

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.02.018

锂离子电池正极材料 LiFePO_4 制备技术研究进展

常龙娇¹ 梁栋¹ 罗绍华² 刘佳因¹

(1. 渤海大学 化学与材料工程学院, 辽宁 锦州 121013;

2. 东北大学秦皇岛分校 资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 磷酸铁锂材料具有良好的循环性、热稳定性、环保性, 在锂离子电池正极材料中已得到广泛研究。由于该材料电导率低、锂离子扩散速率慢等缺点影响其在电池领域的发展。介绍了锂离子电池正极材料磷酸铁锂的基本结构、制备方法以及针对其材料的不足而进行材料改性方法, 同时对目前磷酸铁锂材料存在的问题及前景进行了综述, 分析了改善磷酸铁锂材料性能的途径, 并展望了磷酸铁锂正极材料未来的发展趋势。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiFePO_4 ; 制备工艺

中图分类号: TF 802.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2021)02-0111-07

Research progress on preparation of LiFePO_4 cathode material for lithium ion battery

CHANG Long-jiao LIANG Dong LUO Shao-hua LIU Jia-nan

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, Liaoning, China;

2. College of Resources and Materials, Northeastern University at Qinghuangdao, Qinghuangdao, 066004, Hebei, China)

Abstract: Lithium iron phosphate (LiFePO_4) materials have been widely used as cathode materials for lithium-ion batteries due to their good cycling performance, thermal stability and environmental protection. However, due to its low conductivity and slow lithium ion diffusion rate, its development in the field of battery is affected. The basic structure, preparation and modification methods of LiFePO_4 are introduced. The existing problems and prospects of LiFePO_4 at present are summarized, the methods to improve the performance of LiFePO_4 are analyzed, and the future development trend is prospected.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; LiFePO_4 ; preparation technology

在环境趋于恶化及能源供应不足的多重不利条件下, 人们开始紧急寻求清洁生产, 而且为解决今后极有可能发生的资源枯竭问题, 替代能源和可再生能源的找寻成为我们目前的重要任务。当然我们也需要发现行之有效的储能方法^[1-2]。锂离子电池作为一种二次电池, 因具有较高的比能量密度, 被广泛用于移动、动力交通和能量储存设备^[3]。但动

力电池相关核心技术的缺乏仍然是制约我国新能源产业进程的重要因素, 而正极材料更是电池中的重中之重。为了满足锂离子电池产业发展的需求, 优化制备及改性的方法势在必行^[4-5]。

磷酸盐系正极材料在安全性能和循环寿命上优于传统层状材料和尖晶石型材料, 其代表性材料橄榄石型 LiFePO_4 得到了广泛研究, 并被大量应用于动力和储能领域。 LiFePO_4 的电子的电导率能够达到 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ S/cm, 离子电导率也能达到 $10^{-13} \sim 10^{-16}$ S/cm, 并且 Li^+ 的扩散系数在室温下条件下可达到 $10 \sim 16 \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[6]。 LiFePO_4 正极材料具有优良的充放电循环效应, 且具有安全、环保、价格低廉且无毒的特点。本文重点综述了 LiFePO_4

收稿日期: 2020-03-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804035); 辽宁省自然科学基金资助项目(2019-ZD-0507); 辽宁省教育厅项目(LQ2020012)

第一作者: 常龙娇, 博士, 副教授, 主要从事资源综合利用研究。E-mail: jsz337@sina.com

材料的主要制备方法如固相合成法、溶胶凝胶法、水热法、喷雾干燥法等几种制备技术,介绍了LiFePO₄材料的改性方法,并对LiFePO₄作为电池正极材料的发展前景以及研究方向等进行了评述。

1 LiFePO₄的制备方法

1.1 固相合成法

固相合成法是最为常用的一种制备材料的方法,具有工艺简单、便于大范围工业化的鲜明特点。将各种磷酸盐、铁盐及锂盐原料按一定比例混合,然后在惰性气氛、高温条件下进行煅烧。若在原材料中加入适量的含碳有机物可使碳包覆到材料表面,有效防止材料的氧化。

研究者们通过研究发现LiFePO₄材料具有优异且稳定的电化学性能。如王国宝等^[7]将添加质量分数为5%的蔗糖作为碳源,FeSO₄·7H₂O、NH₄H₂PO₄和Li₂CO₃按照摩尔比1:1:0.5计量比添加混合后球磨3h,之后在Ar环境中350℃煅烧8h,接着在Ar:H₂体积比为95:5的氛围、700℃煅烧15h后,得到LiFePO₄/C产物。结果表明,所得LiFePO₄材料在0.1C倍率条件下,首次放电比容量为151.1mA·h/g,进行100次的充放电循环后为148.9mA·h/g,电循环性能优良。于佳等^[8]以FeC₂O₄为铁源、Li₂CO₃为锂源、NH₄H₂PO₄为磷源,采用固相合成法在温度750℃、焙烧时间24h条件下成功合成了纯度较高的LiFePO₄产物,制得的LiFePO₄结晶程度、晶体形貌均较好。吴双等^[9]选择Fe₂O₃为铁源、LiH₂PO₄为磷源和锂源,加入碳的质量分数为10%,发现在650、700、750℃下煅烧15h均可获得电化学性能优良的LiFePO₄/C材料,但是750℃的温度条件最佳,以0.1C倍率放电,第一次放电比容量为138.7mA·h/g,进行60次充放电后的循环比容量能够保持相对稳定,且煅烧温度对颗粒粒径的变化影响较大,温度越高、所得材料粒径越大。DONG等^[10]以NH₄H₂PO₄、FeC₂O₄、LiF为原料,将原料进行混合后在丙酮中球磨7h,然后在350℃、N₂环境中保温10h,再在Ar:H₂体积比为95:5的混合气中于650℃继续煅烧10h,获得了LiFePO₄/C正极复合材料,该材料在0.1C倍率的首次放电比容量达到156.7mA·h/g,经循环50次后的容量达到151.2mA·h/g,损耗率仅是3.5%。RAVET等^[11]采用蔗糖为碳源,用固

相合成法也制备出的LiFePO₄/C材料的生成物电化学性能极佳,其比容量大约为150mA·h/g。SUN等^[12]的研究结果表明,用LiOH、FeC₂O₄、TiO₂和(NH₄)₂HPO₄为原料,采用非化学计量掺杂Ti的LiFePO₄材料在0.1C充放电倍率下,其比容量可达150mA·h/g。

固相合成法优点在于方法简单方便、易于操作,但在反应过程中影响因素多,包括原料的混合方法、混合均匀度、混合时间、煅烧温度、煅烧气氛和煅烧时间都直接影响LiFePO₄正极材料电化学性能。

1.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是将磷酸盐、金属有机盐等原料进行均匀混合,然后通过水解—聚合—缩合过程使混合物形成溶胶,之后再经过沉化、蒸发缩合形成凝胶,凝胶最后再经过干燥、高温煅烧得到产物LiFePO₄,可以保证锂离子和金属离子在原子水平上混合均匀,从而降低离子在晶格重组时迁移所需要的活化能,有利于缩短反应时间和降低反应温度,引起很多研究人员的兴趣。如桑俊利等^[13]以含三价铁离子的盐、LiOH和H₃PO₄为原料,用氨水调节pH值,应用溶胶凝胶法制备LiFePO₄,发现要制备出高电化学性能LiFePO₄,表面活性剂必不可少。CROCE等^[14]将Fe(NO₃)₃、LiOH、H₃PO₄分别作为铁、锂、磷的来源,质量分数1%的Ag或Cu为导电剂,经溶胶凝胶法制备出LiFePO₄正极材料,结果表明制备过程中加入铜粉时所得材料在0.2C倍率条件下,首次的放电比容量可达140mA·h/g,包覆条件下放电比容量相对于无包覆的升高了25mA·h/g。LU等^[15]也同样采取热分解法将HOPO(OC₆H₄COOH)₂作为有机磷配体,得到了粒度尺寸均匀的生成物。沈琼璐等^[16]以FePO₄、LiOH分别作为磷源、铁源及锂源,选择葡萄糖为碳源,加入H₂C₂O₄调节酸度并使反应物发生络合,采用溶胶凝胶法制备出了球形LiFePO₄,所得LiFePO₄在0.1C倍率下充放电,其第一次放电比容量为143.3mA·h/g,在0.2C倍率下进行50次充放电循环后容量保持率为93.1%。

溶胶凝胶法工艺复杂、成本较高,工业化生产较难实现。

1.3 喷雾干燥法

喷雾干燥法也是较为常用制备LiFePO₄的方

法。他首先是先将反应物溶于水或含醇介质中, 经喷雾处理, 材料在热气流中会以雾滴状进行分散, 热气流与材料相互接触后, 溶剂因受热迅速蒸发成气体, 生成前驱体。如 LIU 等^[17]采用直接喷雾的方式制备出了具有高比表面和高性能的球形正极材料。后来 LV 等^[18]采用先球磨再喷雾的方式制备出了碗状结构的 LiFePO_4/C 正极材料, 且该碗状结构的材料不仅倍率性能良好, 而且循环性能也很优良。田旭等^[19]将合成的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源和磷源, LiOH 为锂源, 选择柠檬酸、草酸为还原剂, 采用喷雾干燥技术成功制得球形 LiFePO_4 , 经研究发现, 最优喷雾干燥条件为: 喷嘴内径 0.5 mm、固含量为 5%、完全溶解、进风温度 160 °C、蠕动泵转速 750 mL/h、煅烧温度 650 °C, 得到的材料为单相球形 LiFePO_4 。叶向果^[20]将原料 LiOH 和 FePO_4 按 1.03 : 1 的比例加入立式球磨罐, 通过喷雾干燥以及湿式球磨相结合的方法制备出了 LiFePO_4 材料。其具体热处理工艺为: 加水球磨约 5 min 后加入适量的碳源, 再球磨 3 h, 之后将浆料打入喷雾干燥机干燥, 进口温度设为 200~250 °C, 出口温度低于 100 °C, 物料经高温干燥后放入气氛炉进行煅烧, 先进行低温煅烧 2 h, 再进行高温煅烧 6 h 后得到 LiFePO_4/C 正极材料。

喷雾干燥法具有合成周期短、易于工业化生产、产物批次稳定性好、易于制备球形 LiFePO_4 正极材料等诸多优点, 且将球磨与喷雾干燥法完美结合能够显著提高材料的性能。

1.4 水热法

由于氧在水中的溶解度极小, 因此水热体系是一个优良的惰性环境, 且水热合成法能够得到结晶好、纯度高、物相均匀、颗粒尺寸微小的材料。采用水热法制备 LiFePO_4 材料采用的原料通常为可溶性亚铁盐、锂盐和磷酸。如 FATHOLLAH 等^[21]选择 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为铁源、 H_3PO_4 为磷源、 LiOH 为锂源, 通过水热法制出了菱形、颗粒均匀的纳米级 LiFePO_4/C , 该材料在 0.2 C 倍率下的比容量为 157 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 在 5 C 倍率下为 114 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 左右。孟华等^[22]将 LiOH 、 H_3PO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分别作为正极材料中锂、铁、磷的来源, 采用超临界水热合成法制出了磷酸铁锂, 并发现所制材料的充放电平台十分稳定, 不易被改变, 且第一次充放电容量分别 134 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 和 123 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 效率可接近 92%。RANGPPA 等^[23]发现采用己烷为共溶剂, 将

油酸作为表面活性剂, 在低温 (300~400 °C) 焙烧 4~10 min, 即可得到纳米级棒状或花状结构的 LiFePO_4 , 且所得 LiFePO_4 在 0.5 C 下的循环性能十分优异, 比容量达到 153 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。YANG 等^[24]以 FeSO_4 、 H_3PO_4 、 LiOH 为原料, 将它们按照合适的化学计量比进行充分混合, 在水热温度 120 °C 下经过 5 h 合成了 LiFePO_4 。邓龙征^[25]以 LiOHH_2O 、 H_3PO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 用水热法合成了纯相的 LiFePO_4 , 优化试验条件下所得 LiFePO_4 的首次放电比容量可达 113 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。

水热合成法虽然能够得到结晶程度好、物相均匀、颗粒尺寸微小的 LiFePO_4 材料, 但制备过程需要大型耐高温高压反应器, 该反应器制造难度较大、耗资高, 不易于进行大规模工业化生产。

2 LiFePO_4 的改性方法

一种好的电池正极材料需要有良好的导电性能。由于 LiFePO_4 本身的结构特点, 其电子导电率和颗粒内部的本征电导率较低, 因此它的大电流放电性能较差, 这也限制了其实际应用。为改善 LiFePO_4 材料的电化学性能, 目前, 对该材料合成和改性的研究重点和热点都集中在提高材料颗粒间的电子导电性、颗粒内部的本征电导率和减小颗粒粒径上。

2.1 增强颗粒间电子导电性的研究进展

要增强颗粒间的电子导电性, 可在 LiFePO_4 材料颗粒的外表面附着一层既要导电性好又要在电解液和充放电过程中能够保持性质稳定的物质, 炭在高温下的导电性良好, 而且还可以利用葡萄糖、蔗糖等将碳均匀包覆在正极材料表面, 可大幅度提升电子的电导率。RAVET 等^[26]最早采用碳包覆方法提高了 LiFePO_4 材料的导电性, 进行碳包覆的 LiFePO_4 在 1 C 倍率下的理论放电比容量为 170 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 实际放电比容量可达 160 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 表明采用碳包覆能够有明显的电化学性能提升。HSIEH 等^[27]采用葡萄糖为碳源, 添加适量的碳, 可在 LiFePO_4 外表面形成适当厚度的碳包覆层, 显著提高 LiFePO_4 的性能, 最佳碳添加含量为 2.55%。WANG 等^[28]发现碳包覆量达到 4% 时, 才可以使电化学性能达到一个最佳理想状态, 通过碳包覆可以大幅度提升磷酸铁锂电池的循环性能。LIU 等^[29]采用 WO_2 和碳掺进行包覆, 发现 5% 的

WO₂包覆量会明显降低电荷的转移阻抗。MI等^[30]采用共沉淀法结合溶胶凝胶法得到Ag和碳包覆的LiFePO₄/(C+Ag)复合材料,发现LiFePO₄的晶格结构并没有受到Ag纳米粒子的影响,材料比容量和循环性能均有所提高,材料在0.1C倍率下第一次的放电比容量从改性前的153.4 mA·h/g提高到了改性后的162.1 mA·h/g。研究发现,采用金属氧化物对LiFePO₄材料进行包覆也可提高LiFePO₄材料的电化学性能,如YANG等^[31]和CUI等^[32]分别合成了氧化铬和氧化铜包覆的LiFePO₄复合材料,经研究发现采用这两种材料对LiFePO₄进行包覆,均提高了LiFePO₄材料结构的稳定性,使电荷转移电阻降低,电池性能提高。

LiFePO₄材料对粒子与粒子间的导电性因碳包覆有明显提高,且减少了电极充放电过程中的极化。碳包覆LiFePO₄材料的比表面积会增大,电导率会提升,有利于材料和电解液的接触,可以提高材料的充放电性能和循环性能。此外,碳包覆还提供了电子隧道,有利于Li⁺脱嵌过程中的电荷达到平衡。但是因为碳含量的逐渐增加,碳包覆层逐渐增厚,振实密度降低,能量密度也会偏低。

2.2 增强颗粒内部本征电导率的研究进展

一般来说,锂离子电池的正极材料可以通过掺杂高价态金属离子使其电化学性能得到提高,对于LiFePO₄来说,主要的掺杂位置是Li位和Fe位,通常见到的金属阳离子主要有Mg²⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Al³⁺、Nb⁵⁺等,当价态相等的金属离子替代掺杂后,晶体的化学键数据发生变化,材料的电化学性能也随之提高。当掺杂位被其他金属离子替代时,会出现离子空位,从而可拓宽Li⁺在循环过程中的扩散路径,加速其相变动力学。如张阳^[33]发现,在LiFePO₄中掺杂稀土Ce后,LiFePO₄材料的颗粒尺寸降到600~800 nm,可以延长Li⁺扩散路径,同时Li⁺扩散时受到的阻力也会降低,Li⁺的迁移路程变短,掺杂3%稀土Ce样品的初始放电比容量可达141 mA·h/g,经过50次反复循环,保留率约为95.0%。CHUNG等^[34]利用高温固相法制备LiFePO₄材料,通过掺杂Mg、Ti、Al、Nb等金属元素,有效提高了材料的电子电导率。MA等^[35]研究了Nb掺杂量对LiFePO₄电化学性能的影响,发现随着Nb掺杂量的增加,LiFePO₄正极材料的放电容量呈下降的抛物线势态。谷和云等^[36]利用水热法制备Mg²⁺掺杂的

LiFePO₄/C正极材料时发现,掺杂Mg²⁺有利于减小极化现象和电荷迁移电阻的作用,可使LiFePO₄/C的放电比容量大幅度提升。张培新^[37]采用化学沉淀的方法制备掺杂Mg²⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺、V⁵⁺和Ni²⁺的LiFePO₄材料时发现,掺杂少量金属离子能够大幅度提升LiFePO₄的高倍率性能,在2C阶段Li_{1-x}Ni_xFePO₄、Li_{1-x}Ti_xFePO₄、Li_{1-x}V_xFePO₄的放电比容量达到120 mA·h/g以上。

相比于碳包覆而言,金属离子掺杂不会降低材料的振实密度,有利于提高材料的比容量。且掺杂金属离子后,金属离子分散在LiFePO₄中,可为LiFePO₄提供导电桥,增强离子之间的导电能力,同时可以减小颗粒的尺寸,从而提高LiFePO₄的可嵌锂容量。

2.3 减少颗粒尺寸的研究进展

Li⁺的扩散时间与材料极化呈正比,随着时间的缩短、极化程度变小,同时展现出的倍率性能增大。通过增加Li⁺的扩散系数和减少扩散路径可缩短扩散时间。重点是LiFePO₄在一维Li扩散过程中Li⁺只沿b轴扩散^[38],b轴越小,Li⁺扩散路径就会越短,因此,要想LiFePO₄更加容易的获得较好的电化学性能,需要缩短b轴尺寸。

GONG等^[39]将水热法与碳热还原法相结合得到了LiFePO₄/C微球纳米结构,发现LiFePO₄/C微球是由表面均匀包覆的碳层粒子组成,粒径大小为100 nm,0.1C倍率下首次放电容量达到155 mA·h/g,通过200次充放电以后的容量保持在90%,纳米化的LiFePO₄粒子和碳包覆层是通过缩短Li⁺的运输路径和增强导电性来提升电化学性能的。YU等^[40]在表面活性剂和模板的共同作用下,运用喷雾干燥法和溶胶凝胶法相结合的工艺制备出了LiFePO₄/C复合微球,微球的颗粒尺寸为30 nm,其电化学性能主要是通过改善离子扩散路径和碳包覆来提高的。PENG等^[41]以四甘醇为溶剂合成了自组装的单晶LiFePO₄纳米线,测试结果表明,这种一维纳米结构的LiFePO₄在30C倍率下的可逆容量仍可达到110 mA·h/g,且在10C阶段下循环充放电1000次后还可以使容量保持率在86%,拥有良好的倍率性能和循环稳定性主要取决于通过Li⁺扩散路径的缩短降低Li⁺扩散的时间。SARAVANAN等^[42]以乙二醇作为溶剂制备了碳包覆的LiFePO₄/C,当草酸亚铁作为前驱体来代替葡萄糖酸亚铁之后,LiFePO₄/C的b

轴尺寸由原来的 300~500 nm 逐渐减小到 30 nm, 从而获得了较佳的电化学性能。

需要提及的是, 为得到均匀性更好的 LiFePO_4 纳米粒子, 应在前驱体混合过程的同时放入表面活性剂, 从而提高混合物的分散程度、减小颗粒聚合、提高材料浸润性。此外, 在纳米 LiFePO_4 的制备过程中加入表面活性剂还可以起到诱导 LiFePO_4 材料形貌剂的作用, 有效调控颗粒间的尺寸及形貌。

3 结论与展望

锂离子电池磷酸铁锂正极材料以橄榄石形结构存在, 拥有较好的稳定性, 逐渐占据锂离子电池的市场份额, 而且近几年随着国内几大正极材料生产企业产能的增加, 磷酸铁锂的市场增速加快, 相信不久的将来, 磷酸铁锂市场份额将会越来越大, 磷酸铁锂市场也会伴随电动车行业的兴起大放光彩。虽然磷酸铁锂有诸多优点, 但也存在不容忽视的自身缺陷, 但经改性后可使磷酸铁锂的放电容量接近理论放电容量。因此如何在原有基础上提升该材料的电导率和导电性, 获得兼备超细以及优异循环性能和电流充放电性能的磷酸铁锂材料, 是一个值得思考并实践的问题。由于碳包覆能够显著提高该材料的性能, 可作为增强颗粒间电子导电性的首选方案。由于低密度的碳可以使材料振实密度降低, 进而导致磷酸铁锂电池的体积比容量有所波动, 因此选择合适的碳源、将掺碳量降低到合适量, 都会成为时下很有意义的研究。此外, 掺杂金属元素会提高材料的振实密度, 并且与此同时还能提高材料的本征电导率, 但其掺杂机理具有不确定性, 该方法有待进一步的研究。减小材料粒径尺寸也同碳包覆一样能够改善材料的导电性能, 同时, 减小材料的粒径也同样会降低振实密度, 因此该方法也有待改进和提高。

参考文献

- [1] FENG X, OUYANG M, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery forelectric vehicles: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10(1): 246-267.
- [2] LIANG J, LI F, CHENG H M. High-capacity lithium ion batteries: Bridging future and current[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 4(1): A1-A2.
- [3] SUNG YOON CHUNG, JASON T, BLOKING and Y ET-MING CHIANG. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 123-128.
- [4] LI Y, ZHANG Y, MA J, et al. Synthesis of LiFePO_4 nanocomposite with surface conductive phase by Zr doping with Li excess for fast discharging [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(2): A410-A415.
- [5] 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. MAO J Y, XIAO Y. Research progress in doping modification of LiFePO_4/C cathode materials [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(1): 13-16.
- [6] LI Z H, ZHANG D M, YANG F X. Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO_4 as one promising cathode material [J]. *Journal of Materials of Science*, 2009, 44(2): 2435-2443.
- [7] 王国宝, 王先友, 舒洪波, 等. 固相法合成 LiFePO_4/C 正极材料的电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(12): 2351-2356. WANG G B, WANG X Y, SHU H P, et al. Electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials synthesized by solid-state reaction [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(12): 2351-2356.
- [8] 于佳, 付燕秋. 正极材料磷酸铁锂的研究进展[J]. *当代化工研究*, 2018, 8(8): 8-9. YU J, FU Y Q. Research Progress of Cathode Material Lithium Iron Phosphate [J]. *Contemporary Chemical Research*, 2018, 8(8): 8-9.
- [9] 吴双. LiFePO_4 前驱体制备与 LiFePO_4 的高温合成动力学[D]. 江苏镇江: 江苏科技大学, 2019: 18-20. WU S. Precursors of LiFePO_4 and thermos-synthesis kinetics of LiFePO_4 [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2019: 18-20.
- [10] DONG Y Z, ZHAO Y M, CHEN Y H, et al. Optimized carbon-coated LiFePO_4 , cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Materials Chemistry and Physics*. 2009, 115(1): 245-250.
- [11] RAVET N, CHOUINARD Y, MAGNAN J F, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 3(11): 503-507.
- [12] SUN Y, LIU D Q, YU J, et al. Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped nonstoichiometric LiFePO_4 for lithium-ion battery application [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 4(1): 1711-1714.

- [13] 桑俊利, 王巧娟, 郭西凤. 磷酸铁锂正极材料的合成与表征技术[J]. 无机盐工业, 2008, 40(2): 13-16.
SANG J L, WANG Q J, GUO X F. Synthesis and characterization technique of LiFePO_4 cathode material[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(2): 13-6.
- [14] CROCE F. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode [J]. Electrochem Solid State Lett, 2002, 5(3): A47-50.
- [15] LU Y J, YANG Y B, RD Y, et al. A versatile method for preparing FePO_4 as a promising electrode material for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences), 2007(4): 144-146.
- [16] 沈琼路, 刘东. 溶胶凝胶法合成 LiFePO_4 正极材料[J]. 化工新型材料, 2013, 41(5): 68-70.
SHEN Q L, LIU D. Preparation of lithium iron phosphate anode material by sol-gel technique[J]. New Chemical Material. 2013, 41(5): 68-70.
- [17] LIU Q B, LIAO S J, SONG H Y, et al. High-performance LiFePO_4/C materials: Effect of carbon source on microstructure and performance [J]. Journal of Power Sources, 2012, 211(3): 52-58.
- [18] LV Y J, LONG Y F, SU J, et al. Synthesis of bowl-like mesoporous LiFePO_4/C composites as cathode materials for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2014, 119(05): 155-163.
- [19] 田旭, 李国军, 黎春阳, 等. 喷雾干燥法制备 LiFePO_4 正极材料的最佳工艺参数[J]. 大连交通大学学报, 2015, 36(4): 84-88.
TIAN X, LI G J, LI C Y, et al. Preparation of LiFePO_4 cathode material by spray drying method[J]. Journal of Dalian Jiaotong University, 2015, 36(4): 84-88.
- [20] 叶向果. 喷雾干燥法制备锂离子电池正极材料磷酸铁锂[J]. 新疆有色金属, 2014, 37(6): 56-57.
YE X G. Preparation of lithium ion battery cathode material by spray drying method lithium ion battery[J]. Xinjiang Non-ferrous Metals, 2014, 37(6): 56-57.
- [21] FATHOLLAH F, JAVANBAKHT M, OMIDVAR H, et al. Improved electrochemical properties of LiFePO_4 /graphene cathode nanocomposite prepared by one-step hydrothermal method[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2015, 627(7): 146-152.
- [22] 孟华, 王兵, 韩丽娜, 等. 超临界水热合成法制备磷酸铁锂正极材料的改性研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(5): 169-172.
MENG H, WANG B, HAN L N, et al. Modification of lithium iron phosphate as anode material by supercritical hydrothermal method [J]. New Chemical Material, 2016, 44(5): 169-172.
- [23] RANGAPPA D, SONE K, KUDO T, et al. Directed growth of nanoarchitected LiFePO_4 electrode by solvothermal synthesis and their cathode properties [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(2): 6167-171.
- [24] YANG S, SONG Y, PETER Y Z, et al. Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates [J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(3): 239-244.
- [25] 邓龙征. 磷酸铁锂正极材料制备及其应用的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2014: 31-33.
DENG L Z. Preparation and application of lithium iron phosphate cathode materials [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2014: 31-33.
- [26] RAVET N, CHOUINARD Y, MAGANAJ F, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite[J]. Journal of Power Sources, 2001, 97(1): 503-507.
- [27] HSIEH C T, PAI C T, CHENY 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.
- [28] WANG F, CHEN J, TAN Z, et al. Low-temperature electrochemical performances of LiFePO_4 cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(1): 1321-1330.
- [29] LIU S X, YIN H B, WANG H B, et al. Electrochemical performance of WO_2 modified LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 561(2): 129-134.
- [30] MIC H, CAO Y X, ZHANG X G, et al. Synthesis and characterization of $\text{LiFePO}_4/(\text{Ag}+\text{C})$ composite cathodes with nano-carbon webs [J]. Powder Technology, 2008, 181(3): 301-306.
- [31] YANG X L, PENG G, ZHANG L L, et al. Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4 cathode material promoted by CdO and carbon Co-Coating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(12): A2096-A2099.
- [32] CUI Y, ZHAO X, GUO R. Enhanced

- electrochemical properties of LiFePO_4 cathode material by CuO and carbon co-coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490(1): 236-240.
- [33] 张阳. 磷酸铁锂正极材料的制备与改性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017: 43-47.
- ZHANG Y. Preparation and modification of lithium iron phosphate cathode materials[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017: 43-47.
- [34] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 123-128.
- [35] MA Z P, SHAO G J, WANG G L, et al. Effects of Nb-doped on the structure and electrochemical performance of LiFePO_4/C composites[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 210(1): 232-237.
- [36] 谷和云, 李昇, 李二锐, 等. 镁离子掺杂磷酸铁锂的制备及其电化学性能[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(1): 644-647.
- GU H Y, LI S, LI E R, et al. Synthesis and electrochemical performance of magnesium ion doped lithium iron phosphate [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(1): 644-647.
- [37] 张培新. 化学沉淀法制备掺杂磷酸铁锂的结构和性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(6): 954-958.
- ZHANG P X. Structure and performance of doped lithium iron phosphate by chemical precipitation[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 36(6): 954-958.
- [38] ISLAM M S, DRISCOLL D J, FISHER C A J, et al. Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO_4 olivine-type battery material [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(20): S085-5092.
- [39] GONG H, XUE H, WANG T, et al. In-situ synthesis of monodisperse micro-nanospherical $\text{LiFePO}_4/\text{Carbon}$ cathode composites for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 318(3): 220-227.
- [40] YU F, ZHANG J J, YANG Y F, et al. Up-scalable synthesis, structure and charge storage properties of porous microspheres of LiFePO_4/C nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(48): 9121-9125.
- [41] PENG L, ZHAO Y, DING Y, et al. Self-assembled LiFePO_4 nanowires with high rate capability for Li-ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(67): 9569-9572.
- [42] SARAVANAN K, BALAYA P, REDDY M V, et al. Morphology controlled synthesis of LiFePO_4/C nanoplates for Li-ion batteries [J]. *Energy and Environmental Science*, 2010, 3(4): 457-464.