

## Nd<sup>3+</sup>掺杂对 LiFePO<sub>4</sub> 结构及电化学性能的改善

张 丽<sup>1</sup> 赵敏寿<sup>\*,1,2</sup> 王丹丹<sup>1</sup> 沙 鸥<sup>1</sup> 邓瑞平<sup>2</sup> 孟 健<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

(<sup>2</sup> 中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022)

**摘要:** 采用两步加热高温固相法合成了掺杂 Nd<sup>3+</sup> 的 LiFe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C 复合材料( $x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )。用 TG-DSC 对前驱体进行分析和 SQUID(超导量子干涉仪)对样品中 Fe<sup>3+</sup> 的磁性测定, 优化了合成工艺条件; 采用 XRD、FE-SEM、EDS 等方法分析了样品的结构并对其电化学性能进行了测试。结果表明: LiFe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C 复合材料具有橄榄石型结构; 当 Nd<sup>3+</sup> 的掺杂量 6%(物质的量分数)、煅烧温度 700 °C、煅烧时间 16 h 时, 样品在 0.2C(1C=170.0 mA·g<sup>-1</sup>) 电流密度下的最大放电比容量可达 165.2 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环 100 次后的容量保持率仍为 92.8%, 在 1C、2C、5C 下的最大放电比容量分别为 146.8、125.7 和 114.8 mAh·g<sup>-1</sup>。通过测定样品在不同较低倍率下的放电比容量, 采用外推法得出制备样品的实测理论比容量为 168.7 mAh·g<sup>-1</sup>。

**关键词:** 锂离子电池; LiFePO<sub>4</sub>; Nd<sup>3+</sup>掺杂; 电化学性能; 实测理论比容量

中图分类号: O614.111; O614.81<sup>1</sup>; O614.33<sup>5</sup>; O613.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1724-05

## Effect of Nd<sup>3+</sup> doping on Structure and Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>

ZHANG Li<sup>1</sup> ZHAO Min-Shou<sup>\*,1,2</sup> WANG Dan-Dan<sup>1</sup> SHA Ou<sup>1</sup> DENG Rui-Ping<sup>2</sup> MENG Jian<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004)

(<sup>2</sup> State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract:** LiFe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ) cathode material for Li-ion battery was synthesized by two-step heating solid-state reaction. The synthesis conditions were optimized through the thermal analysis of the precursor by TG-DSC and the magnetic measurement of Fe<sup>3+</sup> in LiFe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C sample by SQUID(Superconducting QUantum Interference Device). The structure and electrochemical performance of the material were studied by XRD, FE-SEM, EDS and galvanostatic charge-discharge method. The results show that LiFe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C sample has the same olivine structure as LiFePO<sub>4</sub>. When the dopant of Nd<sup>3+</sup> is 6%(molar fraction) and precursor is calcined for 16 h at 700 °C, the sample delivers the highest discharge capacity of 165.2 mAh·g<sup>-1</sup> at 0.2C (1C=170.0 mA·g<sup>-1</sup>) rate, and the capacity retention rate is 92.8% after 100 cycles, and 146.8 mAh·g<sup>-1</sup>, 125.7 mAh·g<sup>-1</sup>, 114.8 mAh·g<sup>-1</sup> at 1, 2, 5 C-rates, respectively. The measured theoretical capacity is about 168.7 mAh·g<sup>-1</sup> by measuring the capacity at various discharge current density and extrapolating to the current density of zero.

**Key words:** lithium-ion battery; LiFePO<sub>4</sub>; Nd<sup>3+</sup>-doped; electrochemical performance; measured theoretical capacity

以 LiFePO<sub>4</sub> 为正极材料的锂离子电池作为一种新型动力电池, 将作为电动车、电动工具的电源逐步实用化, 在军事通讯和航空、航天领域的应用也具有

诱人的前景。这种新型锂离子电池因其比能量高、工作电压高、循环寿命长、无记忆效应、原材料便宜及对环境友好等优点<sup>[1,2]</sup>, 被认为是高容量大功率电池

收稿日期: 2009-06-19。收修改稿日期: 2009-08-18。

国家自然科学基金资助项目(No.20771100)

\*通讯联系人。E-mail: zhaoms@ysu.edu.cn

第一作者: 张 丽, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 锂离子电池正极材料。

的理想之选。但由于 LiFePO<sub>4</sub> 的电子导电率和离子传导率较差<sup>[3]</sup>, 不适宜大电流充放电, 影响了其实用性, 因此采用不同方法来提高其电化学性能是 LiFePO<sub>4</sub> 的主要研究方向。目前用来提高其电化学性能的方法主要有以下几种: 改进合成工艺以细化产物颗粒<sup>[4]</sup>; 掺杂碳<sup>[5-7]</sup>等导电剂或体相掺杂金属离子以提高产物导电性<sup>[8]</sup>等。其中掺杂金属离子能从本质上提高材料的导电性, 所以成为研究的热点。

Hu 等<sup>[9]</sup>报道了以水热法合成的掺杂 Nd 的 LiFePO<sub>4</sub>, 其放电比容量要比掺杂前有明显提高。本文采用在碳包覆的基础上掺杂不同物质的量的比的 Nd 取代 Fe 位对 LiFePO<sub>4</sub> 进行了改性研究, 以期改善其导电性能和高倍率放电性能。最近, 关于超快速充/放电电池材料的报道, 是 LiFePO<sub>4</sub> 材料发展进程中新的里程碑<sup>[10]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

称取多组一定化学计量比的 CH<sub>3</sub>COOLi·2H<sub>2</sub>O (A.R.), FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (A.R.) 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (A.R.), 每组试样中加入不同物质的量比 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后再加入 5wt% 的葡萄糖, 以无水乙醇作分散剂, 球磨(球料比 15:1) 8 h。待无水乙醇完全挥发后研磨、压片, 在惰性气体(N<sub>2</sub>)保护下先于 400 °C 恒温 6 h, 再在 700 °C 高温煅烧 16 h, 随炉冷却至室温后研磨, 得到 LiFe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C 复合粉体样品 ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ )。

### 1.2 样品表征

采用 RIGAKU D/max-2500/pc X-射线衍射仪对样品进行物相分析, 40 kV, 100 mA, Cu 靶 K $\alpha$  辐射 ( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ), 扫描范围 10°~80°; 采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对样品的形貌进行分析, 加速电压 20 kV。采用 Pyris Diamond TG/DSC 对前驱体进行分析, 采用 Magnetic Property Measurement System (SQUID) XL-7 型超导量子干涉仪对样品中 Fe<sup>3+</sup> 的磁性进行测定。

### 1.3 电化学性能测试

以 NMP(*N*-甲基吡咯烷酮)做分散剂, 将活性物质、导电剂(乙炔黑)、粘结剂(PVDF)按质量比 80:15:5 的比例混合均匀, 涂于铝箔上(1.5~2.0 mg·cm<sup>-2</sup>), 于 120 °C 真空干燥 16 h 得到正极片, 以金属锂片为负极, 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 LiPF<sub>6</sub>/EC(碳酸乙烯酯)+DEC(二乙基碳酸酯)(体积比为 1:1) 为电解液, 聚丙烯多孔膜

(Celgard 2400) 为隔膜, 在氩气手套箱内装配成柱状模拟电池。在 BTS-5V10mA 电化学测试仪上进行恒流充放电, 充放电终止电压分别为 4.2 与 2.5 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TG-DSC 分析

为了确定预烧及二次煅烧温度, 对合成 LiFePO<sub>4</sub> 样品的前驱体做了 TG-DSC 分析。图 1 是 LiFe<sub>0.94</sub>Nd<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub>/C 样品前驱体的 TG-DSC 分析曲线, 由图可见, 在 192.89 °C 时 DSC 曲线上出现一个较小的吸热峰, 对应于 TG 曲线上轻微的失重现象, 对应原料失去结晶水; 在 268.10 °C 时出现一较强的放热峰, 对应原料中 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的分解以及葡萄糖的无氧热分解, 并伴随着 TG 曲线上严重的失重现象; 在 320~450 °C 区间内 TG 和 DSC 曲线变化都相对平缓, 此过程中没有其它化学反应发生, 但为了保证原料分解反应完全, 应适当延长预烧时间。470~560 °C 之间再次出现一小的放热峰, 此时应该是发生了新的固相反应并伴随着反应产物的晶型转化<sup>[11]</sup>。对应着 TG 曲线上约 10% 的失重, 应当是原料中残存 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 以及葡萄糖的完全分解。因此选择在 600 °C 之后的温度范围内合成目标产物比较可行。

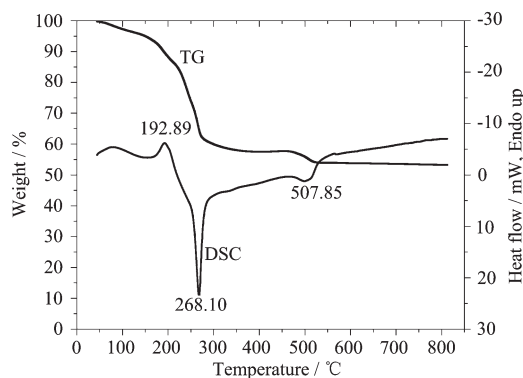
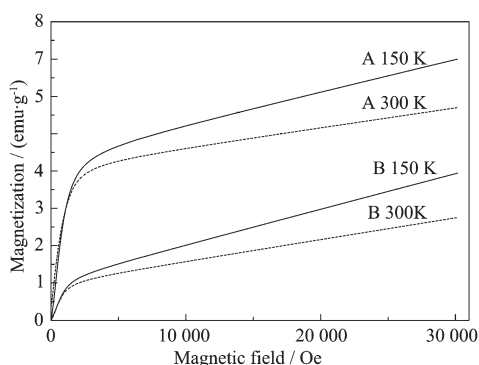


图 1 LiFe<sub>0.94</sub>Nd<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub>/C 样品前驱体的 TG-DSC 分析曲线

Fig.1 TG-DSC curves for LiFe<sub>0.94</sub>Nd<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub>/C precursor

### 2.2 磁性 Fe<sup>3+</sup>含量的分析

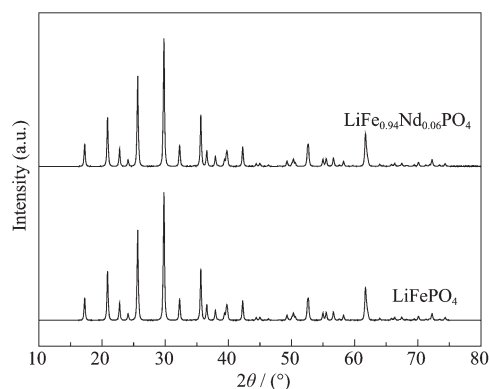
LiFePO<sub>4</sub>/C 样品中 Fe<sup>3+</sup> 的含量会严重影响其电化学性能, 所以实验过程中应尽量避免出现 Fe<sup>2+</sup> 氧化成 Fe<sup>3+</sup> 或降低制备样品中 Fe<sup>3+</sup> 的含量, 因此, 探索最佳合成工艺势在必行。本实验用超导量子干涉仪 (SQUID) 测试样品中 Fe<sup>3+</sup> 的磁性。图 2 是 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品中 Fe<sup>3+</sup> 的磁性测定曲线, 在没有 Fe<sup>3+</sup> 存在的情况

图 2 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品的磁化曲线Fig.2 Magnetization curve of LiFePO<sub>4</sub>/C

下,所得磁化曲线应是直线。当 Fe<sup>3+</sup>存在时,在低磁场区会出现如图 2 所示的曲线<sup>[12]</sup>,曲线非线性化的程度能够反应出样品中 Fe<sup>3+</sup>的含量。图中 A、B 工艺条件的区别在于其二次煅烧温度,前者为 750 °C,而后者为 700 °C。由图可知,样品 B 在低磁场区非线性化的程度较小,可推断样品 B 中 Fe<sup>3+</sup>的含量较低,此时合成工艺为较好的选择。

### 2.3 XRD 分析

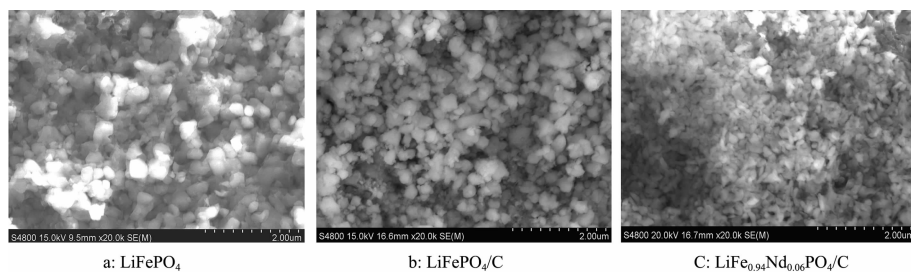
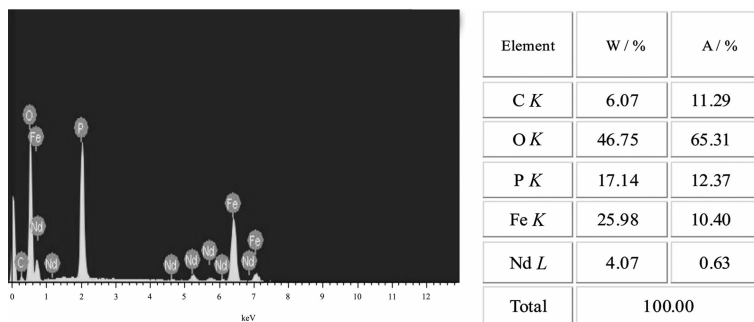
图 3 所示为 LiFePO<sub>4</sub> 标准 XRD 图与合成样品的 XRD 图。从图中可以看出,掺杂样品 LiFe<sub>0.94</sub>Nd<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub>/C 的各衍射峰的位置和相对强度与 LiFePO<sub>4</sub> 标准图基本一致且没有观察到杂质峰,说明微量的 Nd<sup>3+</sup>掺杂并没有改变 LiFePO<sub>4</sub> 的橄榄石型

图 3 LiFePO<sub>4</sub> 与 LiFe<sub>0.94</sub>Nd<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub>/C 样品的 XRD 图Fig.3 XRD patterns of LiFePO<sub>4</sub> and LiFe<sub>0.94</sub>Nd<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub>/C

晶体结构。此外,图中未观察到碳的任何晶相衍射峰,说明微量碳的添加也没有影响 LiFePO<sub>4</sub> 的晶体结构。

### 2.4 FE-SEM 和 EDS 分析

LiFePO<sub>4</sub> 的电化学性能受颗粒粒径的影响较大<sup>[13]</sup>,细化颗粒被证明是一种有效提高 LiFePO<sub>4</sub> 电化学性能的方法。本实验为了分析样品的表现形貌,对其进行了 FE-SEM 分析。图 4 是 LiFePO<sub>4</sub> 和 LiFe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C(x=0,0.06)样品的 FE-SEM 图。从图 a、b 可以看出:加入少量葡萄糖后所得样品的颗粒粒径有所降低,分析其原因,可能是由于葡萄糖在煅烧过程中碳化分解,产生的碳一方面抑制了 Fe<sup>3+</sup>的生成,一方面包覆

图 4 LiFePO<sub>4</sub> 与 LiFe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C(x=0, 0.06)样品的 FE-SEM 图Fig.4 FE-SEM images of LiFePO<sub>4</sub> and LiFe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C(x=0, 0.06)图 5 LiFe<sub>0.94</sub>Nd<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub>/C 样品的 EDS 分析图Fig.5 EDS spectrum of LiFe<sub>0.94</sub>Nd<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub>/C

在  $\text{LiFePO}_4$  颗粒表面,防止了  $\text{LiFePO}_4$  颗粒的团聚。比较 b、c 图可知:掺杂  $\text{Nd}^{3+}$  后的颗粒粒径(约 150 nm)明显小于未掺杂  $\text{Nd}^{3+}$  的(约 400 nm),说明掺杂少量  $\text{Nd}^{3+}$  可有效降低  $\text{LiFePO}_4$  的颗粒粒径。

$\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  样品的 EDS 分析结果显示:该样品中 Fe 和 Nd 元素的质量百分含量分别为 25.98% 和 4.07%, 原子百分比为 10.40% 和 0.63%, 与实验设计的掺杂比例相当,表明 Nd 已经固溶到  $\text{LiFePO}_4$  样品中。

## 2.5 电化学性能分析

### 2.5.1 循环稳定性

图 6 是  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0\sim0.08$ ) 样品在 0.2C 倍率下的放电容量和循环周期关系曲线。从图中可以看出,掺杂后样品的放电比容量均有明显提高,且随着掺杂量的增多,放电比容量逐渐增加,但当掺杂量为 8% 时,放电比容量有所下降。通过比较可以看出,当掺杂量为 6% 时,样品的电化学性能最好,即 6% 为最优离子掺杂量。

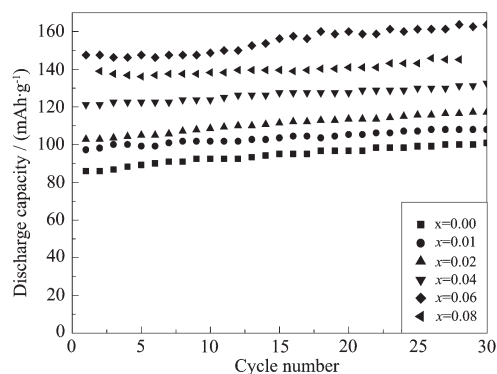


图 6  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0\sim0.08$ ) 样品在 0.2C 下的放电比容量和循环周期关系曲线

Fig.6 Discharge capacity as a function of cycle number for  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0\sim0.08$ ) at 0.2C rate

### 2.5.2 倍率放电性能

图 7 是  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  样品在不同放电倍率下(0.2C, 1C, 2C, 5C)的放电比容量和循环周期关系曲线。从图中可以看出随着放电倍率的增加,放电比容量逐渐下降,但同时我们还可以得出结论:微量  $\text{Nd}^{3+}$  的加入,能够提高  $\text{LiFePO}_4$  的高倍率放电性能,在 1C, 2C, 5C 下的最大放电比容量分别为 146.8、125.7 和 114.8  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为  $\text{Nd}^{3+}$  的掺杂在一定程度上细化了晶粒,使得  $\text{Li}^{+}$  的扩散路径变短,提高了其在  $\text{LiFePO}_4$  中扩散能力;另外,  $\text{Nd}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  电负性相近,更有助于  $\text{Nd}^{3+}$  掺入  $\text{LiFePO}_4$  晶格中,这种体相掺杂增加了晶格的无序化程度,引起了材料的

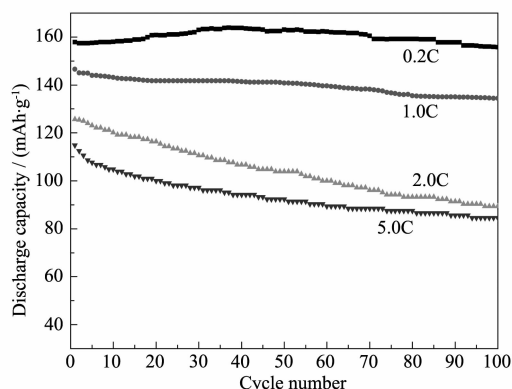


图 7  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  样品在不同倍率下的放电比容量和循环周期关系曲线

Fig.7 Discharge capacity as a function of cycle number for  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  at different rates

缺陷,易于  $\text{Li}^{+}$  的嵌入与脱出。这些综合因素的影响,使得其大电流性能得以提高。

### 2.5.3 首次充放电曲线分析

图 8 是  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  在 0.2C 下的首次充放电曲线。图 9 是  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  样品在不同倍率下的首次充放电曲线。

从图 8 我们可以看出:样品在掺杂了  $\text{Nd}^{3+}$  之后首次充放电曲线的电压平台变宽,且充放电曲线之间的间距变小,说明掺杂后的样品充放电效率和可逆性均得到明显改善。图 9 是  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4$  在不同倍率下首次充放电曲线,从图中可以看出:随着放电倍率的增大,充放电曲线之间的距离逐渐变大,充放电电压平台范围逐渐变窄甚至不明显,说明充放电效率和可逆性随之降低。这可能是因为较大放电电流密度下  $\text{LiFePO}_4$  中的  $\text{Li}^{+}$  在快速脱嵌过程中导致部分晶胞结构破坏,造成循环不可逆性加大。

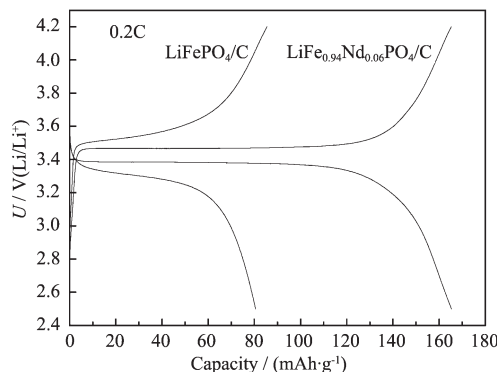


图 8  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  在 0.2C 下的首次充放电曲线

Fig.8 Initial charge-discharge curves of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  at 0.2C rate



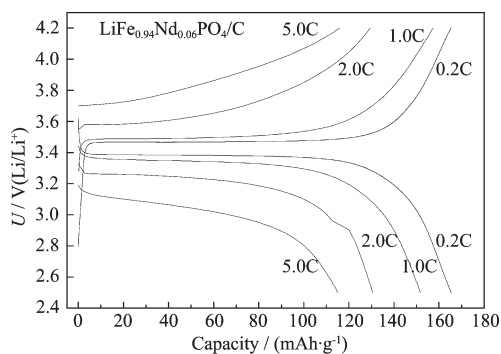


图 9  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  样品在不同放电倍率下的首次充放电曲线

Fig.9 Initial charge-discharge curves of  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  at different rates

### 2.5.4 实测理论容量

$\text{LiFePO}_4$  的理论容量是  $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 但是由于各种因素导致实际所得到的最大容量或大或小低于理论容量的数值。另外由于掺杂等因素, 使得样品的摩尔量与  $\text{LiFePO}_4$  有所变化。因此测定实际样品的理论容量就是很有意义的。我们根据  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  样品在不同较低倍率下的放电比容量, 采用外推法外推至放电倍率为零时, 测得  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  样品的实测理论容量约为  $168.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

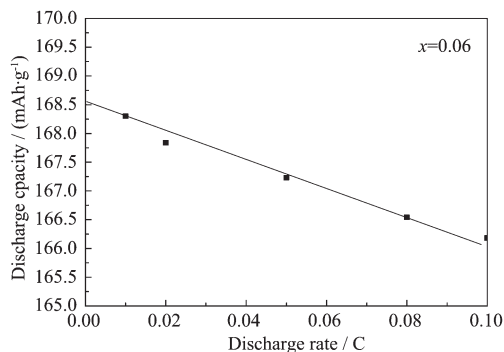


图 9  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  的实测理论容量

Fig.9 Measured theoretical capacity of  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$

## 3 结 论

(1) 采用 TG-DSC 和 SQUID 分别对前驱体进行热分析和样品中  $\text{Fe}^{3+}$  的磁性测定, 确定出合成样品的较好工艺条件为:  $\text{Nd}^{3+}$  的掺杂量为 6%(物质的量

分数)、预烧温度为  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 二次煅烧温度为  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、煅烧时间为 16 h。

(2) XRD 分析结果显示: 少量的  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂不仅不影响  $\text{LiFePO}_4$  的晶体结构, 还明显细化了样品的晶粒, 其中掺杂了 6% 的  $\text{Nd}^{3+}$  后的样品粒径由 400 nm 左右降低到 150 nm 左右。

(3) 当  $x=0.06$  时,  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4$  样品的电化学性能较好, 在 0.2C 下的最大放电比容量可达  $165.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 100 次循环后的容量保持率仍为 92.8%, 其在 1C、2C、5C 下的最大放电比容量分别为 146.8、125.7 和  $114.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(4)  $\text{LiFe}_{0.94}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$  样品的实测理论容量约为  $168.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

### 参考文献:

- [1] Pier P P, Daniela Z, Mauro P. *Electrochem. Acta*, **2001**, **46** (23):3517~3523
- [2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:1188~1194
- [3] Kwon S J, Kim C W, Jeong W T, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **137**(1):93~99
- [4] Yamada A, Chung S C, Kinokuma K. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(3):A224~A229
- [5] Zhaohui C. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(9):A1184~1189
- [6] TANG Zhi-Yuan(唐致远), RUAN Yan-Li(阮艳莉). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2005**, **63**(16):1500~1506
- [7] WANG Xiao-Jian(王小建), REN Jun-Xia(任俊霞), LI Yu-Zhan(李宇展), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(2):249~252
- [8] Chung S Y, Jason T B, Chiang Y M. *Nature Materials*, **2002**, **1**(2):123~128
- [9] Hu J Z, Xie J, Zhao X B, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2009**, **25**(3):405~409
- [10] Kang B, Ceder G. *Nature(Lett.)*, **2009**, **458**:189~193
- [11] YU Bo-Ling(于伯龄), JIANG Jiao-Dong(姜胶东). *Applied Thermal Analysis(实用热分析)*. Beijing: Textile Industry Press, **1990**. 114~120
- [12] Ait Salah A, Mauger A, Gendron F, et al. *Mater. Sci. Eng.*, **2006**, **B129**:232~244
- [13] Andersson A S, Thomas J O. *J. Power Sources*, **2001**, **97**~**98**: 498~502