

LiFePO₄/C 多层膜的制备及电化学性能研究

陈昶¹, 曹凤红¹, 邓迟¹, 徐要辉¹, 刘春海², 张伟^{3,4}

(1.乐山师范学院 物理与电子工程学院, 四川 乐山 614000;

2.成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059; 3.四川理工学院 分析测试中心, 四川 自贡 643000; 4.材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要: **目的** 研究 LiFePO₄/C 多层膜在不同的调制周期下的电化学性能。**方法** 采用多靶磁控溅射方法, 在 304 不锈钢基底上, 先沉积 10 nm Ti 薄膜作为阻挡层, 然后交替沉积 LiFePO₄ 薄膜和 C 薄膜, 制备三组不同调制周期的 [LiFePO₄/C]_n 多层膜。通过扫描电子显微镜 (SEM) 及其附带的 EDS 能谱仪对退火前和经 500 °C 退火 2 h 后的不同调制周期 [LiFePO₄/C]_n 多层膜的截面形貌、成分进行表征, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对退火前和经 500 °C 退火 2 h 后的 LiFePO₄ 薄膜及不同调制周期 [LiFePO₄/C]_n 多层膜的结构进行表征, 利用激光显微拉曼光谱仪 (Raman) 分析经 500 °C 退火 2 h 后不同调制周期 [LiFePO₄/C]_n 多层膜中的 C 结构, 利用循环伏安和恒流充放电法对 LiFePO₄ 薄膜和不同调制周期 [LiFePO₄/C]_n 多层膜的电化学性能进行测试。**结果** 调制周期为 7.5 次的 [LiFePO₄ (160 nm)/C (16 nm)]_{7.5} 多层膜中的碳石墨化程度高于调制周期为 15 次的 [LiFePO₄ (80 nm)/C (8 nm)]₁₅ 和调制周期为 5 次的 [LiFePO₄ (240 nm)/C (24 nm)]₅ 多层膜, 且具有更好的充放电容量和倍率性能。在 0.1 C 放电倍率下, [LiFePO₄ (160 nm)/C (16 nm)]_{7.5} 多层膜的放电容量为 151 mAh/g, 在 5 C 高放电倍率下的放电容量为 30 mAh/g。**结论** 适当的调制周期下, LiFePO₄/C 多层膜具有良好的电化学性能。

关键词: 多靶磁控溅射; 304 不锈钢; LiFePO₄/C 多层膜; 调制周期; 石墨化程度; 电化学性能

中图分类号: O646.54; TM911.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)02-0076-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.02.011

Preparation and Electrochemical Properties of LiFePO₄/C Multilayer

CHEN Chang¹, CAO Feng-hong¹, DENG Chi¹, XU Yao-hui¹, LIU Chun-hai², ZHANG Wei^{3,4}

(1.School of Physics and Electronic Engineering, Leshan Normal University, Leshan 614000, China;

2.School of Materials and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

3.Analysis and Test Center, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China;

4.Key Laboratory for Material Corrosion and Protection of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the electrochemical properties of LiFePO₄/C multilayer films in different modulation periods. 10 nm Ti film was deposited on 304 stainless steel as the barrier layer by multi-target magnetron sputtering and then the LiFePO₄/C films were deposited alternately to prepare three [LiFePO₄/C]_n multilayer films with different modulation periods.

收稿日期: 2018-07-19; 修订日期: 2018-09-08

Received: 2018-07-19; Revised: 2018-09-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51201111); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目 (2015CL04); 乐山师范学院校级培育计划青年项目 (z16005); 乐山市科技局重点研究项目 (18JZD098)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51201111), Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province (2015CL04), School-level Leshan Normal University Youth Project of the Incubation Programme (z16005), Key Research Project of Leshan Science and Technology Bureau (18JZD098)

作者简介: 陈昶 (1990—), 男, 硕士, 助教, 主要研究方向为薄膜锂离子电池电极改性。邮箱: 13118089794@163.com

Biography: CHEN Chang (1990—), Male, Master, Teaching assistant, Research focus: thin film lithium ion battery electrode modification. E-mail: 13118089794@163.com

The cross-sectional morphology and composition of [LiFePO₄/C]_n multilayer films with different modulation periods before and after annealing at 500 °C for 2 h were characterized by SEM and EDS. The structure of LiFePO₄ film and [LiFePO₄/C]_n multilayer films with different modulation periods before and after annealing at 500 °C for 2 h was characterized by XRD. The C structure of [LiFePO₄/C]_n multilayer films with different modulation periods after annealing at 500 °C for 2 h was characterized by Raman. The electrochemical property of LiFePO₄ film and [LiFePO₄/C]_n multilayer films with different modulation periods was evaluated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests. The degree of graphitization in [LiFePO₄ (160 nm)/C(16 nm)]_{7.5} (the modulation cycle of 7.5 times) multilayer was higher than that in [LiFePO₄ (80 nm)/C(8 nm)]₁₅ (the modulation cycle of 15 times) and [LiFePO₄ (240 nm)/C(24 nm)]₅ (the modulation cycle of 5 times) multilayers. The [LiFePO₄ (160 nm)/C(16 nm)]_{7.5} multilayer had better charge-discharge capacity and rate performance than the [LiFePO₄ (80 nm)/C(8 nm)]₁₅ and [LiFePO₄ (240 nm)/C(24 nm)]₅ multilayers. The specific capacity of [LiFePO₄ (160 nm)/C(16 nm)]_{7.5} was 151 mAh/g at 0.1 C, and the specific capacity was 30 mAh/g at 5 C. LiFePO₄/C multilayer has good electrochemical properties under the appropriate modulation period.

KEY WORDS: multi-target magnetron sputtering; 304 stainless steel; LiFePO₄/C multilayer; modulation period; graphitization degree; electrochemical property

薄膜锂离子电池是微电子机械系统 (MEMS)、智能卡、植入式医疗系统以及纳米发电机的理想微电源和储能元件。随着 MEMS 等微型系统高度集成化和功能多样化的发展,要求为之供电的薄膜锂离子电池具有高功率密度和高充放电循环寿命。薄膜锂离子电池性能的提升主要受限于薄膜正极材料的电化学性能。目前,研究较多的橄榄石型 LiFePO₄ 正极材料^[1],因其具有较高的理论放电容量 (170 mAh/g)、充放电平台为 3.5 V(vs. Li/Li⁺)、成本低、无毒性、含量丰富以及安全性好等优点,可用于制备高能量密度的薄膜锂离子电池。

LiFePO₄ 固有的低电导率和锂离子扩散速率^[2-3]致其具有较低的充放电容量和短的循环寿命。为提高 LiFePO₄ 薄膜电化学性能,研究者采用多种手段,如掺杂 Ag、Au 等制备 LiFePO₄-Ag^[4]或 LiFePO₄-Au^[5]薄膜,以及通过混碳制备 LiFePO₄/C 复合薄膜^[6-7],以改善电极的电导率,提高薄膜电极充放电容量。其中, LiFePO₄ 薄膜中混碳是提高薄膜电极电化学性能的重要方法。Lu 等人^[6]采用脉冲激光沉积法制备碳的物质的量分数为 2% 的 LiFePO₄/C 复合薄膜,其电导率可达 1.6×10^{-7} S/cm,在 0.7 C 下放电容量为 10 μAh·μm/cm²。Chiu 等人^[7]用离子化磁控溅射制备碳的质量分数为 3% 的 LiFePO₄/C 复合薄膜,其电导率可提高至 10^{-3} S/cm,放电容量达到 150 mAh/g。碳在 LiFePO₄ 中的均匀分布有利于提高其充放电容量^[8-16]。此外,Liu 等人^[17]在 LiFePO₄ 薄膜表面沉积 10 nm 碳薄膜,其在 1 C 的倍率下,经 450 次充放电循环后,容量仅衰减 0.014%。碳均匀分布于 LiFePO₄ 薄膜表面,可有效增强其充放电循环寿命。可见,碳在 LiFePO₄ 薄膜中不同分布,在提高 LiFePO₄/C 薄膜电极的充放电容量和倍率性能上是有差异的。

鉴于此,进一步完善碳在 LiFePO₄ 薄膜中分布,并研究其对电化学性能的影响十分必要。本文采用多靶磁控溅射技术,在 304 不锈钢基体上,制备不同调

制周期的[LiFePO₄/C]_n 多层膜,退火后制得晶化多层膜,并对其微观结构、电化学性能进行对比研究。

1 实验

1.1 [LiFePO₄/C]_n 多层膜的制备

实验采用成都齐兴真空镀膜技术有限公司研制的 QX-550 高真空磁控溅射设备。样品台位于真空腔上方,金属 Ti 靶 (纯度 99.999%)、陶瓷 LiFePO₄ 靶 (纯度 99.995%) 以及高纯碳靶 (99.999%) 分别单独放置于下方三个溅射靶台上。工作氛围为高纯氩气,纯度为 99.999%。基片采用尺寸为 φ15.8 mm 的 304 不锈钢,经 2000# 水砂纸打磨后,依次放入纯度为 99.5% 的丙酮和纯度为 99.7% 的无水乙醇中,利用超声波清洗仪分别清洗 15 min。为去除表面吸附物和研磨损伤层,在本底真空优于 2×10^{-4} Pa 条件下,对基片进行直流反溅清洗,反溅功率为 80 W,气压为 2 Pa,时间为 15 min。在溅射前,先对靶材进行预溅射,除去靶材表面的杂质或者氧化物。预溅射完成后,先沉积 10 nm Ti 膜,后交替沉积 LiFePO₄ 薄膜和碳薄膜。制备 LiFePO₄/C 多层膜系及 LiFePO₄ 薄膜分为四组:样品 A1 为 LiFePO₄ 薄膜,样品 A2 为调制周期 LiFePO₄ 80 nm 和 C 8 nm 多层膜,样品 A3 为调制周期 LiFePO₄ 160 nm 和 C 16 nm 多层膜,样品 A4 为调制周期 LiFePO₄ 240 nm 和 C 24 nm 多层膜。样品编号及制备工艺参数详见表 1。

1.2 结构表征

用德国布鲁克 X 射线衍射仪 (XRD, D2 PHASER) 检测多层膜晶体结构 (Cu-Kα, 30 kV, 10 mA)。用场发射扫描电镜 (FESEM, 日立 S-4800) 及其附带能谱仪对多层膜截面形貌以及成分进行检测。用美国 Thermo Scientific DXR 型激光显微拉曼光谱仪测试薄膜中碳的拉曼光谱。

表 1 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜样品编号及制备工艺参数
Tab.1 Number and technological parameters of $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ multilayer sample

| Number of samples | LiFePO_4 layer thickness/nm | Carbon layer thickness/nm | Sputtering pressure (LiFePO_4/C)/Pa | Sputtering power (LiFePO_4/C)/W | Cycle times |
|-------------------|--------------------------------------|---------------------------|---|---|-------------|
| A1 | 1200 | 0 | 1/0 | 50 | 0 |
| A2 | 80 | 8 | 1/0.4 | 50/80 | 15 |
| A3 | 160 | 16 | 1/0.4 | 50/80 | 7.5 |
| A4 | 240 | 24 | 1/0.4 | 50/80 | 5 |

1.3 电化学性能测试

采用高精度微量天平 (Mettler Toledo, XS105 dualRange) 测量样品质量。采用恒电流充放电法测定材料的比容量和循环性能。在无水厌氧手套箱 (Super (1220/750/90)) 内组装成扣式电池 (CR2032), 以金属锂片为负极, 电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积分数比为 1:1)。用电池电化学性能测试系统 (LAND CT2001A) 测试材料的充放电比容量, 充放电倍率分别为 0.1、0.2、0.5、1、2、5 C, 充放电电压范围为 2.5~4.2 V。

2 结果与讨论

2.1 截面形貌及成分

图 1 是不同调制周期 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜 500 °C 退火前、后的截面形貌。从图 1 中可以看出, 样品 A2、A3、A4 的厚度均约为 1.2 μm 。样品 A3 在沉积

态下有明显的多层结构 (图 1c), 样品 A2 和 A4 未见多层结构, 样品 A2 呈柱状生长 (图 1a)。经 500 °C 退火 2 h 后, 样品 A2、A3、A4 均出现明显的孔洞等缺陷 (图 1b、d、f)。这是由于沉积态薄膜中含有氩气分子和碳, 在热效应驱动下, 其会沿着柱状间隙扩散或脱离; 此外, 非晶态薄膜在退火过程中会发生晶化, 原子排列变得更规则密集, 尺寸发生了收缩。综合上述两种原因, 样品 A2、A3、A4 经 500 °C 退火 2 h 后, 形成孔洞。这些孔洞增大了电极材料的比表面积, 可以实现电极材料与电解液的充分接触, 为 Li^+ 的扩散提供了快速通道, 有效提高了法拉第反应的效率, 从而提高电极材料的电化学性能^[18-19]。进一步对未有明显层状的样品 A2 进行截面 EDS 线扫描测试 (图 2a), 结果表明, 每间隔约 90 nm 厚度 LiFePO_4 , 出现碳周期增强信号, 这与调制周期 $[\text{LiFePO}_4(80 \text{ nm})/\text{C}(8 \text{ nm})]_{15}$ 相符。500 °C 退火后的截面 EDS 线扫描说明 (图 2b), 碳明显扩散, 并均匀分布于 LiFePO_4 薄膜中, 柱状生长有利于碳在薄膜中的扩散。

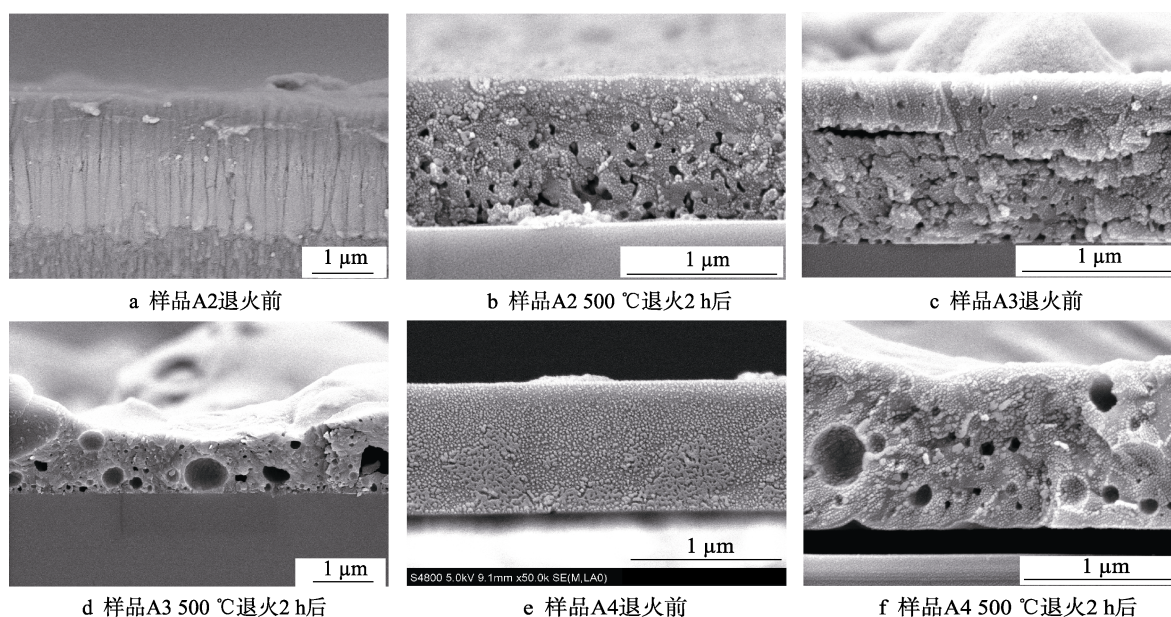


图 1 样品 A2、A3、A4 退火前和 500 °C 退火 2 h 后的截面形貌

Fig.1 Cross-sectional morphologies of sample A2, A3 and A4 before and after annealing at 500 °C for 2 h:

a) sample A2 before annealing; b) sample A2 after annealing at 500 °C for 2 h; c) sample A3 before annealing; d) sample A3 after annealing at 500 °C for 2 h; e) sample A4 before annealing; f) sample A4 after annealing at 500 °C for 2 h

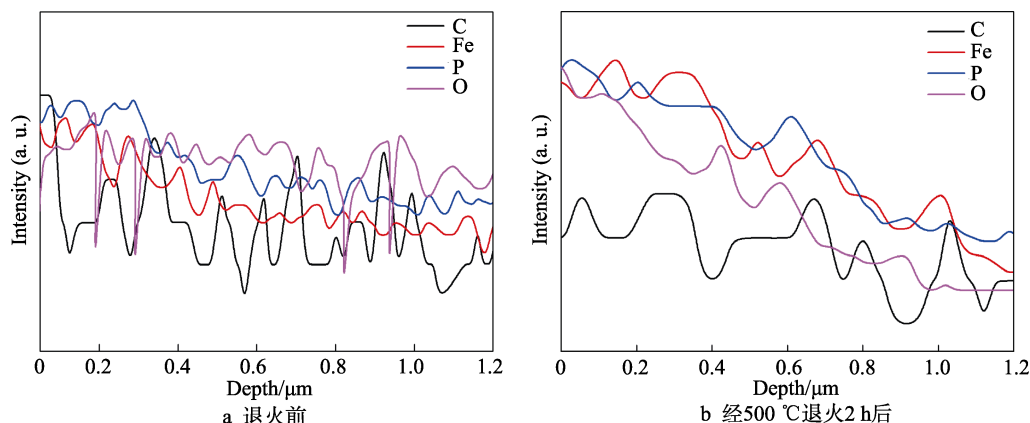


图 2 样品 A2 退火前和 500 °C 退火 2 h 后的截面 EDS 线扫描图谱

Fig.2 EDS line scanning pattern for cross section of sample A2 before and after annealing at 500 °C for 2 h:

a) before annealing; b) after annealing at 500 °C for 2 h

2.2 晶体结构

图 3 为 LiFePO_4 薄膜和不同调制周期 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜样品 500 °C 退火 2 h 的 XRD 图谱。可以看出, 沉积态 LiFePO_4 薄膜和不同调制周期的 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜为非晶态 (图 3a), 未出现碳薄膜衍射峰, 这是由于所沉积的碳薄膜较薄。经 500 °C 退火 2 h 后,

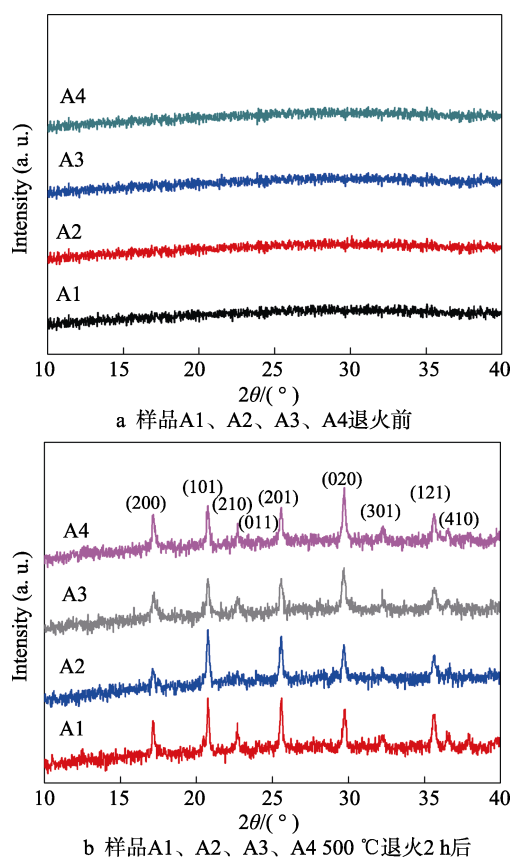


图 3 样品 A1、A2、A3、A4 退火前和 500 °C 退火 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of sample A1, A2, A3 and A4 before and after annealing at 500 °C for 2 h: a) sample A1, A2, A3 and A4 before annealing; b) sample A1, A2, A3 and A4 after annealing at 500 °C for 2 h

LiFePO_4 薄膜和不同调制周期的 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜全部晶化, 其峰位与标准图谱 (PDF#01-070-6684) 卡片相符, 无其他杂相和碳衍射峰出现, 这与 LiFePO_4/C 复合薄膜测试结果一致^[20-21]。

2.3 拉曼光谱

进一步对晶化 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜样品进行拉曼测试, 以确定碳的结构。图 4 为不同调制周期样品 500 °C 退火 2 h 的拉曼图谱。可以看出, 未出现 Fe—O 和 PO_4^{3-} 峰, 而在 1353 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处出现的峰, 分别是碳的特征 D 峰和 G 峰。G 峰来源于 sp^2 碳原子键的伸缩振动, 是石墨的特征峰; D 峰来源于碳环的呼吸振动, 与石墨片边缘的晶格对称性破缺、缺陷、晶型的不完整性以及石墨片层间堆垛的无序化有关^[22]。通常用两者强度之比的 R 值 (I_D/I_G) 表征石墨的无序化或结晶性程度。 R 值越小, 石墨化程度越高, 反之亦然。A2、A3、A4 三组不同调制周期 LiFePO_4/C 多层膜样品中, 样品 A3 的石墨化程度最高。这是由于受退火温度的影响, 碳薄膜内部分子热运动加剧, 引起其内部晶格缺陷数量减少, 从而使无定形碳部分转变为石墨化结构的碳, 其中样品 A3 转变程度最大, 即其石

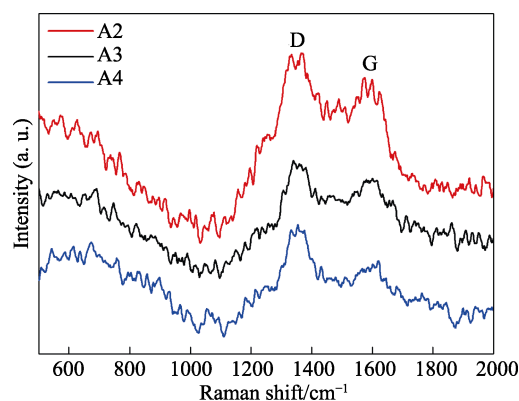


图 4 样品 A2、A3、A4 500 °C 退火 2 h 后的拉曼图谱
Fig.4 Raman spectra of sample A2, A3 and A4 after annealing at 500 °C for 2 h

墨化程度最大,表现出良好的导电性能,有利于提高 LiFePO_4/C 多层膜电极的电化学性能^[23-25]。

2.4 电化学性能

在确定 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜的晶体结构和薄膜中碳的结构后,对不同调制周期的多层膜电极进行电化学性能测试。图 5 是 500 °C 退火 2 h 的 LiFePO_4 薄膜和不同调制周期 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜 0.1 C 充放电曲线。可以看出,样品 A1、A2、A3、A4 都具有平稳的 3.4 V 充放电平台,其放电比容量分别达到 80、130、151、116 mAh/g。不同调制周期 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜的放电比容量均高于 LiFePO_4 薄膜,说明多层碳膜能有效提高材料的放电比容量。该结果与 Lu^[6]、Chiu^[7] 及 Bajars^[11] 等人制备的 LiFePO_4/C 复合薄膜充放电容量相当。比较样品 A2、A3、A4 的放电比容量结果,样品 A3 的比容量最高。这与样品中石墨化程度相关,石墨化程度越高,电子电导性能越好,有效提高了电池的放电比容量^[22]。

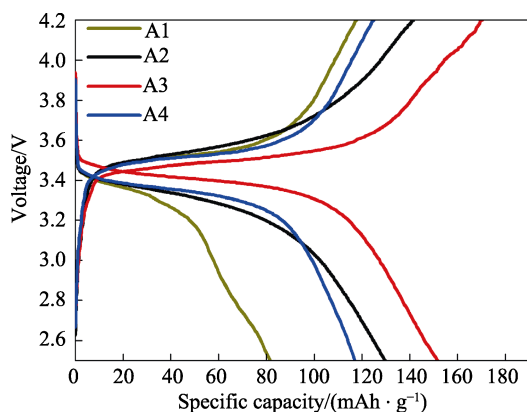


图 5 样品 A1、A2、A3、A4 在 0.1 C 倍率下的充放电曲线
Fig.5 Charge and discharge curves of sample A1, A2, A3 and A4 at 0.1 C

图 6 是 LiFePO_4 薄膜与不同调制周期 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜不同倍率放电循环性能曲线。可以看出,随着放电倍率的升高,样品 A2、A3、A4 放电容量下降,但相比于样品 A1,仍然表现出优良的电化学性能。对比样品 A2、A3、A4 在 0.1、0.2、0.5 C 低倍率下的放电比容量,样品 A3 性能更为优良,其放电比容量分别为 151、140、121 mAh/g。在高倍率下充放电时,如 1、2、5 C,样品 A2、A4 的容量衰减较快。在 5 C 时,容量基本为 5 mAh/g,而样品 A3 容量仍然有 30 mAh/g。上述结果表明,样品 A3 具有更好的倍率放电循环稳定性能。良好的倍率性能和循环稳定性得益于样品 A3 高的碳石墨化程度,电子电导性能好,其为电子迁移提供了一个快速通道^[22]。

图 7 是不同调制周期 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜在 1 C 倍率下的充放电循环曲线。样品 A1 在 1 C 下,容量为 38 mAh/g,循环 40 次后,容量有所衰减。样品 A2、A3、A4 在 1 C 下,放电容量分别为 98、102、81 mAh/g。

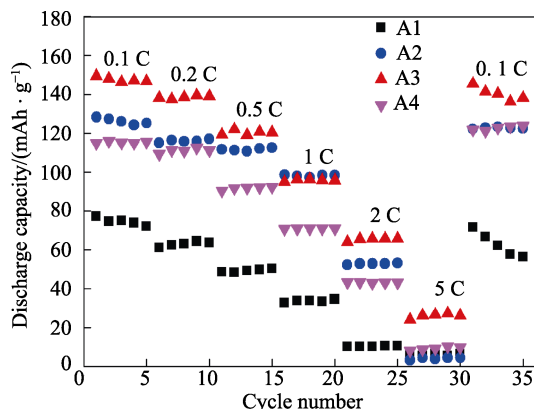


图 6 样品 A1、A2、A3、A4 在不同倍率下的放电循环性能曲线

Fig.6 Discharge cycle performance curve of sample A1, A2, A3 and A4 at different rates

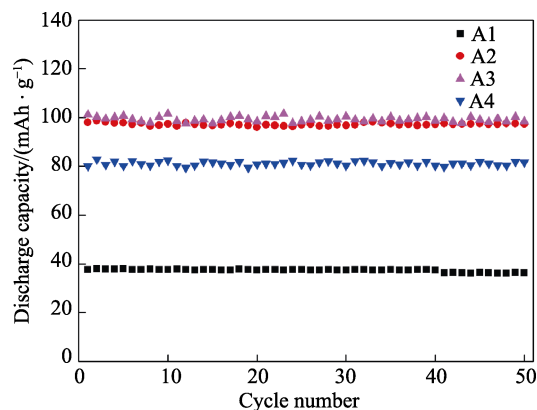


图 7 样品 A1、A2、A3、A4 在 1 C 倍率下的充放电循环曲线

Fig.7 Charge/discharge cyclic curves of sample A1, A2, A3 and A4 at 1 C

在经过 50 次循环后,容量基本没有衰减,显示出较好的循环稳定性能。

3 结论

本文利用磁控溅射方法制备了不同调制周期的 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜。通过 XRD、SEM、Raman 以及电化学测试的数据分析,得到以下结论:

1) 不同调制周期的 $[\text{LiFePO}_4/\text{C}]_n$ 多层膜的电化学性能相比于 LiFePO_4 薄膜表现更优。

2) 调制周期为 $[\text{LiFePO}_4(160\text{ nm})/\text{C}(16\text{ nm})]_{7.5}$ 的多层膜中的碳石墨化程度高于 $[\text{LiFePO}_4(80\text{ nm})/\text{C}(8\text{ nm})]_{15}$ 和 $[\text{LiFePO}_4(240\text{ nm})/\text{C}(24\text{ nm})]_5$ 多层膜。

3) 调制周期为 $[\text{LiFePO}_4(160\text{ nm})/\text{C}(16\text{ nm})]_{7.5}$ 的多层膜具有更好的充放电容量和倍率性能,在 0.1 C 放电倍率下的充放电容量为 151 mAh/g,在 5 C 下为 30 mAh/g。

参考文献:

[1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH

- J B, et al. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the electrochemical society, 1999, 144(4): 1188-1194.
- [2] ANDERSSON A S, THOMAS J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄[J]. Journal of power sources, 2001, 97(3): 498-502.
- [3] WANG C S, HONG J. Ionic/electronic conducting characteristics of LiFePO₄ cathode materials[J]. Electrochemical and solid-state letters, 2007, 10(3): A65-A69.
- [4] LU Z G, CHENG H, LO M F, et al. Pulsed laser deposition and electrochemical characterization of LiFePO₄-Ag composite thin films[J]. Advanced functional materials, 2010, 17(18): 3885-3896.
- [5] EFTEKHARI A. Electrochemical deposition and modification of LiFePO₄ for the preparation of cathode with enhanced battery performance[J]. Journal of the electrochemical society, 2004, 151(11): 263-273.
- [6] LU Z G, LO M F, CHUNG C Y. Pulse laser deposition and electrochemical characterization of LiFePO₄-C composite thin films[J]. Journal of physical chemistry, 2008, 112(17): 7069-7078.
- [7] CHIU K F, CHEN P Y. Structural evolution and electrochemical performance of LiFePO₄/C thin films deposited by ionized magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2008, 203(5-7): 872-875.
- [8] LIU Y Y, LIU D W, ZHANG Q F, et al. Lithium iron phosphate/carbon nanocomposite film cathodes for high energy lithium ion batteries[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(5): 2559-2565.
- [9] ZHOU N, UCHAKER E, LIU Y Y, et al. Effect of carbon content on electrochemical performance of LiFePO₄/C thin film cathodes[J]. International journal of electrochemical science, 2012, 7(12): 12633-12645.
- [10] CHIU K F, TANG H Y, LIN B S. High conductivity LiFePO₄/C composite thin films with Ti underlayers deposited by radio frequency sputtering[J]. Journal of the electrochemical society, 2007, 154(4): A364-A368.
- [11] BAJARS G, KUCINSKIS G, SMITS J, et al. Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/C thin films deposited by direct current and radiofrequency magnetron sputtering[J]. Solid state ionics, 2011, 188(1): 156-159.
- [12] WANG D Y, LI H, SHI S Q, et al. Improving the rate performance of LiFePO₄ by Fe-site doping[J]. Electrochimica acta, 2005, 50(14): 2955-2958.
- [13] AHN C W, CHOI J J, RYU J, et al. Microstructure and electrochemical properties of graphite and C-coated LiFePO₄ films fabricated by aerosol deposition method for Li ion battery[J]. Carbon, 2015, 82(82): 135-142.
- [14] KUCINSKIS G, SMITS J, KLEPERIS J, et al. Characterization of LiFePO₄/C composite thin films using electrochemical impedance spectroscopy[J]. Materials science and engineering, 2012, 38: 1-5.
- [15] XIE J, IMANISHI N, ZHANG T, et al. Li-ion diffusion kinetics in LiFePO₄ thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering[J]. Electrochimica acta, 2009, 54(20): 4631-4637.
- [16] CHIU K F. Optimization of synthesis process for carbon-mixed LiFePO₄ composite thin-film cathodes deposited by bias sputtering[J]. Journal of the electrochemical society, 2007, 154(2): A129-A133.
- [17] LIU Y H, ZHANG W, ZHU Y J, et al. Architecturing hierarchical function layers on self-assembled viral templates as 3D nano-array electrodes for integrated Li-ion microbatteries[J]. Nano letters, 2013, 13(1): 293-300.
- [18] DOMINKO R, BELE M, GOUPIL J, et al. Wired porous cathode materials: A novel concept for synthesis of LiFePO₄ [J]. Chemistry of materials, 2007, 19(12): 2960-2969.
- [19] DOMINKO R, BELE M, GABERSCEK M, et al. Porous olivine composites synthesized by sol-gel technique[J]. Journal of power sources, 2006, 153(2): 274-280.
- [20] LIU X W, FENG T Z, CHEN S H, et al. Effects of different templates on electrochemical performance of LiFePO₄/C prepared by supercritical hydrothermal method [J]. International journal of electrochemical science, 2016, 11: 2276-2283.
- [21] CHEN Y, XIANG K, ZHOU W, et al. LiFePO₄/C ultra-thin nano-flakes with ultra-high rate capability and ultra-long cycling life for lithium ion batteries[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 749: 1063-1070.
- [22] LU C Z, FEY T K, KAO H M. Study of LiFePO₄ cathode materials coated with high surface area carbon[J]. Journal of power sources, 2009, 189(1): 155-162.
- [23] WANG D Y, LI H, WANG Z X, et al. New solid-state synthesis routine and mechanism for LiFePO₄ using LiF as lithium precursor[J]. Journal of solid state chemistry, 2004, 177(12): 4582-4587.
- [24] LIN Y, GAO M X, ZHU D, et al. Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO₄/C[J]. Journal of power sources, 2008, 184(2): 444-448.
- [25] 罗绍华, 田勇, 唐子龙, 等. 热解碳结构对 LiFePO₄/C 复合电极性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 13-15.
- LUO Shao-hua, TIAN Yong, TANG Zi-long, et al. Effect of the structure of pyrolytic carbon on the performance of LiFePO₄/C composite cathode material[J]. Rare metal materials and engineering, 2009, 38(2): 13-15.