

# 氧化-沉淀法合成高振实密度球形 LiFePO<sub>4</sub>/C 正极材料

王文琴<sup>1</sup>, 郭志猛<sup>1</sup>, 姜冰<sup>1</sup>, 叶青<sup>1</sup>, 陈文<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 莱芜市粉末冶金先进制造重点实验室, 山东 271100)

**摘要:** 采用氧化-沉淀法, 以 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为原料通过合成球形前驱体 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 来制备高密度球形 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料。结果表明: 当溶质浓度为 0.1 mol/L, 搅拌速度为 500 r/min, 陈化时间为 36 h 时, 可合成振实密度高、球形度好的球状前驱体 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 采用超声波浸渍液法将制备的 FePO<sub>4</sub> 与 LiOH·H<sub>2</sub>O、蔗糖混合, 通过碳热还原法合成球形 LiFePO<sub>4</sub>/C。该球形 LiFePO<sub>4</sub>/C 正极材料的振实密度为 1.68 g/cm<sup>3</sup>, 在 0.05 C、0.1 C 和 0.5 C 倍率下的首次放电比容量分别为 138.9、128.7 和 113.2 mA·h/g, 经 20 次循环后, 容量的保持率分别为 99%, 98.7% 和 98.6%。

**关键词:** 氧化-沉淀法; LiFePO<sub>4</sub>/C; FePO<sub>4</sub>; 球形; 正极材料

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A

## Synthesis of spherical LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material with high tap density by oxygen-precipitation method

WANG Wen-qin<sup>1</sup>, GUO Zhi-meng<sup>1</sup>, JIANG Bing<sup>1</sup>, YE Qing<sup>1</sup>, CHEN Wen<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing,  
Beijing 100083, China;

Key Laboratory of Powder Metallurgy in Advanced Manufacturing of Laiwu, Laiwu 271100, China)

**Abstract:** A high tap density LiFePO<sub>4</sub>/C composite material was prepared from spherical FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O powder via an oxygen-precipitation method by FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with hydrogen peroxide as the oxidizing agent. The results show that, when the concentration of reactants is 0.1 mol/L, stirring speed is 500 r/min and deposite time is 36 h, the spherical FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O powders with high tap density and good sphericity are obtained. The original materials of FePO<sub>4</sub>, sucrose and LiOH·H<sub>2</sub>O are mixed by steep ultrasonic oscillation. Spherical anode materials LiFePO<sub>4</sub>/C are synthesized by carbothermal reduction method. The spherical LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material with tap density of 1.68 g/cm<sup>3</sup> achieves high initial discharge capacities of 138.9, 128.7 and 113.2 mA·h/g at 0.05 C, 0.1 C and 0.5 C rates, respectively, and after 20 cycles discharges, the capacity retention rates are 99%, 98.7% and 98.6%, respectively.

**Key words:** oxygen-precipitation method; LiFePO<sub>4</sub>/C; FePO<sub>4</sub>; spherical; cathode material

自从 1997 年 GOODENOUGH 小组<sup>[1]</sup>首次报道橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)能可逆嵌入和脱嵌锂离子以来, 由于 LiFePO<sub>4</sub> 理论比容量(170 mA·h/g)高<sup>[2]</sup>, 放电平台(3.4 V)稳定, 循环性能良好、成本低廉、环境友好<sup>[3~4]</sup>, 因此被视为最具发展前景的锂离子二次电

池正极材料<sup>[5~6]</sup>。然而, LiFePO<sub>4</sub> 的倍率性能差、低温性能低、振实密度低等缺点极大地限制了其实际应用。

目前, 有关研究主要集中在提高 LiFePO<sub>4</sub> 材料的电子电导率从而提高其倍率性能和实际比容量, 但是, 高能量密度的锂离子二次电池要求正极材料既要有高

的比容量, 又需要高的振实密度, 以提高材料的能量密度。合成球形的 LiFePO<sub>4</sub> 可以提高材料的振实密度, 因而高密度球形 LiFePO<sub>4</sub> 的研究是提高电池体积比能量的重要发展方向。目前, 合成球状 LiFePO<sub>4</sub> 方法主要包括控制结晶法共沉淀法、熔盐法、固相合成法和喷雾热解法。应皆荣等<sup>[7]</sup>采用控制结晶法制备的球形 LiFePO<sub>4</sub> 材料振实密度达 1.8 g/cm<sup>3</sup>, 在 0.1 C 下首次放电比容量为 142 mA·h/g; WANG 等<sup>[8]</sup>采用共沉淀法合成 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 球形前驱物, 将其与 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和苯酚甲醛树脂球磨混合后合成粒径 2~12 μm, 振实密度为 1.6 g/cm<sup>3</sup> 的球状 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料, 在 1 C 下放电比容量为 130 mAh/g; ZHOU 等<sup>[9]</sup>采用 KCl 熔盐法合成球形 LiFePO<sub>4</sub>/C, 材料的振实密度由 1.2 g/cm<sup>3</sup> 提高到 1.55 g/cm<sup>3</sup>, 在 0.1 C 下首次放电比容量为 130.3 mA·h/g, 循环 40 次后放电比容量可达 137.2 mA·h/g; 赵新兵和谢健<sup>[10]</sup>以高分子聚合物为碳源, 通过原位碳包覆固相合成法, 得到了颗粒尺寸为 300~600 nm 的球形 Li<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub>/C, 在 2 C 倍率下的放电比容量为 130 mA·h/g, 100 次循环后无衰减; 孙学磊等<sup>[11]</sup>用湿法球磨-喷雾干燥法制备球状 LiFe<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>PO<sub>4</sub>/C 复合正极材料, 振实密度达 1.67 g/cm<sup>3</sup>, 在 0.1 C、0.5 C 和 1.0 C 倍率下的首次放电比容量分别为 151、143 和 132 mA·h/g; KONSTANTIONV 等<sup>[12]</sup>通过喷雾热解法制备了碳含量不同的球形 LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体, 首次放电比容量为 140 mA·h/g。

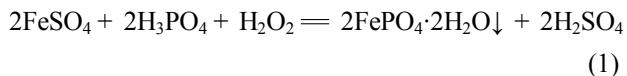
目前, 沉淀法制备球状 LiFePO<sub>4</sub>/C 一般以 Fe(III) 为铁源, 先制备球状前驱体 FePO<sub>4</sub>·XH<sub>2</sub>O, 其中 X=2<sup>[13]</sup>, 再合成 LiFePO<sub>4</sub>/C。本文作者使用 Fe(II) 为铁源, 采用氧化沉淀与碳热还原结合的方法制备高振实密度球形 LiFePO<sub>4</sub>/C, 探讨制备球状前驱体工艺对 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料的影响, 以期得到球形度好、振实密度高和电化学性能优良的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料。

## 1 实验

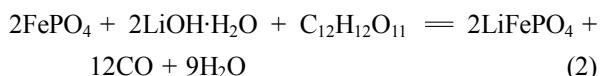
### 1.1 材料的制备

本实验以 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为原料, 用氧化-沉淀法先制备球状前驱体 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O。将一定浓度、一定配比的 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液分别通计量泵滴入烧杯中, 严格控制反应体系中的反应物浓度、搅拌速度、pH 值和温度。反应一段时间后加入过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 质量分数), 用氨水调节 pH 值, 直至出现大量白色沉淀。搅拌 15 min 后过滤洗涤, 最

后加入去离子水使其在 150 ℃ 中陈化一段时间后干燥。其反应如下:



无定形的 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 经 520 ℃ 预烧 10 h 后得到球状 FePO<sub>4</sub> 晶体, 并将其加入到按化学计量比的 LiOH·OH 溶液中, 同时加入 10% (质量分数) 的蔗糖, 在超声波中分散一段时间后在 50 ℃ 中干燥, 得到前驱体混合物。将混合物置于管式炉中, 在 N<sub>2</sub> (95%, 体积分数) + H<sub>2</sub> (5%, 体积分数) 的气氛中于 700 ℃ 中烧结 20 h, 得到 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料。其反应如下:



为了获得振实密度高、球形度好的 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 前驱体, 必须要对实验中反应物浓度、搅拌速度、pH 值、反应温度及陈化时间加以有效控制, 其中文献[14] 报道在 pH 值为 2 左右合成的 FePO<sub>4</sub> 前驱体所制备出的 LiFePO<sub>4</sub>/C 具有良好的电化学性能, 因此, pH 值控制为 2。其他固定的反应条件如下:  $m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) : m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1:1$ , 体系温度为 55 ℃, 滴加速度为 5 mL/min, 陈化温度为 150 ℃。

### 1.2 材料的表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线衍仪对物相进行分析, 以 Cu 靶为辐射源, 工作电压 40 kV, 工作电流 150 mA, 波长为 1.540 6 Å, 2θ 为 10°~100°。采用 JEOL 公司的 JSM-5600 LV 扫描电子显微镜, 在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察。通过将 10 g 样品置入量筒中并振实至体积不再有明显变化时得到体积 V, 运用公式  $\rho = 10/V(\text{g}/\text{cm}^3)$  进行计算得到样品振实密度。

### 1.3 电池的组装与充放电测试

将制备的复合材料与导电碳黑、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照质量比为 8:1:1 称量, 在溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中混合成均匀浆料, 涂布于铝箔上。在 120 ℃ 的真空箱中干燥制成正极片。以锂片为负极, Cellgard 2400 聚丙烯多孔膜为隔膜, 1 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub>/(EC/EMC/DMC) 为电解液 ( $V(\text{EC}) : V(\text{EMC}) : V(\text{DMC}) = 1:1:1$ ), 在充满氩气的手套箱中装配成 LIR2032 型扣式电池。组装好的扣式电池在 LAND CT 2001A (武汉蓝电电子设备有限公司生产) 上测试材料的充放电性能, 截止电压为 2.5~4.3 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应物浓度的影响

图 1 所示为反应物浓度分别在 0.025、0.1、0.5 和 2 mol/L 时制得的样品形貌, 其中搅拌速度为 500 r/min, 陈化时间为 24 h。从图 1 可以看出, 不同浓度下制得的样品的形貌变化很大, 当反应物浓度为 0.025 mol/L 时, 形成样品颗粒为细小絮状物(见图 1(a)); 当反应物浓度为 0.1 mol/L 时, 有球状物生成(见图 1(b)); 随着反应物浓度的增加, 球状物向片状物发展(见图 1(c)); 当反应物浓度为 2 mol/L 时, 样品为片状的团聚物(见图 1(d))。这是因为反应物浓度很低时, 容器内溶液分布均匀, 晶核的形成速度很快, 晶体的生长速度不够, 容易形成较小且均匀的颗粒, 该絮状物的振实密度很低; 当反应物浓度很大时, 容易造成溶液局部反应物浓度过高, 颗粒倾向于二维生长, 易长成片状, 团聚在一起的颗粒为花状, 其振实密度低。实验中测得样品的振实密度分别为 0.52、0.93、1.17 和 0.86 g/cm<sup>3</sup>。反应物浓度为 0.1 和 0.5 mol/L 时, 颗粒的振实密度最高, 但反应物浓度为 0.1 mol/L 时, 颗粒的球形度较好, 故选择反应物浓度为 0.1 mol/L。

### 2.2 不同搅拌速度的影响

对于一个反应器而言, 反应物的滴加速度和搅拌速度对颗粒的形貌有很大的影响, 当两者相匹配时, 生成的颗粒才具有较好的形貌<sup>[15]</sup>。图 2 所示为搅拌速度分别在 300、500、700 和 900 r/min 下制备的样品形貌, 其中反应物浓度为 0.1 mol/L, 陈化时间为 24 h。由图可以看出, 随着搅拌速度的提高, 颗粒由花状逐渐变化为球状, 最后是细小的絮状。在一定的滴加速度下, 过低的搅拌速度使溶液分布不均匀而导致溶液局部浓度过高, 从而形成花状。增大搅拌速度使容器内溶液浓度分布均匀而易形成球状颗粒(见图 2(b))。当搅拌速度过快时, 颗粒还未来得及长大就以过快的速度与其它颗粒猛烈撞击, 从而形成细小的絮状颗粒(见图 2(b))。当搅拌速度为 500 r/min 时, 颗粒的球形度最好。实验测得样品的振实密度分别为 0.94、1.26、1.19 和 0.34 g/cm<sup>3</sup>。因此, 实验选择搅拌速度为 500 r/min。

### 2.3 陈化时间的影响

将样品洗涤过滤几次后在 150 ℃中陈化一段时间, 样品的形貌也有很大变化。图 3 所示为陈化时间分别为 12、24 和 36 h 时样品的形貌, 其中反应物浓度为 0.1 mol/L, 搅拌速度为 500 r/min。从图 3 可以看出, 随着陈化时间的延长, 球状颗粒周围的细小絮状

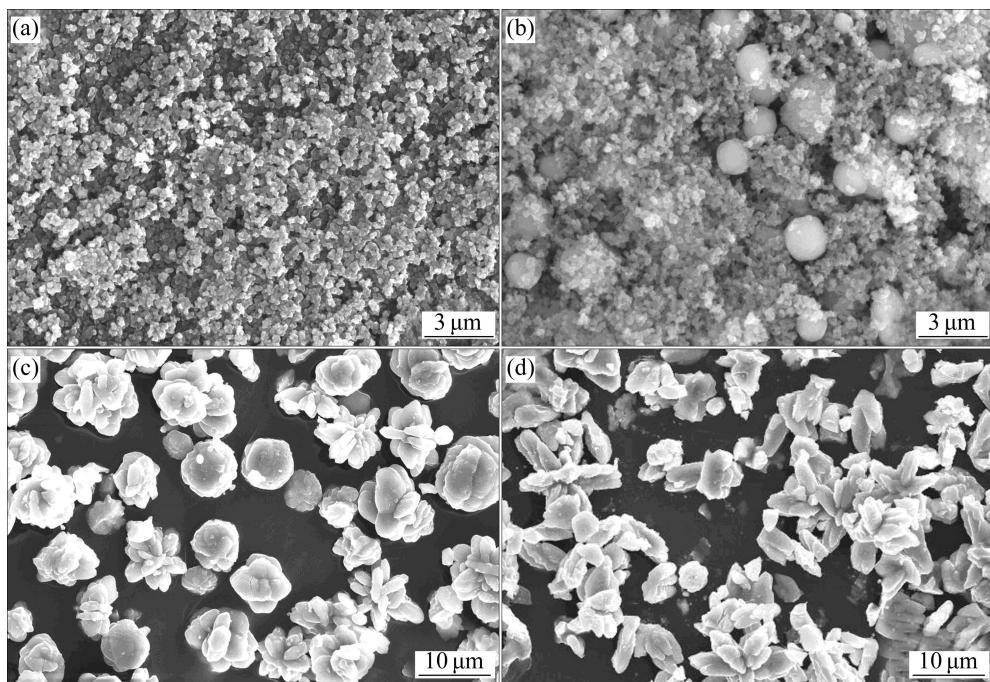


图 1 不同反应物浓度下制备的  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  粉末的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  powders synthesized at various concentrations of reactants: (a) 0.025 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.5 mol/L; (d) 2 mol/L

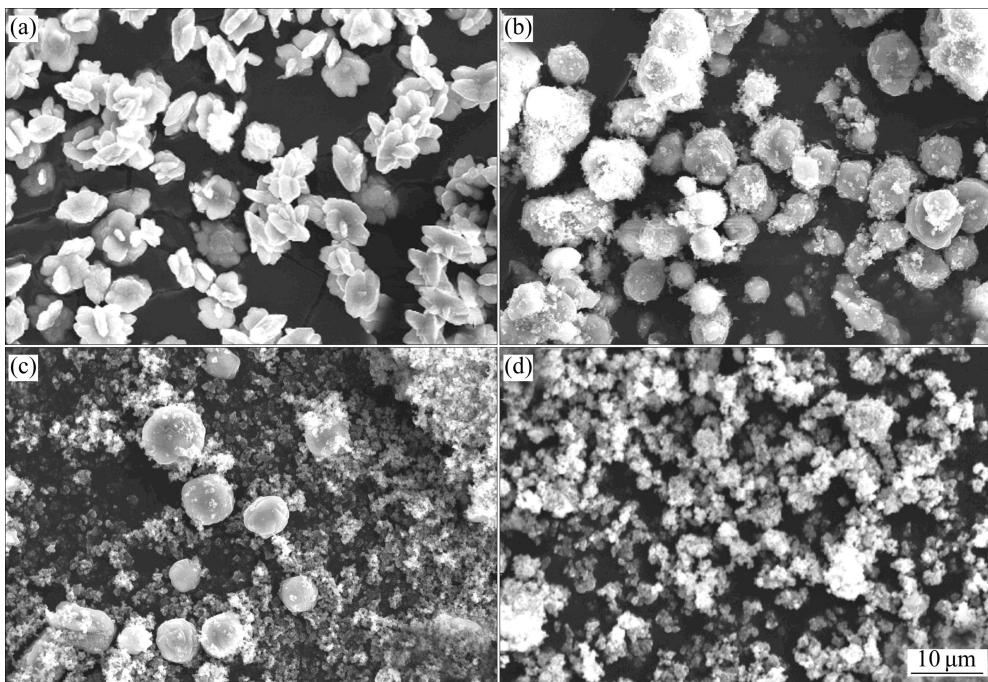


图 2 不同搅拌速度下制备的 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 粉末的 SEM 像

**Fig. 2** SEM images of FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O powders synthesized at various stirring speeds: (a) 300 r/min; (b) 500 r/min; (c) 700 r/min; (d) 900 r/min

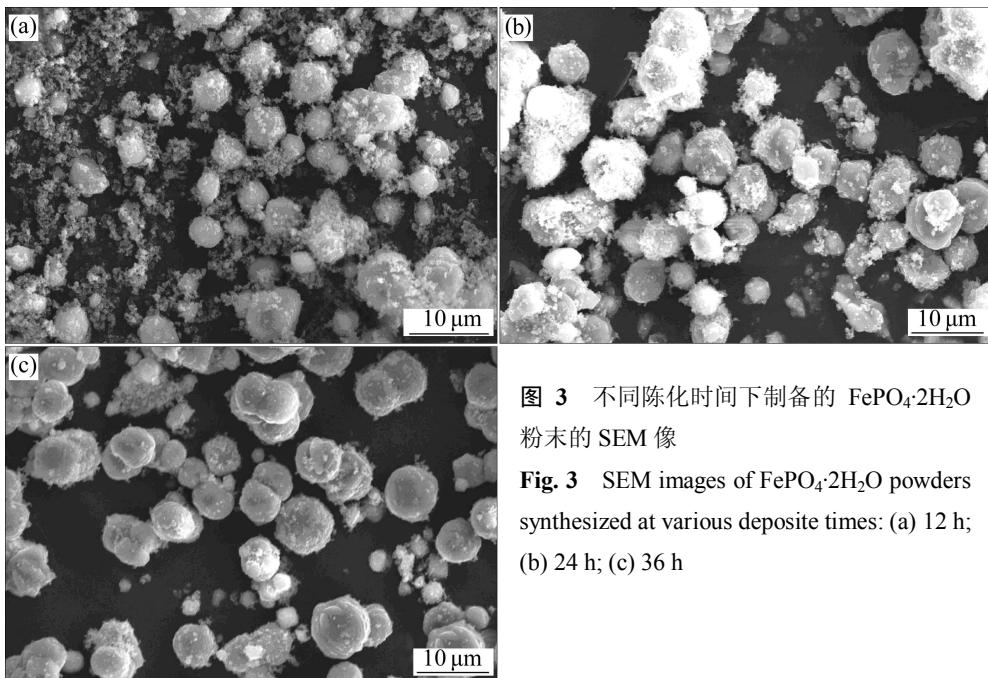


图 3 不同陈化时间下制备的 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 粉末的 SEM 像

**Fig. 3** SEM images of FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O powders synthesized at various deposit times: (a) 12 h; (b) 24 h; (c) 36 h

颗粒逐渐消失, 颗粒的球形度也更好。因为高温中陈化时, 颗粒的溶解度更高, 小颗粒能重新溶解, 而大颗粒则长大, 颗粒成长更完全, 球形度最好。实验测得的样品的振实密度分别为 0.98、1.26 和 1.46 g/cm<sup>3</sup>。因此, 选择陈化时间为 36 h。

综上所述, 实验得出合成球形前驱体的最优条件如下: 反应物浓度为 0.1 mol/L, 搅拌速度为 500 r/min, 陈化时间为 36 h。在该工艺下制备的 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的振实密度为 1.46 g/m<sup>3</sup>, 颗粒大小为 6 μm 左右, 如图 3 (c) 所示。

## 2.4 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的性能

图 4 所示为以最优工艺条件下所得球形 FePO<sub>4</sub> 作为前驱体。通过碳热还原法合成的 LiFePO<sub>4</sub>/C 的形貌。由图 4 可以看出, LiFePO<sub>4</sub>/C 经高温烧结后仍保持球状, 且颗粒尺寸分布比较均匀, 大多在 6 μm 左右, 最终得到的 LiFePO<sub>4</sub>/C 的振实密度为 1.68 g/cm<sup>3</sup>。

图 5 所示为最佳条件下制备的球状前驱体 FePO<sub>4</sub> 及 LiFePO<sub>4</sub>/C 的 XRD 谱。与标准卡片 PDF#29—0715

中的衍射峰谱对照发现, 所得的 FePO<sub>4</sub> 为纯相, 无杂质相。LiFePO<sub>4</sub>/C PDF#40—1499 衍射峰谱为单一的橄榄石型晶体结构, 且样品衍射花样中未观察到杂相峰, 物相纯净。同时, 图 5(b)中并未出现碳的衍射峰, 说明蔗糖热分解成无定形碳, 对 LiFePO<sub>4</sub> 衍射峰没有影响。

图 6 所示为在不同倍率下 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品的首次放电曲线和循环性能。从图 6(a)可以看出, 样品在 0.05 C、0.1 C 和 0.5 C 倍率下的首次放电比容量分别为

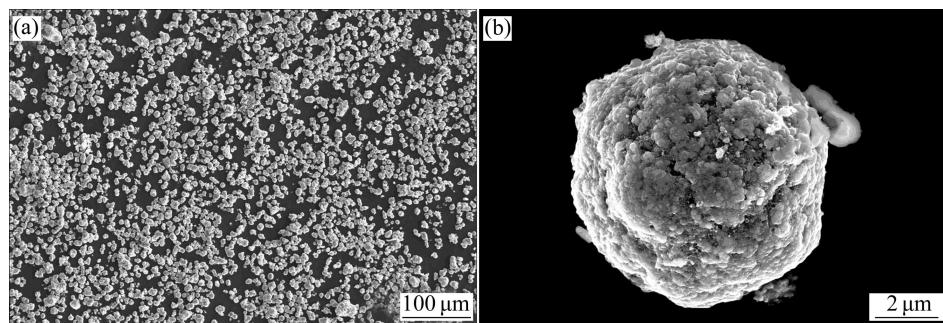


图 4 球状 LiFePO<sub>4</sub>/C 的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of spherical LiFePO<sub>4</sub>/C (a) LiFePO<sub>4</sub>/C powders; (b) Spherical LiFePO<sub>4</sub>/C particle

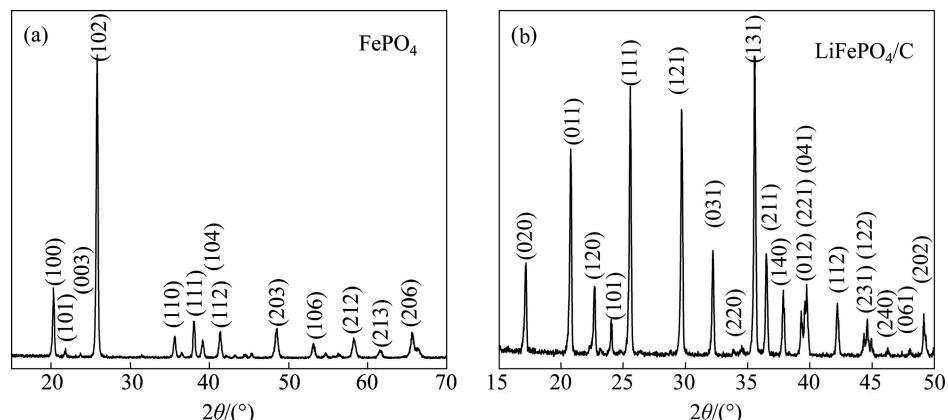


图 5 FePO<sub>4</sub> 和 LiFePO<sub>4</sub>/C 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of FePO<sub>4</sub> (a) and LiFePO<sub>4</sub>/C (b)

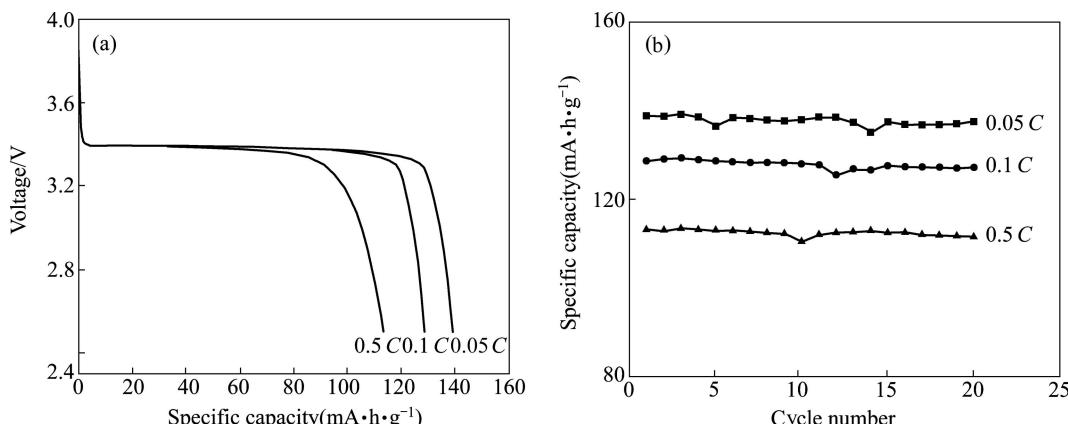


图 6 不同倍率下 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品的首次放电曲线和循环性能

Fig. 6 Initial discharge curves (a) and cyclic performances (b) of LiFePO<sub>4</sub> samples at different current rates

138.9、128.7 和 113.2 mA·h/g, 具有较好的电化学性能。同时, 样品的振实密度为 1.68 g/cm<sup>3</sup>, 在 0.05 C、0.1 C 和 0.5 C 倍率下的体积比容量分别为 233.4、216.2 和 190.2 mA·h/cm<sup>3</sup>, 远高于其它非球形的 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料。从图 6(b)可以看出, 在该条件下合成的 LiFePO<sub>4</sub> 材料具有良好的循环性能, 在 0.05 C、0.1 C 和 0.5 C 倍率下经 20 次循环后, 容量的保持率分别为 99%、98.7% 和 98.6%。

### 3 结论

1) 以 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为原料, 通过氧化-沉淀法制备球状前驱体 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 其最优制备工艺如下: 反应物浓度为 0.1 mol/L, 搅拌速度为 500 r/min, 陈化时间为 36 h。所制备的前驱体颗粒大小为 6 μm 左右, 振实密度为 1.46 g/cm<sup>3</sup>。

2) 以球形 FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 为前驱体通过碳热还原法合成的 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料保持了良好的球形, 且其振实密度达到 1.68 g/cm<sup>3</sup>, 颗粒大小为 6 μm 左右。LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料的电化学性能较好, 在 0.05 C、0.1 C 和 0.5 C 倍率下的首次放电比容量分别为 138.9、128.7 和 113.2 mA·h/g, 体积比容量分别为 233.4、216.2 和 190.2 mA·h/cm<sup>3</sup>, 经 20 次循环后, 容量的保持率分别为 99%、98.7% 和 98.6%。

### REFERENCES

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMYK S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [2] 陈宇, 王忠丽, 于春洋, 夏定国, 吴自玉. 掺杂 Mo 的 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2008, 24(8): 1498–1502.  
CHEN Yu, WANG Zhong-li, YU Chun-yang, XIA Ding-guo, WU Zi-yu. Electrochemical properties of Mo-doped LiFePO<sub>4</sub> cathode material [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(8): 1498–1502.
- [3] 卢俊彪, 唐子龙, 张中太, 金永柱. 锂离子掺杂对 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料电池性能的影响[J]. 物理化学学报, 2005, 21(3): 319–323.  
LU Jun-biao, TANG Zi-long, ZHANG Zhong-tai, JIN Yong-zhu. Influence of Mg ion doping on the battery properties of LiFePO<sub>4</sub>/C [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, 21(3): 319–323.
- [4] BELHAROUAK I, JOHN SO C, AMINE K. Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> [J]. *Electrochemistry Communication*, 2005, 7(10): 983–988.
- [5] YAMADA A, CHUNGS C. Optimized LiFePO<sub>4</sub> for lithium battery cathodes [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(3): A223–A229.
- [6] HUANG H, YIN S C, NAZAR L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO<sub>4</sub> at room temperature at high rates [J]. *Electrochemical and Solid-State letters*, 2001, 4(10): A170–A172.
- [7] YING Jie-rong, LEI Min, HE Xiang-ming. Preparation and characterization of high-density spherical Li<sub>0.97</sub>Cr<sub>0.01</sub>FePO<sub>4</sub>/C cathode material for lithium ion batteries [J]. *Power Sources* 2006, 158(1): 543–549.
- [8] XIE Hai-ming, WANG Rong-shun, YING Jie-rong, ZHANG Ling-yun, JALBOUT A F, YU Hai-ying, YANG Gui-ling, PAN Xiu-mei, SU Zhong-min. Optimized LiFePO<sub>4</sub>-polyacene cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 2609–2613.
- [9] NI Jiang-feng, ZHOU Heng-hui, CHEN Ji-tao, ZHANG Xin-xiang. Molten salt synthesis and electro-chemical properties of spherical LiFePO<sub>4</sub> particles [J]. *Mater Lett*, 2007, 61(4/5): 1260–1264.
- [10] 赵新兵, 谢健. 新型锂离子电池正极材料 LiFePO<sub>4</sub> 在研究进展 [J]. 机械工程学报, 2007, 43(1): 69–76.  
ZHAO Xin-bing, XIE Jian. Recent development of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Chinese of Mechanical Engineering*, 2007, 43(1): 69–76.
- [11] 孙学磊, 戴永年, 姚耀春. 球形磷酸铁锂正极材料制备中试研究[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 125–130.  
SUN Xue-lei, DAI Yong-nian, YAO Yao-chun. Pilot scale production of spherical LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(1): 125–130.
- [12] KONSTANTINOVA K, BEWLAY S, AHN J H. New approach for synthesis of carbon-mixed LiFePO<sub>4</sub> cathode materials [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 50(2/3): 421–426.
- [13] SONG Yan-ning, YANG Shou-feng, ZAVALIJ P Y, WHITTINGHAM M S. Temperature-dependent properties of FePO<sub>4</sub> 3cathode materials [J]. *Mater Res Bull*, 2002, 37(7): 1249–1257.
- [14] 郑俊超, 李新海, 王志兴, 郭华军, 王丹琴. 制备过程 pH 值对 FePO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O 及 LiFePO<sub>4</sub> 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 867–872.  
ZHENG Jun-chao, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, WANG Dan-qin. Effect of pH value on performance of FePO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O and LiFePO<sub>4</sub> in synthesis process [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(5): 867–872.
- [15] 胡国荣, 刘艳君, 高旭光, 杜柯, 高旭光. 控制结晶法合成球形正极材料 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 59–67.  
HU Guo-rong, LIU Yan-jun, GAO Xu-guang, DU Ke, GUA Xu-guang. Synthesize and properties of spherical cathode materials LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> by controlled crystallization method [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(1): 59–67.

(编辑 何学锋)