

聚丙烯酰胺改性 LiFePO_4/C 正极材料的研究

秦显忠¹, 杨 改¹, 高 剑², 蔡飞鹏¹, 谭春晖¹

(1. 山东省科学院 能源研究所, 山东省生物质气化技术重点实验室, 济南 250014; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

摘 要: 以聚丙烯酰胺(PAM)作为分散剂, 采用液相控制结晶-碳热还原法制备 LiFePO_4/C 正极材料, 考察了 PAM 对 LiFePO_4/C 正极材料性能的影响, 采用热化学分析、X 射线衍射、扫描电镜、碳含量分析和充放电测试等分析测试手段对材料进行表征。结果表明, 将 PAM 溶于酸液中且添加量为 1.5wt% 时制备的 LiFePO_4 平均粒径约为 100 nm, 颗粒分散较为均匀; 该材料在 0.1C、1C、2C、5C 和 10C 倍率下首次放电比容量分别为 153.8、142.5、138.4、128.7 和 124.3 mAh/g, 1C 倍率下循环 100 次后容量保持率仍在 99% 以上; 交流阻抗分析表明: 1.5wt%PAM 改性后的材料的各种阻抗值均降低, 锂离子的导电速率提高了 28 倍。PAM 改性后的 LiFePO_4/C 正极材料的离子及电子导电性提高了, 具有优良的倍率性能与循环性能, 有利于大规模推广应用。

关 键 词: 聚丙烯酰胺; LiFePO_4/C ; 正极材料

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

LiFePO_4/C Cathode Material Modified by Polyacrylamide

QIN Xian-Zhong¹, YANG Gai¹, GAO Jian², CAI Fei-Peng¹, TAN Chu-Hui¹

(1. Key Laboratory of Biomass Gasification Technology, Energy Research Institute of Shandong Academy of Science, Jinan 250014, China; 2. China Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: LiFePO_4/C composite cathode materials containing different amounts of PAM as dispersing agent were synthesized by controlled crystallization-carbon thermal reduction process, to investigate the effect of polyacrylamide (PAM) on the performance of LiFePO_4/C . Crystal structure, surface morphology and electrochemical properties of the obtained composites dispersed by PAM were studied by the techniques including thermal chemical analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, carbon content test, constant current charge and discharge testing. The results showed that LiFePO_4 material fabricated with 1.5wt%PAM dissolved in acid dispersed more evenly with good flow ability with average particle size of about 100 nm. The first discharge capacities of 1.5wt%PAM-LFP composites were 153.8, 142.5, 138.4, 128.7 and 124.3 mAh/g at 0.1C, 1C, 2C, 5C and 10C ratios, respectively, which capacity retention can keep above 99% at 1C rate after 100 charge/discharge cycles. According to AC impedance spectra measurements, the impedances of 1.5wt%PAM- LiFePO_4 decreased evidently and the diffusion coefficient of Li ions increased by 28 times, indicating that Li ion and electric conductivity, discharge capacity and cycling performance were greatly improved. The above results show that LiFePO_4/C composite cathode materials dispersed by PAM is suitable for industrial applications.

收稿日期: 2015-11-05; 收到修改稿日期: 2015-12-23

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2013BM023); 山东省自主创新重大专项(2014ZZCX05501); 济南市高校院所自主创新计划(201402023); 山东省科学院青年基金项目(2014QN015)

Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2013BM023); Independent Innovation and Achievement Transformation Project of Shandong Province (2014ZZCX05501); University Institutes Innovation Program of Jinan (201402023) and Youth Science Fouds of Shandong Academy of Sciences (2014QN015)

作者简介: 秦显忠(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: qinxianzhong8@126.com

通讯作者: 杨 改, 副研究员. E-mail: yangg@sderi.cn; 高 剑, 副研究员. E-mail: gaoj@Tsinghua.edu.cn

Key words: polyacrylamide; lithium iron phosphate; cathode material

橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO_4)具有热稳定性好、充放电效率高、成本低、无毒和原材料来源广等一系列优点,成为最具开发和应用潜力的新一代锂离子电池正极材料,但是材料本身较低的电导率和锂离子扩散系数又限制了其大规模应用^[1-3]。碳包覆^[4]、金属掺杂^[5]及颗粒纳米化^[6]是改性 LiFePO_4 材料性能的普遍方法,其中制备纳米 LiFePO_4 正极材料不仅可以缩短 Li^+ 在固相颗粒中的扩散路径,而且可以使活性物质与电解液充分接触,增大电化学反应界面,是改善 LiFePO_4 材料离子扩散性能的有效手段^[7]。但是纳米颗粒易团聚,为粘结式粉末多孔电极的制备带来了若干问题^[8],因此在合成纳米材料时一般会加入分散剂改变颗粒表面的性质进而改善颗粒与液相介质、颗粒与颗粒间的作用将纳米粉体分散。Kim 等^[9]采用液相共沉淀法,以表面活性剂 F108 和 P123 作为分散剂辅助合成 LiFePO_4 纳米颗粒,改善了浆料的分散性能并抑制了活性颗粒团聚。Lupo 等^[10]采用溶剂热法,以 LiOH 、 FeSO_4 、 H_3PO_4 及葡萄糖为原料制备 LiFePO_4 材料,研究了不同类型表面活性剂作为分散剂对产物形貌以及性能的影响,结果显示:阳离子表面活性剂 CTAB 和非离子型表面活性剂 PEG 有利于缩小材料粒径,提高材料电化学性能。

改变磷酸铁锂的合成路径可以有效地控制 LiFePO_4 的粒径大小、分布以及控制产物的形貌,从而提高电化学性能。目前 LiFePO_4 正极材料多采用高温固相法、溶胶-凝胶法、水热法和化学沉淀法等合成,其中高温固相法是最早也是最成熟的制备 LiFePO_4 的工业化方法之一,但该方法普遍存在反应过程不稳定, $\text{Li}/\text{Fe}/\text{P}$ 摩尔比无法准确控制;产品形貌不规则、颗粒粒度较大且分布较宽,大批量产品性能一致性较差等问题^[11-12]。因此,从商业化的角度考虑需要寻找能替代高温固相法的合成方法。液相控制结晶法通常以水为溶剂,室温下进行反应,具有环境友好和能耗低等特点,可以很好地控制 Fe/P 摩尔比,获得粒径较小的类球形 FePO_4 材料,对后续固相锂化制备高性能 LiFePO_4 起到至关重要的作用^[13-14]。

聚丙烯酰胺(PAM)是一种长纤维有机高分子聚合物,因分子链中含有羧基可在颗粒表面形成双分子结构而降低表面张力,这将有助于水对颗粒的湿润和分散^[15-17]。本工作以 PAM 作为分散剂,采用控制结晶-碳热还原法合成 LiFePO_4 正极材料,考察了

PAM 对 LiFePO_4 正极材料性能的影响。

1 实验方法

1.1 材料的制备

采用控制结晶法制备 PAM 改性的纳米 FePO_4 (FP)前驱体,具体过程如下:称取等摩尔的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 H_3PO_4 配成混合酸液,称取 FePO_4 理论质量 0.5wt%~5wt%的 PAM 溶于混合酸液后与稀氨水同时加入控制结晶反应器中,调节反应体系的 pH 在 2 左右,控制搅拌强度为 200 r/min,反应液在充满反应器后自然溢流排出,待前驱体均匀析出,经过离心、水洗和干燥后获得 $\text{PAM-FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粉末。该粉末在 520℃ 热处理 10 h 后得到 PAM-FePO_4 前驱体,分别标注为 0.5wt%~5wt%PAM-FP。不添加 PAM,采用同样的方法制备的 FePO_4 前驱体作为空白样品进行对比,标注为 FP。

采用碳热还原法制备 PAM 改性的纳米 LiFePO_4/C 正极材料,具体过程为:按化学计量比称取 PAM-FP 前驱体、 Li_2CO_3 与蔗糖充分混合均匀,置于管式炉中,通入高纯氮在 700℃ 热处理 16 h,经高温碳热还原反应得到 PAM 改性的纳米 LiFePO_4/C 材料,分别标注为 0.5wt%~5wt%PAM-LFP。不添加 PAM,采用同样的方法制备的 LiFePO_4 作为空白样品进行对比,标注为 LFP。

1.2 材料表征

采用热分析方法(DTG-60,日本岛津)研究磷酸铁前驱体在热处理过程中的物理化学变化以及结晶过程;采用 X 射线衍射仪(D/max-rB,日本理学)对样品进行物相分析;采用扫描电镜(SUPRA55,德国蔡司)分析样品的微观形貌;采用高频红外碳硫分析仪(CS-8800,无锡金博)对样品进行碳含量测试;采用 LAND 电池测试系统(CT2001A,武汉蓝电)对实验电池进行恒流充放电循环测试;采用电化学工作站(IM6,德国 ZAHNER)对实验电池进行循环伏安测试和交流阻抗测试。

1.3 电池组装及测试

将活性材料、乙炔黑与 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,放入 80℃ 鼓风烘箱干燥 4 h,冲片后置于 120℃ 的真空干燥箱中干燥 24 h。对电极为金属锂,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 CR2032 型钮扣式电池。在 Land CT2001A 充放电测试仪上完成恒流充放电测试,充放电测试的电压范围是 2.0~4.3 V,放电倍率为 0.1C、1C、2C、5C 和 10C(1C=150 mAh/g)。用电化学工作站测交流阻抗,频率范围为 100 mHz~1 MHz,扰动电压为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 热化学分析

为了初步确定碳热还原工艺参数,对制备的 FePO₄·xH₂O 粉末作了热化学分析测试。图 1 为 FePO₄·xH₂O 的 TG-DTA 曲线,从热重分析曲线上可看出,样品从室温到 480℃连续失重约 23%,这是样品失去结晶水的过程,经计算该粉末含有 2.5 个结晶水。从差热曲线可看出,室温到 500℃范围内有一个大的吸热峰,在 178℃有一尖锐的峰谷,这是由于磷酸铁脱去结晶水产生的吸热效应造成的;在 475℃有一个大的放热峰,对应磷酸铁晶体发生由无定形结构转变为正交结构的过程;在 609℃有一个小的放热峰,对应正交磷酸铁到 α-FePO₄ 的结构转变过程;在 705℃有一个小的吸热峰,对应 α-FePO₄ 到 β-FePO₄ 的结构转变过程。上述结构转变都没有产生失重现象。

将含有结晶水的磷酸铁在 520℃(即首次相转变完全的温度)预热处理后与 Li₂CO₃、蔗糖混和均匀,在氮气保护下进行碳热还原反应。在这个体系中可能发生的化学反应有:

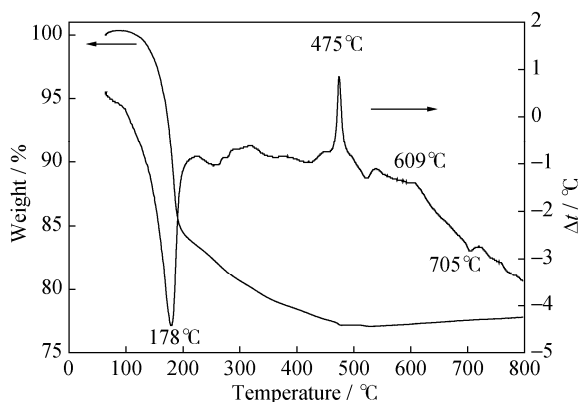
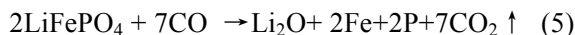
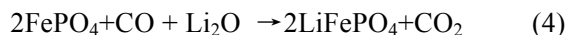
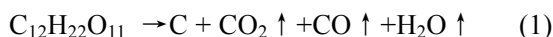


图1 前驱体的热重-差热曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of the precursor

其中,反应(1)为蔗糖碳化反应;反应(2)为布多尔反应,是个强吸热反应,在 600℃以上能发生;反应(3)为 Li₂CO₃ 分解反应,618℃时 Li₂CO₃ 会部分分解,若颗粒粒径较小,分解温度更低。反应(4)为 LiFePO₄ 合成总反应,主要分成两个步骤:Li⁺的扩散和 Fe³⁺的还原。理论上,Fe³⁺到 Fe²⁺的转变发生在 650℃,实际反应温度与反应物料有关,而 FePO₄ 和 Li₂O 接触面上 Li⁺的扩散在 650℃下已经发生,只不过扩散很慢,温度升高,扩散速率会显著提高。当温度达到 1000℃以上,则发生 Fe²⁺向 Fe⁰的转化。综合以上分析,碳热还原反应温度设定在 700℃到 1000℃之间较为合理,为了保证反应完全,本研究将反应温度初步定在 700℃。

2.2 物相分析

图 2 为 0.5wt%~5wt%PAM-FP 与 FP 材料的 X 射线衍射图谱,从图中可以看出,520℃热处理后的各样品均有尖锐的衍射峰,没有观察到明显的杂质峰与纯的 FePO₄ (JCPDS 29-0715) 谱图基本没有差别,说明实验合成的 PAM-FP 材料结晶较好且纯净。图 3 为添加不同含量 PAM 合成 LiFePO₄ 材料的 XRD 图谱,可以看到, PAM 改性后的材料并未发现杂相,说明碳热还原反应过程中,Fe³⁺可以被蔗糖裂解产生的碳还原,并与 Li₂CO₃ 反应生成纯净的 LiFePO₄。衍射峰峰强较强,表明 LiFePO₄ 晶体生长充分,结晶度较高。同时, PAM 经碳热还原反应后裂解获得的碳为无定型结构,没有改变晶体结构。采用高频红外碳硫分析仪测得 LFP 与 0.5wt%~5wt% PAM-LFP 五种样品中的碳含量如表 1 所示。从表 1 可以看出,未添加 PAM 样品 LFP 的碳含量为 4.4029%,这是蔗糖高温碳化后包覆在颗粒表面造成的;随着 PAM 添加量的增加,材料的碳含量随之增加,说明少量的 PAM 经高温煅烧可提供碳源,增加 LiFePO₄ 材料的导电性能。

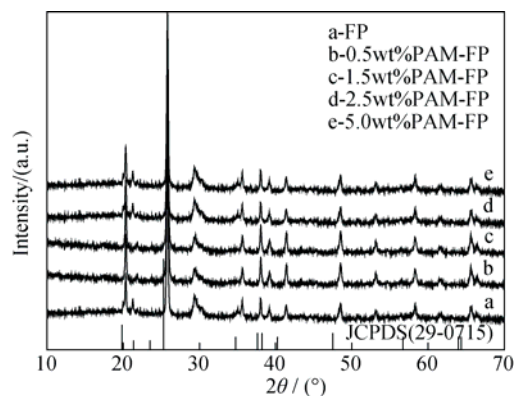


图2 不同 PAM 含量的 FePO₄ 材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of FePO₄ modified with different contents of PAM

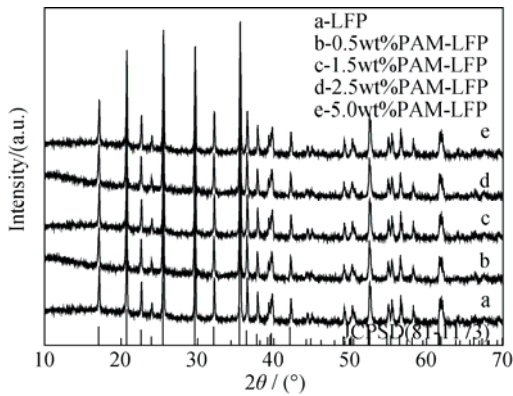


图 3 不同 PAM 含量的 LiFePO_4 材料的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of LiFePO_4 modified with different contents of PAM

表 1 PAM 改性的 LiFePO_4 材料的碳含量
Table 1 Carbon contents of PAM-modified LiFePO_4 materials

Sample	LFP	0.5wt% PAM-LFP	1.5wt% PAM-LFP	2.5wt% PAM-LFP	5.0wt% PAM-LFP
C/%	4.4029	4.5497	4.5584	4.5668	4.6721

2.3 形貌分析

图 4 为 LiFePO_4 材料的扫描电镜照片, 从图中可以看出, 未添加 PAM 的 LiFePO_4 颗粒较大, 平均粒径 170 nm, 存在一定的团聚。PAM 改性后的 LiFePO_4 粒径先变小后增大, 颗粒大小分布趋向均匀。其中 1.5wt%PAM-LFP 材料颗粒大小在 100 nm 左右, 且颗粒形貌呈类球形, 团聚现象明显改善。这是因为 PAM 的水溶性很强, 本身所带的电荷排斥周围的粒子, 又利用位阻效应防止颗粒靠近, 产生的复合稳定作用可以有效地抑制晶粒团聚, 使粒径分布趋向均匀。

2.4 电化学性能分析

图 5 为 PAM 改性的 LiFePO_4 材料在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线, 从图中可以看出 LFP、0.5wt%~

5.0wt%PAM-LFP 五种样品都具有均一的放电平台; 在 0.1C 倍率下, 首次充电比容量分别为 152.2、158.7、156.1、154.5 和 158.9 mAh/g; 放电比容量分别为 146.8、149.9、153.8、151.3 和 154.8 mAh/g。PAM-LFP 材料的首次放电比容量均优于纯 LFP 材料, 首次充放电效率分别为 96.5%、94.5%、98.6%、97.9%和 97.4%, 其中 1.5wt%PAM-LFP 具有最高的首次充放电效率。结果表明, 若分散剂用量过少, 未被分散剂包裹的活性物质颗粒受电性吸引而聚集并沉降; 若分散剂用量过大, 过量的分散剂会破坏形成的双电层, 引起电荷分布不平衡, 产生沉淀; 分散剂用量适当, 才能通过电荷间的斥力和空间位阻把粒子隔开, 达到最佳的分散效果。

图 6 为 LiFePO_4 材料在不同倍率下的循环曲线, 从图中可以看出随着放电电流的增大, LFP 和 1.5wt%PAM-LFP 容量都出现了明显的下降, 10C 倍率和 1C 倍率的容量保持率分别为 80%和 90%, 说明当 PAM 添加量为 1.5wt%时制备的 LiFePO_4 材料具有良好的倍率性能及循环性能。

图 7 为 LiFePO_4 材料在 1C 倍率下的循环曲线, 从图中可以看出, 不添加 PAM 制备的 LiFePO_4 材料 1C 倍率下的放电比容量为 134.8 mAh/g, 循环 50 次后容量保持率为 97.5%。1.5wt%PAM-LFP 材料在 1C 倍率下的放电比容量为 142.5 mAh/g, 循环 50 次后容量保持率为 99%, 添加 1.5wt%PAM-LFP 材料的容量保持率明显高于 LFP 材料。这是由于添加适量的 PAM 可以通过电荷间的斥力和空间位阻把粒子分散开, 达到最佳的分散效果。相对而言, 添加 1.5wt%PAMPAM-LFP 材料具有最好的容量保持率和循环性能。

图 8 为 LFP 和 1.5wt%PAM-LFP 的循环伏安曲线, 扫描速率为 0.1 mV/s, 扫描电压范围为 2~4.5 V。从

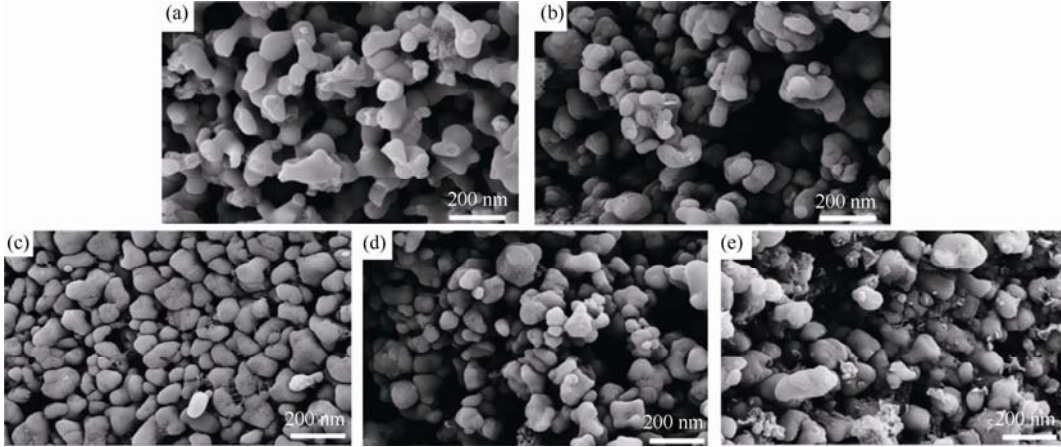


图 4 LiFePO_4 材料的扫描电镜图片
Fig. 4 SEM images for LiFePO_4 coated with different PAM contents
a-LFP; b-0.5wt%PAM-LFP; c-1.5wtwt%PAM-LFP; d-2.5wt%PAM-LFP; e-5.0wt%PAM-LFP

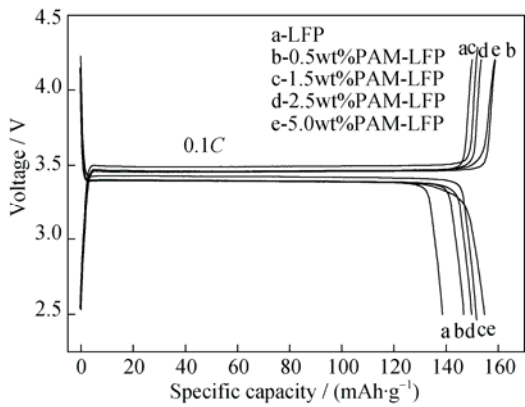


图 5 合成的 LiFePO₄ 材料在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线
Fig. 5 Initial charge and discharge curves of LiFePO₄ at 0.1C rate

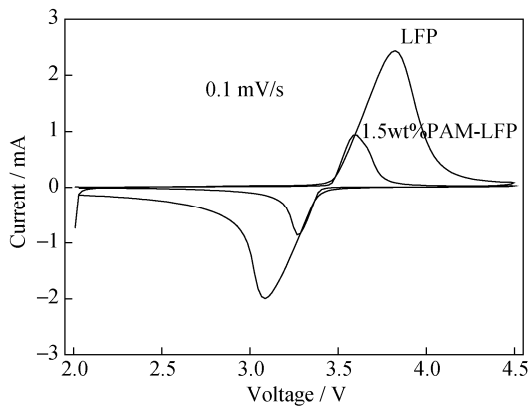


图 8 LFP 和 1.5wt%PAM-LFP 样品的循环伏安曲线
Fig. 8 CV curves of LFP and 1.5wt%PAM-LFP samples

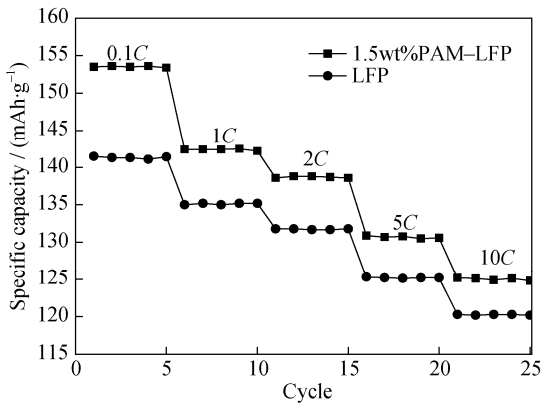


图 6 合成的 LiFePO₄ 在不同倍率下的循环性能
Fig. 6 Cycling performance of LiFePO₄ at different rates

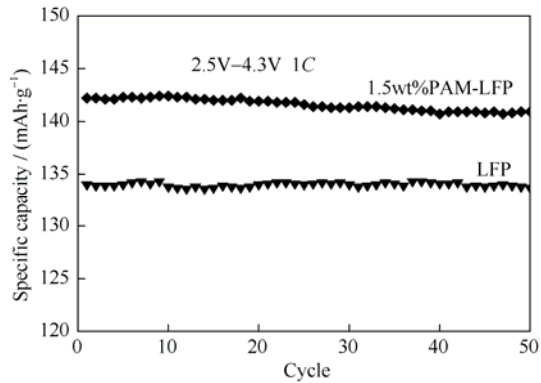


图 7 合成的 LiFePO₄ 材料在 1C 倍率下循环曲线
Fig. 7 Cycling performance of LiFePO₄ at 1C rate

图 8 可以看出, 样品电极的 CV 曲线上都出现一对氧化还原电流峰, 对应的电极电化学反应分别为 LiFePO₄/FePO₄ 电极上 Li⁺ 的脱出和嵌入。比较可见, 1.5wt%PAM-LFP 的氧化及还原峰都比 LFP 电极的尖锐, 表明 1.5wt%PAM-LFP 电化学反应速率常数较大, 反应速率较快。1.5wt%PAM-LFP 和 LFP 的氧化峰电位分别为 3.65 V 和 3.85 V, 还原峰电位分别为 3.35 V 和 3.1 V, 二者的峰位差分别为 0.3 V 和 0.75 V, 表明 1.5wt%PAM-LFP 电极的电化学反应速率及可逆性都较好。

图 9 为 LFP 和 1.5wt%PAM-LFP 的交流阻抗曲线,从图中可以看出: 曲线均由高频区的近似半圆和低频区的直线组成, 即二者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。根据以上分析, 样品 1.5wt%PAM-LFP 的交流阻抗谱的等效电路如图 9 插图所示。

根据等效电路计算出的各电路元件的数值及锂离子扩散系数(D_{Li^+})值列于表 2 中。其中, R_s 表示电解液的总电阻, C_σ 表示电极表面膜和活性物质与表面膜阻抗, R_{ct} 表示活性物质与电解液之间的电荷转

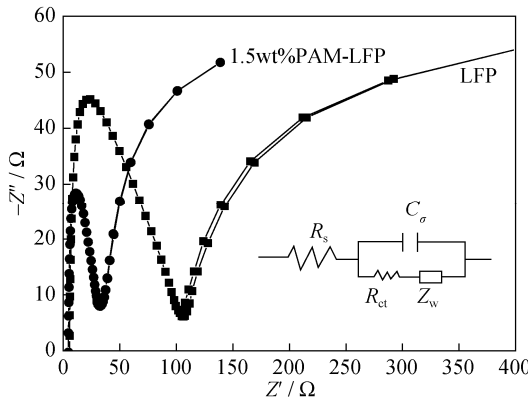


图 9 样品 LFP 和 1.5wt%PAM-LFP 的交流阻抗曲线及等效电路
Fig. 9 AC Impedance spectra and equivalent circuit of ACI modeling for samples LFP and 1.5wt%PAM-LFP

表 2 EIS 等效电路拟合结果				
Table 2	Fitting results of impedance parameters			
	$R_s /$ ($\times 10^2, \Omega$)	$R_{ct} /$ ($\times 10^2, \Omega$)	$\sigma /$ ($\times 10^{-4}, \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$D_{Li^+} /$ ($\times 10^{-13}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
LFP	7.2	3.7	0.0049	0.35
1.5wt%PA M-LFP	5.8	1.6	1.1000	9.80

移电阻, Z_w 表示锂离子在 LiFePO_4 颗粒内部扩散引起的 Warburg 电阻。从表 2 可以看出, 1.5wt%PAM 改性后的材料的各种阻抗值均降低, 锂离子的导电速率提高了 28 倍, 表明 1.5wt%PAM-LFP 正极材料具有更优良的锂离子传导性能。这可能是由于分散剂 PAM 的添加使得 LiFePO_4 材料的颗粒更细、比表面更大, Li^+ 的扩散路径更短, 从而提高了 1.5wt% PAM-LFP 材料的离子传导性能。

3 结论

采用控制结晶-碳热还原工艺制备了 LiFePO_4 材料并通过调节 PAM 添加量合成一种具有高电导率的锂离子电池 LiFePO_4 正极材料。结果表明: 添加 1.5wt% PAM 作为分散剂合成的 LiFePO_4 颗粒分散性, 好具有均一的形貌, 电学性能优于未添加 PAM 制备的 LiFePO_4 材料, 在 0.1C、1C、2C、5C 及 10C 倍率下的放电比容量分别为 153.8、142.5、138.4、128.7 和 124.3 mAh/g; 在 1C 恒流充放电测试下, 100 次循环后容量保持率为 99%。该材料具有良好的倍率性能与循环性能, 适合工业化应用推广, 并加速锂离子电池动力电池的应用进程。

参考文献:

- [1] ANSEAN D, GONZALEZ M, VICTOR M, *et al.* Evaluation of LiFePO_4 batteries for electric vehicle applications. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2015, **51**(2): 1855–1863.
- [2] LIN C J, XU S C, LI Z, *et al.* Thermal analysis of large-capacity LiFePO_4 power batteries for electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 2015, **294**(5): 633–642.
- [3] PATIMAA N, ABLIZ A, KIMINORIB I. Synthesis and optical-electrochemical gas sensing applications of Ni-doped LiFePO_4 nano-particles. *New Journal of Chemistry*, 2016, **40**(1): 295–301.
- [4] WANG Y G, LIU G D, ZHUO J L, *et al.* Recent development and performance of LiFePO_4 material. *Materials Science Forum*, 2014, **809**(5): 842–845.
- [5] HEUBNER C, SCHNEIDER M, MICHAELIS A. Investigation of charge transfer kinetics of Li-intercalation in LiFePO_4 . *Journal of Power Sources*, 2015, **288**(3): 115–120.
- [6] WANG J M, CAI F P, YANG G, *et al.* synthesis of porous LiFePO_4/C composite materials by CCVD method. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, **44**(2): 307–311.
- [7] FREDRICK O, WEN B H, FANG J, *et al.* Mg substitution clarifies the reaction mechanism of olivine LiFePO_4 . *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(7): 124–127.
- [8] ZHENG Z M, PANG K W, TANG X C, *et al.* Solvothermal synthesis and electrochemical performance of hollow LiFePO_4 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **640**(2): 95–100.
- [9] KIM J M, YIG R, LEE S C, *et al.* Surfactant-assisted synthesis of hybrid lithium iron phosphate nanoparticles for enhancing electrochemical performance. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, **197**(2): 53–59.
- [10] LUPO F D, MELIGRANA G, GERBALDI C, *et al.* Surfactant-assisted mild solvothermal synthesis of nanostructured LiFePO_4/C cathodes evidencing ultrafast rate capability. *Electrochimica Acta*, 2015, **156**(6): 188–198.
- [11] ZHOU XIN, ZHAO XIN-BING, YU HONG-MING, *et al.* Electrochemical properties of F-doped LiFePO_4/C prepared by solid-state synthesis. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(3): 588–590.
- [12] ZHANG DONG-YUN, ZHANG PEI-XIN, LIN MU-CHONG, *et al.* Property and structure of carbon-coated LiFePO_4 . *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(3): 265–270.
- [13] YANG G, JIANG C Y, HE X M, *et al.* Synthesis of size-controllable LiFePO_4/C cathode material by controlled crystallization. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2012, **15**(2): 75–78.
- [14] AMANDA B M, DANIELLE J M, CHARLES M S. Template-directed synthesis of structurally defined branched polymers *Macromolecules*, 2015, **48**(5): 1296–1303.
- [15] 宋延华, 张胜利, 李 维, 等. PAM 在锂离子电池正极材料 LiFePO_4 中的应用. *电池*, 2011, **41**(1): 9–10.
- [16] SILVEIR K C, SHENG Q, TIAN W D, *et al.* Libraries of modified polyacrylamides using post-synthetic modification. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(47): 30–31.
- [17] LU C G, LI W B, TAN Y, *et al.* Synthesis and aqueous solution properties of hydrophobically modified polyacrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**(18): 9162–9169.