

磷酸铁锂正极材料的制备及改性研究进展

李春雷 解莹春 李祥飞

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 介绍了 LiFePO_4 的多种制备方法及其优缺点,重点综述了近年来 LiFePO_4 正极材料在碳包覆、元素掺杂以及纳米化改性技术领域的最新进展。对比了各种 LiFePO_4 正极材料改性方式的特点,指出了现阶段 LiFePO_4 在实际应用中存在的问题,对 LiFePO_4 正极材料的未来发展趋势进行了展望。

关键词 磷酸铁锂,正极材料,改性

Research progress in preparation and modification of lithium iron phosphate anode material

Li Chunlei Xie Yingchun Li Xiangfei

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Several preparation methods of LiFePO_4 as well as its advantages and disadvantages were introduced. The recent development of LiFePO_4 anode materials in the field of carbon coating, element doping and nano modification was reviewed. Compared the characteristics of various modified ways of LiFePO_4 , the existing problems in the practical application of LiFePO_4 at the present stage were pointed out, and the future development trend was prospected.

Key words lithium iron phosphate, anode material, modification

在资源匮乏的当今社会,寻找一种无污染、高效能的新型绿色能源是人类的梦想,也使得众多研究者为之不懈努力。锂离子电池作为一种优异的新型储能设备一直备受关注。锂离子电池不仅可能代替石油成为未来时代的主要动力能源,还在储能方面有着广泛应用^[1-2]。至今,科学家们仍然在积极探索,试图通过提高电池的综合性能,进一步满足社会发展多样化及特殊应用的需求。

据美国阿贡国家实验室最新发布的报告:锂离子电池主要由正极、负极和电解液等部分组成,其中电极材料成本占整个电池成本的 44%(其中正极材料占 30%,负极占 14%),正极材料的成本是负极的两倍;在目前的锂离子电池技术中,锂离子电池的工作电压、能量密度和倍率性能主要由正极材料的理论容量和热力学性质决定,所以正极材料的研发是目前锂离子电池发展的重点^[3]。

大量的研究成果表明,已经商品化的 LiCoO_2 和正被广泛研究的 LiNiO_2 、 LiMnO_4 锂离子电池正

极材料各具特色, LiFePO_4 因兼具上述各种材料的优点,是较有潜力的正极材料之一^[4],研究者已开发出多种制备方法。然而,对于参与电化学反应的 FePO_4 和 LiFePO_4 两种物质来说,它们几乎为绝缘体,因此导电性较差成为制约 LiFePO_4 性能发挥的瓶颈^[5]。通过碳包覆、元素掺杂以及纳米化对 LiFePO_4 正极材料进行改性,提高其电子电导率和改善 Li^+ 扩散的速率,已成为该技术领域研究的热点。

1 LiFePO_4 概述

1996 年,日本 NTT 公司首次披露 AMPO_4 (A 为碱金属^[6],M 为 Co 和 Fe 两者之间的组合: LiFeCoPO_4)是具有橄榄石结构的锂电池正极材料,1997 年,Padhi 等^[7]又研究得到了具有规则橄榄石型结构的 LiFePO_4 ,其理论比容量高达 170mAh/g,能保持 3.6V 左右的电压平台,充放电循环性能优良、价格低廉、高温性能优异、环境友好无污染,因此 LiFePO_4 被认为是非常理想的锂离子正极材料。

基金项目:国家自然科学基金(21566021)

作者简介:李春雷(1967-),男,硕士,教授,主要研究方向为新能源锂离子电池材料。

联系人:解莹春(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池材料。

LiFePO_4 结构是有序的橄榄石结构, $pnma$ 空间群。晶体由 FeO_6 八面体、 LiO_6 八面体和 PO_4 四面体共同组成。在其晶胞结构中^[8], 氧原子近似于六方紧密堆积, 磷原子在氧四面体的 4c 位, 铁原子位于氧八面体的 4c 位, 锂原子位于 4a 位。 Li^+ 在 4a 位形成共棱的连续直线链, 并且平行于 c 轴, 从而使 Li^+ 在充放电过程中可以脱出和嵌入。

对于 LiFePO_4 的电化学反应, 目前提出的反应模型主要有 3 种: Padhi 提出的界面迁移模型^[9]、Andersson 提出的径向模型^[10] 和马赛克模型^[10-11]。这 3 种电化学反应模型详细解释了纯相 LiFePO_4 正极材料不能耐受大电流的原因, 也指出 Li^+ 与电荷的迁移途径和扩散动力学是 LiFePO_4 正极材料大功率实现应用的决定性因素。

2 LiFePO_4 的制备

2.1 固相法

2.1.1 高温固相法

传统的高温固相合成法一般按 LiFePO_4 分子式的原子比进行配料, 在保护气氛(氮气或氩气)中加热, 冷却后可得 LiFePO_4 粉体材料。

Huang 等^[12] 使用乙二醇四乙酸(EDTA)作为一种新型碳源, 通过一个快速的微波辐射合成路线制备 LiFePO_4 。Yao 等^[13] 在真空烧结条件下固相反应合成了 LiFePO_4/C (LFP/C) 复合材料, 在 650°C 下反应 12h, 烧结合成得到粒度分布均匀的多孔结构, 表现出最高的放电容量和最好的循环性能。

2.1.2 碳热还原法

热还原法也是高温固相法中的一种, 是比较容易工业化的合成方法, 以磷酸铁或氧化铁做原料, 配以磷酸二氢锂以及蔗糖等物质, 混合均匀后, 在高温和氩气或氮气保护下焙烧, 碳将三价铁还原为二价铁, 合成 LiFePO_4 。

Sun 等^[14] 通过改变原材料制备工艺条件(烧结温度和烧结时间)制备 LiFePO_4/C 材料, 以 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热到 700°C , 烧结 10h, 得到性能优良的 LiFePO_4/C 复合材料, 在 0.1C 下循环 50 次后容量可达到 140.4mAh/g ; Wang 等^[15] 以磷酸铁、碳酸锂和葡萄糖为原料, 球磨均匀后以氮气为保护气氛, 在 650°C 下煅烧 9h 后得到目标产物。

2.2 液相法

2.2.1 水热合成法

Du 等^[16] 通过一锅原位水热合成法合成纳米 LiFePO_4 /石墨烯复合材料, 所制备的复合材料具有

三维导电网络, 可直接用于没有任何导电炭黑、粘结剂或铝集流体的阴极; Zhang 等^[17] 在磷酸水溶液和氢氧化锂溶液中, 利用膜分散微反应器制备磷酸锂纳米空心球, 以 Li_3PO_4 纳米空心球为前驱体, 成功合成了乙二醇溶剂热路线的 LiFePO_4 纳米空心球。

2.2.2 溶胶-凝胶法

Li 等^[18] 通过原位溶胶-凝胶法合成制备了磷酸铁锂/膨胀石墨(LFP/EG)复合材料, 准球形 LiFePO_4 颗粒被 EG 均匀地裹在表面并嵌入到 EG 层, 可以形成一个有效的三维导电网络, 从而提高了复合材料的电导率和电化学性能; Rajesh 等^[19] 基于 Li、Fe(II) 和草酸盐, 通过非水溶胶-凝胶法制得纳米 LiFePO_4 晶体片。

3 LiFePO_4 改性

3.1 LiFePO_4 的碳包覆

Ravet 等^[20] 最早研究了用碳包覆 LiFePO_4 来改善材料的导电性和动力学稳定性, 研究结果表明, 包覆碳后的 LiFePO_4 在 1C 倍率下放电比容量达 160mAh/g , 几乎达到理论比容量 170mAh/g , 可以看出碳包覆显著提高了复合材料的电化学性能。

Hsieh 等^[21] 利用煅烧-热分解法在 650°C 下制得碳包覆的 LiFePO_4 样品, 其中通过加入不同量的葡萄糖作为碳源, 从而获得含碳量不同的 LiFePO_4 产品。实验结果表明, 加入过多或过少的葡萄糖, 会导致 Li^+ 扩散速率的减慢和等效串联电阻的升高等问题, 甚至严重影响锂离子电池的电化学性能。只有添加适量的碳, 形成适度的碳层, 可以显著提高 LiFePO_4 的性能。通过多次实验测定, 确定碳的最佳含量为 2.55%。

包覆碳增强了粒子与粒子间的导电性, 减少了电极充放电过程中的极化, 还提供了电子隧道, 以补偿 Li^+ 脱嵌过程中的电荷平衡。同时, 碳包覆降低了振实密度, 导致能量密度偏低^[22]。

3.2 LiFePO_4 的元素掺杂

锂位掺杂阳离子将取代 Li 的位置, 从而增加 Li^+ 的扩散运动, 并进一步提高了 Li^+ 的扩散速率。Zhu 等^[23] 采用高温固相法制备掺杂 Na 的 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{FePO}_4$ 正极材料, 经扫描电镜分析发现, 粒子尺寸均匀分布在 $1\sim 2\mu\text{m}$, 循环伏安法(CV)测试表明, 掺杂 Na 含量达 5% 时, $\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{FePO}_4$ 正极材料具有最佳的电化学性能。与未掺杂 Na 的 LiFePO_4 材料相比, $\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{FePO}_4$ 的电荷转移阻抗从 13.34Ω 降至 3.84Ω ; Li^+ 扩散系数从 $1.21\times$

$10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 增至 $1.06 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。这是由于掺杂 Na 能够显著改善 Li^+ 的往复脱嵌运动行为,从而降低了电荷转换阻抗和提高了 Li^+ 扩散系数。

铁位掺杂可以加速 Li^+ 循环,拓宽扩散路径,从而提高材料性能。Novikova 等^[24] 采用溶胶-凝胶法制备了掺杂二价金属离子的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$)。通过 X 射线衍射、扫描电镜和质谱等表征分析,发现掺杂 Ni 和 Co 有利于提高 Li^+ 的脱嵌速率,因此表现出良好的电化学特性,但是掺杂 Mg 的 LiFePO_4/C 充放电容量不增反降。分析其原因, Mg 只有一种价态,而 Co 和 Ni 有多种价态,测试发现, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化电势相较于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 更高,显著提高了电子传导速率。实验结果表明, $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料具有最好的电化学性能。

除此之外,在不同的位置同时掺杂或在同一位置掺杂多种元素都可以更好地改善 LiFePO_4/C 材料的电化学性能。

Chang 等^[25] 利用水热法获得由 Ni 和 V 联合共同掺杂的 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_x\text{Ni}_{0.05-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料。与单一掺杂 Ni 和单一掺杂 V 相比,在 Fe 位同时掺杂 Ni 和 V 两种元素,可以使 LiFePO_4 正极材料呈现出更好的电化学特性。经分析检验,发现 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_x\text{Ni}_{0.05-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料在 0.1C 下表现出很好的电化学性能,其首次放电比容量可达 140 mAh/g ,在 10C 下,其放电比容量仍能达到 100 mAh/g 。通过 CV 测试,可以看出该材料具有十分良好的循环稳定性。

Yang 等^[26] 在 Li 位和 Fe 位分别掺杂钠和钒,合成了 LiFePO_4/C 材料。将 FeC_2O_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Li_2CO_3 、 NaNO_3 、 NH_4VO_3 及柠檬酸在乙醇溶液中混合反应,得到粒径均匀细小的成品。通过对材料电化学性能的检测,发现 $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 电化学性能最好,其首次放电比容量为 156 mAh/g ,在 5C 下,其放电比容量仍能达到 118 mAh/g ;在低温 -20°C 下,材料的电化学性能也表现得十分优异,其首次放电比容量为 76.7 mAh/g ,经过 100 次循环后降至 70.5 mAh/g ,其容量保持率仍高达 90% 以上。

3.3 LiFePO_4 的纳米化

由于 Li^+ 的扩散系数小,非纳米 LiFePO_4 的粒子大,限制了其大电流性能,因此将材料纳米化以减小颗粒尺寸是提高材料倍率性能的一种有效措施。

目前已有研究人员通过水热法和共沉淀法制备

$\text{LiFePO}_4/\text{石墨烯}$ 复合材料,与常规碳包 LiFePO_4 材料相比较,其容量、倍率性能和循环性能都有较大改善。但是,这类复合材料需要添加较大比例的石墨烯(如 8%)以明显改善高倍率性能。Deng 等^[27] 在前人研究的基础上,发现添加少量还原石墨烯,通过控制水热反应条件可以得到结晶良好的纳米 $\text{LiFePO}_4/0.5\%$ 石墨烯复合材料。结果表明,掺入石墨烯能够显著提升纳米颗粒和导电集流体之间的接触电导率,使 Li^+ 的电荷转移电阻降低,进而改善材料的高倍率充放电性能。经扫描电镜和透射电镜分析,添加石墨烯可以使纳米 LiFePO_4 颗粒尺寸变小, Li^+ 扩散路径减小,有利于改善复合材料的高倍率性能。孔令涌等^[28] 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 LiNO_3 和石墨烯为原料,采用溶胶-凝胶法合成纳米 LiFePO_4 材料和纳米 $\text{LiFePO}_4/\text{石墨烯}$ 复合材料。分析发现,纳米 $\text{LiFePO}_4/\text{石墨烯}$ 复合材料具有更好的电化学性能。在 0.2C 下,其首次放电比容量达到 164 mAh/g ;在 1.0C 下,首次放电比容量为 153 mAh/g ,经过 100 次循环后,放电比容量仍为 152 mAh/g ,容量保持率高达 99%,说明在一定条件下,添加石墨烯并纳米化可以大幅度改善复合材料的性能。

众多研究表明,纳米尺寸克服了非纳米尺寸时扩散系数小和电导率低这两个主要的缺点,同时具有放电比容量高、循环性能好和寿命长等优点。但是目前有关纳米的生成机理和离子在纳米表面的反应机理的研究还不够深入,该领域还存在一些亟待解决的问题。

3.4 其他改性方法

为了提高 LiFePO_4 的导电性,还可以采用其他方法进行改性。Zhang 等^[29] 以葡萄糖为碳源,三苯磷为磷源,采用水热法制备了在碳层中掺杂磷的 $\text{LiFePO}_4/\text{P-C}$ 正极材料。通过 X 射线衍射和扫描电镜分析,发现碳层中掺杂的磷与碳结合成 P-C 键,提升了碳层的石墨化程度,从而显著降低了 $\text{LiFePO}_4/\text{P-C}$ 的电荷转移阻抗。分析其原因,掺杂的磷取代了 LiFePO_4 中部分自由载流子。在电化学性能方面,与未掺杂磷的 $\text{LiFePO}_4/\text{P-C}$ 正极材料相比,其电荷转移电阻从 156Ω 急剧降至 42Ω ,20C 下,初始放电容量达到 124 mAh/g ,循环 50 次后,容量保持率仍能达到 91% 以上。

Ma 等^[30] 经过实验发现 LaPO_4 是一种良好的导电剂,在充放电过程中,显著提高了电极材料的稳定性,所以在 LiFePO_4/C 中掺杂 LaPO_4 可以提高

材料的电子电导率,并且促进材料表面 Li^+ 的传递。因此利用液相沉淀法和碳热还原法,获得了碳层中掺杂了 LaPO_4 的 $\text{LiFePO}_4/\text{CLaPO}_4$ 正极材料。实验发现,碳层中掺杂 LaPO_4 改性后的复合材料的扩散系数为 $4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$,而未掺杂 LaPO_4 的复合材料的扩散系数为 $1.64 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$,其扩散速率有了大幅提升。

除了上述的改性方式,还可以掺硫包碳等。Yu 等^[31]通过回收利用废旧橡胶制品的新方法来改善电池电化学性能,硫化橡胶制品中的硫交联聚合物可以为 Li-S 电池提供硫源和碳键。这项研究成果不仅降低了 Li-S 电池正极材料成本,也有利于废旧橡胶的再循环,从而保护环境。

4 结语

LiFePO_4 正极材料作为锂离子电池正极材料,虽然已经批量应用于动力锂电池,但仍然存在着低温性能差、 Li^+ 扩散速率慢、振实密度低和电导率低等不足,采用碳包覆、掺杂、纳米化等方法对其进行改性,仍将是该领域的主要发展趋势。

参考文献

- [1] 吴宇平,戴晓兵,马军旗,等.锂离子电池——应用与实践[M].北京:化学工业出版社,2012,32-35.
- [2] Zhang W J. Structure and performance of LiFePO_4 , cathode materials; a review[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(6): 2962-2970.
- [3] 刘金良,李世友,赵阳雨,等.锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 研究进展[J].电源技术,2015,39(6):1319-1322.
- [4] 唐致远,邱瑞玲,滕国鹏,等.锂电池正极材料 LiFePO_4 的研究进展[J].化工进展,2008,27(7):995-1000.
- [5] 王琦,邓思旭,刘晶冰,等.提高正极材料磷酸铁锂倍率性能的研究进展[J].化工进展,2011,30(12):2652-2657.
- [6] Vadivel M A, Muraliganth T, Ferreira P J, et al. Dimensionally modulated, single-crystalline LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$, and Ni) with nano-thumblike shapes for high-power energy storage[J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(3): 946-952.
- [7] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phosphoolivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [8] Xu Bo, Qian Danna, Wang Ziyang, et al. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries[J]. Materials Science and Engineering R, 2012, 73(1): 57-60.
- [9] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phosphoolivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [10] Andersson A S, Thomas J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 498-502.
- [11] 张克宇,姚耀春.锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展[J].化工进展,2015,34(1):166-172.
- [12] Huang Z, Luo P, Wang D. Preparation and characterization of core-shell structured LiFePO_4/C composite using a novel carbon source for lithium-ion battery cathode [J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2017, 102: 115-120.
- [13] Yao Y, Qu P, Gan X, et al. Preparation of porous-structured LiFePO_4/C composite by vacuum sintering for lithium-ion battery [J]. Ceramics International, 2016, 42(16): 18303-18311.
- [14] Sun L, Deng Q, Tang G, et al. Preparation and performance of porous LiFePO_4/C composites for lithium ion batteries [J]. Energy & Environment Focus, 2016, 5(3): 169-173.
- [15] Shao D, Wang J, Dong X, et al. Electrospinning fabrication and electrochemical properties of LiFePO_4/C composite nanofibers [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(11): 4263-4269.
- [16] Du Y, Tang Y, Huang F, et al. Preparation of three-dimensional free-standing nano- $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ composite for high performance lithium ion battery [J]. Rsc Advances, 2016, 6(57): 52279-52283.
- [17] Bi J, Zhang T, Wang K, et al. Controllable synthesis of Li_3PO_4 hollow nanospheres for the preparation of high performance LiFePO_4 cathode material [J]. Particuology, 2016, 24(1): 142-150.
- [18] Li Y, Fu D, Zhang X, et al. Preparation, morphology and electrochemical performances of LiFePO_4 -expanded graphite composites as the positive material for Li-ion capacitor application in aqueous neutral electrolyte [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(5): 1-9.
- [19] Rajesh D, Naik V S, Sunandana C S. Synthesis and characterization of LiFePO_4 , cathode preparation by low temperature method [J]. Physica B Condensed Matter, 2015, 464(2): 57-60.
- [20] Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97(1): 503-507.
- [21] Hsieh C T, Pai C T, Chen Y F, et al. Preparation of lithium iron phosphate cathode materials with different carbon contents using glucose additive for Li-ion batteries [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 815(1): 1-8.
- [22] 种波. 锂离子正极材料磷酸铁锂的制备及改性 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [23] Zhu Yanrong, Zhang Rui, Deng Li, et al. Lithium ion insertion kinetics of Na doped LiFePO_4 as cathode materials for lithium ion batteries [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2015, 2(1): 33-38.
- [24] Novikova S A, Yaroslavl'tsev S, Rusakov V S, et al. $\text{LiFeI-MII-PO}_4/\text{CMII} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$ as cathode materials for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2014, 122: 180-186.