

高压正极材料磷酸镍锂研究进展

王华丹 贡纬华 苏 毅* 李国斌

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 目前用于锂离子电池商业生产的正极材料已很难适应当今的能源供应需求。近年来,磷酸镍锂(LiNiPO_4)因较高的氧化还原电位,大的比容量和高能量密度受到越来越多的关注。尽管如此, LiNiPO_4 在电子传导以及纯相制备等方面仍存在一定问题。综述了 LiNiPO_4 的研究进展,介绍了 LiNiPO_4 的结构特点及制备方法,并对其发展前景进行了展望。

关键词 锂离子电池,正极材料,磷酸镍锂,研究,进展

Research progress on lithium nickel phosphate high voltage anode material

Wang Huadan Gong Weihua Su Yi Li Guobin

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

Abstract The anode materials currently used in the commercial production of lithium ion batteries have been difficult to adapt to today's energy supply needs. In recent years, LiNiPO_4 has received more and more attention due to its high oxidation-reduction potential, large specific capacity and energy density. Despite this, LiNiPO_4 still has certain deficiencies in terms of electron conduction and pure phase preparation. The latest research progress of LiNiPO_4 was reviewed. The structural characteristics and preparation methods of LiNiPO_4 were introduced, and prospected the development prospects.

Key words lithium ion battery, anode material, lithium nickel phosphate, research, progress

1 磷酸镍锂的发展现状

目前,被广泛研究的锂离子电池正极材料主要分为两大类:①锂过渡金属氧化物(LMO),如具有层状结构的钴酸锂(LiCoO_2)、镍酸锂(LiNiO_2)以及具有尖晶石结构的锰酸锂(LiMn_2O_4);②具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐(LiMPO_4 , $M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)。近年来, LiMPO_4 由于成本低、安全性高及容量保持性好而备受关注^[1]。在所有的磷酸盐橄榄石中,镍磷酸橄榄石表现出较高的工作电压(5.1 V vs. Li^+/Li)和能量密度(250.2 Wh/kg)^[2-4],但磷酸镍锂存在(LiNiPO_4)纯相合成难、电导率低、锂离子扩散慢的问题。导致 LiNiPO_4 纯相合成难的主要原因是 LiNiPO_4 中存在 Li-Ni 位反位缺陷,即会有少量(小于 2%)的 Li^+ 和 M^{2+} 离子交换位点,这种

交换与温度有关,因此对合成条件十分敏感^[5],一般的合成路线会导致杂质和副产物的产生,很难得到纯相产品^[1,6]。Minakshi 等^[7]发现退火的最终产品对于获得化学计量的 LiNiPO_4 纯相至关重要,常规冷却至室温会导致磷酸锂(Li_3PO_4)和 NiO 作为第二相杂质产生,电导率低、锂离子扩散慢主要归因于自由体积小及 NiO_6 (表示 LiNiPO_4 中的 1 个八面体单元)八面体的分离^[8-9]。室温下, LiNiPO_4 材料的电子导电率仅为磷酸钴锂(LiCoPO_4)和磷酸锰锂(LiMnPO_4)的 $1/100 \sim 1/1000$ ^[10]。此外,电导率的高低还取决于合成条件。Karthickprabhu 等^[11]用多元醇法合成的 LiNiPO_4 ,在 300℃ 时直流电导率达到 $4.36 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$;而 Prabu 等^[12]采用 Pechini 法合成了 LiNiPO_4 ,相同温度下 LiNiPO_4 的电导率值达到 $2.34 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ ^[13]。Wolfenstine 等^[2]在将热处理气氛从流动的空气变为流动的氩气之后,

基金项目:国家自然科学基金项目(21666015)

作者简介:王华丹(1994-),女,硕士研究生,主要从事资源综合利用及化工材料研究。

联系人:苏毅(1965-),男,教授,主要从事资源综合利用及化工材料研究。

LiNiPO_4 的导电率增加了至少 2~3 个数量级。解决上述问题的方法主要集中在缩小粒径^[14-15]、减少颗粒表面的碳涂层^[16-17]、采用不等价阳离子的晶格掺杂^[12,18-19]以及近年来备受关注的通过制备固溶体来改善电化学性能和电导率等^[20-21]。

2 LiNiPO_4 的结构及特点

橄榄石型 LiNiPO_4 呈六方密堆积结构,为正交晶系,属于 Pnma (第 62 号)空间群。在 LiNiPO_4 中,2 个 NiO_6 八面体之间通过共用角连接,并且与四面体聚阴离子 PO_4^{3-} 交联,形成沿着 b 轴和 c 轴走向的由 Li 离子占据的隧道组成的三维网络。在这个三维网络中,密集的氧原子位于六边形的角落, Li 和 Ni 离子位于八面体位置的中心。这种化合物的优点是 PO_4^{3-} 聚阴离子中的强 P—O 共价键在完全充电时,可以稳定氧气以防止高压环境下释放氧气,从而使 LiNiPO_4 成为优质、稳定和安全的材料。同时, PO_4^{3-} 又趋于降低 Ni—O 键的共价性,可改变 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化还原电位^[22]。

3 LiNiPO_4 制备方法研究进展

目前报道的制备 LiNiPO_4 的方法主要有固相法、溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法、微波-溶剂热法、Pechini 法、溶液燃烧法、多元醇法等^[23],这些方法大多与高温退火和碳涂层相结合,以确保材料具有良好的晶体结构和电子传导性^[7,18,24-26]。

3.1 固相法

固相法是工业上大规模生产陶瓷的一种方法,可获得有序的晶体结构,但该方法需要更高的合成温度和更长的处理时间,从而经常导致合成的产品粒径较大。Xu 等^[27]通过固相法合成了单相 LiNiPO_4 和掺杂金属离子的 LiNiPO_4 颗粒。循环伏安曲线和充/放电测试结果表明,掺杂金属离子的 LiNiPO_4 比纯 LiNiPO_4 的放电容量增加了 10mAh/g, LiNiPO_4 的电化学性能得到了改善。Minakshi 等^[28]通过固相法合成了 LiNiPO_4 和磷酸镍镁锂 $[\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{PO}_4]$ 化合物。以蔗糖作为碳源,课题组通过碳热还原路线合成了碳包覆的 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{PO}_4$ 材料。研究发现,母体 LiNiPO_4 在六方密堆积结构中结晶良好,适用于可逆锂离子的嵌入/脱嵌。由于 Mg 离子半径大于 Ni,因此 Mg 取代的 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{PO}_4$ 显示细胞晶格参数增加。从 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{PO}_4$ 中发现了杂质 Li_3PO_4 ,而碳包覆的 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{PO}_4$ 在烧结过程中消除了杂质 Li_3PO_4 ,同时增强了

材料的电化学活性,而且 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{PO}_4$ 在含水电解质中多次循环的氧化还原行为是可逆的。

3.2 水热法

水热法是将前驱体置于高压釜中,在高温、高压条件下进行水热反应,水热温度可达 200℃,再经过分离、洗涤、干燥等后处理的制备方法。其优点是能够在低温下合成,获得高结晶度、高纯度物质,还可以控制产品的粒径和形貌^[29]。Cheruku 等^[30]采用无模板蔗糖辅助水热法合成了一种致密的球形纳米 LiNiPO_4 晶体。合成过程如下:将溶于水的蔗糖与金属硝酸盐和磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)混合,使用磁力搅拌器充分搅拌混合物,于 120℃ 高压反应釜中加热 12h,反应结束后将产物洗涤并干燥,将金属氧化物-碳复合物于 550℃ 煅烧 4h 以除去碳,并进一步高温煅烧生成结晶相。研究表明制备的复合物表现出优异的导电性。Karthickprabhu 等^[11]采用多元醇法在较低温度下用 2 种不同的多元醇介质(1,2-丙二醇和乙二醇)制备了 LiNiPO_4 ,并考察了烧结温度对 LiNiPO_4 电导率的影响。研究发现,与乙二醇相比,用 1,2-丙二醇制备的样品在较低的煅烧温度和较短的煅烧时间下表现出较好的结晶性能。

3.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备纳米粉体的一种低温湿化学工艺。与普通的固相合成法相比,化学反应更容易进行,而且仅需要较低的合成温度。溶胶-凝胶体系中组分的扩散一般在纳米范围内,而固相反应时组分扩散是在微米范围内,因此反应容易进行,温度较低。此外,溶胶-凝胶法还具有制备的样品纯度高、化学均匀性好、颗粒细以及工艺设备简单等优点。

Sanusi 等^[31]以氢氧化锂(LiOH)、醋酸镍 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和酒石酸为螯合剂,采用溶胶-凝胶法制备了 LiNiPO_4 粉体,通过微商热重分析提出 LiNiPO_4 的合成机理并列出了前驱体的整体分解方程。微商热重分析结果表明,在高于 750℃ 的温度条件下通过煅烧前驱体可以获得纯相 LiNiPO_4 粉末。Dimesso 等^[32]用水作为溶剂,将石墨碳泡沫在含有锂、镍盐和磷酸盐的水溶液中于 70℃ 浸泡 2~4h,然后在流动的空气和氮气中进行涂覆,通过 Pechini 辅助溶胶-凝胶法制备了石墨碳泡沫/ LiNiPO_4 复合材料。Bechir^[24]通过非水溶胶-凝胶路线合成了碳包覆的磷酸镍钴锂($\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$)固溶体(y 表示化学计量数, $0 < y < 1$),这种方法制备的样品颗粒小,其原位碳涂层、导电纳米磷化物网络具备纯相化合物的基本特性。

3.4 共沉淀法

共沉淀法是指在含有多种阳离子的溶液中加入沉淀剂,使所有金属离子完全沉淀的方法。该方法最大的优点是成本低、操作简单、反应时间短、适合工业化生产。但是,反应过程中可能因为沉淀剂的加入而导致局部浓度过高,产生严重的团聚现象。Shanmukaraj 等^[33]采用溶液共沉淀法合成了 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$ ($y=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 磷酸橄榄石, $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$ ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的 X 射线衍射(XRD)谱图显示两者基本呈单相,并具有与母体化合物 LiCoPO_4 和 LiNiPO_4 类似的橄榄石型 XRD 谱图, XRD 分析结果也证实了 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$ ($0 < y < 1$) 是 LiCoPO_4 和 LiNiPO_4 的固溶体。

3.5 微波-溶剂热法

与传统的溶剂热或水热法相比,微波-溶剂热法可以将反应时间从几小时缩短到几分钟,节省大量能源且清洁。该方法选择性地将能量传递给微波吸收材料,利用介电微波对反应物加热,降低了反应器内部的热梯度。因此,微波-溶剂热法适用于大规模工业生产,因为其提供了均匀的成核环境并且在短时间内可以合成高质量的高结晶度、单分散纳米晶体^[34]。

Ornek 等^[35]以乙二醇、异丙醇、异丁醇和水作为溶剂,通过微波-溶剂热法合成了纳米级 LiNiPO_4 核和碳壳高压大于 5V 的 LiNiPO_4/C 阴极材料,探讨了 4 种溶剂(乙二醇,异丙醇,异丁醇和水)对 LiNiPO_4/C 阴极材料合成、形貌及电化学性能的影响。结果表明:以异丙醇为溶剂制备的 LiNiPO_4/C 阴极材料电化学性能最佳,在 0.1C 下阴极材料的放电容量达 157mAh/g,循环 80 次后容量保持率在 81% 左右。Ornek 等^[36]以藻酸化合物为碳源,通过微波-溶剂热法合成了薄且均匀的具有碳包覆核-壳结构的无缺陷晶体 LiNiPO_4 。结果表明:低功率、长时间的微波处理以及同步高压显著改善了 LiNiPO_4 晶体的质量和电化学性能;以藻酸化合物为碳源制备的 LiNiPO_4/C 电极在 0.1C 条件下放电容量高达 150.2mAh/g,且循环 100 次后容量保持率仍保持 92% 左右。

3.6 Pechini 法

Pechini 法又称聚合物前驱体法,属溶胶-凝胶法的一种,是基于某些弱酸与某些阳离子形成螯合物,螯合物再与多元醇聚合,形成固体聚合物树脂。由于阳离子与有机酸发生化学反应而均匀地分散在聚合物树脂中,能保证原子水平的混合,在相对较低

的温度下生成均一、单相的超细氧化物粉末。

Prabu 等^[1]用 Pechini 法制备了钨掺杂的 LiNiPO_4 和纯 LiNiPO_4 ,利用微商热重分析和 XRD 谱图确定了样品的组成,采用复阻抗谱技术研究了材料的电导率和模量特性。Prabu 等^[1]将原料 LiNO_3 、六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶于双蒸水(2 次蒸馏)中,加入柠檬酸和聚乙二醇作为凝胶化螯合剂。将制备的聚合物于 350℃ 热解 2h,得到均匀的黑色粉末前驱体,将其研磨成细粉末于 800℃ 煅烧 8h 制得 LiNiPO_4 。通过 XRD、扫描电子显微镜、拉曼光谱分析等方法对 LiNiPO_4 结构和形态进行了表征。

3.7 溶液燃烧法

溶液燃烧法又称自蔓延燃烧合成法,是一种利用化学反应的自身放热使反应持续进行的合成方法。反应的本质是一种剧烈的氧化还原反应,即体系自身发生氧化还原反应至其引燃温度发生燃烧并释放大量的气体,这些热量一方面促进各反应物之间的质量传输和扩散,有利于反应的进行,同时促进反应过程中生成的碳化物的分解;另一方面迅速传递给与反应物临近的未反应物,使其温度升高使得反应得以维持,反应数分钟后即可得到所需的粉体材料。与传统工艺相比,用该方法制备的产品具有纯度高、合成温度低($< 800^\circ\text{C}$)、时间短($< 5\text{min}$)、节省能源、工艺简单等优点,但是也存在过程难控制、产物多孔疏松、粉末粒度不均匀等问题。

Vijayan 等^[37]利用柠檬酸辅助溶液燃烧法合成了 $\text{Cu}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 离子掺杂的 LiNiPO_4 ,研究了 LiNiPO_4 中超价离子($\text{Cu}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$)取代的影响,并考察了其合成工艺、结构和电化学性能。研究发现,离子电导率随着掺杂剂浓度的增加而降低。

4 存在的问题及展望

近年来,在解决 LiNiPO_4 纯相合成难、电导率低等方面,研究者进行了不懈努力,并取得一定成绩。但是有关 LiNiPO_4 电化学性能的信息却非常少,这是因为 LiNiPO_4 的高氧化还原电位已经超过了目前电解质所能承受的范围,因而在普通电解液中,很难得到 LiNiPO_4 材料的充放电曲线,其锂离子脱嵌机理也不是很清楚^[38]。最近,基于砷的电解质正在被开发并用于锂离子电池,所以尽快找到适宜的电解质,有可能成为进一步提高 LiNiPO_4 性能的一个起点。

参考文献

- [1] Prabu M, Selvasekarapandian S, Kulkarni A R, et al. Influence of europium doping on conductivity of LiNiPO_4 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(2): 342-347.
- [2] Wolfenstine J, Allen J. $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, redox potential in LiNiPO_4 [J]. Journal of Power Sources, 2005, 142(1/2): 389-390.
- [3] Amine K, Yasuda H, Yamachi M. Olivine LiCoPO_4 as 4.8V electrode material for Lithium batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000, 3(4): 178-179.
- [4] Howard W F, Spotnitz R M. Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2007, 165(2): 887-891.
- [5] Biendicho J J, West A R. Thermally-induced cation disorder in LiFePO_4 [J]. Solid State Ionics, 2011, 203(1): 33-36.
- [6] Fisher C A J, Prieto V M H, 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.
- [7] Minakshi M, Singh P, Appadoo D, et al. Synthesis and characterization of olivine LiNiPO_4 , for aqueous rechargeable battery [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11): 4356-4360.
- [8] Toprakci O, Toprakci H A K, Ji L, et al. Fabrication and electrochemical characteristics of LiFePO_4 powders for Lithium-ion batteries [J]. KONA Powder and Particle Journal, 2010, 28(3): 50-73.
- [9] Megaw H D, Templeton D H. Crystal structures; a working approach [J]. Physics Today, 1974, 27(9): 53-54.
- [10] 黄映恒, 蓝建京, 童张法, 等. 含锂磷酸盐 LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Co, Ni}$) 的制备方法 [J]. 化学工程师, 2009, 23(6): 40-44.
- [11] Karthickprabhu S, Hirankumar G, Maheswaran A, et al. Structural and conductivity studies on LiNiPO_4 , synthesized by the polyol method [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 548(3): 65-69.
- [12] Prabu M, Selvasekarapandian S, Kulkarni A R, et al. Structural, dielectric, and conductivity studies of yttrium-doped LiNiPO_4 , cathode materials [J]. Ionics, 2011, 17(3): 201-207.
- [13] Rommel S M, Schall N, Bruenig C, et al. Cheminform abstract: challenges in the synthesis of high voltage electrode materials for lithium-ion batteries: a review on LiNiPO_4 [J]. Cheminform, 2014, 145(3): 385-404.
- [14] Delacourt C, Poizot P, Morcrette M, et al. One-step low-temperature route for the preparation of electrochemically active LiMnPO_4 powders [J]. Cheminform, 2004, 35(13): 93-99.
- [15] Nedoseykina T, Min G K, Park S A, et al. 0.64 material [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(28): 8876-8882.
- [16] Herle P S, Ellis B, Coombs N, et al. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates [J]. Nature Materials, 2004, 3(3): 147-52.
- [17] Kandhasamy S, Pandey A, Minakshi M. Polyvinylpyrrolidone assisted sol-gel route $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{PO}_4$, composite cathode for aqueous rechargeable battery [J]. Electrochimica Acta, 2012, 60(1): 170-176.
- [18] Ornek A, Bulut E, Can M. Influence of gradual cobalt substitution on lithium nickel phosphate nano-scale composites for high voltage applications [J]. Materials Characterization, 2015, 106(3): 152-162.
- [19] Fisher C A J, Prieto V M H, 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.
- [20] Wolfenstine J, Allen J. LiNiPO_4 - LiCoPO_4 , solid solutions as cathodes [J]. Journal of Power Sources, 2004, 136(1): 150-153.
- [21] Tabassam L, Giuli G, Moretti A, et al. Structural study of LiFePO_4 - LiNiPO_4 solid solutions [J]. Journal of Power Sources, 2012, 31(1/2): 56-78.
- [22] Tucker M C, Doeff M M, Richardson T J, et al. ^7Li and ^{31}P magic angle spinning nuclear magnetic resonance of LiFePO_4 -type materials [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(5): A95-A98.
- [23] 魏广科, 陈桂敏, 盛锁江. 高电压 LiNiPO_4 正极材料合成改性及研究进展 [J]. 电池工业, 2017, 21(6): 38-43.
- [24] Bechir M B, Rhaïem A B, Guidara K. A.c. conductivity and dielectric study of LiNiPO_4 , synthesized by solid-state method [J]. Bulletin of Materials Science, 2014, 37(3): 473-480.
- [25] Rommel S M, Rothballer J, Schall N, et al. Characterization of the carbon-coated $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$, solid solution synthesized by a non-aqueous sol-gel route [J]. Ionics, 2015, 21(2): 325-333.
- [26] Ouml, Rnek A. Optimization of dielectric heating parameters in the production of high-voltage LiNiPO_4 -core and carbon-shell ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(12): 5668-5680.
- [27] Xu J, Lai C, Wang B, et al. Modification of LiNiPO_4 by metal doping and carbon coating [C]//International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment. IEEE, 2011: 708-711.
- [28] Minakshi M, Singh P, Ralph D, et al. Structural characteristics of olivine $\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{PO}_4$, via TEM analysis [J]. Ionics, 2012, 18(6): 583-590.
- [29] Fujimoto D, Lei Y, Huang Z H, et al. Synthesis and electrochemical performance of LiMnPO_4 by hydrothermal method [J]. International Journal of Electrochemistry, 2014, 2014(5): 1-9.
- [30] Cheruku R, Govindaraj G. Structural and electrical conductivity studies of nanocrystalline olivine type LiNiPO_4 material [J]. International Journal of Chemtech Research, 2014, 6(3): 2017-2019.
- [31] Sanusi A, Navaratnam S, Basirun W J. Synthesis of nanocrystalline olivine LiNiPO_4 powder prepared by sol-gel method: thermal analysis and XRD studies [J]. Malaysian Journal of Analytical Sciences, 2014, 18(3): 522-526.