe²⁺ 的电极电势 (3.4 V) 相比, Mn³⁺/Mn²⁺ 的电极电势可达到 4.1 V, 与现有的电解液体系所具有的稳定电化

学窗口一致。因此, LiMnPO₄ 具有比 LiFePO₄ 更高的能量密度^[1]。另外, LiMnPO₄ 较低的合成成本, 使其具有较大的发展前景。然而, 受锂脱嵌动力学的影响, LiMnPO₄ 的电化学性能较差, 对它的研究还有很大空间。Delacourt 等^[2]通过第一性原理对 LiMnPO₄ 电子能级进行计算, 发现其发生能级跃迁的能隙为 2 eV, 可见其电子导电性极差, 属于绝缘体。

目前, 在合成过程中, 多采用表面包覆、金属掺杂和材料纳米化等方法对 LiMnPO₄ 进行改性, 从而使其具有较高的稳定性及较好的导电能力, 使其本身具有的高能量密度这一优势得以发挥。

常用的合成 LiMnPO₄ 的方法主要有高温固相

收稿日期: 2015-01-08; 修订日期: 2015-05-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31271868)

作者简介: 曹永宁 (1965—), 男, 宁夏银川人, 副教授, 工程硕士。

通讯作者: 龚波林教授

合成法(以下简称“高温固相法”)、沉淀合成法、溶胶-凝胶法、水热合成法^[3]。随着对其合成研究的进一步深入,多元醇法^[4]、喷雾干燥法^[5]、模板合成法^[6]等新方法应运而生。这些新方法合成的 LiMnPO_4 材料具有较小的颗粒尺寸,有利于电性能的提高,但这些方法对设备的要求比较高,且对工艺关键控制点的准确度要求更精确,这在很大程度上限制了这些新方法的工业化应用。因此,寻求易操作、易控制的制备方法是目前产业化的重点。

高温固相法具有操作方便、合成工艺简单、合成条件易控制等优势,被广泛用于锂电池正极材料的工业化生产中。Zhong 等^[7]通过高温固相法合成了包覆不同碳源(蔗糖、柠檬酸和草酸)的 LiMnPO_4 /碳材料,以柠檬酸作为碳源的 LiMnPO_4 /碳材料的初始放电比容量可达 $117.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 0.05C 倍率下循环 30 次后,放电比容量仍为 $98.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但高温固相法也有一定的缺陷,如合成材料的粒径较大且不均匀,这会导致材料的电化学性能较差。

沉淀法是较为简单的液相制备方法,可分为直接沉淀和共沉淀两种,该方法合成的材料具有粒径小且较为均匀的优点。Cao 等^[8]采用快速沉淀法合成了前驱体纳米 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,之后将其与 Li_2CO_3 、PVA(聚乙烯醇)混合,合成了纳米 LiMnPO_4 /碳材料;在 0.1C 倍率下首次放电比容量达 $124 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 20 次后为 $108 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。尚伟丽等^[9]采用共沉淀法制备了粒径约为 200 nm 的 LiMnPO_4 /碳材料,其在 0.05C 倍率下的放电比容量可达 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。杨新等^[10]采用共沉淀法制备了粒径为 100~300 nm 的 LiMnPO_4 /碳材料,其在 0.02C 倍率下的放电比容量为 $121.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 20 次后仍能达到 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。沉淀法由于制备周期长,产率过低,且条件控制苛刻,制约了它的发展。

针对上述方法存在的缺陷,为找到适宜 LiMnPO_4 产业化生产的方法,作者将湿法球磨与高温固相法相结合,分别以油酸、葡萄糖、石墨、硬脂酸作为碳源对 LiMnPO_4 进行表面包覆合成了 LiMnPO_4 /碳材料,并对其进行了显微组织分析和电化学性能测试。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验用试剂包括 MnCO_3 (天津博迪化工股份

有限公司)、 Li_2CO_3 (天津市大茂化学试剂有限公司)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (天津市大茂化学试剂有限公司)、葡萄糖(天津市瑞金特化学品有限公司)、油酸(烟台市双双化工有限公司)、硬脂酸(天津市北联精细化学品有限公司)和丙酮(天津市大茂化学试剂有限公司)。上述试剂均为分析纯。

以 MnCO_3 、 Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 分别作为锰源、锂源以及磷源,按照锂、锰、磷的物质的量比为 1.05:1:1 的比例称取原料(原料总质量为 20 g,其中锂源过量 30%),放入容量为 150 mL 的氧化铝球磨罐中,并分别加入质量分数为 20% 的油酸、葡萄糖、石墨、硬脂酸作为碳源,与原料混合均匀。在球磨罐中加入 20 mL 丙酮作为分散剂,然后放入 QM-1SP 型行星式球磨机中,在 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下球磨 24 h,将球磨后的混合粉置于 80°C 真空烘箱中干燥 24 h;然后再放置于有 N_2 保护的 SK2-4-10 型气氛炉进行两步高温煅烧,首先于 300°C 下恒温 3 h,之后再在 600°C 下恒温 16 h;最后冷却到室温,研磨后过 200 目筛即可得 LiMnPO_4 /碳材料。

将制备的 LiMnPO_4 /碳材料、炭黑放入 110°C 烘箱中干燥,然后按照一定质量比,称取 LiMnPO_4 /碳材料、炭黑、PVDF(PVDF 为加入了 N-甲基吡咯烷酮的溶液,质量分数为 5%)进行机械搅拌,搅拌机的转速为 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,搅拌 0.5 h 后取出浆料;将搅拌均匀的浆料均匀地涂在预处理过的干净的铝箔上,挑选涂布均匀且平整的铝箔,采用压片机将其裁成小圆片作为组装纽扣电池的极片,采用精度为用万分之一的天平称质量。在 ZKX 型真空手套箱内,将电池壳置于工作台上,将正极片置于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 电解液(由 LiPF_6 、碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯按体积比为 1:1:1 混合而成)中浸湿后,放入正极壳中,取一隔膜(聚丙烯隔膜)覆盖在正极片上,然后放置锂片(金属锂片为电池负极)和泡沫镍,再用负极电池壳将正极壳盖住;将组装好的电池置于封口机下,将电池壳压实封口,制备出纽扣电池^[11]。

1.2 试验方法

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)测 LiMnPO_4 /碳材料的物相,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描步长为 0.02° ,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;采用 KYKY2800B 型扫描电镜观察 LiMnPO_4 /碳材料的形貌;采用 LAND-5.1 型电性能测试仪对纽扣电池进行充放电测试,恒温

25 $^{\circ}\text{C}$, 充放电倍率 0.1C, 电压范围 2.5~4.5 V; 使用 CHI670D 型电化学工作站对纽扣电池进行循环伏安性能分析, 扫描电压范围为 2.5~4.5 V, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 XRD 谱

由图 1 可以看出, 不同碳源包覆的 LiMnPO_4 /碳材料的衍射峰均能指标化, 且没有杂质相出现, 这表明产物的纯度较高。通过与 LiMnPO_4 的标准谱图进行比较可以发现, 产物的衍射峰位与标准谱图的衍射峰位基本吻合, 产物为标准的正交晶系橄榄

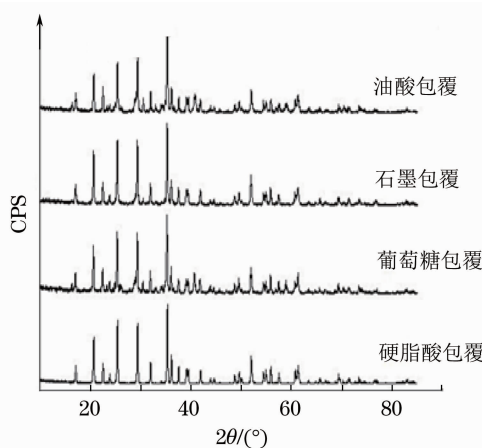


图 1 不同碳源包覆 LiMnPO_4 /碳材料的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of LiMnPO_4 /C materials coated with different carbon sources

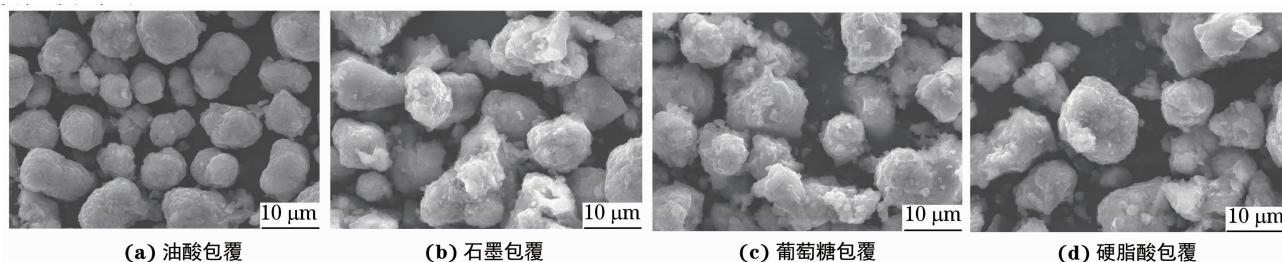


图 2 不同碳源包覆 LiMnPO_4 /碳材料的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of LiMnPO_4 /C materials coated with different carbon sources: (a) oleic acid coating; (b) graphite coating; (c) glucose coating and (d) stearic acid coating

2.3 电化学性能

由图 3 可以看出, 以油酸、葡萄糖、石墨、硬脂酸为碳源包覆合成的 LiMnPO_4 /碳材料的首次放电比容量分别为 123.4, 108.1, 102.8, 76.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 不同碳源包覆的 LiMnPO_4 /碳材料均具有较为平坦的放电电压平台, 放电曲线在 4.0 V 附近出现了一段稳定的平台, 与理论上的放电电压平台一致, 这说明合成的 LiMnPO_4 /碳材料具有较好的电性能。

石结构, 并且在 37° 附近的峰值较 30° 处的峰值高, 可见制备的 LiMnPO_4 /碳正极材料具有橄榄石结构。其中, 以油酸为碳源包覆的 LiMnPO_4 /碳材料的衍射峰最为尖锐, 说明该产物的结晶完好, 结构单一。在 $2\theta=26^{\circ}$ 附近并未出现碳的衍射峰 (002), 在 $2\theta=42^{\circ}$ 附近也并未出现 (101) 峰, 这说明包覆的碳对 LiMnPO_4 的晶型结构没有影响, 可见添加少量的碳不会影响材料的晶型结构。

2.2 SEM 形貌

由图 2 可见, 采用有机碳源包覆后, LiMnPO_4 /碳材料的形貌呈规则的类球形, 颗粒间存在一定的烧结现象, 但没有明显的密实块状物出现, 颗粒较为疏松, 大小也较为均匀; 其中, 包覆油酸的 LiMnPO_4 /碳材料的形貌较为规则, 颗粒表面较光滑, 颗粒尺寸为 $5\sim 10 \mu\text{m}$, 且分布较为均匀。采用无机碳源包覆后, LiMnPO_4 /碳材料的烧结现象较为严重, 且分散性较差, 颗粒尺寸不均匀, 这会阻碍锂离子的迁移和电子传输, 从而降低材料的充放电容量和循环性能。

可见, 有机碳源包覆的 LiMnPO_4 /碳材料经湿法球磨后混合得较充分, 减小了颗粒尺寸, 使 Li^+ 在晶粒间的扩散距离缩短, 从而可有效降低了电池的极化程度, 同时提高电化学性能。这是因为有机碳源提供了必要的导电碳网络结构, 并有效限制了磷酸盐颗粒的生长过程, 从而使 LiMnPO_4 /碳材料的颗粒较均匀。

从图 4 中可以看出, 油酸包覆 LiMnPO_4 /碳材料具有平坦的充放电电压平台, 充放电曲线在 4.0 V 附近出现了一段稳定的平台, 但两者间存在一定差异; 在充电过程中, LiMnPO_4 /碳材料需要经过活化后才能进行充放电, 这是形成差异的主要原因。油酸包覆 LiMnPO_4 /碳材料的首次充电比容量为 $140.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次放电比容量为 $123.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电效率达 87.76%, 放电比容量为理论放电比

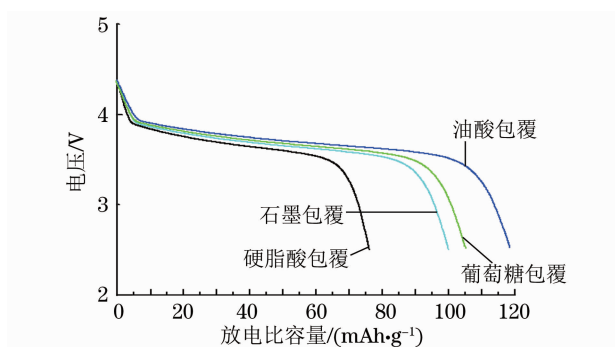


图3 不同碳源包覆 LiMnPO_4 /碳材料的首次放电曲线
Fig.3 First discharge curves of LiMnPO_4 /C materials coated with different carbon sources

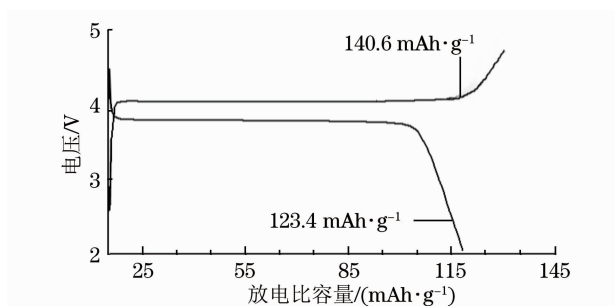


图4 油酸包覆 LiMnPO_4 /碳材料的首次充放电曲线
Fig.4 First charge and discharge curves of LiMnPO_4 /C material coated with oleic acid

容量的 72.59%。Bakenov 等^[12]采用固相法加入乙炔黑合成的材料在 0.1C 倍率下的首次放电比容量为 $118.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与其它 LiMnPO_4 /碳材料相比,油酸包覆 LiMnPO_4 /碳材料具有较好的电化学性能,推测原因是:油酸包覆不仅能抑制 Mn^{2+} 的氧化和晶粒的长大,使材料的粒径较小且均匀分布,而且可以提高材料的导电能力,从而改善活性物质的可逆性能。刘学武等也做出了相同的推测^[13]。

2.4 循环性能

由图 5 可以看出,随着循环次数增加,油酸包覆 LiMnPO_4 /碳材料的放电比容量逐渐衰减,最后趋

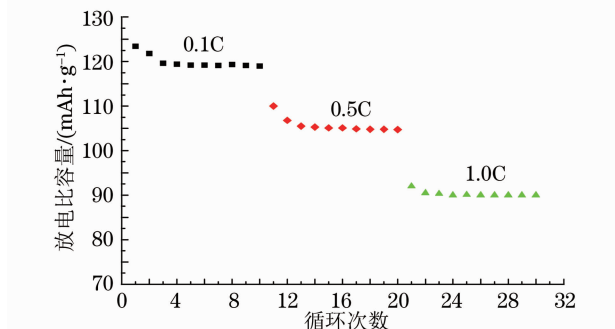


图5 不同倍率下油酸包覆 LiMnPO_4 /碳材料的倍率性能
Fig.5 Rate performance of LiMnPO_4 /C material coated with oleic acid at various ratios

于稳定;其在 0.1C、0.5C 和 1.0C 倍率下经历 10 个循环后的放电比容量分别为 119, 104.7, 90 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与 Zhong 等^[7]以及 Cao 等^[8]制备的 LiMnPO_4 相比,油酸包覆 LiMnPO_4 /碳材料具有更好的稳定性和循环性能。

2.5 循环伏安性能

图 6 中显示的氧化峰对应的是锂离子从 LiMnPO_4 /碳材料正极中脱出的过程,还原峰对应的是锂离子从材料中嵌入的过程。从图中可以看出,油酸包覆 LiMnPO_4 /碳材料的氧化峰面积与还原峰面积基本一致,且对称性相对较好。这说明反应的可逆性较好,增加充放电电位与循环伏安法氧化、还原峰的对比说明,平台电压应在 3.8~3.9 V,与理想的平台电压 4.0~4.1 V 还有差距。出现这样的差异,一方面是因为 LiMnPO_4 材料自身的导电性很差,影响了充放电电压,致使电压平台有所降低;另一方面,由于在电池组装过程中会有少量水存在,造成锂片或极片出现极化,从而使电压平台较理论值偏低。

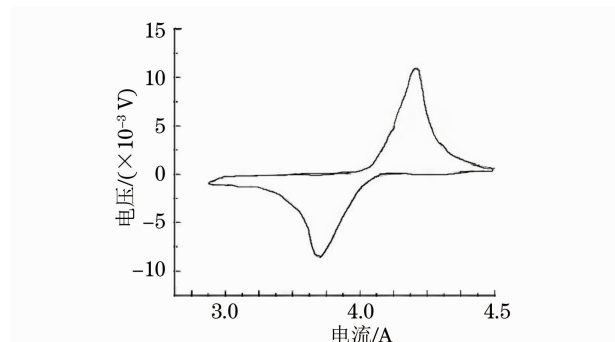


图6 油酸包覆 LiMnPO_4 /碳材料的循环伏安曲线
Fig.6 Cyclic voltammetry curves of LiMnPO_4 /C material coated oleic acid

3 结 论

(1) 采用湿法球磨与高温固相法结合的方法,分别以油酸、石墨、葡萄糖和硬脂酸为碳源对 LiMnPO_4 进行包覆合成了 LiMnPO_4 /碳材料;碳包覆对 LiMnPO_4 的橄榄石型结构无影响,采用有机碳源包覆的 LiMnPO_4 /碳材料形貌呈更规则类球形。

(2) 油酸包覆 LiMnPO_4 /碳材料具有较好的电化学性能,首次充电比容量为 $140.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,放电比容量可达 $123.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次充放电效率达 87.76%;在 0.1C 倍率下经历 10 次循环后,放电比容量保持在 $119 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,电性能优于石墨、硬脂酸和葡萄糖包覆 LiMnPO_4 /碳材料的。

(下转第 63 页)

(3) 在 393 nm 紫外光的激发下, $\text{Eu}^{3+}:\text{SnO}_2$ 微晶玻璃的发射光谱出现了 Eu^{3+} 的典型发射峰, 最强发射峰位于 613 nm, 对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极子的跃迁; 在 280 nm 紫外光的激发下, 在 800 °C 热处理得到的微晶玻璃的发射光谱中出现了 Stack 分裂, 表明 Eu^{3+} 进入到 SnO_2 晶体中。

参考文献:

- [1] 倪自丰. SnO_2 纳米线的制备及其光致发光特性[J]. 机械工程材料, 2011, 35(10):95-97.
- [2] DUAN X, HUANG Y, CUI Y, *et al.* Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices[J]. Nature, 2001, 409(6816): 66-69.
- [3] PANG A, SUN X, RUAN H C, *et al.* Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of $\text{TiO}_2 @ \text{SnO}_2$ core-shell microspheres[J]. Nano Energy, 2014, 5:82-90.
- [4] KOROTCENKOV G, CHO B K. Bulk doping influence on the response of conductometric SnO_2 gas sensors: understanding through cathodoluminescence study [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 196:80-98.
- [5] AYESHAMARIAM A, RAMALINGAM S, BOUOUDINA M, *et al.* Preparation and characterizations of SnO_2 nanopowder and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 118:1135-1143.
- [6] THARSIKA T, HASEEB A S M A, AKBAR S A, *et al.* Catalyst free single-step fabrication of SnO_2/ZnO core-shell

nanostructures[J]. Ceramics International, 2014, 40(5):7601-7605.

- [7] 刘春明, 方丽梅, 祖小涛. 钴掺杂二氧化锡纳米粉的光致发光和磁学性质[J]. 物理学报, 2009, 58(2): 936-940.
- [8] 计峰, 马瑾, 马洪磊. 铋掺杂对二氧化锡薄膜结构及发光性质的影响[J]. 功能材料, 2009, 39(9):1423-1424.
- [9] 王冰, 徐平. 二氧化锡纳米结构的光致发光及生长机制研究[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(8):52-54.
- [10] PSUJA P, STREK W. Influence of concentration and sintering temperature on luminescence properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{SnO}_2$ nanocrystallites [J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(7):627-631.
- [11] BEALL G H, PINCKNEY L R. Nanophase glass-ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(1):5-16.
- [12] 王元生, 陈大钦. 光功能透明玻璃陶瓷研究[J]. 激光与光电子学进展, 2009(3):13-20.
- [13] LI W, CHEN W Z, GUO Q H, *et al.* The microstructure and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ composite[J]. Phys Status Solidi A, 2013, 210(11): 2369-2373.
- [14] 张勇, 廖莉玲, 杜莹, 等. 镧掺杂钨发光材料的合成、结构及光学性能[J]. 机械工程材料, 2013, 37(7):43-47.
- [15] REISFELD R. Spectra and energy transfer of rare earths in inorganic glasses[M]. Rare Earths, [S.l]: Springer Berlin Heidelberg, 1973: 53-98.
- [16] YOU H, NOGAMI M. Local structure and persistent spectral hole burning of the Eu^{3+} ion in $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ glass containing SnO_2 nanocrystals[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(5):2781-2785.

(上接第 44 页)

参考文献:

- [1] 万洋, 郑莽估, 贾敦敏. 锂离子电池正极材料磷酸锰锂研究进展[J]. 化学学报, 2014, 72(5):537-551.
- [2] DELACOURT C, LAFFONT L, BOUCHET R, *et al.* Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) electrode materials[J]. Electrochem Soc, 2005, 152(5):A913-A9211.
- [3] 李兆萍, 王一平, 杨颖, 等. 固相反应烧结制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3 及其电化学性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(6):16-19.
- [4] PIECZONKA N P W, LIU Zhong-yi, HUQ A, *et al.* Comparative study of LiMnPO_4/C cathodes synthesized by polyol and solid-state reaction methods for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 230(10):122-129.
- [5] OHA S M, OH S W, MYUNG S T, *et al.* The effects of calcination temperature on the electrochemical performance of LiMnPO_4 prepared by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 506: 372-376.
- [6] BRAMNIK N N, EHRENBURG H. Precursor-based synthesis

and electrochemical performance of LiMnPO_4 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464:259-264.

- [7] ZHONG S, XU Y, LI Y, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of LiMnPO_4/C composites cathode materials[J]. Rare Metals, 2012, 31(5):474-478.
- [8] CAO Y, DUAN J, HU G, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of nanostructured LiMnPO_4/C composites as lithium-ion battery cathode by a precipitation technique [J]. Electrochimica Acta, 2013, 98:183-189.
- [9] 尚伟丽, 黄永侃, 陈玲震, 等. 共沉淀法合成正极材料 LiMnPO_4/C [J]. 电池, 2013, 43(4):227-228.
- [10] 杨新, 刘学武, 刘贵昌, 等. 锂离子电池正极材料 LiMnPO_4/C 的合成研究[J]. 电化学, 2011, 17(3):306-311.
- [11] 张正国. 表面活性剂辅助制备锂离子电池三元正极材料[J]. 无机盐工业, 2015, 47(2):67-70.
- [12] BAKENOV Z, TANIGUCHI I. Physical and electrochemical properties of LiMnPO_4/C composite cathode prepared with different conductive carbons[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(21):7445-7451.
- [13] 刘学武, 李新, 邓远富, 等. 金属镁掺杂的 LiMnPO_4/C 的电化学性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(10):1381-1384.