

Preparation of Spherical $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and LiFePO_4/C Electrode Materials by Controlled Solution pH during Oxidation of Fe^{2+} Ions

Chen Shao, Xuliang Fang, Jingjing Luo, Rongwei Ma, Nan Zhang, Zhenjiang Niu*

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Zhejiang Key Laboratory for Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua
Email: nzjiang@zjnu.cn

Received: Apr. 3rd, 2014; revised: May 4th, 2014; accepted: May 10th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powders with various morphologies and structures were prepared in a solution of 1.0 mol/L FeSO_4 and 1.0 mol/L H_3PO_4 without any additives, by adjusting pH of the solutions during oxidation of Fe^{2+} ions. LiFePO_4/C electrode materials were synthesized using the $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precursor, Li_2CO_3 and sucrose by the carbothermic reduction method at 700°C for 10 h. The powders were analyzed with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) and cyclic voltammetry (CV) methods. The results show that the spherical $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ agglomerates of primary particles about 200 nm can be obtained in the solution of pH controlled within 1.6 - 2.0 when adding H_2O_2 for oxidation of Fe^{2+} ions. The spherical LiFePO_4/C materials with particles size about 1 μm were synthesized from the nanostructural FePO_4 precursors. The LiFePO_4/C materials show favorable electrochemical performance in 1.0 mol/L Li_2SO_4 aqueous solution.

Keywords

Ferrous Iron, Oxidation, Solution pH, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiFePO_4/C

控制溶液pH值氧化 Fe^{2+} 离子制备球状 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 LiFePO_4/C 电极材料

邵 辰, 范旭良, 罗晶晶, 马荣伟, 张 南, 牛振江*

*通讯作者。

浙江师范大学物理化学研究所, 固体表面反应化学浙江省重点实验室, 先进催化材料教育部重点实验室, 金华

Email: nzjiang@zjnu.cn

收稿日期: 2014年4月3日; 修回日期: 2014年5月4日; 录用日期: 2014年5月10日

摘要

在 1.0 mol/L FeSO₄ 和 H₃PO₄ 溶液中, 通过调节氧化 Fe²⁺ 时溶液的 pH 值, 在无任何添加剂的条件下制备出不同形貌和结构的 FePO₄·2H₂O 沉淀。以 FePO₄ 前驱体、Li₂CO₃ 和蔗糖为原料, 经 700 °C 碳热反应 10 h 后得 LiFePO₄/C 电极材料。运用 X-射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、热重-差热 (TG-DTA) 和循环伏安 (CV) 等方法对样品进行了表征。结果显示, 当加入 H₂O₂ 时溶液的 pH 在 1.6~2.0 之间, 可得到由 200 nm 左右的一次颗粒构成的球状 FePO₄·2H₂O 粉末。由纳米结构 FePO₄ 前驱体合成得到粒径为 1 μm 左右的球形 LiFePO₄/C, 其在 1.0 mol/L Li₂SO₄ 水溶液中显示良好的电化学性能。

关键词

亚铁离子, 氧化, pH, FePO₄·2H₂O, LiFePO₄/C

1. 引言

橄榄石结构的 LiFePO₄ 具有锂离子循环性能好、安全性能高且成本低廉、资源丰富等优点[1]-[8], 通过掺杂、纳米化及碳包覆等方法可改善其电子电导率和锂离子扩散速率[9] [10], LiFePO₄ 材料在动力电池、储能电源等方面将有更多的应用。

LiFePO₄ 的性能和形貌依赖于合成条件。共沉淀、水热、高温固相等方法均能制备得到 LiFePO₄ 材料。FePO₄ 是高温固相合成 LiFePO₄ 的主要铁源前驱体, 因为 FePO₄ 中包含了等摩尔比值的 [Fe³⁺] 和 [PO₄³⁻], LiFePO₄ 的形成更容易[11]。国内外已有大量涉及 FePO₄ 合成方法和条件的研究报道[12]-[20]。其中一种方法是通过氧化 Fe²⁺ 和 H₃PO₄ 混合溶液中的 Fe²⁺, 再调节溶液 pH 得到 FePO₄·2H₂O 沉淀, 进而脱水得到 FePO₄[15]-[18]。这种先氧化再沉淀的方法, 由于 Fe³⁺ 的水解难以避免, 水解产物完全转变为 FePO₄ 需要很长的时间。更重要的是需要加入各种有机添加剂来控制 FePO₄·2H₂O 沉淀的晶粒尺寸和形貌。彭忠东[19] 等在均相沉淀法制备前驱体 FePO₄·xH₂O 时, 采用表面活性剂 PEG 来改变前驱体晶体形貌, 减少一次颗粒的团聚。罗国恩[20] 等则通过吡咯的原位聚合来控制 FePO₄ 的结晶过程, 得到粒径小且分布均匀的介孔 FePO₄/PPy 前驱体。

本文采用两步调节反应溶液 pH 值的方法制备 FePO₄·xH₂O 前驱体。通过调节 H₂O₂ 氧化 Fe²⁺ 时混合溶液的 pH 值 (pH₍₁₎), 利用此条件下自发形成的可溶性 Fe(II)-Fe(III) 多核络合物[21] 来控制 FePO₄·2H₂O 的结晶过程, 在不加入任何有机添加剂的条件下, 制备出类球状 FePO₄·2H₂O 粉末。进而通过碳热还原制备出球状的 LiFePO₄/C 材料。考察了 pH₍₁₎ 对前驱体的结构和形貌的影响, 测试了 LiFePO₄/C 在 Li₂SO₄ 水溶液中的循环伏安 (CV) 性能。

2. 实验部分

2.1. FePO₄·2H₂O 和 LiFePO₄ 的制备

在 250 mL 五颈烧瓶中, 依次加入 15 g FeSO₄·7H₂O 固体, 3.7 mL 85% 的 H₃PO₄ (ρ = 1.70 g/mL) 和 50 mL

蒸馏水, 反应浓度均为 1.0 mol/L。在转速 500 rpm 机械搅拌下, 溶液升温至 45℃, 首先用 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液调节反应液的 pH₍₁₎ 在 1.2~2.2 之间。溶液的 pH 使用 BANTE220 携带型 pH 计测量。然后滴加 30% 的 H₂O₂, 即有白色沉淀产生, 同时溶液会转变为深绿色, 溶液的 pH 值也会逐渐降低。通过 α-α'-联吡啶显色(红色)法检测溶液中无 Fe²⁺ 后, 沉淀呈灰白色。再次用 NaOH 调 pH 至 2.0, 并升高溶液温度至 80℃, 搅拌陈化 2 h。反应结束后, 抽滤、洗涤、烘干, 得到白色粉末样品。所有的实验试剂均为分析纯试剂。

白色沉淀经 500℃ 加热脱水 4 h 后, 按照 FePO₄:Li₂CO₃:蔗糖摩尔比为 1:0.52:0.1 的比例混合, 并加入适量蒸馏水作为球磨介质, 在 500 r/min 转速下球磨 2 h 后, 在氮气保护下 700℃ 煅烧 10 h 得到黑色 LiFePO₄/C。

2.2. 材料的表征

样品结构采用荷兰 Phillips 公司生产的 PW 3040/60 型 X-射线衍射仪进行分析, X 光源为 Cu Kα 射线、工作电 40 kV、工作电流 40 mA; 形貌用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型高分辨场发射扫描电镜和日本电子公司的 JEM-2100F 透射电子显微镜表征; 热分析用德国 Netzsch 公司的 STA449C 型热分析仪记录 TG-DTA 曲线, 氮气气氛、温度范围 30℃~800℃、升温速率为 10℃/min。

2.3. 电化学测试

将活性物质 LiFePO₄/C、乙炔黑和 PVDF 按照 75:15:10 的质量比例混合均匀, 充分研磨烘干后, 滴加 NMP 超声处理, 涂布在 0.2 cm² 的金电极上制成工作电极。铂为对电极, 饱和甘汞为参比电极。参照文献[22][23], 在室温下通过 CHI660C 电化学工作站测试 LiFePO₄/C 材料在 1.0 mol/L Li₂SO₄ 水溶液中的循环伏安曲线。测试的电位范围为 -0.6 V~0.9 V, 扫描速率范围为 1.0~50 mV/s。

3. 结果与讨论

3.1. pH₍₁₎ 对 FePO₄ 前驱体结构和形貌的影响

1.0 mol/L 的 FeSO₄·7H₂O 和 H₃PO₄ 的初始混合溶液的 pH 为 0.8。滴加 NaOH 溶液调节 pH₍₁₎ 在 1.2~2.2 之间, 再经 H₂O₂ 进行氧化、调节 pH₍₂₎ 到 2.0, 80℃ 下搅拌陈化后, 均能得到白色的沉淀。图 1 和图 2 给出了不同 pH₍₁₎ 下制备的样品的 XRD 和 SEM 分析结果, 图 1(1) 表明在 pH₍₁₎ 1.2~2.0 范围内, 白色沉淀都是纯相的 FePO₄·xH₂O。而 pH₍₁₎ 2.2 时的沉淀产物, XRD 曲线中没有出现特征的衍射峰, 表明该产物为无定型状态。经加热除去结晶水后, 所有沉淀产物均转变为无水的 FePO₄(图 1(2))。

图 2 的 SEM 分析结果表明, 不同 pH₍₁₎ 值条件下制备的产物形貌发生了变化。随着 pH₍₁₎ 由 1.2 升高至 2.0, 产物的一次颗粒的粒径逐步变得更加均匀, 大小在 200 纳米左右。而且在 pH₍₁₎ 在 1.6~2.0 范围内时, 小颗粒聚集形成的二次颗粒呈类球形。但 pH₍₁₎ 为 2.2 时, 颗粒形貌又变得大小不均匀, 形貌无规则。

热分析表明在 pH₍₁₎ 1.2~2.0 下制备的前驱体都有相同的热分解性质。图 3 给出了 pH₍₁₎ 2.0 制备的样品的 TG-DTA 曲线。在升温过程中, TG 曲线表明在 30℃~200℃ 之间有一个由于脱去结晶水的失重过程。总失重量为 20%, 与 FePO₄·2H₂O 的理论含水量相符。DTA 曲线在 90℃ 和 195℃ 有两个明显的吸热峰, 对应于前驱体的脱水过程。而在 670℃ 处出现一个放热峰, 但没有伴随质量的变化, 可能对应于 FePO₄ 从非晶态转变为纯晶态的结晶过程[24]。

实验结果表明, 通过控制 Fe²⁺ 氧化时的 pH₍₁₎, 在不加入表面活性剂等添加剂的情况下, 可制备出由亚微米一次颗粒构成的类球状 FePO₄·2H₂O 前驱体。其基本原理是, 根据 25℃ 时 H₃PO₄ 的逐级电离常数 (Ka₁ = 7.6 × 10⁻³、Ka₂ = 6.3 × 10⁻⁸ 和 Ka₃ = 4.4 × 10⁻¹³[25]), 可计算出 pH 为 2.0 时 1.0 mol/L 的 H₃PO₄ 溶

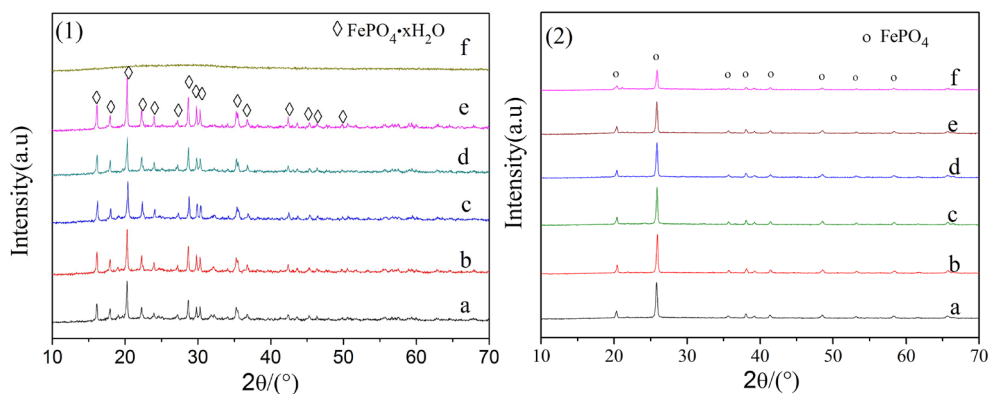


Figure 1. XRD patterns of iron phosphate prepared at various pH values: (a) pH = 1.2; (b) pH = 1.4; (c) pH = 1.6; (d) pH = 1.8; (e) pH = 2.0; (f) pH = 2.2

图 1. 不同 pH 值下合成磷酸铁的 XRD 图: (a) pH = 1.2; (b) pH = 1.4; (c) pH = 1.6; (d) pH = 1.8; (e) pH = 2.0; (f) pH = 2.2

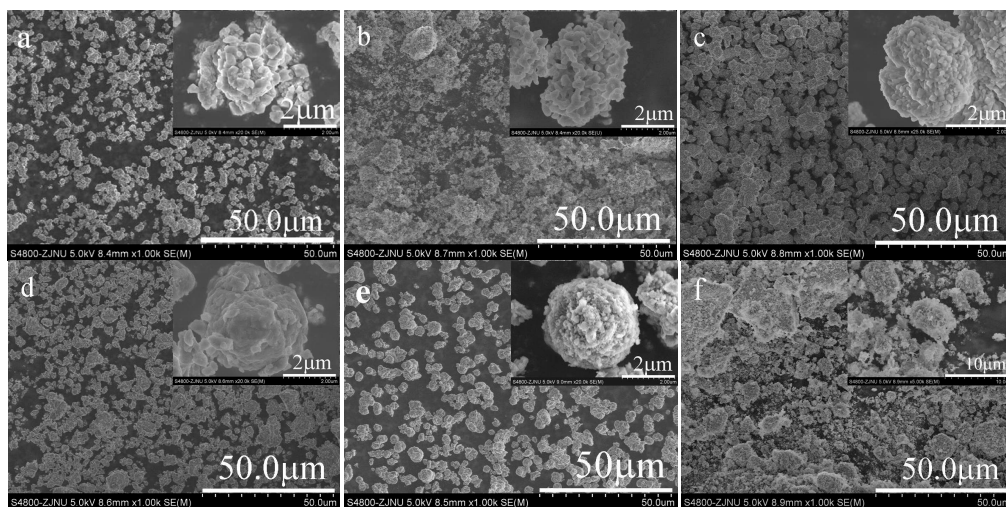


Figure 2. SEM of FePO₄·xH₂O prepared at various pH₍₁₎ values: (a) pH = 1.2; (b) pH = 1.4; (c) pH = 1.6; (d) pH = 1.8; (e) pH = 2.0; (f) pH = 2.2

图 2. 不同 pH₍₁₎ 下合成 FePO₄·xH₂O 的 SEM 图: (a) pH = 1.2; (b) pH = 1.4; (c) pH = 1.6; (d) pH = 1.8; (e) pH = 2.0; (f) pH = 2.2

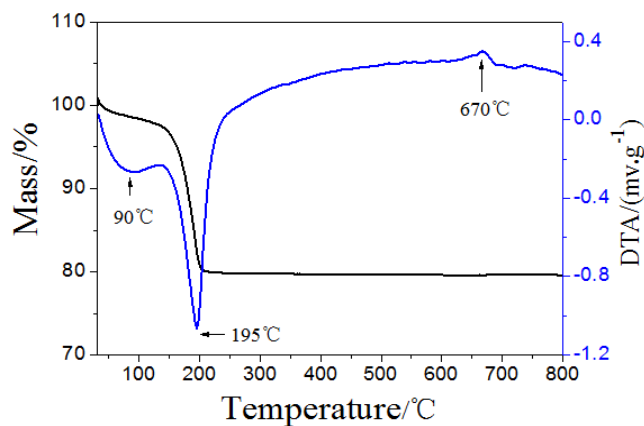


Figure 3. TG-DTA curves of FePO₄·2H₂O

图 3. FePO₄·2H₂O 的热分析图谱

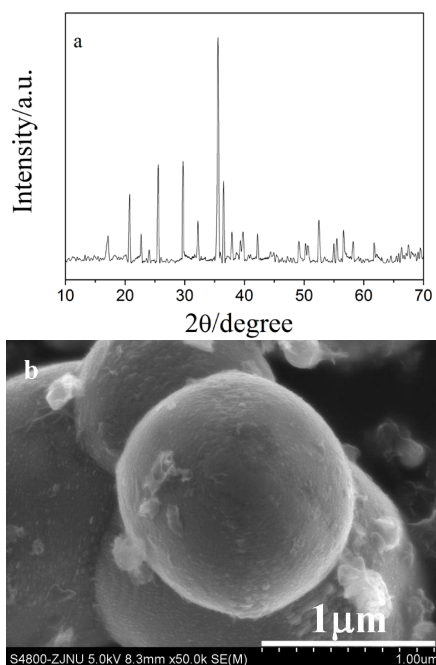
液中 PO₄³⁻ 的浓度约为 2.1×10^{-16} mol/L, 溶液中存在的主要物种是 H₂PO₄⁻。Fe₃(PO₄)₂ 和 Fe(OH)₂ 的 K_{sp} 值分别为 1.0×10^{-36} [26] 和 8.0×10^{-16} [25], 因此 Fe₃(PO₄)₂ 和 Fe(OH)₂ 沉淀都很难形成。而 FePO₄ 和 Fe(OH)₃ 的 K_{sp} 分别为 1.3×10^{-22} 和 4.0×10^{-38} [25], 加入 H₂O₂ 氧化 Fe²⁺ 生成的 Fe³⁺, 将优先与 PO₄³⁻ 形成 FePO₄ 沉淀。在生成 FePO₄ 沉淀的同时, H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻ 的电离平衡将向右移动, 导致溶液的 pH 稍有降低, 溶液 pH 降低有利于进一步减缓 Fe³⁺ 的水解。更重要的是, 在滴加 H₂O₂ 的过程中, 溶液颜色逐渐变为深绿色, 显示有可溶性的 Fe(II)-Fe(III) 络合物的形成[21], 这种可溶性绿色络合物是由氧桥和羟桥相连的多核络合物。在中性或弱碱性溶液中, 可溶性多核络合物将逐渐聚合成 Fe(II)-Fe(III) 层状氢氧硫酸盐沉淀(绿锈 II), 并能自发地转变为 Fe₃O₄[27]。绿色络合物和绿锈都具有较高的化学反应活性。如绿锈能够吸附 PO₄³⁻ [28]、还原 NO₃⁻[29] 和 Ag、Au、Cu 离子[30]。在本文选择的 pH₍₁₎ 在 1.2~2.0 条件下, 这种可溶性的 Fe(II)-Fe(III) 多核络合物可能与溶液中共存的 H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻ 和新生成的 FePO₄ 晶核相互作用, 影响了 FePO₄ 晶粒的生长过程, 使晶粒的大小和形貌都较为均匀, 还在一定条件下有利于一次晶粒聚集成类球形的二次颗粒。但溶液的 pH₍₁₎ 值和温度都不宜太高, 因为较高的 pH 和温度有利于 Fe³⁺ 的水解反应, 也有利于绿锈的生成。都会导致沉淀的颗粒尺寸和产物纯度难以控制。

若按常规的方法, 在含 1:1 的 FeSO₄·7H₂O 和 H₃PO₄ 溶液中, 先加 H₂O₂ 将 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺, 再用 NaOH 调 pH 到 2.0, 由于氧化时溶液的 pH 过低, 不能形成 FePO₄ 沉淀。在加 NaOH 调节溶液 pH 的过程中, 溶液中的 Fe³⁺ 离子的水解反应与生成 FePO₄ 的反应同时发生, 体系中会生成大量的深褐色沉淀, 水解产物转化为白色 FePO₄ 需要更长的时间。而且若不加入表面活性剂等有机添加剂, 得到的产物颗粒尺寸都不均匀。

因此, 通过调节氧化 Fe²⁺ 时的 pH, 控制 FePO₄ 沉淀生成的条件, 可在不添加有机添加剂的条件下制备出颗粒尺寸均匀的 FePO₄·2H₂O 前驱体。有利于降低 LiFePO₄ 的生产成本, 提高生产效益。

3.2. LiFePO₄ 的制备和表征影响

以 pH₍₁₎ 2.0 制备的 FePO₄·2H₂O 为前驱体, 经过脱水、混合球磨和高温煅烧, 制备得 LiFePO₄/C。图 4 是所得 LiFePO₄ 样品的 XRD、SEM 和 TEM 分析结果。



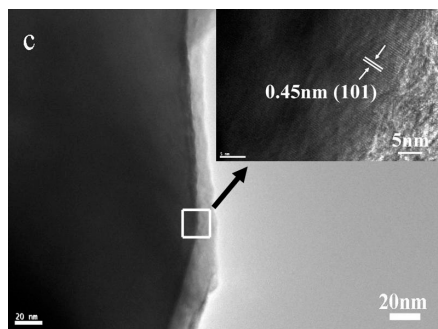


Figure 4. XRD (a), SEM (b) and TEM (c) images of LiFePO₄
图 4. LiFePO₄ 的 XRD (a)、SEM (b) 和 TEM (c) 图

图 4(a) 和 4(b) 表明经高温固相反应后, 生成了纯相的 LiFePO₄。产物呈表面较为光滑的球形, 粒径约 1 μm, 说明前驱物在固相高温碳还原时, 可能存在反应融合的过程。图 4(c) 则揭示在颗粒表面存在较明显的、厚度约为 10~15 nm 的包覆层。包覆层下呈良好的晶体结构, 晶面距 0.45 nm, 与 LiFePO₄ 的(101) 晶面间距相符[26] [31]。包覆层则无晶格条纹, 可推测为无定形碳层[31]。LiFePO₄ 表面的碳包覆层将有利于增强材料的导电性, 提高材料的电化学性能。

由于 LiFePO₄ 处于水的电位稳定区间, 锂离子在水溶液电解液中能可逆地脱嵌, 水系电解液代替有机电解液可提高锂离子电池的安全性能。但因水分解电压(1.23 V)的限制, 水溶液 Li⁺ 电池的最高电压只能在 2.0 V 左右。LiFePO₄ 在水系电解液中的电化学行为已有一些研究报道。如 Manickam 等[32] 研究了 LiFePO₄ 在饱和 LiOH 水溶液中的电化学可逆性。发现在氧化过程, 锂离子从 LiFePO₄ 中脱出, 但随后进行还原反应时, 除了生成 LiFePO₄ 还有 Fe₃O₄, 反应不可逆。黄可龙[33] 等的研究表明, LiFePO₄ 在饱和 LiNO₃ 电解液中具有较好的电化学可逆性。Mi[23] 等研究了 LiFePO₄ 材料在 Li₂SO₄ 水溶液中的 CV 性能, 测得 Li⁺ 的扩散系数为 10⁻¹¹ 数量级。He[22] 等对比了 LiFePO₄ 正极材料在 Li₂SO₄ 水溶液和 LiPF₆-PC 有机电解液中的锂离子扩散情况。他们的结果表明, 作为电解液, 1.0 mol/L Li₂SO₄ 比 1.0 mol/L 的 LiPF₆-PC 有机溶液更适合锂离子的电荷转移。显示在水系电解液中进行 CV 测试是表征 LiFePO₄ 材料电化学性能的一种简便方法。

本文自制的 LiFePO₄/C 材料在 1.0 mol/L 的 Li₂SO₄ 水溶液中 CV 曲线见图 5(a)。可见随着电位扫描速率增加, 氧化还原峰电流(i_{pa} 和 i_{pc}) 也增加, 同时氧化还原峰电位(E_{pa} 和 E_{pc}) 分别向正、负方向偏移, 峰电位的间距 ΔE 增大。图 5(b) 给出了 $i_p-v^{1/2}$ 的关系图, 显示两条基本对称的直线。表明在 1.0 mol/L 的 Li₂SO₄ 水溶液中, Li⁺ 的扩散过程是整个反应的控制步骤。对于扩散控制的电极反应, 峰电流与电位扫描速率有如下的关系[34]:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c \quad (1)$$

式中 n 为反应过程中的得失电子数(LiFePO₄ 体系中 $n = 1$), A 为工作电极的面积, D 为锂离子的扩散系数, v 为电位扫描速率, c 为锂离子的体相浓度。在 LiFePO₄ 中每个单晶晶胞中有 4 个锂离子, 单晶体积为 2.929×10^{-28} [1], 则晶胞中锂离子的体相浓度 $c = 2.28 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。根据图 5(b) 中直线的斜率, 可求得 Li⁺ 在电极氧化还原过程中的扩散系数, 分别为 $D_{\text{Li}^+, a} = 8.94 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $D_{\text{Li}^+, c} = 6.65 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。比相关文献报道过[23] 的 LiFePO₄ 在相同浓度的 Li₂SO₄ 水溶液中的 10⁻¹¹ 的扩散系数略高。表明由本文方法制备的 FePO₄ 前驱体合成的 LiFePO₄ 具有良好的电化学性能。

4. 结论

- 1) 以 FeSO₄ 和 H₃PO₄ 为原料, 通过控制氧化 Fe²⁺ 时溶液的 pH₍₁₎ 为 1.6~2.0, 在不添加任何有机添加剂

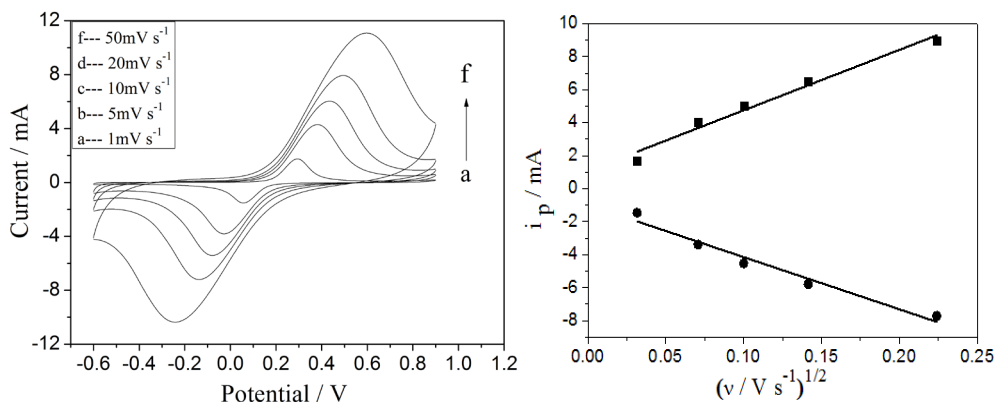


Figure 5. (a) Cyclic voltammograms of LiFePO_4/C in 1.0 mol/L $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at various scan rates; (b) Plots of i_p vs $v^{1/2}$
图 5. (a) 不同扫描速度下 LiFePO_4/C 在 1.0 mol/L $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中的循环伏安曲线; (b) i_p - $v^{1/2}$ 关系图

剂条件下，合成了类球形貌的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱体。类球形二次颗粒由 200 nm 左右且晶粒尺寸较为均匀的一次颗粒构成。

2) 以自制的 FePO_4 前驱体合成得粒径为 1 μm 的球形 LiFePO_4/C 正极材料。在 1.0 mol/L 的 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液中，球形 LiFePO_4/C 显示良好的 Li^+ 嵌脱性能。

致 谢

感谢国家自然科学基金(21173196)和浙江振华新能源材料有限公司对本研究工作的资助。

参考文献 (References)

- [1] Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S. and Goodenough, J.B. (1997) Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 1188-1194.
- [2] Amine, K., Liu, J., Belharouak, I., Kang, S.H., Bloom, I., Vissers, D. and Henriksen, G. (2005) Advanced cathode materials for high-power applications. *Journal of Power Sources*, **146**, 111-115.
- [3] Liao, X.Z., Ma, Z.F., He, Y.S., Zhang, X.M., Wang, L. and Jiang, Y. (2005) Electrochemical Behavior of LiFePO_4/C Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, A1969-A1973.
- [4] Tarascon, J.M., Grubeon, S., Morcrette, M., Laruelle, S., Rozier, P. and Poizot, P. (2005) New concepts for the search of better electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Comptes Rendus Chimie*, **8**, 9-15.
- [5] Dodd, J.L., Yazami, R. and Fultz, B. (2006) Phase Diagram of Li_xFePO_4 . *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9**, A151-A155.
- [6] Anna, S.A., Beata, K., Lennart, H. and John, O.T. (2000) Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : An X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics*, **130**, 41-52.
- [7] Macneil, D.D., Lu, Z., Chen, Z. and Dahn, J.R. (2002) A comparison of electrode/electrolyte reaction at elevated temperature for various Li-ion battery cathodes. *Journal of Power Sources*, **108**, 8-14.
- [8] Franger, S., Bourbon, C. and Le Cras, F. (2004) Optimized lithium iron phosphate for high-rate electrochemical applications. *Journal of the Electrochemical Society*, **151**, A1024-A1027.
- [9] Chung, S.Y., Bloking, J.T. and Chiang, Y.M. (2002) Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature Materials*, **1**, 123-128.
- [10] Hu, Y.S., Guo, Y.G., Dominko, R., Dominko, R., Gaberscek, M., Jamnik, J. and Maier, J. (2007) Improved electrode performance of porous LiFePO_4 using RuO_2 as an oxidic nanoscale interconnect. *Advanced Materials*, **19**, 1963-1966.
- [11] Gao, J., Li, J. and He, X. (2011) Synthesis and electrochemical characteristics of LiFePO_4/C cathode materials from different precursors. *International Journal of Electrochemical Science*, **6**, 2819-2825.
- [12] 王志兴, 伍凌, 李新海, 胡启明, 郭华军, 彭文杰, 张云河 (2008) LiFePO_4 的前驱体制备与性能. *功能材料*, **4**, 614-617.

- [13] 胡国荣, 周玉琳, 彭忠东, 高旭光 (2007) LiFePO₄ 前驱体 FePO₄ 的制备及性能. *电池*, **5**, 339-341.
- [14] 叶焕英, 郑典模, 陈骏驰, 李会芹 (2012) 超细二水磷酸铁的制备研究. *无机盐工业*, **4**, 59-61.
- [15] Scaccia, S., Carewska, M., Bartolomeo, A.D. and Prosini, P.P. (2002) Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, **383**, 145-152.
- [16] Boonchom, B. and Danvirutai, C. (2007) Thermal decomposition kinetics of FePO₄·3H₂O precursor to synthesize spherical nanoparticles FePO₄. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**, 9071-9076.
- [17] Boonchom, B. and Puttawong, S. (2010) Thermodynamics and kinetics of the dehydration reaction of FePO₄·2H₂O. *Physica B: Condensed Matter*, **405**, 2350-2355.
- [18] Pierri, E., Tsamouras, D. and Dalas, E. (2000) Ferric phosphate precipitation in aqueous media. *Journal of Crystal Growth*, **213**, 93-98.
- [19] 彭忠东, 唐代春, 胡国荣, 杜柯, 曹雁冰 (2012) 均匀沉淀法制备 LiFePO₄/C 及其电化学性能. *中国有色金属学报*, **5**, 1319-1325.
- [20] Luo, G., Liu, W.J. and Yu, X.Y. (2013) Effect of pyrrole additive on structure and properties of LiFePO₄/C cathode materials prepared by in situ polymerization restriction method. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **41**, 19-23.
- [21] Misawa, T., Hashimoto, K. and Shimodaira, S. (1973) Formation of Fe(II)-Fe(III) intermediate green complex on oxidation of ferrous ion in neutral and slightly alkaline sulphate solutions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **35**, 4167-4174.
- [22] He, P., Zhang, X., Wang, Y.G., Cheng, L. and Xia, Y.Y. (2008) Lithium-ion intercalation behavior of LiFePO₄ in aqueous and nonaqueous electrolyte solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, A144-A150.
- [23] Mi, C.H., Zhang, X.G. and Li, H.L. (2007) Electrochemical behaviors of solid LiFePO₄ and Li_{0.99}Nb_{0.01}FePO₄ in Li₂SO₄ aqueous electrolyte. *Journal of Electrochemical Chemistry*, **602**, 245-254.
- [24] Scaccia, S., Carewska, M., Bartolomeo, A.D. and Prosini, P.P. (2002) Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, **383**, 145-152.
- [25] 武汉大学 (2010) 分析化学(第五版)上册. 高等教育出版社, 武汉.
- [26] Lee, M.H., Kim, J.Y. and Song, H.K. (2010) A hollow sphere secondary structure of LiFePO₄ nanoparticles. *Chemical Communications*, **46**, 6795-6797.
- [27] Yutaka, T., Takashi, Y. and Takashi, K. (1984) The synthesis of green rust II (Fe^{III}₁ - Fe^{II}₂) and its spontaneous transformation into Fe₃O₄. *Bulletin of the Chemical Society of Japan A*, **57**, 2411-2416.
- [28] Bocher, F., Gehin, A., Ruby, C., Ghanbaja, J., Abdelmoula, M. and Genin, J.M. (2004) Coprecipitation of Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust stabilised by phosphate adsorption. *Solid State Sciences*, **6**, 117-124.
- [29] Choi, J., Batchelor, B., Won, C. and Chung, J. (2012) Nitrate reduction by green rusts modified with trace metals. *Chemosphere*, **86**, 860-865.
- [30] O'Loughlin, E.J., Kelly, S.D., Kemner, K.M., Roseann, C. and Russell, E. (2003) Reduction of Ag^I, Au^{III}, Cu^{II}, and Hg^{II} by Fe^{II}/Fe^{III} hydroxysulfate green rust. *Chemosphere*, **53**, 437-446.
- [31] Wu, W.M., Wen, Z.H. and Li, J.H. (2011) Hierarchical carbon-coated LiFePO₄ nanoplate microspheres with high electrochemical performance. *Advanced Materials*, **23**, 1126-1129.
- [32] Manickam, M., Singh, P., Thurgate, S. and Prince, K. (2006) Redox behavior and surface characterization of LiFePO₄ in lithium hydroxide electrolyte. *Journal of Power Sources*, **158**, 646-649.
- [33] 黄可龙, 杨赛, 刘素琴, 王海波 (2007) 磷酸铁锂在水溶液中的循环伏安研究. *电源技术*, **131**, 386-388.
- [34] Rho, Y.H. and Kanamura, K. (2004) Li⁺-ion diffusion in LiCoO₂ thin film prepared by the poly (vinylpyrrolidone) sol-gel method. *Journal of the Electrochemical Society*, **151**, A1406-A1411.