锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展

作者：张克宇，姚耀春

摘要：磷酸铁锂正极材料因其优良的电化学性能，被认为是最具应用前景的锂离子电池正极材料之一。但由于其导电率低和锂离子扩散速率慢等问题，一直制约其发展。本文阐述了磷酸铁锂的晶体结构、充放电原理以及电化学反应模型，回顾了近年来国内外对于改善磷酸铁锂的电化学性能所进行的研究，重点介绍了离子掺杂、碳包覆以及材料纳米化等改性方法对锂离子电池磷酸铁锂正极材料的影响以及目前仍然存在的问题，并展望了该领域的发展趋势及重点的研究方向。

锂离子电池因其具有能量密度高、自放电流小、安全性高、可大电流充放电、循环次数多、寿命长等优点，越来越多地应用于手机、笔记本电脑、数码相机、电动汽车、航空航天、军事装备等多个领域。

LiFeP04基本性能

LiFeP04基本结构

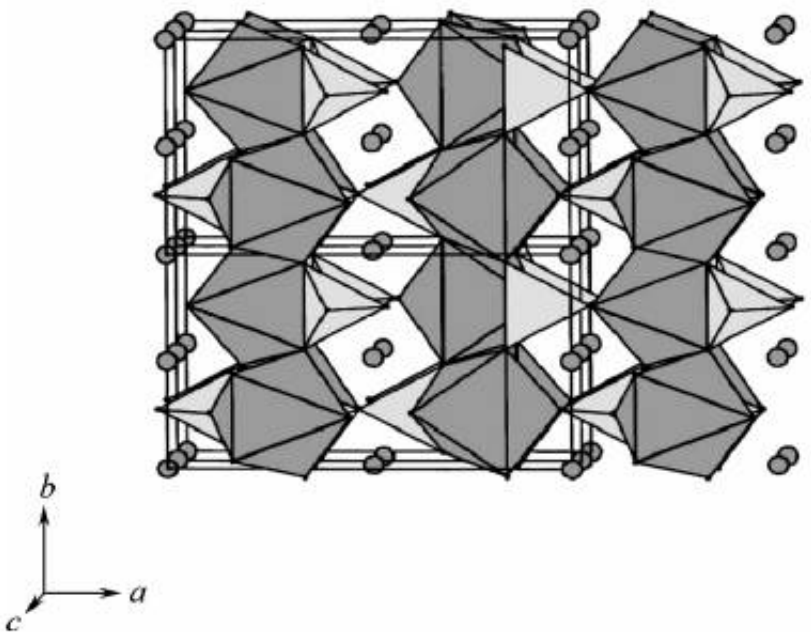


图 1　$LiFePO_4$ 晶体结构示意

LiFeP04充放电原理

磷酸铁锂电池充放电的过程是在$LiFePO_4$与$FePO_4$两相之间进行的，如图2所示，其具体机理:在充放电过程中，Li^+在两个电极之间往返嵌入和脱出。充电时，Li^+从正极脱出，迁移到晶体表面，在电场力的作用下，经过电解液，然后穿过隔膜，经电解液迁移到负极晶体表面进而嵌入负极晶格，负极处于富锂状态。与此同时，电子经正极导电体流向正极电极，经外电路流向负极的集流体，再经负极导电体流到负极，使负极的电荷达到平衡。锂离子从正极脱出后，磷酸铁锂转化为磷酸铁;而放电过程则相反。

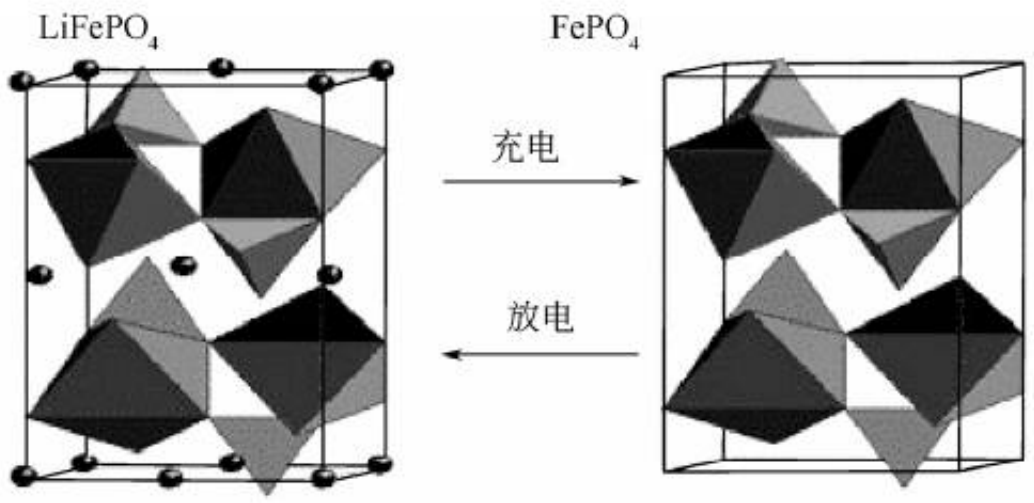


图 2　磷酸铁锂电池充放电原理

针对磷酸铁锂充放电过程中的电化学反应，经典的模型主要有3个:Padhi提出的界面迁移模型、Andersson提出的径向模型(radial model)和马赛克模型(Mosaic model)。其中，界面迁移模型如图3所示。

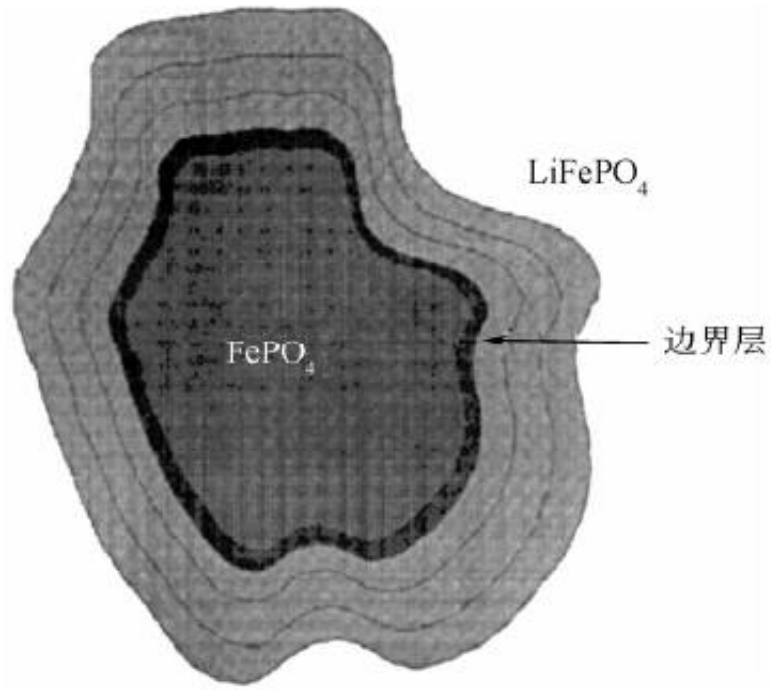
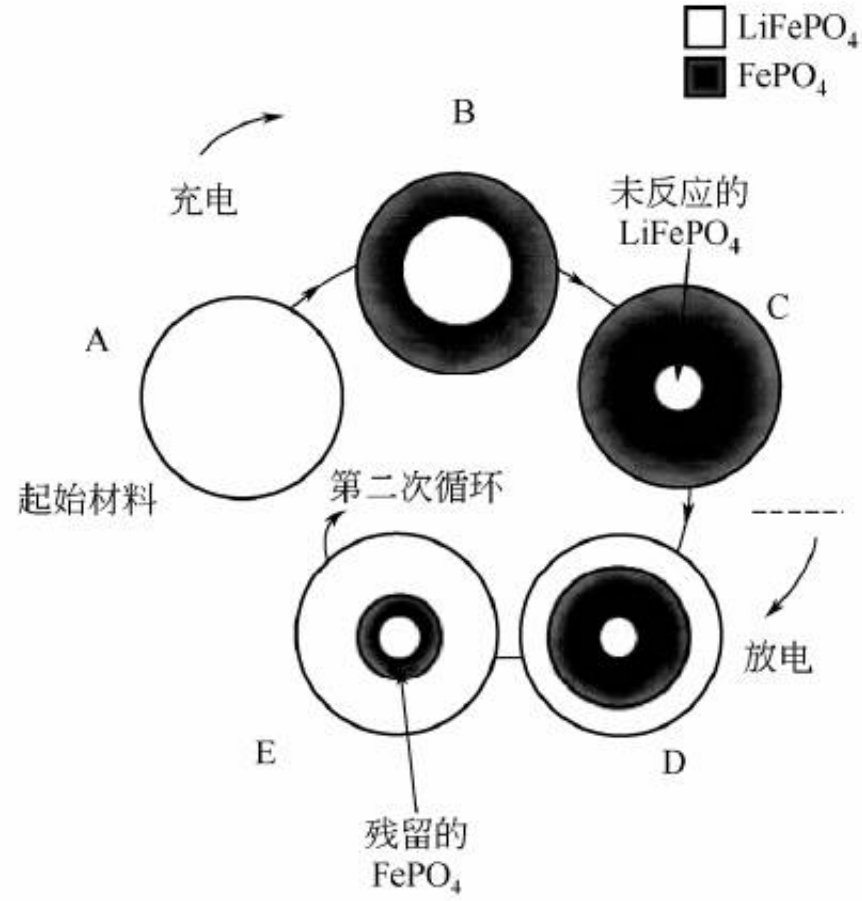


图 3　磷酸铁锂充放电过程中界面变化示意图

Anderson等利用
中子粉末衍射研究磷酸铁锂材料的首
次容量损失时，认为残存没有反应的$LiFePO_4$和$FePO_4$
是造成容量损失的原因。由此，他提出了“ 径向模型 ”，如图4(a)所示。但由于很少有反应是均匀发生的，因此在此基础上又提出了“ 马赛克模型 ”，如图4(b)所示。



(a) 径向模型

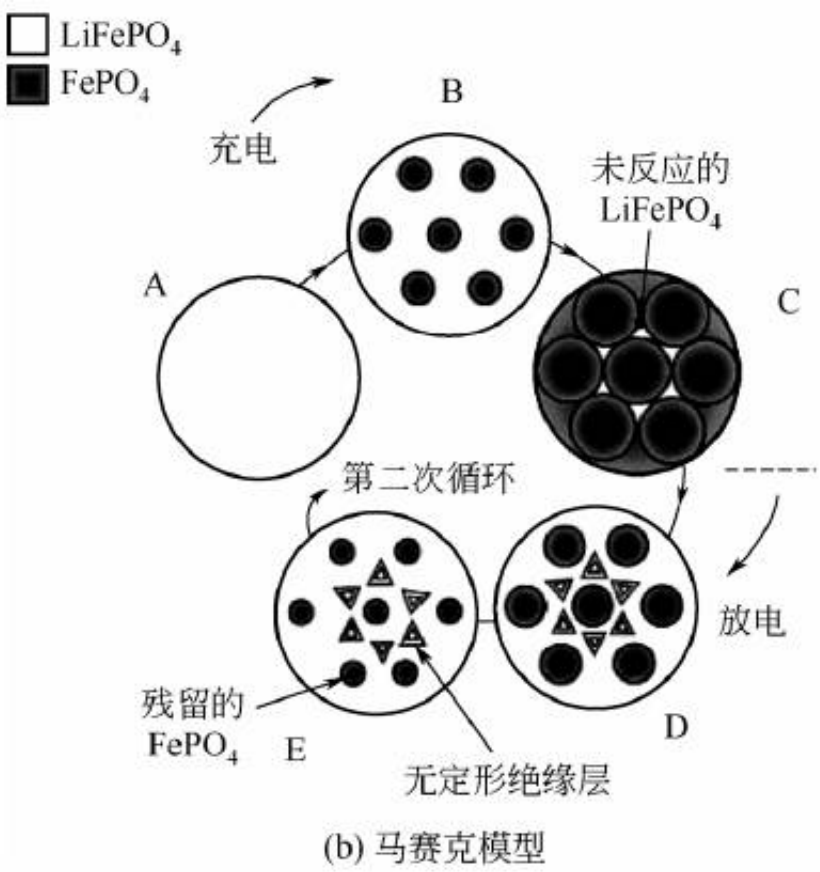


图 4　单个磷酸铁锂颗粒中锂离子脱/嵌的两种模型

LiFeP04改性

由于磷酸铁锂正极材料本身较差的导电率和较低的锂离子扩散系数，国内外研究者在这些方面进行了大量的研究，也取得了一些很好的效果。其改性研究主要在3个方面:掺杂法、包覆法和材料纳米化。

掺杂法

掺杂法主要是指在磷酸铁锂晶格中的阳离子位置掺杂一些导电性好的金属离子，改变晶粒的大小，造成材料的晶格缺陷，从而提高晶粒内电
子的导电率以及锂离子的扩散速率，进而达到提高$LiFePO_4$
材料性能的目的。目前，掺杂的金属离子主要有Ti^{4+}、CO^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}、La^{2+}、V^{3+}、Mg^{2+}。

包覆法

在$LiFePO_4$
材料表面包覆碳
是提高电子电导率的一种有效方
法，碳可以起到以下几个方面的作用：①抑制$LiFePO_4$
晶粒的长大，增大比表面积;②增强粒子间和表面电子的导电率，减少电池极化的发生;③起到还原剂的作用，避免Fe的生成，提高产品纯度;④充当成核剂，减小产物的粒径；⑤吸附并保持电解液的稳定。

材料纳米化

相较在导电性方面的限制，锂离子在磷酸铁锂材料中的扩散是电池放电的最主要也是决定性的控制步骤。由于$LiFePO_4$
的橄榄石结构，决定了锂离子的扩散通道是一维的，因此可以减小颗粒的粒径来缩短锂离子扩散路径，从而达到改善

锂离子扩散速率的问题。

纳米材料的优点主要有：①纳米材料具有高比表面积，增大了反应界面并可以提供更多的扩散通道;②材料的缺陷和微孔多，理论储锂容量高;③因纳米离子的小尺寸效应，减少了锂离子嵌入脱出深度和行程;④聚集的纳米粒子的间隙缓解了锂离子在脱嵌时的应力，提高了循环寿命;⑤纳米材料的超塑性和蠕变性，使其具有较强的体积变化承受能力，而且可以降低聚合物电解质的玻璃化转变温度。

结语

采用离子掺杂、包覆、材料纳米化3种改性方法对磷酸铁锂正极材料在电导率低、锂离子扩散速率慢、低温放电性能差等方面的不足有很大的改进。其中离子掺杂通过掺杂导电性好的离子，改变了颗粒大小，造成材料的晶格缺陷，从而提高了材料电子的电导率和锂离子的扩散率;包覆主要以碳包覆为主，抑制LiFeP04晶粒的长大，增大了比表面积，从而增强粒子间和表面电子的导电率;材料的纳米化一方面增大了材料的比表面积，为界面反应提供更多的扩散通道，另一方面，缩短了离子扩散的距离，减小了锂离子在脱嵌时的应力，提高循环寿命。

此外，磷酸铁锂正极材料改性方面仍存在一些不足，如离子掺杂改进材料的导电率和锂离子扩散速率方面仍存在分歧;纳米材料的制备工艺、生产成本要求较高;此外，除了考虑实验室条件下的可行性研究外，还要考虑大规模工业化的生产要求，这些都有待于进一步研究。因此，通过以上方法来全面提高磷酸铁锂的综合性能仍然是当前和今后该领域研究和应用的主要发展方向之一。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/109844.html