

微波结晶法制备电池级磷酸铁

彭昕¹, 肖仁贵^{1*}, 曹建新¹, 刘飞², 张伟伟¹

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 瓮福(集团)有限责任公司技术中心, 贵州 福泉 550501)

摘要:采用微波气液混相反应结晶法制备电池级 FePO_4 , 并利用 FT-IR、XRD、TG-DSC、SEM 以及粒度分析等手段表征产品的分子结构、晶体结构、形貌和粒度分布。研究了微波结晶过程中温度及酸度对磷酸铁产品性能的影响规律, 探究在较低 pH (0.1~0.3) 下 HNO_3 对磷酸铁微波结晶的影响。实验结果表明: 体系中由于 HNO_3 的存在, 微波加热后汽化、分解成的大量气相, 在气液界面中强化并促使正磷酸铁的结晶, 缩短了结晶时间, 改变结晶产物形貌, 晶粒外观更为规则, 呈菱形结构; 较高的酸度避免 Fe^{3+} 的水解, 提高正磷酸铁的纯度。

关键词: 电池级; 磷酸铁; 微波结晶; 界面强化结晶

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0122-04

Synthesis of battery-grade iron phosphate by microwave method

PENG Xin¹, XIAO Ren-Gui^{1*}, CAO Jian-Xin¹, LIU Fei², ZHANG Wei-Wei¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Technology Center of WengFu Co., Ltd., Fuquan 550501, China)

Abstract: The battery-grade iron phosphate is synthesized in gas-liquid mixed phase by microwave irradiation. The products are characterized by FT-IR, XRD, SEM and TG-DSC techniques. The influences of temperatures and acidity on the properties of iron phosphate products are studied. The effect of HNO_3 on crystallization is systematically investigated under very low pH from 0.1 to 0.3. The results show that HNO_3 vaporizes and decomposes into a large number of gas phase, which strengthens and improves crystallization. Besides these, it also shortens the crystallization time and makes the appearance of crystalline grain become more regular, turning them into diamond structures. The purity of orthophosphate iron is improved in low acidity which avoids the hydrolysis of $\text{Fe}(\text{III})$.

Key words: battery-grade; iron phosphate; microwave crystallization; interface strengthening crystallization

FePO_4 最初作为涂料、防锈材料而被广泛使用^[1]。后发现其具有丰富的骨架结构, 因此在催化^[2-4]、离子交换^[5]、生物矿化^[6]和抑制剂^[7]等领域也有较多的应用。由于近年来能源材料的发展, FePO_4 作为锂离子正极材料磷酸铁锂的前驱体而被人们广泛关注^[8-10], 甚至直接作为正极材料也得到深入研究^[11-13]。与普通磷酸铁相比, 电池级磷酸铁需要精确控制其磷铁比以及磷元素与铁元素的含量, 而且产品的粒度对其性能有非常大的影响。除此之外, 电池级磷酸铁具有较大的工业化应用价值, 可扩大磷酸铁的应用范围。

FePO_4 的合成方法众多, 目前报道的主要合成方法有液相沉淀法^[14-15]、均相沉淀法^[16]、水热法^[17]、模板法^[18]、溶剂热合成法^[19]等。随着技术进步, 又出现了微反应器快速沉淀法^[20]、喷雾燃烧法^[21-22]、溶液燃烧合成法^[23]等一系列新方法。然而, 传统的结晶方法需要精确地控制溶液的 pH 范围, 生产工艺复杂, 耗时长, 产率低, 工业化生产成本高。微波辐射结晶法是 20 世纪 70 年代发展起来的

新的合成方法, 近年来, 利用微波合成无机材料^[24-26], 磷酸铁的微波合成也有报道^[27]。微波加热的快速均匀性避免了传统结晶方式中温度分布不均匀, 利用不同组分对微波的响应不同可以细化、均化沉淀。而独特的非热效应降低了反应的活化能, 促进结晶反应的快速进行^[28]。微波的以上特性使微波加热成为一种经济的材料制备方法。

笔者以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为铁源, H_3PO_4 为磷源, 通过加入硝酸, 微波汽化、分解后产生气液界面, 在 pH 为 0.1~0.3 的高酸度条件下, 采用微波加热的方式制备电池级 FePO_4 。并通过分析体系压强的变化以及气液界面对磷酸铁结晶过程的影响, 探讨气液界面强化结晶的方法与理论。

1 实验部分

1.1 电池级 FePO_4 的制备

将 15 mol/L 的 H_3PO_4 (85%, 天津富宇精细化工有限公司生产)、14 mol/L 的 HNO_3 (65%, 成都金山化学试剂有限公司生产), 以及固态 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot$

收稿日期: 2014-07-15

基金项目: 贵州省科技厅工业攻关项目(黔科合 GY 字[2012]3024)

作者简介: 彭昕(1989-), 男, 硕士生, pengxin8989@163.com; 肖仁贵(1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事磷化工和电化学腐蚀铝箔研究, 通讯联系人, 0851-3623895, ce.rgxiao@gzu.edu.cn.

9H₂O(AR,天津市光复精细化工研究所生产)配制磷酸浓度为1.2 mol/L,硝酸和铁离子浓度均为0.2 mol/L的混合水溶液。取30 mL混合溶液,用300 W加热功率在MDS-8G型多通量密闭微波化学工作站中以不同反应温度进行微波结晶,将所得产物抽滤,105℃下干燥并称量。

1.2 产品表征

产品的FT-IR分析采用美国Thermo Fisher Scientific公司生产的Nicolet-iS5型傅里叶变换红外光谱仪。以荷兰PANalytical B. V.公司的X'PERT型X射线衍射仪热分析仪和德国Netzsch公司的STA449C型同步热分析仪分析产品的晶体结构和纯度。粒度分析采用美国Beckman Coulter公司生产的LS13320型激光衍射散射粒度分析仪。产品形貌分析采用德国Zeiss公司生产的ΣIGMA场发射扫描电子显微镜。用重铬酸钾法和磷钼酸喹啉重量法分析产品中铁元素和磷元素的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 微波结晶法制备FePO₄产品的表征

2.1.1 XRD分析

利用1.1所述实验方法,在温度为120℃,压力为0.20 MPa,反应30 min条件下制备出白色磷酸铁。600℃空气氛围下保温处理2 h,XRD图谱如图1所示。由图1可以看出,FePO₄晶体基本不含杂相,纯度高。产品与标准卡片比对基本一致,属于六方晶系的FePO₄,晶胞参数 $a = 5.036 0 \text{ nm}$, $b = 5.036 0 \text{ nm}$, $c = 11.255 0 \text{ nm}$ 。

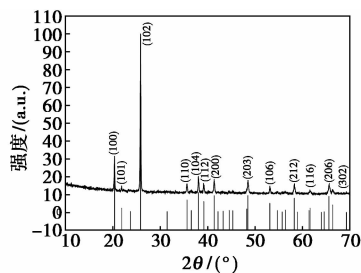
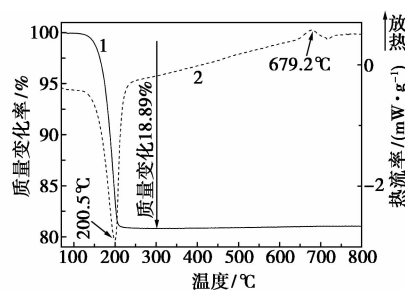


图1 FePO₄产品及标准(PDF01-077-0094) XRD图谱

2.1.2 热分析

FePO₄产品的TG-DSC曲线如图2所示。从图2可以看出,产品在200.5℃时有吸热峰值,对应TG曲线分析表明,磷酸铁在120℃开始失去分子内结晶水,210℃之前完全失去。随着温度的继续上升,磷酸铁质量基本无变化,仅在DSC曲线上

679.2℃时有产品晶型转变的放热峰,说明该产品热稳定性良好。分析TG曲线可知,产品结晶水损失为18.89%,计算得知结晶水个数约为1.96。结合XRD分析可以确定产品为约含2个结晶水的正磷酸铁。



1—TG;2—DSC

图2 FePO₄产品TG-DSC曲线

2.1.3 FT-IR分析

FePO₄产品的FT-IR谱图如图3所示。由图3可以看出,3 000 ~ 3 500 cm⁻¹的宽峰和1 600 ~ 1 670 cm⁻¹的强吸收峰分别为结晶水的羟基伸缩振动和弯曲振动,3 500 ~ 3 600 cm⁻¹的强吸收峰为游离水的O—H伸缩振动峰,1 040 ~ 1 150 cm⁻¹处的尖峰和600 ~ 800 cm⁻¹的多组峰是磷酸根基团的特征吸收峰。其中1 016.00 cm⁻¹的尖峰是FePO₄分子中Fe—O—P基团变形振动;581.96 cm⁻¹和539.71 cm⁻¹的中强度吸收峰为O—P—O的反对称弯曲振动;748.13 cm⁻¹和1 122.92 cm⁻¹为基团中2个参与成链的桥氧离子的伸缩振动,而431.97 cm⁻¹的吸收峰为Fe—O基团的不对称伸缩振动。

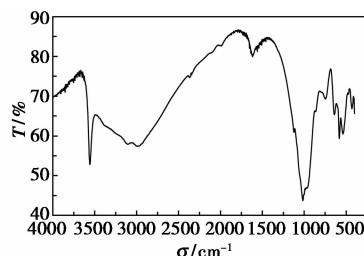


图3 FePO₄产品傅里叶红外分析谱图

2.1.4 元素分析

FePO₄产品元素分析结果如表1所示。结合表1和上述分析可知,微波结晶法制备的FePO₄产品符合电池级磷酸铁的要求。

表1 FePO₄产品元素分析结果

项目	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{P})/\%$	$n(\text{Fe})/n(\text{P})$
产品	30.26	16.71	1.00
指标	28.00 ~ 30.50	15.50 ~ 17.00	0.97 ~ 1.03

2.2 反应条件对微波结晶的影响和机理分析

2.2.1 HNO₃ 对产品纯度和晶核生成的影响

Fe³⁺ 在水溶液中主要以 [Fe(H₂O)₆]³⁺ 形式存在, 但该配离子极易水解, 存在三级水解平衡。HNO₃ 加入可以有效地抑制 Fe³⁺ 的水解, 提高 FePO₄ 产品纯度, 这与实验中发现的加入 Fe(NO₃)₃ 后溶液变为浅紫色的现象非常吻合。同时发现, 按 1.1 所述实验方法, 无 HNO₃ 体系中微波结晶时仅在 100 ~ 110℃ 下可得到纯白色的电池级磷酸铁, 而含 HNO₃ 体系在 80 ~ 120℃ 范围内微波结晶法均可制备出电池级磷酸铁。其中含 HNO₃ 体系在 130℃ 微波结晶时 Fe³⁺ 开始水解, 产品变成微红色, 而无 HNO₃ 体系在 120℃ 时产品就已变微红。这说明 HNO₃ 的存在有效地抑制了 Fe³⁺ 的水解, 促进结晶的进行, 提高产品的纯度。

HNO₃ 是易挥发性酸, 温度高于 90.4℃ 时分解, 可在溶液中形成汽化核心。汽化核心长大并形成气泡, 气泡在热液相介质中上升时, 气液相界面上的液相会迅速汽化, 使气泡迅速长大, 影响了气泡周围液体的温度分布^[29]。由于气泡表面受附加压力作用, 导致表面液体的饱和蒸气压大于内部液体蒸汽压, 液体在气液界面上蒸发并向内部传递热量, 气泡周围便出现浓度梯度和温度梯度。而气液界面温度突然降低, 导致在气泡周围的溶液过饱和度瞬间升高, 形成大量的磷酸铁细小晶核。

同时在气液上层接触界面, 其表面浓度与溶液主体浓度不同, 由于传质与传热的不均匀性, 产生表面张力梯度, 引起表面层内液体和界面下液体的运动, 形成 Marangoni 对流和 Rayleigh - Benard 对流。加之气相对界面的吹扫作用, 使得气液界面不断翻新, 与主体溶液进行剧烈的传质与传热交换, 使得溶液中形成更多的晶核。

为了解 HNO₃ 在微波作用下分解能力, 模拟结晶体系得到温度与体系相对压力关系图, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 高于 90℃ 后体系有大量的气相出现, 气压急剧增加; 100℃ 以后, 由于水的沸腾, 大量水蒸气影响 HNO₃ 分解, 气压出现稳定。

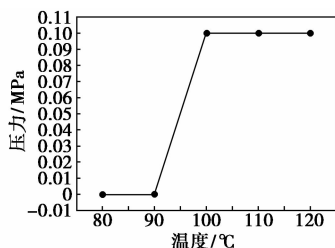
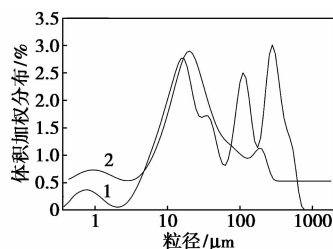


图 4 不同温度下体系的相对压力

在实验体系微波结晶过程中, 温度在 80 ~ 90℃ 范围内时, 由于 HNO₃ 挥发与分解的量很少, 形成的汽化核心较少, 产生的晶核少, 成核速率很低; 当反应温度超过 90℃ 时, 溶液中的 HNO₃ 大量汽化与分解, 加之水的剧烈汽化, 产生大量微小气泡。随着气泡长大并在液相介质中上升, 其气液界面周围出现大量的磷酸铁晶核。气泡的增大与运动会致其表面的液体形成湍流, 加速了晶核间的碰撞、团聚。晶核长大并在气泡表面附着, 阻止了气泡的聚并, 稳定小气泡的存在, 为更多汽化核心的形成提供了基础。因此, 结晶体系中 HNO₃ 的分解会形成更多的汽化核心, 使得含 HNO₃ 体系比无 HNO₃ 体系可以在更宽的温度范围内得到电池级正磷酸铁产品。

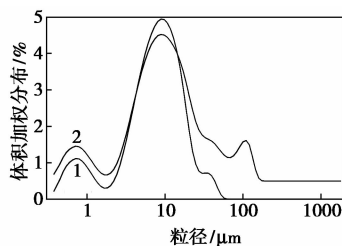
2.2.2 HNO₃ 对产品粒度的影响

不同反应温度下未加入和加入 HNO₃ 的产品粒度分布图分别如图 5 和图 6 所示。图 5 及图 6 表明, 含 HNO₃ 体系的产品粒度明显大于无 HNO₃ 体系的产品粒度。说明 HNO₃ 的存在促进了磷酸铁晶核生成, 晶核团聚速率较快, 产品粒度增加。同时, 实验结果表明, 温度对 2 个体系中产品粒度影响不同。在图 5 中, 含 HNO₃ 体系中微波结晶生成的磷酸铁随着温度增加粒度明显增加, 因为温度的增加导致 HNO₃ 分解速度提高, 晶核生成速率加快, 晶粒也就越易团聚, 造成产品的粒度变大。在图 6 中, 无 HNO₃ 体系的磷酸铁产品粒度在 100℃ 和 110℃ 条件下基本没有变化, 说明在达到水的沸腾温度后, 气相



1—110℃, 30 min; 2—120℃, 30 min

图 5 含 HNO₃ 产品不同温度的粒度曲线



1—100℃, 30 min; 2—110℃, 30 min

图 6 不含 HNO₃ 不同温度的粒度曲线

的状态并没有产生明显变化,对磷酸铁晶核生成亦没有产生相应的影响。

2.2.3 HNO₃ 对产品形貌的影响

未加入 HNO₃ 和加入 HNO₃ 的 FePO₄ 产品 SEM 对比图如图 7 所示。从图 7 可以看出,含 HNO₃ 产品要比无 HNO₃ 产品团聚现象严重,这与 2.2.2 的粒度分布结果基本一致。同时,含 HNO₃ 产品的晶体要比无 HNO₃ 产品的晶体外观形貌更规则,并且无 HNO₃ 产品晶体里还夹带有片状生长。这是由于在气液界面的作用下,含 HNO₃ 体系产生的气泡周围的过饱和度很大,其晶体的成核和生长速率均较大。同时,球形气泡周围的晶核分布比较均匀,导致晶体生长时向各个方向生长的速率比较一致,形成了较规整的菱形晶体。而无 HNO₃ 体系形成的气泡少,过饱和度较小,晶核分布不均匀,导致其主要呈二维生长,形成片状结构。

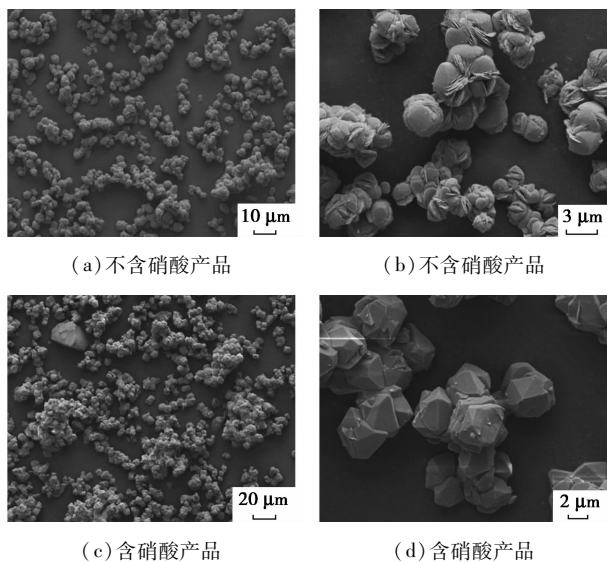


图 7 无 HNO₃ 和含 HNO₃ FePO₄ 产品的 SEM 照片

3 结论

(1) 采用微波气液混相结晶的方法,在较低 pH (0.1 ~ 0.3) 下成功合成了电池级磷酸铁,工艺流程简单,可控性强,产品纯度高。

(2) 微波结晶过程中,硝酸的存在提高了体系酸度,抑制了 Fe³⁺ 的水解,为产品的高纯度提供保障。同时硝酸微波分解产生的气液界面,促进磷酸铁的结晶,改变磷酸铁形貌特征,其性能及后续应用有待进一步研究。

(3) 提出了气液界面强化结晶的方法与理论,并初步分析了气液界面在本结晶方法中的作用,为微波结晶法制备电池级磷酸铁的机理解释提供了理

论支持。

参考文献

- [1] Palomar-Pardavé M, Ramírez-Silva M T, Vázquez-Coutiño G A, *et al.* Electrocrystallization mechanism of iron phosphate coatings onto mild steel electrode surfaces [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(2): 459 - 466.
- [2] 朱宇君, 李静, 杨向光, 等. 乙酸存在下磷酸铁催化对甲酚气相选择性氧化 [J]. *催化学报*, 2005, 26(4): 261 - 262.
- [3] Ai M. Oxidation activity of iron phosphate and its characters [J]. *Catalysis Today*, 2003, 85(2/3/4): 193 - 198.
- [4] Ren T, Yan L, Zhang X, *et al.* Selective oxidation of benzene to phenol with N₂O by unsupported and supported FePO₄ catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 244(1): 11 - 17.
- [5] Hamayun M, Mahmood T, Naem A, *et al.* Equilibrium and kinetics studies of arsenate adsorption by FePO₄ [J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 207 - 215.
- [6] He W, Zhou W, Wang Y, *et al.* Biomining of iron phosphate nanoparticles in yeast cells [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29(4): 1348 - 1350.
- [7] Liu R, Zhao D. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1867 - 1876.
- [8] 唐昌平, 应皆荣, 姜长印, 等. 锂离子电池电极材料磷酸铁的研究进展 [J]. *中国有色金属学报*, 2005, (15): 25 - 29.
- [9] 郭和一, 王贵欣, 李成佳, 等. 利用磷铁制备能源材料的研究进展 [J]. *磷肥与复肥*, 2012, (6): 14 - 16.
- [10] 蒋阳梅, 刘全兵, 罗传喜, 等. 具有特殊形貌的纳米级磷酸铁锂正极材料的合成及研究进展 [J]. *现代化工*, 2012, 32(1): 23 - 29.
- [11] Fan Q, Lei L, Xu X, *et al.* Direct growth of FePO₄/graphene and LiFePO₄/graphene hybrids for high rate Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 257: 65 - 69.
- [12] Yin Y, Wu P, Zhang H, *et al.* Enhanced cathode performances of amorphous FePO₄ hollow nanospheres with tunable shell thickness in lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 18: 1 - 3.
- [13] Marx N, Bourgeois L, Carlier D, *et al.* Iron(III) phosphates obtained by thermal treatment of the tavorite-type FePO₄·H₂O material: Structures and electrochemical properties in lithium batteries [J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(5): 3146 - 3155.
- [14] Wilhelmy R B, Matijevic C E. Preparation and growth kinetics of monodispersed ferric phosphate hydrosols [J]. *Colloids and Surfaces*, 1987, 22(2): 97 - 110.
- [15] 从长杰, 张向军, 卢世刚, 等. 纳米磷酸铁锂的制备及电化学性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2011, 27(7): 1319 - 1323.
- [16] Son D, Kim E, Kim T, *et al.* Nanoparticle iron-phosphate anode material for Li-ion battery [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(24): 5875.
- [17] 袁静楠. 不同晶型磷酸铁的制备及与磷酸亚铁锂间的相互转换关系 [D]. 郑州: 郑州大学化学与分子工程学院, 2012.

1.2 PAA 溶液的制备

将 1.000 0 g ODA 充分溶解于 10 mL DMF 中, 搅拌待单体完全溶解后, 按照物质的量比为 1.02:1, 将 1.111 0 g PMDA 分 3 批(30 min 1 次, 3 次)缓慢加入, 继续反应 36 h, 制得 PAA 溶液。

1.3 聚酰亚胺微球的制备

室温下, 将 8 mL 乳化剂 Span 85 分散于 40 mL LP 中, 在氮气氛围下搅拌 0.5 h, 形成均匀连续相。加入上述得到的 PAA 分散相溶液, 乳化 2 h, 然后加入一定量的 SiO₂ 或 LiBr, 搅拌反应 6 h 后, 将 6 mL 吡啶/乙酸酐摩尔比为 1:1 的混合物在 0.5 h 内逐滴加到体系中, 反应 2~3 h 完成化学亚胺化, 得到黄色黏稠状沉淀。离心收集沉淀物, 经过滤、洗涤、干燥得到粉末状 PI 复合微球。将所得产品在程序升温的方式下进行处理, 具体升温速率: 100℃ × 2 h、150℃ × 2 h、200℃ × 2 h、250℃ × 2 h、300℃ × 2 h、350℃ × 2 h, 最终制得 PI 微球。

1.4 多孔聚酰亚胺微球的制备

将热亚胺化制得的纳米复合微球 PI/SiO₂ 浸入 100 mL 的氢氟酸(HF, 质量分数为 25%)中, 搅拌浸泡 24 h, 然后用去离子水洗涤至中性, 150℃ 真空干燥 2 h, 得到多孔微球。复合微球 PI/LiBr 用 DMF 淋洗 5 次, 并采用超声洗涤, 然后按照上述升温条件进行热亚胺化, 制得多孔微球。

1.5 仪器及表征方法

EQUINOX55 红外光谱仪, 德国 Bruker 公司生产, 常温下采用 KBr 压片法对 PI 多孔微球进行表征, 扫描波数范围 500~4 000 cm⁻¹。

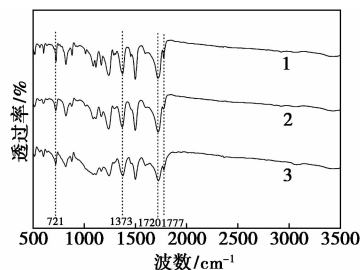
FEI Navo Nano SEM 430 扫描电子显微镜, 美国

FEI 公司生产, 加速电压为 10 kV/min, 测定之前需要对样品进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 PI 微球的化学结构分析

纯 PI、PI(SiO₂ 质量分数为 20%) 和 PI(LiBr 质量分数为 20%) 微球的红外光谱(FT-IR) 如图 1 所示。由图 1 可以看出, 3 条 FT-IR 曲线基本类似, 1 650 cm⁻¹ (酰胺 I 带) 和 1 550 cm⁻¹ (酰胺 II 带) 处代表 PAA 酰胺(-CONH-) 特征基团的吸收峰几乎完全消失, 在 1 777 cm⁻¹ (C=O 不对称伸展峰)、1 720 cm⁻¹ (C=O 对称伸展峰)、1 373 cm⁻¹ (C-N 伸展峰)、721 cm⁻¹ (C=O 弯曲振动吸收峰) 附近均出现 PI 酰亚胺的特征吸收峰, 说明 PAA 亚胺化程度几乎完全, 无机盐致孔剂 SiO₂ 和 LiBr 对 PAA 转化为 PI 几乎没有影响。



1—纯 PI; 2—PI(SiO₂ 质量分数为 20%);
3—PI(LiBr 质量分数为 20%)

图 1 PI 微球的红外光谱图

2.2 无机盐 2 种加入形式对微球形态的影响

以加入量 20% 为例, 不同加入形式制得的聚酰亚胺如图 2 所示。由图 2(a)、图 2(b) 可以看出, 当

Power Sources, 2012, 216: 76-83.

(上接第 125 页)

[18] Lii K, Huang Y, Zima V, et al. Syntheses and structures of organically templated iron phosphates[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(10): 2599-2609.

[19] 那立艳, 刘云凌, 庞文琴, 等. 具有四配位铁中心的微孔磷酸铁晶体的溶剂热合成与表征[J]. 无机化学学报, 2000, (2): 287-292.

[20] Lu Y, Zhang T, Liu Y, et al. Preparation of FePO₄ nano-particles by coupling fast precipitation in membrane dispersion microcontactor and hydrothermal treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 18-25.

[21] Rudin T, Pratsinis S E. Homogeneous iron phosphate nanoparticles by combustion of sprays[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(23): 7891-7900.

[22] Hamid N A, Wennig S, Hardt S, et al. High-capacity cathodes for lithium-ion batteries from nanostructured LiFePO₄ synthesized by highly-flexible and scalable flame spray pyrolysis[J]. Journal of

[23] Baykan D, Oztas N A. Synthesis and characterization of iron orthophosphate by solution combustion method[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(12): 4013-4016.

[24] Biecka I, Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis[J]. Nanoscale, 2010, 2(8): 1358-1374.

[25] 王辉, 朱俊杰. 液相微波介电加热法制备纳米粒子的研究进展[J]. 无机化学学报, 2002, 18(4): 329-334.

[26] 王小建, 任俊霞, 李宇展, 等. 微波法制备掺碳 LiFePO₄ 正极材料[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 249-252.

[27] Yin Y, Zhang H, Wu P, et al. Iron phosphate nanostructures synthesized by microwave method and their applications in biosensing[J]. Nanotechnology, 2010, 21(42): 425504.

[28] 汤建伟, 钟本和, 许秀成, 等. 微波作用下的结晶过程分析[J]. 化工矿物与加工, 2002, (11): 7-11.

[29] 孙长贵, 徐维勤. 气泡在热液相介质中上升时的传热与传质[J]. 高校化学工程学报, 1992, 6(2): 139-146. ■