

# 磷酸铁锂正极材料的研究进展<sup>\*</sup>

赵秀芸<sup>1</sup> 王忠丽<sup>1</sup> 孙少瑞<sup>1</sup> 夏定国<sup>2,†</sup>

(1 北京工业大学环境与能源工程学院 北京 100124)

(2 北京大学工学院 北京 100871)

**摘要** 锂离子电池正极材料磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)的理论比容量为 170mAh·g<sup>-1</sup>,电压平台为 3.5V(vs. Li/Li<sup>+</sup>),安全性好,原材料来源丰富,成本低,对环境友好,因此成为当前研究热点之一.文章从 LiFePO<sub>4</sub> 的晶体结构和充放电机制入手,分析了其导电性和倍率性能差的原因,回顾了其充放电机制研究的进展,综述了各种改善 LiFePO<sub>4</sub> 导电性、提高其倍率性能的方法,最后对 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料的研究方向进行了展望.

**关键词** 锂离子电池,正极材料,磷酸铁锂,电导率,充放电机制

## Recent progress in the development of the cathode material LiFePO<sub>4</sub>

ZHAO Xiu-Yun<sup>1</sup> WANG Zhong-Li<sup>1</sup> SUN Shao-Rui<sup>1</sup> XIA Ding-Guo<sup>2,†</sup>

(1 College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2 College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** Lithium iron phosphate (LiFePO<sub>4</sub>) has become of great interest as a potential cathode material for lithium ion batteries because of its high theoretical capacity (170mAh·g<sup>-1</sup>) and voltage (3.5V, vs. Li/Li<sup>+</sup>), low raw materials cost, non-toxicity, environmental friendliness, and safety. Starting with the crystal structure and charge-discharge mechanism, we analyze the causes of the poor electrical conductivity and rate performance of LiFePO<sub>4</sub>, review studies of the reaction mechanism, and discuss methods to improve the conductivity and rate performance. Finally, the prospects of future development in this field are presented.

**Keywords** lithium-ion battery, cathode material, LiFePO<sub>4</sub>, electrical conductivity, charge-discharge mechanism

### 1 引言

1997年,Goodenough等人首次报道了具有橄榄石型结构的LiFePO<sub>4</sub>能够可逆地嵌入和脱出锂离子,其理论比容量为170mAh·g<sup>-1</sup>,具有3.5V的电压平台,且原材料来源丰富,无毒,对环境友好,因此被认为是锂离子电池理想的正极材料<sup>[1]</sup>.近年来,随着人们对LiFePO<sub>4</sub>的结构、合成、充放电机制等研究的深入,该类材料已接近实用水平,成为最具发展潜力的锂离子电池正极材料之一.但是,LiFePO<sub>4</sub>电导率低,低温性能差,振实密度较低,制备工艺成本高,对于这些问题,还需进一步研究改进.

本文从LiFePO<sub>4</sub>的晶体结构和充放电机制入手,分析和评述LiFePO<sub>4</sub>正极材料的研究进展,并对LiFePO<sub>4</sub>正极材料的发展前景进行了展望.

### 2 LiFePO<sub>4</sub> 的结构

橄榄石结构的LiFePO<sub>4</sub>为稍微扭曲的六方堆积晶体,属于Pnma空间点群,晶型结构如图1所示<sup>[2]</sup>.在其晶体结构中,氧原子近似于六方紧密堆积;磷原子在氧四面体的4c位形成PO<sub>4</sub>四面体;铁原子和锂原子分别在氧八面体的4c位和4a位形成FeO<sub>6</sub>和LiO<sub>6</sub>八面体.在bc平面上,FeO<sub>6</sub>八面体通过共顶点连结,LiO<sub>6</sub>八面体则在b轴方向上通过公共边相接成链.1个FeO<sub>6</sub>八面体与2个LiO<sub>6</sub>八面体和1个PO<sub>4</sub>四面体共棱,而1个PO<sub>4</sub>四面体则

<sup>\*</sup> 北京市自然科学基金重大项目(批准号:2110001)、国家自然科学基金重点项目(批准号:11179001)资助项目

2011-06-10 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: dgxia@pku.edu.cn

与 1 个  $\text{FeO}_6$  八面体和 2 个  $\text{LiO}_6$  八面体共棱, 锂离子在  $4a$  位形成平行于  $c$  轴的共棱的连续直线链. 此外, 氧离子通过很强的共价键与  $\text{P}^{5+}$  构成稳定的  $(\text{PO}_4)^{3-}$  聚阴离子基团, 因此晶格中的氧不易丢失, 这使得  $\text{LiFePO}_4$  具有很高的热力学和动力学稳定性<sup>[1]</sup>.

在  $\text{LiFePO}_4$  结构中,  $\text{FeO}_6$  八面体共顶点被  $\text{PO}_4$  四面体分隔, 没有连续的  $\text{FeO}_6$  共棱八面体网络, 不能够形成电子导体, 电子的传导只能通过  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$  进行, 使  $\text{LiFePO}_4$  的电子导电率较低, 仅为  $10^{-9} \text{ S/cm}$ <sup>[3]</sup>. 位于  $\text{LiO}_6$  八面体和  $\text{FeO}_6$  八面体之间的  $\text{PO}_4$  四面体在很大程度上限制了  $\text{Li}^+$  的移动空间, 使得  $\text{Li}^+$  在其中的扩散速率较低, 为  $10^{-14} - 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[4]</sup>. 此外,  $\text{Li}^+$  只能沿  $[010]$  方向的一维通道传播, 通道之间有高能垒阻隔而不能交叉传导<sup>[4-7]</sup>. 因此,  $\text{LiFePO}_4$  在本质上具有低的电子电导和离子电导.

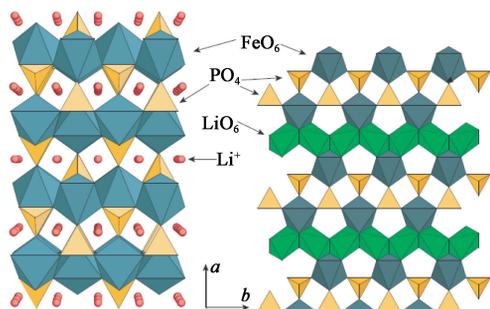
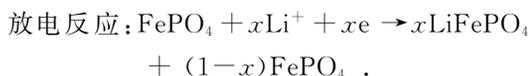
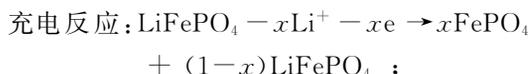


图 1  $\text{LiFePO}_4$  晶体结构在  $[001]$  晶面上的投影示意图<sup>[2]</sup>

### 3 $\text{LiFePO}_4$ 的充放电机制

一般认为,  $\text{LiFePO}_4$  的嵌脱锂反应是两相反应, 存在着  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  两相的转化<sup>[1,8]</sup>. 充电时,  $\text{Li}^+$  从  $\text{FeO}_6$  层间迁移出来, 经过电解质进入负极,  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 电子则经过相互接触的导电剂, 集流体从外电路达到负极, 放电过程进行还原反应, 与上述过程相反, 反应如下:



由于  $\text{FePO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  的结构相似, 且体积接近,  $\text{LiFePO}_4$  脱锂后体积仅减小 6.81%, 密度增大 2.59%<sup>[1]</sup>. 充放电过程中体积的变化很小, 避免了结构崩塌, 使得  $\text{LiFePO}_4$  电极具有良好的循环性能和安全性.

早在 1997 年, Padhi 等人提出了  $\text{LiFePO}_4$  充放

电的“收缩核”模型 (shrinking core model), 如图 2 所示. 这种模型指出, 在放电过程 (嵌锂) 中,  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  界面自外向内径向移动, 两相界面的面积逐渐减小; 而在充电过程 (脱锂) 中, 情况则相反. 在电流恒定的充放电过程中, 存在着临界两相界面面积, 这个临界面积是指当界面不能再承受更多的锂离子通过时的界面面积. 在  $\text{LiFePO}_4$  的充放电过程中, 电流越大, 这个临界面积就越先达到, 相应的容量损失就越大. 因此, 容量损失并不来源于体积变化引起的粒子间的电接触变差, 而是在充放电过程中正常存在, 大小与充放电电流大小有关<sup>[1]</sup>.

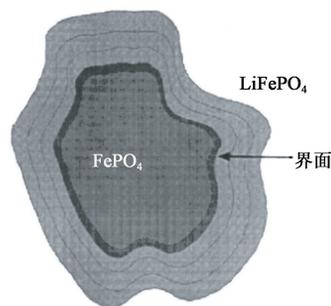


图 2 锂插入  $\text{FePO}_4$  粒子时  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  界面移动的示意图<sup>[1]</sup>

此后不久, Andersson 与其合作者曾利用原位穆斯堡尔谱研究了  $\text{LiFePO}_4$  的充放电过程. 他们在研究  $\text{LiFePO}_4$  的充放电不可逆容量损失后, 提出了两种机理模型: 其一为 Radial 模型, 其二为 Mosaic 模型, 如图 3 所示. 在 Radial 模型中, 当  $\text{LiFePO}_4$  充电时, 粒子外部首先转化为  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  界面自外向内移动. 在这个过程中, 锂离子和电子必须在新生成的  $\text{FePO}_4$  中传输. 电极容量的损失来源于大粒子中心未转化的  $\text{LiFePO}_4$ . 当锂离子重新嵌入电极时, 一个新的环形  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  界面自外向内移动, 到达粒子中心未转化的  $\text{LiFePO}_4$  区域. 最后  $\text{FePO}_4$  的环形区围绕在未转化的  $\text{LiFePO}_4$  周围. 而 Mosaic 模型则认为, 嵌脱锂会在  $\text{LiFePO}_4$  颗粒中的许多区域进行, 这些区域都有可能存在非活性的部分, 从而引起嵌脱锂的不完全, 造成  $\text{LiFePO}_4$  容量的损失. 这两种模型都较好地阐释了锂离子在  $\text{LiFePO}_4$  中的嵌入与脱出过程, 并合理地解释了首次充放电过程中的不可逆容量损失<sup>[8]</sup>.

此后, Srinivasan 等人从锂离子在壳中的扩散和相边界的移动两方面考虑, 通过数学计算验证了“收缩核”模型. 他们提出, 如果 Radial 模型成立, 那么  $\text{LiFePO}_4$  局部固溶相范围就一定存在, 即  $\text{LiFePO}_4$  在充放电过程中存在单相机制<sup>[9]</sup>. Delacourt 等人认

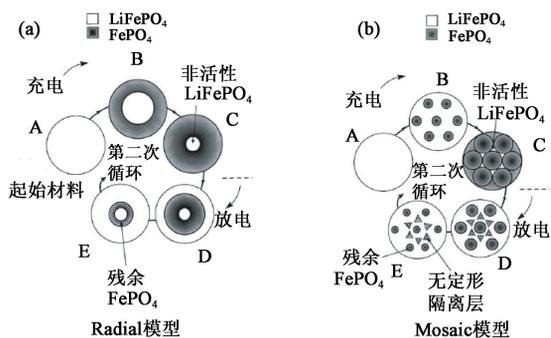


图3 LiFePO<sub>4</sub> 的两相充放电机制模型 (a) Radial 模型; (b) Mosaic 模型<sup>[8]</sup>

为,如果脱嵌锂过程是单相机理,那么这种固溶反应会从根本上提高材料的电子电导性能<sup>[10]</sup>.

值得注意的是, LiFePO<sub>4</sub> 的充放电机制与合成方法和粒子大小等因素相关. Ceder 等人用第一性原理计算了 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 的弹性模量,发现前者比后者的弹性模量要大一些. 所以, LiFePO<sub>4</sub> 充放电过程中的相变有可能是晶格的弹性模量不匹配而导致的. 因此,当颗粒尺寸小到 LiFePO<sub>4</sub> 的表面能足够大,而体相弹性模量引起的晶格应力不再起主导作用时,充放电过程有可能成为单相的固溶充放电过程<sup>[11]</sup>.

#### 4 改善 LiFePO<sub>4</sub> 电导率的途径

针对 LiFePO<sub>4</sub> 的电子导电率低和锂离子扩散速度慢这两个缺点,研究者们进行了很多努力,采取的方法包括元素掺杂、表面包覆或修饰、通过降低粒子尺寸改变其充放电机制以及寻找固溶体等,此外,可控合成晶面定向生长的 LiFePO<sub>4</sub> 也是一个重要研究方向.

##### 4.1 元素掺杂

在 LiFePO<sub>4</sub> 中掺入某些元素通常能够引入缺陷,提高材料的电子电导率,并有利于形成 Li<sup>+</sup> 扩散的环境. 因此,元素掺杂在 LiFePO<sub>4</sub> 电极材料的改性中受到了极大的重视. 最常见的是金属阳离子的掺杂,按照占位不同,这种掺杂又分为锂位掺杂 (Li<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>)、铁位掺杂 (LiFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>) 和锂位铁位同时掺杂三种情况. 另外,国内外研究者对非金属元素掺杂也进行了有益的探索,但其掺杂机理还需要更深入的研究.

(1) 锂位掺杂: Chiang 及其合作者进行了 LiFePO<sub>4</sub> 中掺杂高价金属 (Nb<sup>5+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup> 等) 的研究,合成了具有阳离子缺陷的 LiFePO<sub>4</sub>,把 LiFePO<sub>4</sub> 的导电率提高了 8 个数量级,

达到 10<sup>-2</sup> S/cm,超过了 LiCoO<sub>2</sub> 和 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 同时,他们提出了体相掺杂提高电导率的机理:掺杂的高价金属离子半径都小于 Li<sup>+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup>,但更接近 Li<sup>+</sup>,故取代的是晶格中 Li 的位置. 由于高价离子的引入,在 FeO<sub>6</sub> 子阵列中形成了 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 混合价态结构,放电时会形成 p 型半导体 Li<sub>1-a-x</sub>M<sub>x</sub><sup>3+</sup> (Fe<sub>1-a+2x</sub>Fe<sub>a-2x</sub><sup>2+</sup>) [PO<sub>4</sub>],充电时形成 n 型半导体 M<sub>x</sub><sup>2+</sup> (Fe<sub>3x</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>1-3x</sub><sup>2+</sup>) [PO<sub>4</sub>],从而极大地提高了电导率<sup>[4]</sup>.

随着研究工作的深入,也有研究者对 Chiang 等 Li 位体相掺杂的机制提出了质疑. Armand 等人认为,该方法制备的 LiFePO<sub>4</sub> 的高电导来源于原材料中残余的碳而非体相掺杂<sup>[12]</sup>. Delacourt 等尝试制备 Nb 掺杂的 LiFePO<sub>4</sub>,结果发现 Nb 并未真正掺杂到 LiFePO<sub>4</sub> 的晶格结构中,而在材料表面生成的含 Fe<sub>2</sub>P, Nb, C 等的包覆层是该材料具有高电导的真正原因<sup>[13]</sup>. 尽管如此,Chiang 等人的发现还是具有重大的理论及实用价值. 相对表面包覆碳来说,1% 左右的金属离子掺杂几乎不影响 LiFePO<sub>4</sub> 的实际密度,而且对于提高体相电导率,改善材料的整体物理化学性能具有重要意义.

中国科学院物理研究所固态离子学实验室的施思齐等采用第一性原理计算,以 Cr<sup>3+</sup> 取代 LiFePO<sub>4</sub> 中的部分 Li<sup>+</sup>,研究了其对 LiFePO<sub>4</sub> 电子结构的影响,从理论上解释了 Cr 掺杂提高 LiFePO<sub>4</sub> 电导率的原因. 虽然锂位掺杂 Cr 可以显著提高 LiFePO<sub>4</sub> 的电子电导,但 LiFePO<sub>4</sub> 的倍率充放电性能并没有因此而有明显的改善. 为此,欧阳楚英进一步运用第一性原理和蒙特卡罗模拟研究了掺杂对锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 中扩散的影响. 结果表明,锂位掺杂轻的一价阳离子有利于提高 LiFePO<sub>4</sub> 的总体性能<sup>[14]</sup>.

(2) 铁位掺杂: G. X. Wang 及其合作者最先报道了对 LiFePO<sub>4</sub> 的铁位进行掺杂来提高其电导率. 他们采用溶胶-凝胶方法制备了 LiTi<sub>0.01</sub>Fe<sub>0.99</sub>PO<sub>4</sub> 负极材料,认为铁位掺杂能够提高电子电导率和改善 Li<sup>+</sup> 传输的速率,主要是掺杂离子导致了微区结构的畸形,使 LiFePO<sub>4</sub> 的能带发生变化,减小了禁带的宽度,从而使材料的电子电导率得到改善. 当然,结构畸变还可能影响 Li<sup>+</sup> 的结合能以及锂的迁移通道,从而影响 Li<sup>+</sup> 迁移速率<sup>[15]</sup>.

LiFePO<sub>4</sub> 具有 Li(M1) 和 Fe(M2) 两个金属位,关于掺杂元素取代的位置,文献中的报道多数都是根据离子半径的大小来推测是掺杂在 Li 位<sup>[16-18]</sup> 还是 Fe 位<sup>[19]</sup>. 而离子的半径大小是随其周围的化学环境不同而改变的,所以,根据离子半径的大小推测

掺杂位置是不够严谨的,而且也不能证明掺杂元素掺杂进入了LiFePO<sub>4</sub>的晶格。

Wang Z L 等人选择 Mo 对 LiFePO<sub>4</sub> 进行微量掺杂,并对其中 Mo 的占位情况进行了研究.通过对 Mo 掺杂 LiFePO<sub>4</sub> 的 XAS 研究,发现 Mo 掺杂原子同时占据 Li 位和 Fe 位(见图 4).此外,通过 Mo 掺杂 LiFePO<sub>4</sub> (LiMo<sub>1/32</sub>Fe<sub>31/32</sub>PO<sub>4</sub> 和 Li<sub>31/32</sub>Mo<sub>1/32</sub>FePO<sub>4</sub>) 的第一性原理计算(Mo<sub>1/32</sub>表示掺 Mo 含量占 1/32,余同),发现 Mo 的掺杂改变了 LiFePO<sub>4</sub> 费米面附近的电子态密度的分布,Mo 的掺杂使 LiFePO<sub>4</sub> 费米面上有少量的电子态密度分布,这和未掺杂的 LiFePO<sub>4</sub> 相比导电性有所改善<sup>[20]</sup>.

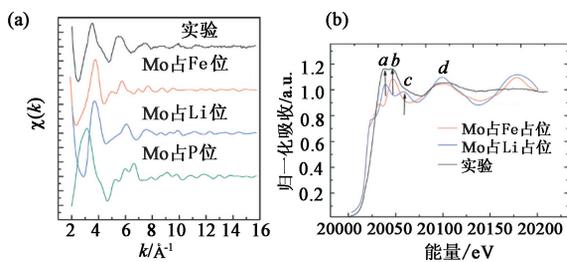


图 4 (a) Mo 掺杂 LiFePO<sub>4</sub> 的扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)实验谱和三种不同占位的模拟谱(纵坐标  $\chi$  是吸收谱强度);(b) Mo 掺杂 LiFePO<sub>4</sub> 的 X 射线吸收近边结构(XANES)实验谱和 Mo 占 Fe 位、Li 位的模拟谱<sup>[20]</sup>

(3)非金属元素掺杂:研究者对 LiFePO<sub>4</sub> 进行非金属掺杂,一方面希望改善其电子电导,另一方面想提高 Li<sup>+</sup> 扩散系数. Liu 等人利用第一性原理计算研究了 N 掺杂对 LiFePO<sub>4</sub> 的影响.他们发现 N 的掺杂诱导了 Fe<sup>3+</sup> 的产生,Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> 混合价态的共存提高了 LiFePO<sub>4</sub> 的电子电导,同时 Fe—O(N) 八面体的扭曲也降低了锂离子扩散的活化能<sup>[21]</sup>.任兆刚等人采用溶胶—凝胶法合成了 B 掺杂的 LiFePO<sub>4</sub>,他们认为,B 元素影响了 PO<sub>4</sub> 四面体的结构,从而降低了其对 Li<sup>+</sup> 的扩散的阻碍效应<sup>[22]</sup>.杨勇等利用简单的两步固相法,在 LiFePO<sub>4</sub> 中掺杂非金属元素 Ge, Sn, Se, Te 或 Bi<sup>[23]</sup>.唐子龙等人采用硼、钨、硫和硅的化合物或单质对 LiFePO<sub>4</sub> 进行非金属元素掺杂<sup>[24]</sup>.张中太等人采用传统的固相合成法制备了氧族或卤族的 N, S, Cl 和 F 元素掺杂的 LiFePO<sub>4</sub><sup>[25]</sup>.这些掺杂均在一定程度上提高了 LiFePO<sub>4</sub> 的电化学性能,但是非金属元素的占位及作用机理情况还需进一步的研究。

#### 4.2 表面包覆或修饰

碳包覆是在 LiFePO<sub>4</sub> 表面包覆中研究得比较多并实现了工业化的方法.碳材料的导电性好且价

格低廉,在提高电导率的同时,还能提高形核率,抑制颗粒长大. Ravet 和其合作者首次采用碳包覆方法使 LiFePO<sub>4</sub> 的比容量达到 160mAh · g<sup>-1</sup>,接近其理论容量 170mAh · g<sup>-1</sup><sup>[26,27]</sup>.

碳包覆一般有两种途径:一是将碳粉以一定的比例与原料混合后高温焙烧;二是在 LiFePO<sub>4</sub> 的前驱体中添加含碳有机物,之后进行高温反应,在形成 LiFePO<sub>4</sub> 的同时,在其表面形成碳包覆层.碳包覆 LiFePO<sub>4</sub> 的电化学性能与所用的碳源、复合材料的碳含量以及碳的分散度都有很大关系.我们注意到,如果碳包覆的形式如图 5(a)所示,那么在 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 之间将会存在一个“空白区”,在这个“空白区”中,锂离子的传输是不受影响的,但是电子的传输在这个区域是缺失的.因此,如果对碳包覆 LiFePO<sub>4</sub> 进行控制,尽可能减小这个“空白区”,实现图 5(b)这种形式的包覆,将大大有利于电极材料中锂离子和电子的传输,从而提高 LiFePO<sub>4</sub> 的电导率和电化学性能。

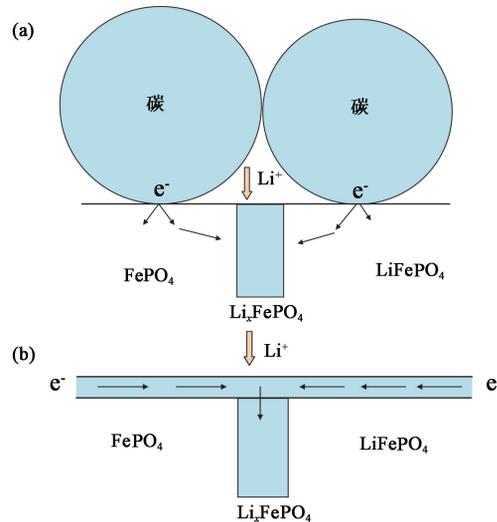


图 5 碳包覆方式对 LiFePO<sub>4</sub> 电导率的影响

尽管对 LiFePO<sub>4</sub> 进行碳包覆在很大程度上提高了其电导率,但是这种非活性物质的引入,导致了整个电极比容量的降低.尤其是因为碳材料密度小,降低了电极材料的振实密度,减少了电极的体积比容量和能量密度.另外,利用碳材料来包覆 LiFePO<sub>4</sub> 粒子的方法,主要是改变了粒子与粒子之间的导电性,而对 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒内部的导电性却影响甚微.因此,碳包覆并没有在本质上提高锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 中的离子电导和化学扩散系数。

用金属颗粒或导电化合物包覆也可以提高材料的电子传导率和离子传导率,阻止 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒的生长,制得粒径较小的颗粒,使 Li<sup>+</sup> 的扩散距离减

小,增大了  $\text{FePO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  的接触面积,从而使  $\text{Li}^+$  可以在更大的  $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$  界面上扩散. Croce 等人分别采用 1%Cu 和 Ag 粉包覆的方法,制备的样品初始放电比容量提高了  $25\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,并推测包覆的金属粉可以在  $\text{LiFePO}_4$  颗粒间起导电桥的作用,改善  $\text{LiFePO}_4$  的放电性能<sup>[28]</sup>. 与碳包覆相似,这些包覆也没有从根本上提高  $\text{LiFePO}_4$  的电导率.

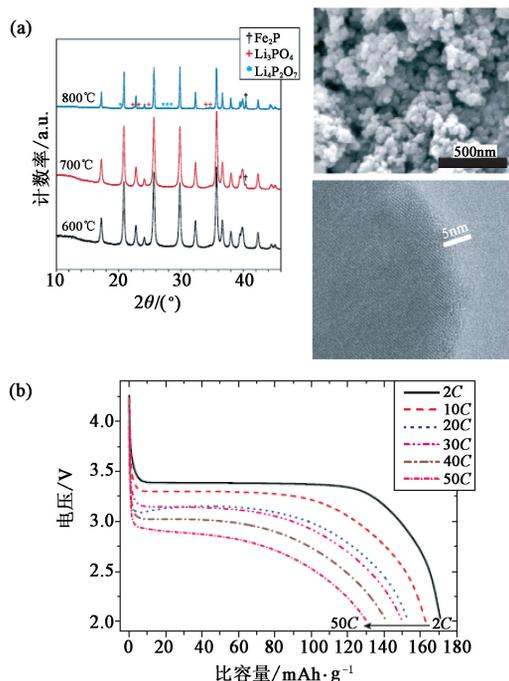


图6  $\text{LiFe}_{0.9}\text{P}_{0.95}\text{O}_{4-\delta}$  的 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)(a)及倍率性能图(b)(图中 C 为放电倍率)<sup>[29]</sup>

除了在  $\text{LiFePO}_4$  表面包覆碳或金属的电子导体层以外,包覆快  $\text{Li}^+$  导体也取得了优异的电化学性能. Ceder 等人通过控制化学计量比制备了具有快  $\text{Li}^+$  导体 ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) 表面相的  $\text{LiFePO}_4$ , 该材料拥有极其优异的倍率性能(见图6). 他们认为,电解质和  $\text{LiFePO}_4$  正极之间的  $\text{Li}^+$  交换可以在  $\text{LiFePO}_4$  颗粒表面的任意处进行,而  $\text{Li}^+$  在  $\text{LiFePO}_4$  体相内的传输则是按一维通道  $[010]$  方向进行的,所以从晶体表面到  $(010)$  面的扩散速率至关重要;而该材料表面形成的无定形的  $\text{Li}^+$  良导体层弥补了  $\text{LiFePO}_4$  材料各向异性的不足,提高了从晶体表面到  $(010)$  面的  $\text{Li}^+$  传输速率<sup>[29]</sup>.

### 4.3 降低粒子尺寸

制备纳米级的  $\text{LiFePO}_4$  材料,可以提高活性材料的利用率,并使得锂离子和电子在电极中的传导或扩散路径变短,从而提高  $\text{LiFePO}_4$  的电导率和倍率性能. Nuspl 等人最早报道了粒子分布在 400—

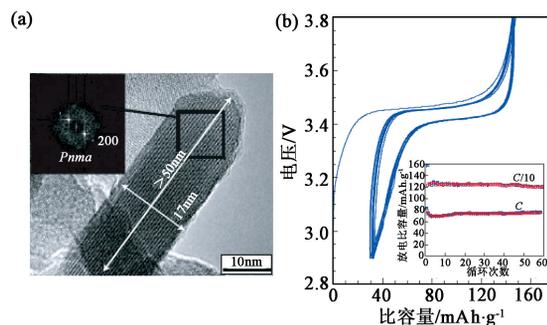


图7 40nm 无碳包覆的  $\text{LiFePO}_4$  的 TEM 照片(a)及其充放电曲线和循环性能(b)<sup>[32]</sup>

600nm 范围内的无碳  $\text{LiFePO}_4$  材料,能够在 8C 的放电倍率下给出  $114\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量<sup>[30]</sup>. 在这之后,Delacourt 等人合成了 140—150nm 的  $\text{LiFePO}_4$  晶体粉末,在 5C 的放电倍率下比容量达到了  $147\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[31]</sup>. 值得思考的是,纳米  $\text{LiFePO}_4$  电极带来的优异电化学性能,可能并不仅仅是由于上面提到的锂离子与电子的传导或扩散路径缩短带来的,还与  $\text{LiFePO}_4$  的“纳米化”引起的充放电机理改变相关. Pierre Gibot 等人采用低温沉淀法制备了 40nm 的  $\text{LiFePO}_4$  粒子作为正极材料. 他们发现,减小粒子的尺寸实际上影响了材料的结构和成分,该电极在循环中表现出“S”形充放电过程曲线(见图7),是典型的单相充放电机理(固溶机制). 与两相机制中较平的电压平台曲线相比,形成“S”形电压曲线所用的锂离子电池在应用时更容易调节<sup>[32]</sup>. 尽管还需要在合成方法上进行优化,才能使 40nm 的  $\text{LiFePO}_4$  在性能上与碳包覆的  $\text{LiFePO}_4$  相比,但是这为  $\text{LiFePO}_4$  的研究提供了有益的思路.

### 4.4 寻找固溶体

如上文所述,当  $\text{LiFePO}_4$  的脱嵌锂过程是单相充放电机理时,这种固溶反应会从根本上提高材料的电子电导. 因此,研究者们试图寻找以固溶体形式存在的  $\text{LiFePO}_4$ , 尤其是在室温下的  $\text{LiFePO}_4$  固溶体.

2005 年,Delacourt 等人首次给出了  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $0 < x < 1$ ) 在  $350^\circ\text{C}$  时能够以固溶体的形式存在的实验证据<sup>[33]</sup>. 2008 年,他们又报道了 40nm 的  $\text{LiFePO}_4$  在室温充放电过程中是单相固溶放电<sup>[32]</sup>. 在不考虑颗粒的尺寸效应时,Yamada 等人利用在近似平衡状态充放电过程中熵的畸变研究了室温下充放电过程的固溶现象. 他们认为,在充放电过程的两端的产物  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  是  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  混合物,即贫锂相  $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$  和富锂相  $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ , 其中  $\alpha = 0.05$ ,  $1 - \beta = 0.89$ <sup>[34,35]</sup>. 采取高温下淬火的处理方式也可以形成固溶相, Dodd 等人把  $0.6\text{LiFePO}_4 +$

0.4FePO<sub>4</sub>加热到 380℃,然后在冷水中淬火,生成了无序固溶相 Li<sub>0.6</sub>FePO<sub>4</sub>,并用穆斯堡尔谱做了表征<sup>[36]</sup>. Wang Z L 等对单相放电机理进行了探索,通过水热法结合固相法合成了 Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> (x=0.89),其放电曲线呈现“S”型<sup>[37]</sup>.

#### 4.5 定向晶面可控合成

电极材料的微观结构和形貌对电极的性能起到决定性作用,因此控制 LiFePO<sub>4</sub> 材料的微观结构和形貌就显得尤为重要.从 LiFePO<sub>4</sub> 晶体结构得知, Li<sup>+</sup> 只能沿[010]方向的一维通道传播,因此,如果合成出晶面择优的 LiFePO<sub>4</sub>,将有利于得到优异性能的 LiFePO<sub>4</sub> 电极材料.近来, Tarascon 等人采用氰基离子液体低温合成了沿[010]方向生长的 LiFePO<sub>4</sub> 单晶(见图 8),其中离子液体在合成过程中既作为溶剂,又作为粒子成核生长过程中表面生长的导向模板<sup>[38]</sup>.尽管这种利用离子液体定向晶面生长晶体的方法在理论依据方面还不完善,目前还处于经验性的阶段,但是研究者已经指出,材料和离子液体间的界面扮演着重要的角色,通过表面能计算有可能很好地解释实验结果.这种定向晶面可进行控制和合成,这不仅对于制备高性能的 LiFePO<sub>4</sub> 电极材料具有重要意义,而且也利用离子液体可控合成其他无机材料提供了参考价值.

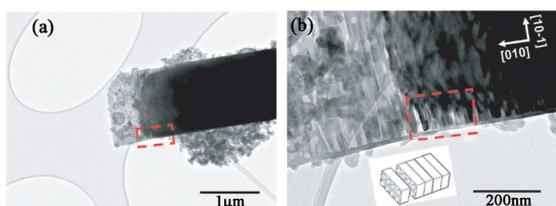


图 8 氰基离子液体体系中合成的 LiFePO<sub>4</sub> 单晶的 TEM 图<sup>[38]</sup>

## 5 展望

LiFePO<sub>4</sub> 是极具发展潜力的锂离子电池正极材料之一,已有的研究表明,与钴酸锂、锰酸锂等正极材料相比, LiFePO<sub>4</sub> 的突出优势是其具有良好的安全性.但是典型的 LiFePO<sub>4</sub> 包碳生产工艺成本较高,生产的批次间稳定性较差; LiFePO<sub>4</sub> 振实密度较低,这使得等容量的 LiFePO<sub>4</sub> 电池比其他正极材料电池的体积要大,难以进一步提高以 LiFePO<sub>4</sub> 为正极的锂离子电池能量密度.因此研究表面成分结构与性能之间关系,发展新体系表面包覆工艺,降低生产成本,以及深入研究 LiFePO<sub>4</sub> 晶体结构、充放电机理和合成方法之间关系,发展新型磷酸盐正极

材料,对于推动锂离子电池的规模化应用具有重要意义.

#### 参考文献

- [1] Padhi A K, Najundaswamy K S, Goodenough J B. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 1188
- [2] Tarascon J M, Armand M. Nature, 2001, 414: 359
- [3] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Nat. Mater., 2002, 1: 123
- [4] Prosini P P, Lisi M, Zane D *et al.* Solid State Ionics, 2002, 148: 45
- [5] Islam M S, Driscoll D J, Fisher C A J *et al.* Chem. Mater., 2005, 17: 5085
- [6] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X. Phys. Rev. B, 2004, 69: 104303
- [7] Morgan D, Van der Ven A, Ceder G. Electrochem. Solid-State Lett., 2004, 7: A302
- [8] Andersson A S, Thomas J O. J. Power Source, 2001, 97—98: 498
- [9] Srinivasan V, Newman J. J. Electrochem. Soc., 2004, 151 (10): A1517
- [10] Delacourt C, Poizat P, Tarascon J M *et al.* Nat. Mater., 2005, 4(3): 254
- [11] Maxisch T, Ceder G. Phys. Rev. B, 2006, 73(17): 174112
- [12] Ravet N, Abouimrane A, Armand M. Nat. Mater., 2003, 2: 702
- [13] Delacourt C, Laffont L, Bouchet R *et al.* J. Electrochem. Soc., 2005, 152: A9132
- [14] 王兆翔, 陈立泉. 电源技术, 2008, 32(5): 287 [Wang Z X, Chen L Q. Power Source, 2008, 32(5): 287 (in Chinese)]
- [15] Wang G X, Bewlay S, Chend J M. J. Electrochem. Soc., 2006, 153: A25
- [16] Zhang M, Jiao L F, Yuan H T *et al.* Solid State Ionics, 2006, 177: 3309
- [17] Guan W, Yan C, Yan M *et al.* J. Solid State Electrochem., 2007, 11: 457
- [18] Hu G R, Gao X G, Peng Z D. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007, 17: 296
- [19] Liu H, Cao Q, Fu L J *et al.* Electrochem. Commun., 2006, 8: 1553
- [20] Wang Z L, Sun S R, Xia D G *et al.* J. Phys. Chem. C, 2008, 112 (44): 17450
- [21] Liu Z J, Huang X J, Wang D S. Solid State Commun., 2008, 147: 505
- [22] 任兆刚, 瞿美臻, 于作龙. 无机材料学报, 2010, 25(3): 230 [Ren Z G, Qu M Z, Yu Z L. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(3): 230 (in Chinese)]
- [23] 杨勇, 张忠如, 朱昌宝. 基于磷位掺杂的磷酸铁锂正极材料及其制备方法. ZL200710008713. 2
- [24] 唐子龙, 罗绍华, 张中太等. 磷位掺杂型磷酸铁锂粉体的制备方法. ZL200510132430. X
- [25] 张中太, 罗绍华, 唐子龙等. 氧位掺杂型磷酸铁锂粉体的制备方法. ZL 200510112562. 6
- [26] Ravet N *et al.* 196th Meeting of the Electrochemical Society, Hawaii, 1999. Abstract 127
- [27] Armand M, Gauthier M, Magnan J F *et al.* World Patent WO 2002/27823 A1(2002)
- [28] Croce F, Epifanio A D, Hassoun J *et al.* Electrochem. Solid-State Lett., 2002, 5(3): A47
- [29] Kang B, Ceder G. Nature, 2009, 458: 190
- [30] Nuspl G, Wimmer L, Eisgruber M. World Patent WO 2005/051840 A1 (2005)

- [31] Delacourt C, Poizot P, Levasseur S *et al.* *Electrochem. Solid-State Lett.* ,2006,9:A352
- [32] Gibot P, Casas-Cabanas M, Laffont L *et al.* *Nat. Mater.* , 2008,7(9):741
- [33] Delacourt C, Poizot P, Tarascon J M *et al.* *Nat. Mater.* ,2005, 4(3):254
- [34] Yamada A, Koizumi H, Nishimura S I *et al.* *Nat. Mater.* , 2006,5(5):357
- [35] Yamada A, Koizumi H, Sonoyama N *et al.* *Electrochem. Solid-State Lett.* ,2005,8(8):A409
- [36] Dodd J L, Yazami R, Fultz B. *Electrochem. Solid-State Lett.* , 2006,9(3):A151
- [37] 王忠丽. 铁基磷酸盐正极材料的研究. 北京工业大学博士论文. 2009
- [38] Recham N, Dupont L, Courty M *et al.* *Chem. Mater.* ,2009, 21:1096