

锂离子电池磷酸铁锂正极材料研究进展

贡纬华 王华丹 苏毅* 李国斌

(昆明理工大学化学工程学院, 昆明 650500)

摘要 近年来,磷酸铁锂由于其电化学性能优良被认为是新一代的绿色正极材料。但是其自身的结构缺陷制约了其发展。综述了磷酸铁锂的基本结构、充放电原理以及电化学反应模型,磷酸铁锂的制备方法及其进展,并回顾了国内外对提高磷酸铁锂电化学性能所做的研究,主要包括表面包覆、离子掺杂和材料纳米化,最后展望了该领域的发展趋势。

关键词 锂离子电池,磷酸铁锂,改性,制备

中图分类号 TM912

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0030-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.007

Research progress in LiFePO_4 electrode material for lithium-ion battery

Gong Weihua Wang Huadan Su Yi Li Guobin

(College of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500)

Abstract In recent years, lithium iron phosphate has been regarded as a new generation of green positive materials due to its excellent electrochemical properties. But it is restricted by its own defects. The basic structure, charging and discharging principle and electrochemical reaction model of lithium iron phosphate, and the preparation method and progress of lithium iron phosphate were reviewed, and reviewed the domestic and foreign research to improve the electrochemical properties of lithium iron phosphate. The review mainly included surface coating, ion doping and nano materials, finally outlooked the development trend of this field.

Key words lithium-ion battery, lithium iron phosphate, modification, preparation

锂离子电池已经在便携式电子设备上得到了广泛的应用,在车载电源中的应用也取得了很大的发展,然而,要满足锂离子电池在电动汽车上的应用需求需要进一步改善其容量和性能^[1-3]。锂离子电池的性能和成本主要取决于正极材料, LiFePO_4 与大多数常规阴极材料(如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4)相比具有理论比容量高(室温下为 170mAh/g)、热稳定性良好,电压平台稳定、原料来源广、价格低、对环境友好等特点,被认为是一种很有前途的新一代绿色正极材料^[4-6]。但是随着研究的深入,发现 LiFePO_4 的电子导电率、离子扩散系数和振实密度较低,电子导电性差主要是由原始 LiFePO_4 的大带隙引起的,同时这种结构缺陷也可能阻碍了锂离子的一维扩散,这些因素制约了它作为正极材料的应用^[7-10]。因此,需要对 LiFePO_4 改性以弥补这些缺

陷。目前,主要的改性方法有表面包覆、离子掺杂及材料纳米化等。

1 LiFePO_4 的基本性能

1.1 LiFePO_4 的基本结构

LiFePO_4 属于正交晶系且有规整的橄榄石型结构, $Pnma$ 空间群,每个晶胞都有4个 LiFePO_4 单元^[11-12],其晶格常数 $a = 0.6008\text{nm}$ 、 $b = 1.0334\text{nm}$ 、 $c = 0.4693\text{nm}$ ^[7,13]。在 LiFePO_4 的晶体结构中,O原子呈略扭曲的六方紧密堆积,P占据了O四面体的4c位,形成了 PO_4 四面体;Fe和Li分别占据了O八面体的4c和4a位,形成了 FeO_6 和 LiO_6 八面体。每个 PO_4 四面体与 FeO_6 八面体共用棱上的两个O原子,同时又与两个 LiO_6 八面体共用棱上的两个O原子。 Li^+ 在4a位形成共棱的

基金项目:国家自然科学基金(21666015)

作者简介:贡纬华(1995-),男,硕士研究生,主要从事资源综合利用及化工材料方面的研究。

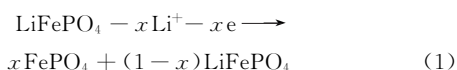
联系人:苏毅,教授,主要从事资源综合利用及精细磷化工方向的研究。

直链并且平行于 c 轴,这使 Li^+ 在充放电过程中可以自由地脱出和嵌入^[14]。 LiFePO_4 晶体中 P—O 的强共价键形成离域的三维立体化学键,使其结构在充放电过程中具有很强的热力学和动力学稳定性。

1.2 LiFePO_4 的充放电原理

相较于其他传统的正极材料如 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiFePO_4 的充放电作用机理有异。 LiFePO_4 的充放电过程可以理解为 LiFePO_4 和 FePO_4 之间的一级相变(脱嵌时由 LiFePO_4 转变为 FePO_4)^[15-16]。充电时, Li^+ 从 FeO_6 层间迁移出来经过电解液穿过隔膜嵌入负极,同时以保证正负极的电荷平衡,电子从外电路由正极移动到负极。而放电过程与上述充电过程相反。其充放电反应式^[17]见式(1)和式(2)。

充电时:



放电时:



1.3 LiFePO_4 的充放电反应模型

在 LiFePO_4 充放电的过程当中, PO_4 四面体的存在一定程度上制约了 Li^+ 的空间移动范围,使得 LiFePO_4 锂离子的扩散速率和电子传导率都比较低,故在大倍率充放电时容量损失很大。针对 LiFePO_4 中 Li^+ 脱嵌的现象,有 3 种经典的模型被研究者们广泛接受:Padhi 等^[7] 提出的锂离子辐射迁移模型、Andersson 等^[13,18] 提出的半径模型和马赛克模型。

2 LiFePO_4 的制备方法

LiFePO_4 的制备方法主要有共沉淀法、高温固相反应法、溶胶-凝胶合成法、微波合成法以及水热合成法等。

2.1 共沉淀法

目前研究的共沉淀法分为两种:一种是半液相共沉淀法,即将铁源与磷酸在水溶液中充分混合,然后将制得的前驱体和锂源研磨均匀后在惰性气体保护下煅烧,制得相应的粉体材料。另一种是将锂源、铁源、磷酸在水溶液中充分混合,一次性获得磷酸亚铁锂的前驱体混合物,此方法称作全液相共沉淀法。用共沉淀法制备 LiFePO_4 ,其制备工艺比较简单,但是由于溶液体系中各组分的沉淀速度存在差异,因而可能导致产物造成均匀性的缺失,最终造成产物的收率比较低,不利于工业化生产。

Wu 等^[19] 通过半液相共沉淀法合成了 Li_xFePO_4

($x=1.00, 1.02, 1.04, 1.05$),并且分析了碳热法和过量 Li 对晶体结构、形态和电化学性能的影响。X 射线衍射(XRD)结果表明,过量的 Li^+ 通过与磷酸基团结合形成 Li_3PO_4 相,而不是通过占据 Fe 位点形成锂反位缺陷。 Li_3PO_4 相的存在改善了锂离子的传播速率,增加了锂离子的扩散系数,并提高了样品的电化学性能,尤其是速率性能。当存在第二 Li_3PO_4 相时, Li_xFePO_4 ($x=1.02$)复合材料的性能最佳。

2.2 高温固相反应法

高温固相反应法是用铁源、磷源、锂源按化学计量比研磨均匀后在惰性气氛(N_2 、Ar 等)的保护下高温煅烧制备 LiFePO_4 的方法。此法工艺简单,易于实现工业化,制备条件易于控制,是目前合成 LiFePO_4 最成熟的方法。但此法需要惰性气氛保护,晶体尺寸较大,粒径分布不均匀,形貌也不规则。

Cheng 等^[20] 通过两步固相法制备 $\text{LiFePO}_4 \cdot x\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{LFP} \cdot x\text{LVP}$, $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)复合物。 $\text{LFP} \cdot 0.1\text{LVP}$ 在 0.2C 时具有 154mAh/g 的最高放电容量。与 LFP 相比, $\text{LFP} \cdot 0.1\text{LVP}$ 的速率性能在 1 个循环和 10 个循环后再进行 5 个循环后分别增加了 13%和 8%。特别是在 1°C 下 100 次循环后,它具有 99.8%的优异循环寿命。无需添加任何溶剂,全部制备工艺操作简便,节能环保。

2.3 溶胶-凝胶合成法

溶胶-凝胶法是以三价铁作为前驱体,混合一定比例的锂源后加入柠檬酸,然后将产物加入到磷源中。调节 pH、温度得到凝胶,将凝胶充分烘干,最后高温烧结得到 LiFePO_4 。溶胶-凝胶法的优点是可使材料达到分子水平上的均匀混合,从而为制备出高纯度的、形貌规则的、颗粒细小的磷酸铁锂提供条件,而且此法可以在简单的设备下进行。

Zhang 等^[21] 以 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,以柠檬酸作为凝胶的络合剂,加入蔗糖作为碳源,采用溶胶-凝胶法合成 LiFePO_4/C 复合材料。 LiFePO_4/C 相比于 LiFePO_4 表现出更可逆的离子插入/提取以及阳极和阴极峰之间更弱的极化。 LiFePO_4/C 在 0.1C 的电流速率下显示出 163.5mAh/g 的高可逆容量,并且在 110 次循环后具有 8.9%的良好容量保持率。与 LiFePO_4 在有机电解质中的电化学性能相比,在 1mol/L Li_2SO_4 水溶液中的 LiFePO_4/C 具有很强的竞争力。

2.4 微波合成法

微波加热过程是被加热的物质通过吸收电磁能量而使自身获得能量的加热过程。与传统方法相比可以缩短反应时间,因为微波能直接被样品吸收,即可以使样品在短时间内被均匀加热。微波加热法无需惰性气体保护,制备过程简捷,但是设备投入大,很难工业化。

Smecellato 等^[22]通过微波辅助固相反应合成 LiFePO_4 。首先将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、葡萄糖和石墨的前体在 200°C 进行碳热还原 3h,然后在 800W 的微波辐射下煅烧 1~5min。通过热学(热重 TGA-DTG 和差示量热 DSC),结构(XRD),形态学(扫描电镜 SEM)和电化学(循环伏安法)指标系统地研究了在不同微波煅烧时间获得的产物,结果表明微波煅烧时间为 3min 时所得产物获得了最佳结果。这种合成方法可显著地减少反应时间,制备具有良好电化学活性的 LiFePO_4 纳米颗粒。Zhang 等^[23]以硫酸亚铁、醋酸锂和柠檬酸等为原料,用微波加热结合溶胶-凝胶法制备了 LiFePO_4 ,考察了不同微波时间和掺杂碳量对 LiFePO_4 比容量的影响。

2.5 水热合成法

水热合成法是以可溶性亚铁盐、锂盐及磷酸为原料,于高温、高压条件下在水热合成反应釜中直接合成 LiFePO_4 的方法。氧气在水热体系中的溶解度很小,因此不再需要惰性气体的保护,也避免了反应过程中 Fe^{2+} 被氧化。该方法的主要优点是合成产物纯度高、分散性好、粒度易控制。但水热合成法需要高温高压反应设备,不易实现工业化。

Martins 等^[24]采用温和的水热合成法,首次以硝酸锂(LiNO_3)代替氢氧化锂(LiOH)作为锂源, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源使用高压反应釜制备了具有橄榄石结构的 LiFePO_4 。通过 XRD 和 SEM 研究了产物的合成参数与特征(相纯度、晶格体积和形态关系)之间的关系。

3 LiFePO_4 的改性

由于 LiFePO_4 自身晶体结构的缺陷,造成其倍率性能差,同时也造成了锂离子扩散速率和电子电导率较低。因此研究的重点转向如何进一步提高 LiFePO_4 的性能。其方法主要包括表面包覆、离子掺杂和合成材料纳米化等^[25]。

3.1 表面包覆

在材料表面包覆一层导电材料可以改善其导电

性能,提高粒子的电子电导率,减少电池极化,还可以控制 LiFePO_4 晶粒的生长以及增大比表面积。常用的包覆材料有金属粉末和碳。近年来,有很多研究者针对包覆材料进行了研究,一直在尝试新的方法,也取得了一些成果。

Xia 等^[26]以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 和 FeSO_4 为原料,以离子液体 1-乙烯-3-乙基咪唑(三氟甲基磺胺)为碳源,用水热合成法制得 LiFePO_4/C 复合材料,然后在 LiFePO_4 颗粒表面涂敷 5~10nm 的碳膜。碳在循环过程中充当颗粒的保护层,同时也填补了 LiFePO_4 粒子间的空隙,从而产生了电子传递路径。分析表明,由于采用了一体化的碳材料, LiFePO_4/C 的可逆性、循环稳定性、倍率性能和充放电性能都有显著提高。

Kim 等^[27]以 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、乙炔黑粉和蔗糖为原料,用机械固相合成法制备了 3 种不同的产物:①无碳源,被称为 LFP;②直接添加质量分数为 3.03% 的乙炔黑粉末,被称为 LFP/AB;③添加质量分数为 12% 的蔗糖,被称为 LFP/S。通过 SEM、XRD 和拉曼光谱等手段表征分析它们的成分、形态、粒子大小和比表面积。结果表明:LFP/S 复合材料具有大约 4nm 厚度的碳纳米涂层,LFP/AB 复合材料具有大约 7nm 厚度的碳纳米涂层,复合材料的颗粒尺寸相当小,并且具有不同的孔隙率特征。由于两种复合材料中的颗粒尺寸比裸露的 LFP 小,所以与裸露的 LFP 相比,复合材料的电化学性能会显著提高。

3.2 离子掺杂

通过掺杂金属离子,可以提高材料的性能。常用的金属离子有 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mo^{6+} 、 Mn^{2+} 、 V^{3+} 、 Mg^{2+} 等。Jiang 等^[28]成功地制备了掺钒的 $\text{LiFePO}_4 @ \text{C}$ 复合物。XRD 和 X 射线光电子能谱(XPS)结果表明,低含量的钒离子掺杂到 LiFePO_4 的晶格结构中而不破坏 $\text{LiFePO}_4 @ \text{C}$ 材料的相。SEM 和透射电镜(TEM)结果显示所有 $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4 @ \text{C}$ 样品具有规则且均匀的晶体,粒径为 100nm。与未掺杂的 $\text{LiFePO}_4 @ \text{C}$ 相比, $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4 @ \text{C}$ 电极表现出优异的倍率性能和循环稳定性。特别是,钒掺杂 $\text{LiFe}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{PO}_4 @ \text{C}$ 样品表现出最佳的锂储存性能,在 10°C 下 200 次循环后仍具有 112.7mAh/g 的高可逆容量。

3.3 合成材料纳米化

根据 Padhi 等^[7]所述,锂离子电池的容量损失是由于利用大颗粒受其小的比表面积的限制以及锂

离子通过减少的 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 接口时的扩散极限。还发现, LiFePO_4 的倍率性能主要取决于其特定的比表面积^[29]。因此,减小粒径、增加比表面积可以有效地提高 LiFePO_4 材料的倍率性能^[30]。材料纳米化的好处是显而易见的,特别是当使用高比率的电荷时,因为电极材料中锂离子的扩散路径长度减小,所以纳米粒子在复合电极上的使用具有相当大的动力学优势。此外,减小颗粒尺寸将会对离子电导率产生有益的影响^[31]。

Cai 等^[4]采用悬浮混合法制备了 Ti_3SiC_2 添加的纳米化 LiFePO_4/C 电极材料,研究表明 LiFePO_4 颗粒粒径是决定速率能力的主要因素。结果发现,在稳定的恒电流充放电下,4%(质量分数) Ti_3SiC_2 的纳米复合材料呈现了卓越的性能和优良的循环速度。另外,在低温条件下与其他样品相比,纳米级电极材料的电荷转移电阻较低,锂离子的扩散系数较高。

4 结语

目前, LiFePO_4 的制备工艺已经相对成熟,因此,以后工作的重点在于研究更为有效的改性方法以提高其性能。现在一些学者正在致力于研究以传统单一的方法为基础的综合性改性方法^[32-33]。另一方面,对于以 LiFePO_4 为阴极材料的电池机理也有待进一步深入研究^[34]。

参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414 (6861): 359-367.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [3] Tollefson J. Car industry: charging up the future[J]. *Nature*, 2008, 456(7221): 436.
- [4] Cai G, Guo R, Li L, et al. Enhanced low temperature electrochemical performances of LiFePO_4/C by surface modification with Ti_3SiC_2 [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 288: 136-144.
- [5] Song G M, Wu Y, Xu Q, et al. Enhanced electrochemical properties of LiFePO_4 cathode for Li-ion batteries with amorphous NiP coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (12): 3913-3917.
- [6] Zhang S, Deng C, Liu F. L, et al. Impacts of in situ carbon coating on the structural, morphological and electrochemical characteristics of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ prepared by a citric acid assisted sol-gel method[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 689(2): 88-95.
- [7] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [8] Mo Runwei, Tung Siuon, Lei Zhengyu, et al. Pushing the limits: 3D layer-by-layer-assembled composites for cathodes with 160C discharge rates[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5009-5017.
- [9] Lee S B, Cho S H, Cho S J, et al. Synthesis of LiFePO_4 material with improved cycling performance under harsh conditions [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10 (9): 1219-1221.
- [10] Yu F, Zhang J, Yang Y, et al. Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials synthesized by carbothermal method[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(28): 7389-7395.
- [11] Li J, Yao W, Martin S, et al. Lithium ion conductivity in single crystal LiFePO_4 [J]. *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, 2008, 179(35-36): 2016-2019.
- [12] Fisher C A J, Hart Prieto V M, Islam M S. Lithium battery materials LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$): insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(18): 5907-5915.
- [13] Andersson A S, Thomas J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97: 498-502.
- [14] Andersson A S, Kalska B, Lennart H, et al. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and moessbauer spectroscopy study[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130(1-2): 41-52.
- [15] 毛佳宇, 肖杨. 正极材料 LiFePO_4/C 掺杂改性的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(1): 13-16, 34.
- [16] 邹海平, 彭家奕, 李上奎, 等. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂研究进展分析[J]. *世界有色金属*, 2016(15): 164-166.
- [17] 宋真玉. 磷酸铁锂动力电池化学特性分析与应用[J]. *现代盐化工*, 2016, 43(6): 3-4.
- [18] Zhang S S, Allen J L, Xu K, et al. Optimization of reaction condition for solid state synthesis of LiFePO_4/C composite cathodes[J]. *Power Sources*, 2005, 147: 234-240.
- [19] Wu Y J, Gu Y J, Chen Y B, et al. Effect of lithium phosphate on the structural and electrochemical performance of nanocrystalline LiFePO_4 , cathode material with iron defects[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(4): 2050-2056.
- [20] Cheng W, Wang L, Sun Z, et al. Preparation and characterization of $\text{LiFePO}_4 \cdot x\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ composites by two-step solid-state reaction method for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2017, 198: 172-175.
- [21] Zhang Y, Xin P, Yao Q. Electrochemical performance of LiFePO_4/C synthesized by sol-gel method as cathode for aqueous lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741: 404-408.