

均匀沉淀法制备 LiFePO_4/C 及其电化学性能

彭忠东, 唐代春, 胡国荣, 杜柯, 曹雁冰

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 、 H_2O_2 和尿素为原料, 采用均匀沉淀法制备 LiFePO_4 的前驱体 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 研究表面活性剂 PEG 对前驱体 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 形貌的影响。并将获得的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与 Li_2CO_3 及葡萄糖混合后合成 LiFePO_4/C 。利用 XRD、SEM、循环伏安测试、电化学性能测试、交流阻抗测试等手段对 LiFePO_4/C 进行表征。结果表明: 当不添加表面活性剂 PEG 时, $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 颗粒呈球形, 但团聚现象严重; 添加 PEG 后, 颗粒较分散, 形貌为多面体, 合成的 LiFePO_4/C 在 0.1C 时的首次放电比容量为 151.0 mA·h/g, 倍率性能好, 振实密度达 1.44 g/cm³。

关键词: 电极材料; $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; LiFePO_4/C ; 电化学性能; 均匀沉淀法

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Synthesis and electrochemical performance of LiFePO_4/C by homogeneous precipitation method

PENG Zhong-dong, TANG Dai-chun, HU Guo-rong, DU Ke, CAO Yan-bing

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ precursor was synthesized by the homogenous precipitation method from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , H_2O_2 and urea. The influence of surfactant PEG on the morphology of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was studied. The LiFePO_4/C composites were synthesized with the as-prepared $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 and glucose as raw materials. The performance of LiFePO_4/C was characterized by XRD, SEM, cyclic voltammograms (CV), electrochemical performance and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. The results show that $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ synthesized without surfactant PEG has spherical shape, but serious reunion phenomenon. The particles of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ synthesized with surfactant PEG disperse well and have polyhedron shape, the discharge specific capacity of LiFePO_4/C is 151 mA·h/g at 0.1C, showing good rate performance. The tap density reaches 1.44 g/cm³.

Key words: electrode materials; $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; LiFePO_4/C ; electrochemical performance; homogenous precipitation method

橄榄石型 LiFePO_4 材料的理论容量高达 170 mA·h/g, 而且原料丰富, 价格低廉, 循环寿命长, 平台特性优良, 在全充状态热稳定性佳以及循环性能好等^[1], 使其在可移动电源领域, 特别是电动车等大型动力电源领域有着极大的市场前景, 成为最具开发和应用潜力的新一代锂离子电池正极材料。但 LiFePO_4 有两个显著的缺点: 导电性差; 振实密度低。两者限

制了其大规模的应用。因此, 提高 LiFePO_4 的导电性和振实密度是推动正极材料应用的关键。目前, 研究人员主要通过制得粒径小且分布均匀的颗粒, 运用碳包覆(或其他导电涂层)技术及离子掺杂等改性以改善 LiFePO_4 电子导电性和加快锂离子的扩散速率, 提高材料的导电率, 通过原料和工艺的选择提高材料的振实密度来增加其体积比容量^[2-5]。

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2007BAE12B01-1); 湖南省科技计划资助项目(2009GK3150)

收稿日期: 2011-03-03; 修订日期: 2011-06-15

通信作者: 彭忠东, 教授, 博士; 电话: 13907313609; E-mail: pengzhd@263.net

不同合成方法对材料的电化学性能有很大的影响,合成 LiFePO_4 的方法主要有高温固相法^[6]、碳热还原法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、共沉淀法^[9]、微波合成法^[10]及水热合成法^[11]等。工业上主要采用以草酸亚铁为原料的高温固相法制备 LiFePO_4 。由于高温固相反应制备的 LiFePO_4 颗粒大、分布范围广、碳包覆不均匀,且反应原料大多是铵盐和碳酸盐,反应过程中容易产生大量挥发性气体,所以,不利于振实密度的提高。目前,以三价铁源磷酸铁为原料制备 LiFePO_4 的报道较少^[12-14]。在 FePO_4 中 Fe 和 P 以原子水平均匀分散,焙烧时没有氨气产生,利于合成振实密度较高的 LiFePO_4 产品。在惰性气氛且有机添加剂存在的条件下,三价铁在低于 400 °C 就可以被还原成二价铁,三价铁的还原可与碳的包覆同时进行^[15-16],这样有利于碳包覆,从而可一步固相合成 LiFePO_4/C 复合材料。

由于均匀沉淀法制备的颗粒均匀致密、容易洗涤、反应条件温和、易于控制、容易实现工业化,所以,在本研究中,采用均匀沉淀法制备 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,并以此为前驱体来制备 LiFePO_4/C 。在材料的合成过程中,PEG 作为非离子表面活性剂,具有有序而均匀的链状结构,很容易吸附在颗粒的表面,能够有效地阻止胶体颗粒的团聚^[17]。并选用 PEG 作为表面活性剂,考察 PEG 对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 形貌及 LiFePO_4/C 电化学性能的影响。由于在高温水浴中添加表面活性剂过多容易产生大量的气泡,所以,在本研究中 PEG 的添加量为 FePO_4 理论质量分数的 2%。

1 实验

1.1 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的制备

配制浓度分别为 0.5 mol/L 和 1 mol/L 的 FeSO_4 和 H_3PO_4 的混合溶液 700 mL,与 FeSO_4 按摩尔比为 1:1.2 在混合溶液中加入过量 H_2O_2 (由于酸性过强,不会产生沉淀)。称取 12 g 尿素加入混合溶液中,搅拌溶解后将混合溶液置于恒温水浴中,温度保持在 95 °C,反应 3 h;静置 12 h,洗涤过滤后置于 120 °C 烘箱中 12 h,得到近白色粉末;在马弗炉中于 500 °C 热处理 4 h,将得到的样品标注为 FPO-1。用同样的方法制备混合溶液,但在混合溶液中加入 FePO_4 理论质量分数 2% 的表面活性剂 PEG(平均相对分子质量为 400),将混合溶液置于恒温水浴中,条件同上,制备的样品标注为 FPO-2。

1.2 LiFePO_4/C 的制备

将烘干后的 FPO-1 和 FPO-2 分别与 Li_2CO_3 按摩

尔比为 1:0.51 混合,并添加理论 LiFePO_4 质量的 20% 的葡萄糖,用酒精球磨 3 h,放入马弗炉中在氩气保护下于 650 °C 煅烧 10 h,得到的样品分别标注为 LFPO-1 和 LFPO-2。采用碳硫分析法测得其碳含量为 5.02%(质量分数)。

1.3 材料表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 Minflex 型的 X 射线自动衍射仪(XRD, D/max-r A type, $\text{Cu K}\alpha_1$, 40 kV, 300 mA, 10°~70°)进行晶体结构分析。样品的微观形貌研究采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜。 LiFePO_4/C 的碳含量分析采用 HW2000 型红外碳硫分析仪。采用北京钢研高纳科技有限责任公司生产的 FZS4-4 型振实密度仪测量振实密度。循环伏安测试在 Potentiostat/Galvanostat Model 273^a (PerkinElmer 公司生产,美国)电化学工作站上进行,采用的程序为 Electrochemistry Powersuite Program,电位扫描区间为 2.5~4.2 V。待测电极体系以 LiFePO_4 作正极,金属锂片作负极,组装成扣式电池。采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Model 273A 恒电位仪及 Model5210 锁相放大器进行交流阻抗测试。频率范围为 10 mHz~100 kHz,交流幅值为 5 mV。实验中所有测试均在室温下进行。

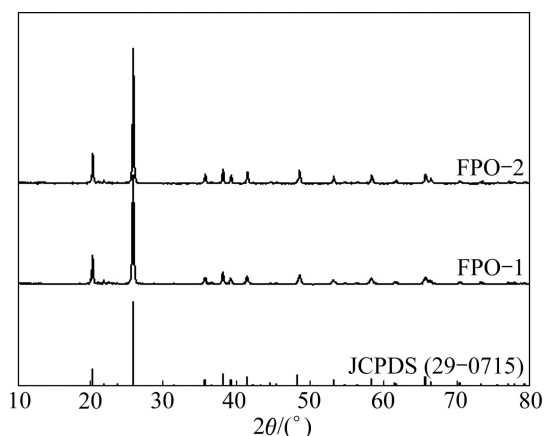
1.4 电池组装与测试

实验电池正极片由合成的 LiFePO_4 、导电剂乙炔黑与黏结剂 PVDF 按质量比 8:1:1 混合,加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP),均匀涂覆在铝箔上,于 120 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h。负极为金属锂,电解液为 1 mol/L LiPF_6 的 EC+DEC(1:1, 体积比)溶液,隔膜为 Celgard2400 膜,在氩气保护的手套箱内装配成 CR2025 型扣式电池。充放电测试在 Land 公司生产的充放电测试仪上完成,测试温度为室温,充放电电压范围为 2.5~4.1 V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱分析

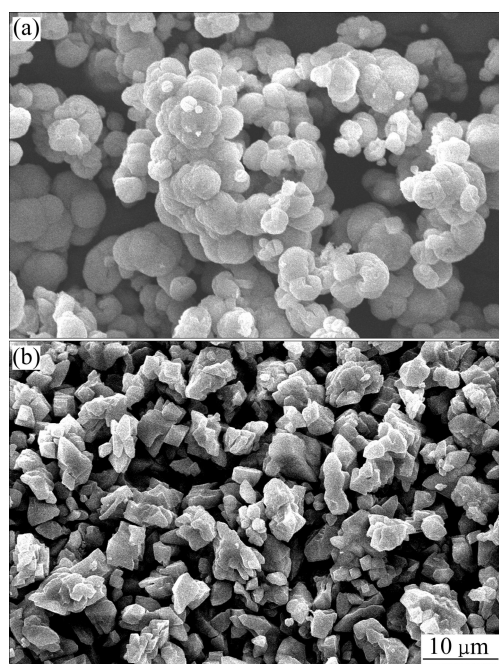
图 1 所示为制备的含结晶水的 FePO_4 在 450 °C 热处理 4 h 脱除结晶水后的 XRD 谱。样品均为六方晶系结构(空间群为 $P321$),与 FePO_4 标准卡片的(29-0715)物相一致,未出现杂相的衍射峰。这说明均匀沉淀法能够制备纯 FePO_4 ,表面活性剂 PEG 对 FePO_4 晶型结构没有影响。而添加了 PEG 的 FePO_4 具有比未

图 1 预处理后 FePO₄ 的 XRD 谱Fig. 1 XRD patterns of FePO₄ after pretreatment

添加 PEG 的 FePO₄ 稍强的衍射峰, 说明添加 PEG 后合成的 FePO₄ 结晶度更好^[18-19]。

2.2 SEM 形貌分析

图 2(a)所示为不添加 PEG 制备的 FePO₄·xH₂O 的 SEM 像; 图 2(b)所示为添加 PEG 后制备的 FePO₄·xH₂O 的 SEM 像。由图 2 可见: 未添加 PEG 制备的 FePO₄·xH₂O 一次颗粒基本为球形, 表面光滑, 但颗粒粒径大, 团聚现象很严重。添加 PEG 后制备的 FePO₄·xH₂O 不再呈球形, 而是呈有棱角的多面体, 虽然一次颗粒粒

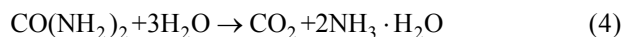
图 2 合成 FePO₄·xH₂O 的 SEM 像Fig. 2 SEM images of synthesized FePO₄·xH₂O: (a) Synthesized without PEG; (b) Synthesized with PEG

径仍然较大, 但团聚现象不严重。

H₃PO₄ 在水溶液中发生电离, 电离方程式如下:



而尿素在高温下发生水解过程, 水解化学方程式如下:



水解过程中产生的 NH₃·H₂O 使溶液的 pH 值升高, 根据平衡原理, H₃PO₄ 电离平衡向右进行, 促使反应式(1)、(2)和(3)进行, 即产生了更多的 PO₄³⁻。当 PO₄³⁻ 与 Fe³⁺ 达到一定的过饱和度时, 就产生 FePO₄·xH₂O 沉淀。水解速度与温度密切相关, 尿素在 95 °C 下的水解速度比较慢, 即溶液的 pH 是一个缓慢升高的过程。

由简化的 Van't Hoff 方程式^[20]有:

$$\Delta G \approx -RT\Delta c/c \quad (5)$$

式中: c 为物质在溶液中的浓度; Δc 为过饱和度; ΔG 为自由能差值。

可见, 过饱和度 Δc 越小, 引起 $|\Delta G|$ 越小, 成核速度越慢。当 pH 值很低时, PO₄³⁻ 浓度较低, PO₄³⁻ 过饱和度低, 溶液中只有少量成核, 晶体的形核生长速度较快, 从而最后形成的颗粒粒径较大。表面活性剂 PEG 虽然不能有效限制 FePO₄·xH₂O 一次颗粒的生长, 但能够吸附在 FePO₄·xH₂O 晶体表面, 限制某些晶面的生长, 且能够限制一次颗粒的团聚。

图 3 所示为自制的 FePO₄ 配锂焙烧后样品的 SEM 像。由图 3 可知, 颗粒表面絮凝状物质为无定形碳, 比较图 3 和 2 发现: LiFePO₄ 的形貌与 FePO₄ 形貌有很大的关系, 未添加表面活性剂 PEG 制备的 FePO₄·xH₂O 为球形, 用它制备的 LiFePO₄ 的形貌也基本是球形, 团聚现象比较严重; 添加 PEG 后制备的 FePO₄·xH₂O 是有棱角的多面体, 用它制备的 LiFePO₄ 也具有相似的形貌。

2.3 物理性能分析

工业上直接合成的 LiFePO₄/C 有一个缺点, 即振实密度低, 这就限制了其大规模的应用, 而用 FePO₄ 合成的 LiFePO₄/C 振实密度高。表 1 所列为以自制的 FePO₄ 为原料合成的 LiFePO₄/C 的物理性能参数。由表 1 可以看出: 添加 PEG 后合成的 LiFePO₄/C 样品的二次粒径减小, 比表面积增大, 而振实密度与未添加表面活性剂制备 LiFePO₄/C 的振实密度相差不大。因此, 添加表面活性剂有利于材料物理性能的提高。

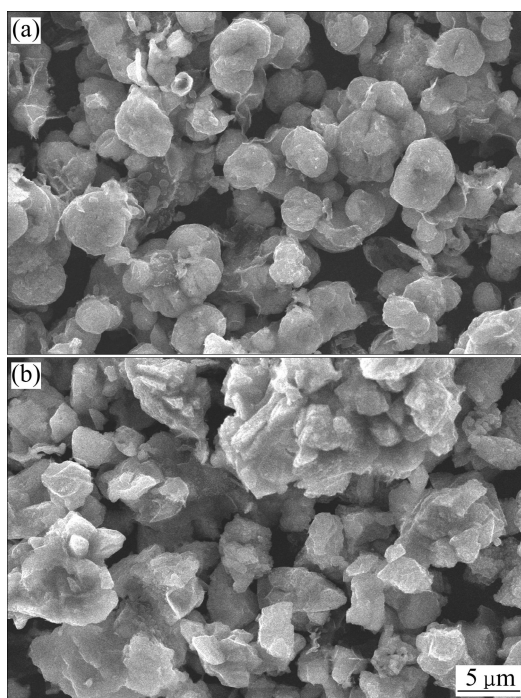
图3 合成 LiFePO₄/C 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of synthesized LiFePO₄/C: (a): LFPO-1; (b) LFPO-2

表1 样品的物理性能参数

Table 1 Physical property parameters of samples

Sample No.	$D_{50}/\mu\text{m}$	Specific surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Tap density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
LFPO-1	5.135	12.408	1.48
LFPO-2	4.439	13.206	1.44

2.4 充放电性能测试

图4所示为未添加PEG和添加PEG后制备的 $\text{FePO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 脱出结晶水配锂在650℃煅烧10h后制备的LiFePO₄/C的首次充放电曲线。由图4可知,未添加PEG制备的LiFePO₄/C和添加PEG后制备的LiFePO₄/C的首次放电容量分别为143.1 mA·h/g和151.0 mA·h/g。此外,未添加PEG制备的LiFePO₄/C的极化现象比较严重,3.4 V左右的平台不明显。添加PEG后制备的LiFePO₄/C的充电电压和放电电压都有明显的平台,充电电压平台和放电电压平台之间的差值为0.215 V。充放电平台差值的大小反映材料的动力学极化程度,差值越大,表明材料的动力学极化程度越大^[21]。显然,添加PEG后,材料的动力学极化程度变小。这是由于未添加PEG制备的LiFePO₄颗粒大,团聚现象严重,阻碍了锂离子的嵌入和脱出。添

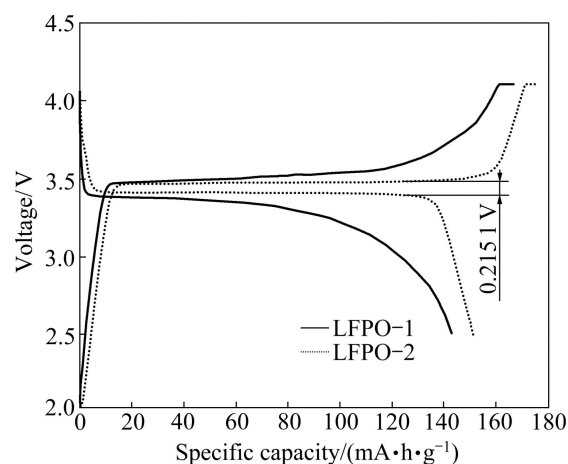
图4 0.1C倍率下合成的LiFePO₄/C的首次充放电曲线

Fig. 4 First charge-discharge curves of LiFePO₄/C at 0.1C

加PEG后, LiFePO₄颗粒比较分散,所以,PEG的添加有利于锂离子的嵌入和脱出,且PEG在高温烧结后,残余碳量有利于LiFePO₄电导率的提高。

图5所示为未添加PEG和添加PEG后制备的LiFePO₄/C在不同倍率下的循环性能。很多文献中的电化学性能测试都是在低倍率下充电以得到高容量,然后在不同高倍率下进行放电测试。考虑到这样要耗费更多的时间,不利于在电动汽车和其他便携式器械上实施,所以本研究充放电测试都在相同倍率下进行^[22]。无论是添加表面活性剂制备的LiFePO₄/C还是未添加表面活性剂制备的LiFePO₄/C,前几次循环容量都呈增加的趋势,这是由于开始循环时反应要经过活化过程。未添加表面活性剂制备的LiFePO₄/C在0.1C、0.2C、0.5C、1C和2C下的放电比容量分别为

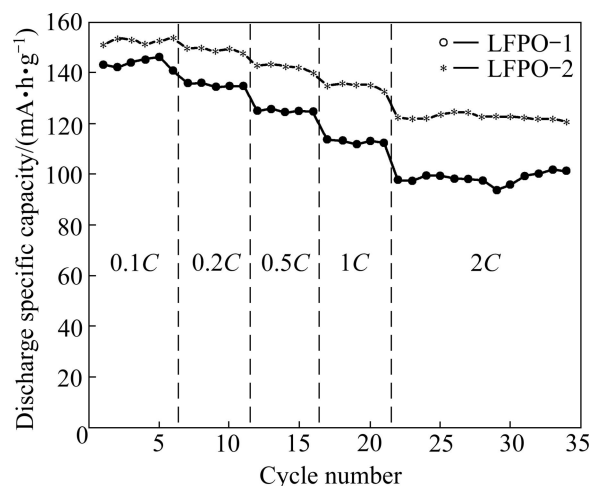
图5 合成的LiFePO₄/C在不同倍率下的循环性能

Fig. 5 Cycle performance of synthesized LiFePO₄/C at different rates

143.1、140.2、131.1、121.5 和 107.6 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 2C 倍率下的放电容量为 0.1C 倍率下的放电容量的 75.2%。添加表面活性剂 PEG 制备的 LiFePO_4/C 在 0.1C、0.2C、0.5C、1C 和 2C 下的放电容量分别为 151.0、149.9、142.9、134.7 和 122.5 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 2C 倍率下的放电容量是 0.1C 倍率下的放电容量的 81.1%, 所以, 添加 PEG 后制备的 LiFePO_4/C 倍率性能略优于未添加表面活性剂制备的 LiFePO_4/C 的倍率性能。这是由于在高倍率下, 未添加表面活性剂制备的 LiFePO_4/C 颗粒大, 锂离子嵌入和脱出变得更加困难, 活性物质的利用率降低, 容量下降得更快。

图 6 所示为添加 PEG 后制备的 LiFePO_4/C 在不同倍率下的放电曲线。由图 6 可以看出: 添加表面活性剂后制备的 LiFePO_4/C 随放电电流的增大, 容量下降较快, 但在高倍率下依然能够保持很好的平台特性。说明采用均匀沉淀法制备 $\text{FePO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 且添加 PEG 有利于 LiFePO_4/C 倍率性能的提高。

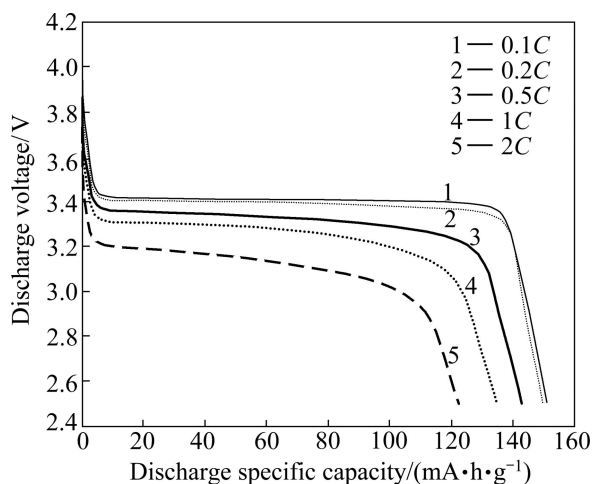


图 6 添加后表面活性剂 PEG 制备的 LiFePO_4/C 在不同倍率下的放电曲线

Fig. 6 Discharge curves of LiFePO_4/C synthesized with surfactant PEG at different rates

2.5 循环伏安性能测试

图 7 所示为以添加 PEG 和未添加 PEG 制备的 FePO_4 为原料制备的 LiFePO_4/C 的循环伏安测试曲线, 扫描电压区间为 2.5~4.3 V(vs Li/Li^+), 扫描速度为 0.1 mV/s 。从图 7 可以看出: 制备的材料都有一个氧化峰和一个还原峰, 没有观察到其他峰的存在, 说明样品中不存在电化学活性的杂相。但是, 峰的强度或放电容量不同。添加 PEG 后制备的 LiFePO_4/C 样品在 3.66 V 和 3.26 V 处分别有一对氧化峰和还原峰。而未添加 PEG 制备的 LiFePO_4/C 样品的氧化峰和还原峰的位置

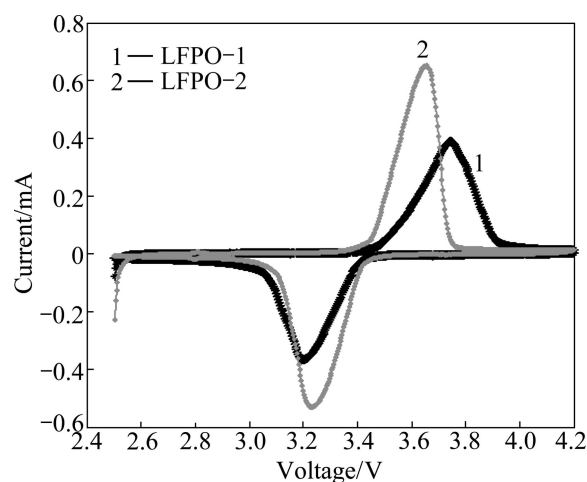


图 7 LiFePO_4/C 的循环伏安测试曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms of LiFePO_4/C

分别位于 3.21 V 和 3.74 V。所以, 未添加 PEG 制备的 LiFePO_4/C 的氧化峰和还原峰的差值比添加 PEG 后的大, 说明添加 PEG 制备的 LiFePO_4/C 具有更好的电极充放电可逆性。

将添加 PEG 制备的 LiFePO_4/C 组装成扣式电池, 进行循环伏安测试。图 8 所示为前 3 次的循环伏安测试曲线。第 2 次扫描的氧化峰和还原峰的差值比第 1 次的小, 这是电极的活化造成的, 而第 3 次扫描与第 2 次扫描曲线几乎重叠, 说明材料结构比较稳定。

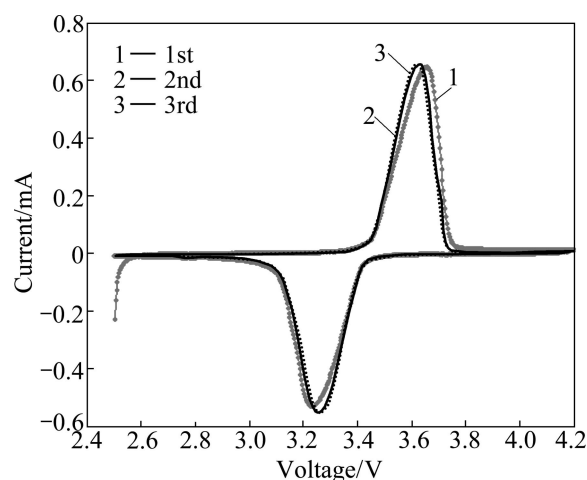


图 8 添加 PEG 后制备的 LiFePO_4/C 的循环伏安曲线

Fig. 8 Cyclic voltammograms of LiFePO_4/C synthesized with PEG

2.6 交流阻抗测试

分别以未添加 PEG 和添加 PEG 后制备的 LiFePO_4/C 作为电极的正极材料, 材料的阻抗将不同,

而交流阻抗测试是研究阻抗变化的常用方法, 可以分析表面活性剂 PEG 对 LiFePO_4/C 电极充放电过程中电荷转移阻抗的影响。图 9 所示为 LiFePO_4/C 的交流阻抗测试曲线。从图 9 可以看出: 曲线均包含高频区的近似半圆和低频区的直线, 即未添加 PEG 和添加 PEG 后制备的 LiFePO_4/C 具有相似的阻抗特征。高频区半圆与实轴的交点表示发生在电解液/电极界面的电荷转移过程所引起的阻抗, 低频区的斜线则是锂离子在电极中扩散引起的 Warburg 阻抗^[23]。图 9 中, 样品 LFPO-2 的电荷转移电阻比样品 LFPO-1 的小, 这是由于添加 PEG 后, PEG 能够有效地吸附在 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 颗粒的表面, 阻止颗粒团聚, 在 LiFePO_4/C 的烧结过程中, PEG 的残余碳不仅能够阻止 LiFePO_4 颗粒的长大, 而且能提高材料的电导率, 这样就降低了电荷转移阻抗。因此, 添加 PEG 后制备的 LiFePO_4 的电化学性能优于未添加 PEG 制备的 LiFePO_4 的电化学性能。

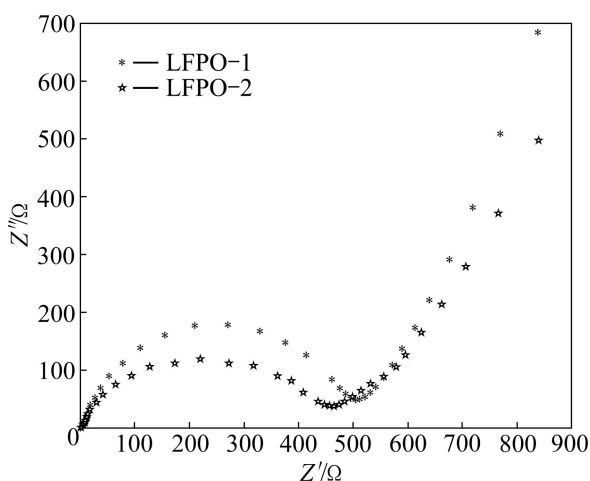


图 9 样品 LFPO-1 和 LFPO-2 的交流阻抗曲线

Fig. 9 EIS of samples LFPO-1 and LFPO-2

3 结论

1) 用均匀沉淀法制备的 FePO_4 的一次颗粒较大, 团聚现象严重, 表面活性剂 PEG 的添加影响晶体的生长机制, 从而改变晶体的形貌, 并能减少一次颗粒的团聚。

2) FePO_4 的形貌与以它为前驱体制备的 LiFePO_4 的形貌有很大的关系, 可以通过控制 FePO_4 的形貌来控制 LiFePO_4 的形貌。

3) 添加表面活性剂 PEG 后制备的 LiFePO_4/C 的电化学性能优于未添加表面活性剂制备的 LiFePO_4/C

的电化学性能, 在 0.1C 倍率下的首次放电比容量达到 151.0 mA·h/g, 倍率性能好, 振实密度达 1.44 g/cm³。

REFERENCES

- [1] PADHI A K, NAJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phosphor-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [2] YAMADA A, CHUNG S C, KINOKUMA K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(3): A224–A229.
- [3] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 123–128.
- [4] DOEFF M M, HU Y, MCLARNON F. Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO_4 [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(10): A207–A209.
- [5] KANG B, CEDER G. Battery materials for ultrafast charging and discharging [J]. *Nature*, 2009, 458: 190–193.
- [6] LIU H, LI C, ZHANG H P, FU L J, WU Y P, WU H Q. Kinetic study on LiFePO_4/C nanocomposites synthesized by solid state technique [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 159(1): 717–720.
- [7] BARKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. Lithium iron II phospho-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(3): A53–A55.
- [8] HU Y Q, DOEFF M M, KOSTECKI R, FINONESA R. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO_4 in lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151: A1279–A1285.
- [9] DING Y, JIANG Y, XU F, YIN J, REN H, ZHUO Q, LONG Z, ZHANG P. Preparation of nano-structured $\text{LiFePO}_4/\text{grapheme}$ composites by co-precipitation method [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(1): 10–13.
- [10] PARK K S, SON J T, CHUNG H T, KIM S J, LEE C H, KIM H G. Synthesis of LiFePO_4 by co-precipitation and microwave heating [J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(10): 839–842.
- [11] QIAN J F, ZHOU M, CAO Y L, AI X P, YANG H X. Template-free hydrothermal synthesis of nanoembossed mesoporous LiFePO_4 microspheres for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2010, 114(8): 3477–3482.
- [12] PROSINI P P, CAREWSKA M, SCACCIA S, WISNIEWSKI P, PASSERINI S, PASQUALI M. A new synthesis route for preparing LiFePO_4 with enhanced electrochemical performance [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(7): 1188–1194.

- 886–890.
- [13] WANG B F, QIU Y L, NI S Y. Ultrafine LiFePO_4 cathode materials synthesized by chemical reduction and lithiation method in alcohol solution [J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178 (11/12): 843–847.
- [14] ZHENG J C, LI X H, WANG Z X, GUO H J, ZHOU S Y. LiFePO_4 with enhanced performance synthesized by a novel synthetic route [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(2): 574–577.
- [15] RAVET N, GAUTHIER M, ZAGHIB K, GOODENOUTH J B, MAUGER A, GENDRON F, JULIEN C M. Mechanism of the Fe^{3+} reduction at low temperature for LiFePO_4 synthesis from a polymeric additive [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(10): 2595–2602.
- [16] MI C H, ZHAO X B, CAO G S, TU J P. In situ synthesis and properties of carbon-coated LiFePO_4 as Li-ion battery cathodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(3): A483–A487.
- [17] DOBRYSZYCKI J, BIALLOZOR S. On some organic inhibitors of zinc corrosion in alkaline media [J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(7): 1309–1319.
- [18] WANG L N, ZHAN X C, ZHANG Z G, ZHANG K L. A soft synthesis routine for LiFePO_4/C using a novel carbon source [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 456(1/2): 461–465.
- [19] ZHANG S S, ALLEN J L, XU K, JOW T R. Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ composite cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147(1/2): 234–240.
- [20] 郑 忠. 胶体科学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989: 17–18.
- ZHENG Zhong. Introduction to colloid science [M]. Beijing: Higher Education Press, 1989: 17–18.
- [21] 林 燕, 高明霞, 李玉凤, 潘洪革, 李寿权. 铁源对溶胶–凝胶法制备 LiFePO_4/C 的结构和电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(3): 546–550.
- LIN Yan, GAO Ming-xia, LI Yu-feng, PAN Hong-ge, LI Shou-quan. Effects of iron sources on structure and electrochemical properties of LiFePO_4/C prepared by sol-gel method [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(3): 546–550.
- [22] WANG L N, ZHANG Z G, ZHANG K L. A simple, cheap soft synthesis routine for LiFePO_4 using iron(III) raw material [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(1): 200–205.
- [23] LIU H, CAO Q, FU L J, LI C, WU Y P, WU H Q. Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(10): 1553–1557.

(编辑 陈卫萍)