

# 微量 Mn 掺杂 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的低温电化学性能

曾令杰, 龚强, 廖小珍\*, 何理, 何雨石, 马紫峰

上海交通大学化学化工学院化学工程系, 电化学与能源技术研究所, 上海 200240

\* 联系人, E-mail: liaoxz@sjtu.edu.cn

2009-12-12 收稿, 2010-05-27 接受

国家自然科学基金(20773087)、国家重点基础研究发展计划(2007CB209705)、上海科学技术委员会项目(09XD1402400, 09DZ1203603 和 09HJS000100)和浙江省重大科技专项(2006C11130)资助

**摘要** 通过 Mn 掺杂显著提高了 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的低温电化学性能. 微量 Mn 掺杂的 LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 材料在 0℃ 时以 1C 放电容量达到其在 20℃ 时放电容量的 95%, 而 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料相应只达到 85%. LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 材料在 -20℃ 以不同倍率放电时容量分别为 124.4 mA·h·g<sup>-1</sup> (0.1C), 99.8 mA·h·g<sup>-1</sup> (1C), 80.7 mA·h·g<sup>-1</sup> (2C) 和 70 mA·h·g<sup>-1</sup> (5C); 相对于 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的 120.5 mA·h·g<sup>-1</sup> (0.1C), 90.7 mA·h·g<sup>-1</sup> (1C), 70.4 mA·h·g<sup>-1</sup> (2C) 和 52.2 mA·h·g<sup>-1</sup> (5C) 有明显提高. 循环伏安测试表明, 微量 Mn 掺杂提高了 Li<sup>+</sup> 在 LiFePO<sub>4</sub> 晶格中的嵌入-脱出能力. 电导率测量和场发射扫描电子显微镜观察显示微量 Mn 掺杂不仅使 LiFePO<sub>4</sub> 材料本体电导率提高, 还使获得的 LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 材料晶粒细化, 从而使材料的电化学嵌脱锂能力显著提高.

## 关键词

磷酸铁锂  
锂离子电池  
锰离子掺杂  
低温性能

近年来, 磷酸铁锂正极材料以其成本低廉、环境友好及较高的容量<sup>[1-4]</sup>和较好的热稳定性, 成为应用于纯电动汽车、混合动力汽车的动力锂离子电池最有潜力的正极材料. 磷酸铁锂正极材料的商业化已经取得了长足的进步, 现已广泛应用于笔记本电脑、电动工具以及电动自行车等. 但是, 在成为纯电动汽车或混合动力汽车用电源之前, 磷酸铁锂正极材料仍有诸多问题亟待解决, 比如大倍率放电能力和低温性能. 通常, 在磷酸铁锂颗粒表面包覆碳<sup>[5-8]</sup>、减小颗粒尺寸<sup>[9-11]</sup>和阳离子掺杂<sup>[12]</sup>是解决其常温倍率性能的有效方法. 虽然很多研究工作通过开发新型低温电解液以提高锂离子电池低温性能<sup>[13-15]</sup>, 但提高 LiFePO<sub>4</sub>/C 电极材料本身的低温充放电性能也十分关键. 在我们最近的研究论文<sup>[16]</sup>中, 报道了 LiFePO<sub>4</sub>/C 正极材料在一种四元碳酸酯电解液中的低温充放电行为, 研究发现 LiFePO<sub>4</sub>/C 正极在低温条件下性能受到明显影响. 电荷传递阻抗的增加和锂离子的扩散

能力减弱是影响其低温性能的两个主要因素. 本文通过对 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料中的 Fe 元素进行微量 Mn 取代, 显著提高了 LiFePO<sub>4</sub>/C 正极材料的低温倍率性能.

## 1 实验

(i) 材料制备. 采用我们已报道的机械化学反应<sup>[17]</sup>法制备 LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 正极材料. 按化学计量比称取还原 Fe 粉、FePO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 以及一定量的蔗糖作为导电剂前驱体. 将上述原料充分混合均匀后置于玛瑙球磨罐中, 在行星式球磨机(Pulverisett 6)上以转速 450 r·min<sup>-1</sup> 球磨反应 24 h. 将得到的前驱体在氩气氛保护下 650℃ 焙烧 30 min, 得到产物 LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ ). 经元素分析测试得样品中碳的质量百分比约为 2.7%.

(ii) 表征与测试. 采用场发射扫描电子显微镜

(JSM-7401F) 观察粉末材料表面形貌. 采用 X 射线衍射仪(Philips 3100E)分析材料组成, 入射光采用 Cu 靶  $K\alpha$  线, 其波长为  $1.5418 \text{ \AA}$ , 扫描范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ . 材料的电导率采用直流四探针法测试, 将样品粉末压制成长条( $2 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ )并烧结. 测试时在常温下通入恒电流, 并采用数字电压表(Keithley 2420)记录响应电压.

材料的电化学性能测试采用 R2016 型扣式电池. 电极片制备时, 将样品粉末、乙炔黑和黏结剂 PVDF(溶于 NMP 溶剂中)以质量比 75:15:10 充分混合成料浆, 将料浆均匀地涂覆在铝箔上, 置于  $80^\circ\text{C}$  烘箱中烘干. 将电极片剪切成  $\phi 1.4 \text{ cm}$  圆片, 继续在真空干燥箱中  $120^\circ\text{C}$  烘 2 h 彻底除去溶剂. 电池装配在充满氩气的手套箱中进行, 采用 Li 片为负极, 电解液为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}+\text{EMC}(1:1:1:3, \text{ v/v})$ . 每片正极片上的活性物质密度大约为  $4.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 充放电测试采用 LAND 电池测试系统(武汉金诺电子有限公司). 采用 Solartron SI1287 进行循环伏安测试; 并以金属锂线和金属锂片分别为参比电极和对电极制备了三电极电池, 采用 Solartron SI1260 /SI1287 测试系统进行交流阻抗测试.

## 2 结果与讨论

$\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ )样品的 XRD 物相图谱见图 1. 锰掺杂样品的衍射图谱与未掺杂的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  基本一致. 样品的 XRD 衍射峰表明材料结构为正交晶系  $Pnmb$  空间群的单相橄榄石型, 未

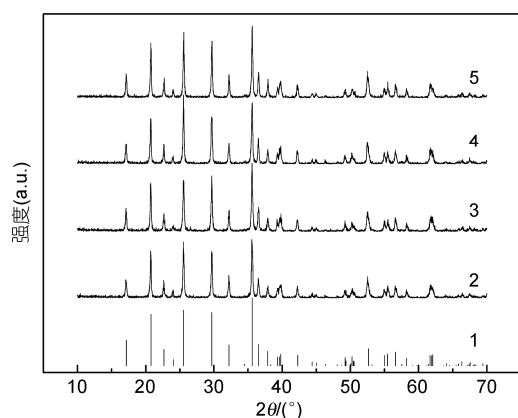


图 1  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ )样品和标准  $\text{LiFePO}_4$  的 XRD 图谱

1, 标准  $\text{LiFePO}_4$ ; 2,  $x=0$ ; 3,  $x=0.02$ ; 4,  $x=0.04$ ; 5,  $x=0.06$

发现杂质相. Molenda 等人<sup>[18]</sup>也报道过  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )在全部 Mn 取代范围内表现为单相结构的特性.

图 2 是  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ )样品在  $20^\circ\text{C}$  下 1C 充放电的曲线图. 图中锰掺杂样品的充电曲线与放电曲线间的电压差相比于  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  有明显减小, 这表明锰掺杂材料的电极极化更小.  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  放电容量达到  $137.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 显示出最好的电化学性能; 随着锰掺杂量的增加,  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0.04, 0.06$ )的放电容量随之减小. 因此本论文重点讨论  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  的低温性能, 并与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  比较.

图 3 是  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料在不同温度下、以 1C 放电的充放电曲线.  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  充放电曲线间的电压差相比于  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  更小; 而随着温度的降低,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  放电容量的减小速度比  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  慢. 由此可以看出  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  材料表现出优于  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的低温性能.  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  的放电容量为  $137.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ),  $131.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $0^\circ\text{C}$ ),  $99.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ) 和  $70.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ), 而  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的放电容量为  $134.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ),  $113.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $0^\circ\text{C}$ ),  $90.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ) 和  $69.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ). 可以发现,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  在  $0^\circ\text{C}$  时放电容量可达到  $20^\circ\text{C}$  时的 95%, 而  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  为 85%.

$\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  在  $-20^\circ\text{C}$  时的倍率性能如图 4 所示. 测试时电池先以恒电流  $34 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

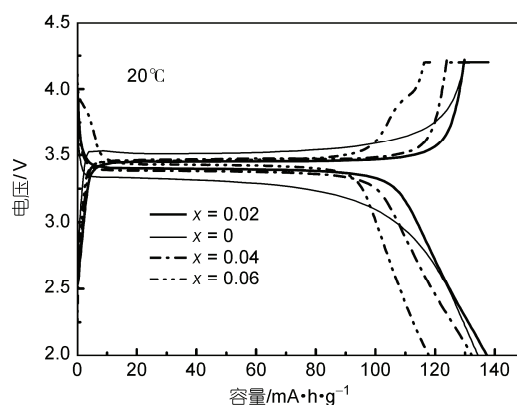


图 2  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ )样品在  $20^\circ\text{C}$  下 1C 充放电曲线

电解液为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}+\text{EMC}(1:1:1:3, \text{ v/v})$

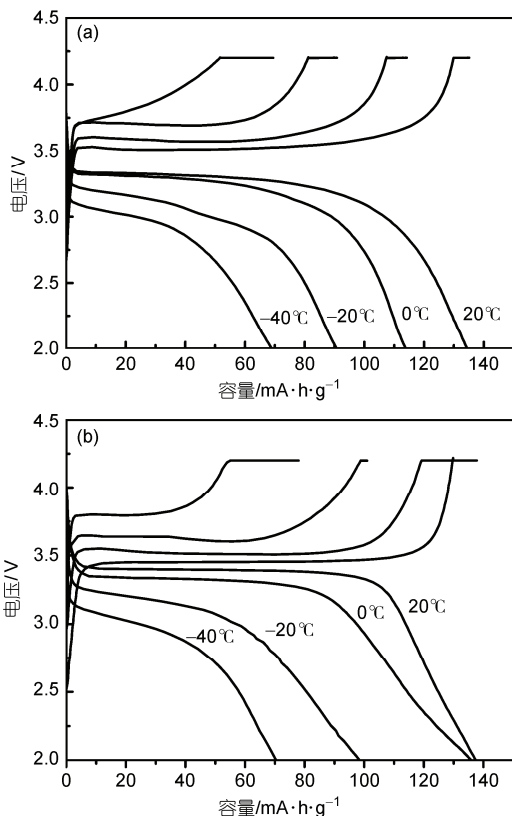


图3 LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 和 LiFePO<sub>4</sub>/C 正极在不同温度下以1C充放电曲线对比图  
(a) LiFePO<sub>4</sub>/C; (b) LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C

(0.2C)充电至4.2 V, 再以不同倍率放电至2.0 V. 由图可见, 电池以低倍率17 mA/g(0.1C)放电时, LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 和 LiFePO<sub>4</sub>/C 放电容量分别为124.4 mA·h·g<sup>-1</sup>和120.5 mA·h·g<sup>-1</sup>. 随着放电倍率增大, LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 样品表现出较好的倍率性能, 放电容量分别为99.8 mA·h·g<sup>-1</sup> (1C), 80.7 mA·h·g<sup>-1</sup> (2C)和70 mA·h·g<sup>-1</sup> (5C); 而相应LiFePO<sub>4</sub>/C的放电容量为90.7 mA·h·g<sup>-1</sup> (1C), 70.4 mA·h·g<sup>-1</sup> (2C)和52.2 mA·h·g<sup>-1</sup> (5C). 同时, 相比于LiFePO<sub>4</sub>/C材料, LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 材料的放电平台更加稳定, 这表明后者极化较小.

图5是LiFePO<sub>4</sub>/C和LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C在-20°C下循环伏安曲线图. LiFePO<sub>4</sub>/C样品的阳极峰电位为3.77 V, 阴极峰电位为3.16 V(vs. Li<sup>+</sup>/Li), 显示出较宽的氧化还原峰. 与此相比, LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C样品的氧化还原峰电位差更小, 峰形更尖锐. 这个结果与充放电测试结果吻合, 表明在LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C材料晶格中锂离子更易嵌入和脱出.

2750

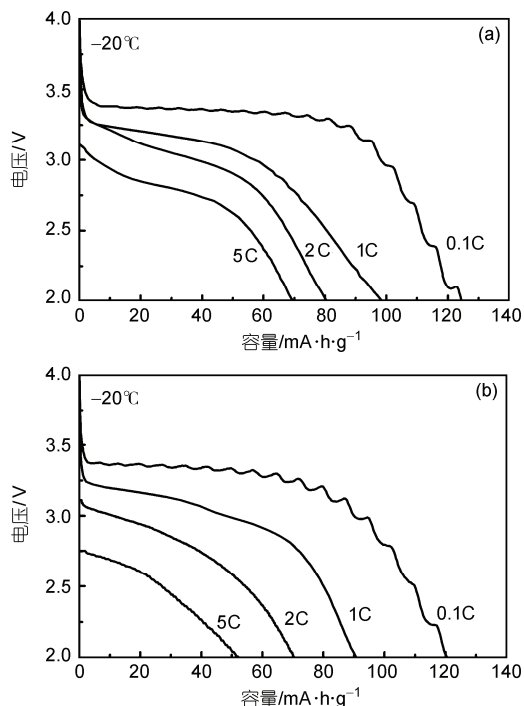


图4 LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C (a) 和 LiFePO<sub>4</sub>/C (b) 正极在-20°C下倍率性能图

电解液为1.0 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC+DEC+EMC (1:1:1:3, v/v)

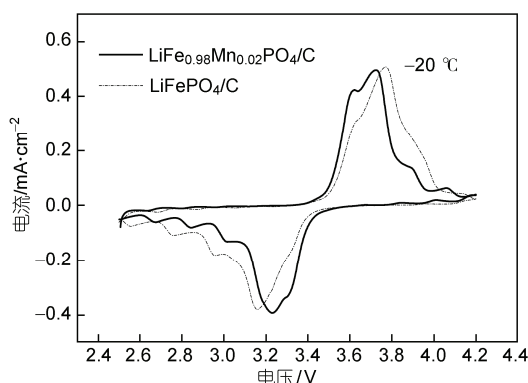


图5 LiFePO<sub>4</sub>/C 和 LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 在-20°C下循环伏安图  
扫描速度为0.1 mV/s

为了进一步分析锰掺杂对LiFePO<sub>4</sub>/C材料电化学性能的影响, 采用LiFePO<sub>4</sub>/C和LiFe<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C正极片组装三电极电池, 在不同温度下进行电化学阻抗测试. 测试前电池先以1C充放电60个循环, 然后将电池以0.05C充电至4.2 V, 再放电至放电深度(DOD)为20%状态; 将电池静置8 h后进行阻抗测试, 结果如图6所示. 可以看出, 材料在不同温度的阻抗谱图都表现为中高频段出现两个重叠的半圆,

在低频段为一条直线. 高频段与实轴的截距用  $R_s$  表示, 代表电解质溶液和集流体的阻抗. 高频段的半圆代表正极活性物质颗粒与集流体间和正极活性物质颗粒间的接触阻抗  $R_p$  和相应的固相元件  $Q_p$ . 中频段的半圆反映了电荷传递反应的阻抗  $R_t$  和相应的固相元件  $Q_t$ . 低频段所包含的信息则反应了电极本体中锂离子的扩散阻抗. 拟合等效电路见图 6(c), 由此计算出在不同温度下的  $R_s$ ,  $R_p$  和  $R_t$  见表 1 所示.

电极本体中锂离子的扩散系数可根据阻抗谱中低频段的直线部分(Warburg 阻抗)进行计算, 计算公式<sup>[19]</sup>如下

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}, \quad (1)$$

其中  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $A$  为电极的表面积,  $n$  为反应电荷数,  $F$  为法拉第常数,  $C$  为锂离子浓度,  $\sigma$  为 Warburg 系数. 其中 Warburg 系数  $\sigma$  与 Warburg 阻抗的实部  $Z_{re}$  的关系为

$$Z_{re} = R_s + R_p + R_t + \sigma\omega^{-1/2}, \quad (2)$$

其中  $R_s$  为电解质溶液和集流体的阻抗,  $R_p$  为正极活性物质颗粒与集流体间和正极活性物质颗粒间的接触阻抗,  $R_t$  为电荷传递反应的阻抗,  $\sigma$  为 Warburg 系数,  $\omega$  为角频率.

将  $Z_{re}$  对  $\omega^{-1/2}$  作图在低频区为一直线, 斜率即为  $\sigma$ , 而扩散系数可由(1)式计算得到. 结果见表 1.

从表 1 可见, 与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  相比,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  正极的  $R_p$  和  $R_t$  较小, 扩散系数  $D$  则较大. 因此, 微量锰掺杂不但可以减小界面电荷传递阻抗, 而且加强了锂离子在电极颗粒中扩散能力.  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  在晶体结构中的共存提高了材料本征电荷传递能力. 电导率测试  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4$  电导率为  $1.68 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 而纯  $\text{LiFePO}_4$  为  $1.08 \times 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 图 7 是  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  的场发射扫描电子显微镜图. 可以看到  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  的颗粒尺寸比  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  小.  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  颗粒尺寸

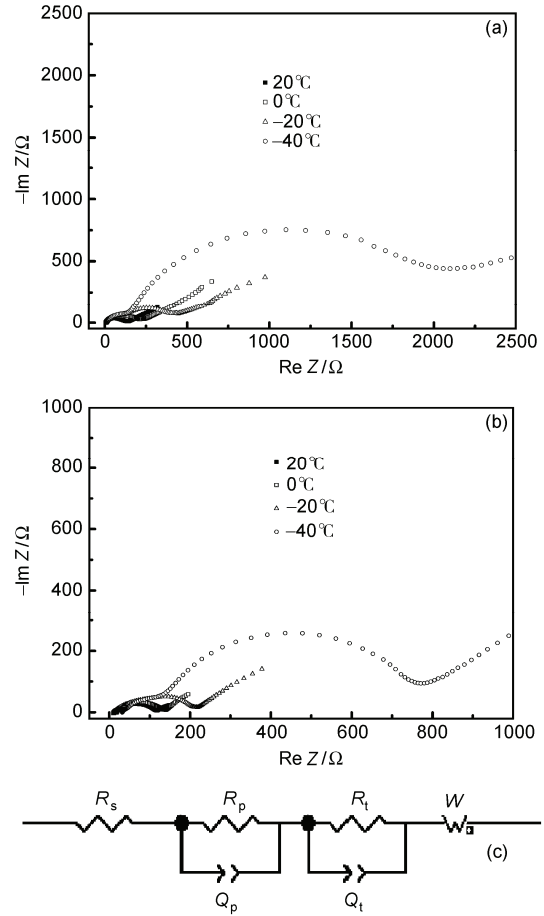


图 6 (a)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  正极(20%DOD); (b)  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  正极(20%DOD)在不同温度下的交流阻抗图; (c) 等效电路图

的减小可以提高其活性表面积, 同时缩短锂离子扩散路径, 因而提高其电化学性能.

### 3 结论

提高磷酸铁锂的低温性能是使其成功商业化的重要课题之一. 本文研究指出, 在  $\text{LiFePO}_4$  晶格结构中将  $\text{Fe}$  位进行微量  $\text{Mn}$  取代是提高其低温倍率性能的有效手段.  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  正极在  $-20^\circ\text{C}$  时的

表 1 等效电路拟合计算阻抗参数结果及  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  和  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  正极(20%DOD)锂离子扩散系数

温度	$\text{LiFePO}_4/\text{C}$				$\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$			
	$R_s/\Omega$	$R_p/\Omega$	$R_t/\Omega$	$D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$R_s/\Omega$	$R_p/\Omega$	$R_t/\Omega$	$D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
20°C	4.7	86.9	98.2	$1.7 \times 10^{-12}$	11.1	38.3	90.43	$5.5 \times 10^{-12}$
0°C	5.9	101.1	124.3	$1.6 \times 10^{-12}$	13.2	43.1	104.3	$4.8 \times 10^{-12}$
-20°C	7.9	120.0	315.1	$2.1 \times 10^{-13}$	18.6	94.0	150.1	$1.4 \times 10^{-12}$
-40°C	13.0	126.3	2005.4	$2.1 \times 10^{-14}$	33.2	122.7	610.2	$3.4 \times 10^{-13}$

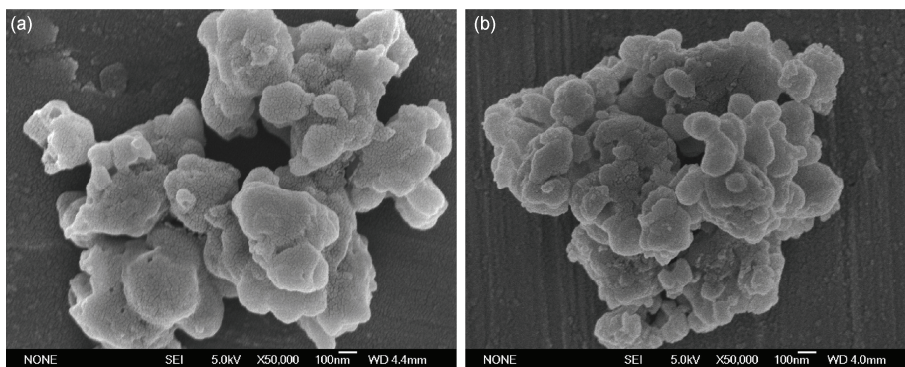


图7 场发射扫描电子显微镜图

(a)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ; (b)  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ 

放电容量为  $124.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  (0.1C),  $99.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  (1C),  $80.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  (2C)和  $70 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  (5C), 而  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  只有  $120.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  (0.1C),  $90.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  (1C),  $70.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  (2C)和  $52.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  (5C). EIS

测试表明, 与  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  相比,  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  表现出较小的界面电荷传递阻抗和较好的锂离子扩散能力. 因此, 微量锰掺杂使得  $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$  表现出较好的低温性能.

## 参考文献

- 1 Padhi A K, Nanjundswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1188—1194
- 2 Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized  $\text{LiFePO}_4$  for lithium battery cathodes. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A224—A229
- 3 Goodenough J B. Cathode materials: A personal perspective. *J Power Sources*, 2007, 174: 996—1000
- 4 Zaghbi K, Charest P, Guerfi A, et al. Safe Li-ion polymer batteries for HEV applications. *J Power Sources*, 2004, 134: 124—129
- 5 Ravet N, Goodenough J B, Besner S, et al. Improved iron based cathode material. In: Nazri G A, Thackeray M, Ohzuku T, et al, eds. Proceedings of the 196th ECS Meeting, 1999 Oct 17—22, Honolulu, Hawaii. Pennington: The Electrochemical Society Inc, 1999, 99:127
- 6 Barker J, Saide M Y, Swoyer J L. Lithium iron(II) phospho-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: A53—A55
- 7 Liao X Z, Ma Z F, He Y S, et al. Electrochemical behavior of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A1969—A1973
- 8 Kim K, Jeong J H, Kim I J, et al. Carbon coatings with olive oil, soybean oil and butter on nano- $\text{LiFePO}_4$ . *J Power Sources*, 2007, 167: 524—528
- 9 Prosini P P, Carewska M, Scaccia S, et al. A new synthetic route for preparing  $\text{LiFePO}_4$  with enhanced electrochemical performance. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A886—A890
- 10 Wang B, Qiu Y, Ni S. Ultrafine  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials synthesized by chemical reduction and lithiation method in alcohol solution. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 843—847
- 11 Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. Characterization of  $\text{LiFePO}_4$  as the cathode material for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 508—511
- 12 Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat Mater*, 2002, 1: 123—128
- 13 Zhang S S, Xu K, Jow T R. An improved electrolyte for the  $\text{LiFePO}_4$  cathode working in a wide temperature range. *J Power Sources*, 2006, 159: 702—707
- 14 Smart M C, Ratnakumar B V, Whitcanack L D, et al. Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes. *J Power Sources*, 2003, 119—121: 349—358
- 15 Smart M C, Ratnakumar B V, Behar A, et al. Gel polymer electrolyte lithium-ion cells with improved low temperature performance. *J Power Sources*, 2007, 165: 535—543
- 16 Liao X Z, Ma Z F, Gong Q, et al. Low-temperature performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 691—694
- 17 Liao X Z, Ma Z F, Wang L, et al. A novel synthesis route for  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7: A522—A525
- 18 Molenda J, Ojczyk W, Świerczek K, et al. Diffusional mechanism of deintercalation in  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  cathode material. *Solid State Ionics*, 2006, 117: 2617—2624
- 19 Liu H, Li C, Zhang H P, et al. Kinetic study on  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposites synthesized by solid state technique. *J Power Sources*, 2006, 159: 717—720