

LiFePO₄ 的制备及改性工艺的研究进展

张锐, 梁精龙, 李慧

(华北理工大学冶金与能源学院 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 磷酸铁锂电池的性能优异, 广泛应用于诸多领域。本文简要介绍了高温固相法、碳热还原法和水热法这三种常用的磷酸铁锂制备工艺, 并分析、比较其优缺点。同时对近年来的一些关于包覆改性和掺杂改性的研究成果进行总结概括。

关键词: LiFePO₄; LiFePO₄/C; 制备工艺; 改性工艺

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.010

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 03-0051-07

近年来, 锂离子电池的热度居高不下, 特别是在 2019 年凭借对锂电池领域做出卓越贡献的约翰·越贡古迪纳 (John B. Goodenough)、斯坦利·惠廷汉 (M. Stanley Whittingham) 和吉野彰 (Akira Yoshino) 摘得了诺贝尔化学奖, 使锂离子电池获得了前所未有的关注度。磷酸铁锂正极材料的成本较低, 安全性相对其他材料高一些, 同时晶体结构很稳定、工作电压也很平稳, 而且用于合成的元素储量丰富, 是环境友好型材料^[1]。由于其具有这些优势, 在电动汽车^[2]和船舶^[3]、通信基站^[4]等领域得到了广泛应用。就电动汽车领域而言, 根据工信部数据, 2020 年的第一至第四批推荐乘用车的新发布车型中搭载磷酸铁锂的车型占比分别为 65%, 67.65%, 56.41% 和 71.43%。因此, 对磷酸铁锂的研究具有非常重大的意义。

1 LiFePO₄ 制备

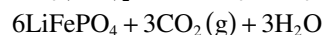
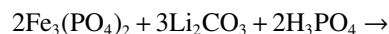
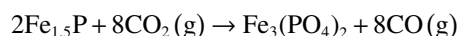
常见的磷酸铁锂制备方法有高温固相法, 碳热还原法, 水热法, 溶胶凝胶法, 微波法, 共沉淀法, 熔盐浸渍法等。

1.1 高温固相法

高温固相合成, 是指在高温条件下, 各种固体通过它们之间的界面接触, 然后反应, 进而成核, 在晶体生长、反应的过程中, 生成复合含氧化合物, 含氧酸盐类、二元或者多元化合物的方

法。高温固相法是目前发展最成熟的、应用最广泛的方法^[5]。

Yuhan Sun 等^[6]用 Fe-P 废渣 (记为 Fe_{1.5}P) 作为铁源和磷源。实验过程的化学方程式如下:



由上式可知, 该过程是一个碳循环过程, 减少了 CO₂ 和 CO 的排放。

用 Fe_{1.5}P 粉末在 800℃ 煅烧 10 h 得到的 Fe₃(PO₄)₂ 合成的 LiFePO₄/C, 0.1 C 倍率下的比容量为 145 mAh/g, 同时具有良好的可逆性能以及较低的偏振度, 库仑效率达 95%。实验发现, 所得到的样品的粒径较大, 在几微米到几十微米之间, 且煅烧温度越高粒径越大。

Ondrej Cech 等^[7]采用固相合成法制备 LiFePO₄/石墨烯在 0.1 C 时的容量为 144 mAh/g, 2 C 时的容量为 90 mAh/g。

高温固相法能耗较大, 所得产物一般不纯, 杂质较多, 而且粒径大小不一, 但是这种方法的反应条件方便控制, 操作简便, 可以应用于大规模生产。

1.2 碳热还原法

由高温固相法衍生而来的碳热还原法, 需要

收稿日期: 2021-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51774143)

作者简介: 张锐 (1992-), 女, 硕士, 主要从事冶金热能工程研究。

通信作者: 梁精龙 (1979-), 男, 博士, 教授, 主要从事冶金过程系统节能、资源能源综合利用等研究工作。

将价格低廉的三价铁盐,与磷源、锂源,按照一定的化学计量比称量,借助球磨使其充分混合,干燥后高温烧结,利用碳在高温下的还原性,将铁由三价还原至二价,进而合成磷酸铁锂。由于其操作简单,原料廉价,条件控制方便从而得到了普遍应用。

Yina Wu 等^[8]先采用低温水热法合成了微米级磷酸铁(FePO_4),以 β -环糊精($\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$)为碳源,在氢氩混合气氛(5% H_2 +95%Ar)中采用碳热还原工艺,制成了 LiFePO_4/C 。SEM和TEM结果表明, LiFePO_4/C 微球直径为5~10 μm ,表面均匀包裹着厚度约为3 nm的非晶态碳层。样本在0.1 C的倍率下首次放电容量可以达到146 mAh/g,而且具有优异的循环性能。

Longjiao Chang 等^[9],将黄铵铁矾作为铁源,冰糖作为碳源,用碳热还原法制备得到了 LiFePO_4/C 。根据不同的摩尔比称量铁矾、 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和冰糖,从而得到了不同C与 LiFePO_4 摩尔比的 LiFePO_4/C 样品。研究发现,C与 LiFePO_4 的较佳摩尔比为1.2,以这个比例制备所得的样本在0.1 C倍率下首次放电容量为163.8 mAh/g,约为理论容量(170 mAh/g)的96%;在电流密度为0.05 C、0.1 C和1 C时,其平均放电比容量分别为162.3、154.9和120.9 mAh/g;交流阻抗谱表明,此时阴极表现出了最低的电荷转移电阻,其阻值是200.8 Ω 。

碳热还原法最大的优点是对原料要求低,用三价铁盐作为原料,大大降低了成本,且不需防止原料氧化,更适合工业化。同时,多余的碳可以包覆在粒子表面提高导电性。使用该方法制备磷酸铁锂时,应注意碳的用量,过多或者过少的碳都会造成产物杂质增多,性能下降。

1.3 水热法

水热法是通过升温、升压等手段,创造相应的反应条件,使难溶或不溶的物质溶解,并且重新结晶以合成新物质的方法。它区别于前两种方法的地方在于,反应器是一种特制的、密闭的容器,反应系统是水溶液。21世纪初,Whittingham 等^[10]首次将水热法用于制备合成磷酸铁锂。

汪勇等^[11]用 LiOH 、 H_3PO_4 、 FeSO_4 和抗坏血酸的混合溶液作为原料进行水热实验,得到纳米级的 LiFePO_4 。发现 $\text{pH}=6$ 的弱酸环境,为提高磷酸铁锂的结晶度提供了有利条件,通过电镜图片

看到产物具有棱角清晰的片状结构;在180~220 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间内合成的 LiFePO_4 ,所具有的比容量都能达到150 mAh/g以上,其中在140 $^{\circ}\text{C}$ 以上合成的 LiFePO_4 的电化学比容量较高。

Satish Bolloju 等^[12]用Fe粉做铁源和还原剂。在酸性条件下得到的 LiFePO_4 具有典型的菱面体橄榄石结构。样品经650 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧5 h后具有良好的性能:合成的电池以0.2 C充电,放电容量分别为163(0.2C),153(0.5C),142(1C),126(2C),118(3 C)和105(5 C) mAh/g。 LiFePO_4 复合阴极在0.5 C下循环100次,平均放电容量仍为150 mAh/g,容量基本保持不变。

水热法的优点是操作简便,能耗低,合成物质纯度高,目前多应用在实验室制备,还不适合工业化大规模生产。

从电化学性能的角度来看,通过水热法制备所得的 LiFePO_4 ,其比容量大,以及水热法本身能耗低,不需要高温烧结,制备过程较简单,这种方法用来制备 LiFePO_4 效果很好。但是与碳热还原法相比,水热法的局限性是大型反应器成本太高,且反应原料的成本也不低。高温固相法制得的 LiFePO_4 的比容量与碳热还原法制得的产品相差无几,制备工艺也很相近,但是高温固相法的原料是二价铁盐,而碳热还原法所用原料是廉价的三价铁盐,成本上占优势,所以更适合工业化生产。

目前制备 LiFePO_4 的方法发展较为成熟,制备的 LiFePO_4 都具有较好的电化学性能。但是适用于产业化生产的方法比较有限,还需要进一步优化。

2 LiFePO_4 改性

具有诸多优点的 LiFePO_4 ,同时也有一些缺陷,例如,它自身的导电性较差,锂离子的扩散率较低等。目前克服这些限制因素的常用办法有表面修饰,离子掺杂以及粒子纳米化等。

2.1 包覆改性

包覆改性,通过对材料表面进行修饰,使材料的结构更加稳定、阳离子的溶解得到更好的抑制,以及使其电化学稳定性有了更大的提升^[13]。

最普遍的是碳包覆,碳包覆能够达到很好的抑制 LiFePO_4 晶粒过度生长的效果,而且可以显著地增大比表面积,降低材料的电化学极化,从

而提高 LiFePO_4 的性能^[14]。Xufeng Wang 等^[15]发现多层石墨烯薄膜对 LiFePO_4 的无堆积修饰形成了丰富的中孔结构,建立了独特的三维“片状”和“球状”层层相间的导电网络结构。由于高导电性和丰富的介孔结构,促进了电子和离子的传输,提高了锂离子电池循环性能:当石墨烯质量分数约为 3% 时,在 0.1 C 和 1 C 下的首次放电容量分别为 163.8 mAh/g 和 147.1 mAh/g,即使在 20 C 下容量仍保持在 81.2 mAh/g;在 10 C 的条件下 500 次循环后的容量衰减量仅为 8%。Zheng Zhang 等^[16]分析了原位碳包覆和非原位碳包覆对磷酸铁锂的结构及性能的影响发现:原位包覆层的厚度是 10 nm,在 0.1 C 倍率下首次充放电比容量是 125 mAh/g;非原位碳包覆层厚 20 nm,在 0.1 C 倍率下首次充放电比容量为 112 mAh/g;且原位碳涂层电荷转移电阻比较小,电导率较高。Juan Wang 等^[17]发现碳含量从 1.65% 增加到 6% 会改变 LiFePO_4 晶体从 (010) 平面到 (100) 平面的优先取向,同时增大了固体与电解质界面之间的电阻,导致 LiFePO_4/C 复合材料的电化学性能下降。

还存在一些在碳包覆层中单元或多元掺杂氮、氟、硼等元素的情况,同样可以提升复合材料的性能:Junke Ou 等^[18]以蛋清作为碳源和氮源制成表面原位包覆掺氮碳层的 LiFePO_4 颗粒,有效地提高了锂离子的扩散率进而达到了提升其导电性的目的。该材料在 0.1 C、1 C 和 5 C 下的容量分别为 164、144、120 mAh/g。在 1 C 下,第 100 次循环的容量损失仅为第一次循环的 2.77%,说明在 LiFePO_4 材料的碳层中掺入氮有利于实现更好的循环性能。Xufeng Wang 等^[19]以聚偏氟乙烯为氟源合成的 $\text{LiFePO}_4@\text{FC}$ 纳米复合材料粒径约为 100-200 nm。当 LiFePO_4 的质量分数是 97.2wt% 的时候, $\text{LiFePO}_4@\text{FC}$ 纳米材料具有优异的倍率性能和循环性能:在 1 C 和 10 C 时的放电容量分别约为 159.3 和 121.5 mAh/g;以 10C 倍率 1000 次循环后的可逆容量保持率为 86.6%。T.D. Dong 等^[20]得到的复合材料具有独特的核壳结构,平均直径为 140 nm,4 nm 厚的掺硼碳壳均匀地包裹。掺硼的复合材料可以比未掺杂的材料,在倍率性能及其循环稳定性这两方面都有更加突出的表现: $\text{LiFePO}_4@\text{B}_{0.4}\text{-C}$ 在 0.1C 时的可逆比容量可达 164.1 mAh/g,约为理论容量的 96.5%;在 10 C 的高倍率下,它仍然能够达到 126.8 mAh/g 的高比容量,经过 100 次循环后还能有 124.5 mAh/g,容量保持

率有 98.2% 之高。Yanshuang Meng 等^[21]采用离子液体 [BMIM] BF_4 作为 C、N、B、F 源,采用水热法合成了 N、B、F 三元掺杂碳层包覆的 $\text{F-LFP}@\text{NBFC}$ 在 0.1 C 的倍率下放电容量为 162.2 mAh/g,接近其理论容量,且 15C 放电时的容量为 71.3 mAh/g,以 0.1 C 循环 40 次后容量保持率为 100%。

近年也有一些研究者进行了有机聚合物包覆的研究,改性效果与碳包覆不相上下。Yuan Gao 等^[22]发现包覆良好的聚吡咯可以提高 LiFePO_4 的电导率和 Li^+ 扩散速度,从而改善正极材料的电化学性能,在低温条件下性能尤为突出: $\text{LiFePO}_4/\text{PPy}$ 正极在 0.1C、1C 和 5C 下的初始比容量分别为 153、138 和 118 mAh/g,而且在 -20℃ 下,0.1 C、0.5 C 和 1 C 下的首次放电容量分别为 128、106.5 和 85.7 mAh/g。Wélique Silva Fagundes 等^[23]采用化学合成法制备的复合 LiFePO_4 /聚苯胺为正交结构。循环伏安曲线显示,与 $\text{LiFePO}_4(\Delta E_p=0.41 \text{ V})$ 相比,复合材料的 $\Delta E_p(\Delta E_p=0.20 \text{ V})$ 值明显降低,电荷转移电阻的阻值较低,这表明包覆可以提升电子转移速率。Wenyuan Duan 等^[24]制作的水性可充电锂离子电池 (ARLB) 体系,是由 $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{CNTs}$ 正极和锌阳极在 1 mol/L 的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液和饱和 LiNO_3 水溶液 (pH=6) 中组装而成。在碳纳米管和絮凝碳的共同作用下,锂离子的扩散系数提高了几个数量级,且 1 C 倍率放电容量为 158 mAh/g。在 50C 倍率下、250 次循环后仍有 110 mAh/g 的容量,其保持率高达 95.7%。

从比容量的角度看,低倍率 (0.1 C) 放电,掺杂碳包覆和石墨烯包覆的效果都很好;中等倍率 (1 C) 放电,掺氟碳包覆和 $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{CNTs}$ 的比容量最大;高倍率 (10 C) 放电,掺氮碳包覆和掺氟碳包覆的效果可观。聚吡咯包覆的产品在低温环境下的工作性能较好。

从循环性能角度看,同样的循环次数,掺硼碳包覆的效果较好;以同样的倍率放电,掺硼碳包覆的样本循环 100 次后保有 98.2% 容量,掺氟碳包覆 1000 次循环之后还保持着 86.6% 的容量。相比之下, $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{CNTs}$ 的高倍率循环稳定性好。

包覆改性可以有效地增强磷酸铁锂的电化学性能,同时带来的包覆物的结构性能、包覆工艺的成本以及能否均匀包覆的技术等问题都是亟待解决的,这也说明在未来包覆改性有着很好的发展前景。

2.2 掺杂改性

离子掺杂提高了正极材料的导电性,减小了电池的极化程度,降低了电阻率,并可以在表面形成多孔结构,从而提高了材料的电化学性能。

2.2.1 单元掺杂

单元掺杂是在某一个元素的位置上用某种离子进行掺杂的行为。

用 Na、K 等离子对 Li 位进行掺杂,可以降低电荷转移阻抗。Zhaoyong Chen 等^[25]采用固相法成功合成了 K 掺杂的 $\text{Li}_{0.995}\text{K}_{0.005}\text{FePO}_4$ 在 1 C 循环后的容量保持率 (92.7%) 高于 LiFePO_4 (86.3%), 容量分别为 151.9(0.1 C)、151.8(0.2 C)、149.2(0.5 C)、128.3(1 C) 和 84.6(3 C) mAh/g, 相应的 LiFePO_4 分别为 153.2(0.1 C)、136.5(0.2 C)、125.9(0.5 C)、111.5(1 C) 和 66.0(3 C) mAh/g。由于锂离子扩散途径得到扩展, K 离子掺杂后的 LiFePO_4 的锂离子扩散系数相比于 LiFePO_4 有显著地提高, 分别为 1.934×10^{-13} 和 $1.658 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。此外, $\text{Li}_{0.995}\text{K}_{0.005}\text{FePO}_4$ 有出较低的电荷转移电阻 300.2Ω (LiFePO_4 为 407.1Ω)。

对于 Fe 位的掺杂, 早年间研究者研究了 Nb, Zn, Ti, Mo, Mg, Cr, Cu 等离子体的掺杂, 近来发表的文献中的有研究 Ni、V、Zr、Co 等离子。Fe 位掺杂能够有效地改善锂离子的迁移效率。Yuan Liu 等^[26]发现掺杂 Ni 可以提高复合材料的结晶度, 并保持橄榄石型晶格。在电池的电化学性能方面: $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料在 0.2 C 的倍率下比容量为 169.5 mAh/g, 5C 倍率下比容量可达 122.9 mAh/g, 且其循环 50 次后的容量为 155.4 mAh/g, 在 10 C 下经过 200 次循环后的容量保留率仍为 93.9%。充分活化后, 其 0.2 C 比容量可达 175.8 mAh/g, 高于理论值。相比之下, 未掺杂的样品以 0.2 C 倍率首次放电容量为 127.6 mAh/g, 循环 50 次后容量降低至 112.8 mAh/g; 而在 5 C 的倍率下放电, 其比容量仅有 83.4 mAh/g。Shanshan Jiang 等^[27]发现, 低含量的 V 离子掺杂到了 LiFePO_4 的晶格结构中并没有破坏 LiFePO_4/C 材料的物相, 掺杂后颗粒粒径约为 100 nm。 $\text{LiFe}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料在 0.1 C 时的比容量为 162.9 mAh/g, 约为理论容量的 95.8%, 在 10 C 循环后的可逆容量高达 112.7 mAh/g。

O 位掺杂是通过抑制反位缺陷来增强导电率, 常用 F、Cl 等离子。Huan Liu 等^[28]发现 Cl 掺杂可以有效地增大 LiFePO_4 的晶格参数, 改善结

构稳定性, 使其倍率性能、循环性能和离子扩散速率明显提升。Cl 掺杂的 LiFePO_4/C 电极在 0.1 C 下的初始容量为 164.1 mAh/g, 约为理论容量的 96.53%, 且在 10 C 的倍率下循环 500 次后, 其可逆容量为 105.3 mAh/g, 容量保持率为 91.5%, 远高于未掺杂的 LiFePO_4/C 电极材料 (62.7%)。

从本文的数据来看, 单元掺杂明显地改善了 LiFePO_4 的电化学性能, 其中 Fe 位掺杂和 O 位掺杂的效果都比 Li 位掺杂的效果好一些, 特别是 Fe 位掺杂 Ni 的电化学性能在单元掺杂的样本中比容量最大, 而 O 位掺杂 Cl 的样品的循环性能比未掺杂的更优。

2.2.2 多元掺杂

多元掺杂有两种情况: 一种是多种元素在同一位置的掺杂, 另一种是不同元素在不同位置的掺杂。

Baofeng Zhang 等^[29]采用水热法制备了在 Fe 位共掺杂 La、Ce 且形貌可控的 LFP@C 纳米复合材料。掺杂使 LiFePO_4 的载流子密度和电导率分别提高了约 10^{10} 倍和 10^5 倍。掺杂 5% 的 La 和 Ce 所得的 LC-LFP@C 在 50 C 的超高电流密度下有高达 112.2 mAh/g 的比容量, 即使在 100C 的超大电流密度下循环 500 次, 其比容量也能达到 101.1 mAh/g。

Yi-juLv 等^[30]采用湿法球磨-喷雾干燥-碳热还原 (WSC) 工艺制备了 V^{3+} 和 F 分别对 Fe 位和 O 位共掺杂的 LiFePO_4/C 正极材料。所得产物呈碗状形貌, 直径在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间, 由大量小于 100 nm 的纳米颗粒通过碳网络整合而成。 V^{3+} 和 F 共掺杂的 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}(\text{PO}_4)_{0.97}\text{F}_{0.03}/\text{C}$ 具有较好的电化学性能: 以 10 C 的倍率放电, 20°C 时比容量是 136 mAh/g, 0°C 时是 86 mAh/g, 比 LiFePO_4/C 高了 20 mAh/g。

Xuetian Li 等^[31]同样用 V 和 F 离子对 LiFePO_4 进行掺杂实验, 发现没有影响其结构。LFP-VF (掺杂后的 LiFePO_4) 的交换电流密度大于 LFP (未掺杂的 LiFePO_4), 说明 LFP-VF 的催化活性高于 LFP。LFP-VF 还表现出比 LFP 更大的锂离子扩散系数。LFP-VF 具有较高的容量、最佳的循环寿命和容量保持率。比容量分别为 165.7(0.1 C)、154.9(1.0 C) 和 124.9(10 C) mAh/g。在 1.0 C 倍率下循环 500 次, 放电容量为 148.2 mAh/g, 容量保持率为 95.7%。进一步证实了 V、F 离子共掺杂可以大大提高 LiFePO_4 的电化学性能。

Libin Gao 等^[32]用传统的高温固相法合成 Zr、Co 分别对 Li 位和 Fe 位的共掺杂样品是橄榄石结构的。研究发现, $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.0025}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 材料的倍率容量和循环稳定性随着 x 的增大而提升, 且在 $x=0.01$ 时达到最大值, 然后随 x 的进一步增加而下降。且在 $x=0.01$ 时, 材料 $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.0025}\text{Fe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4$ 在 0.1 C 的倍率下, 首次放电时的容量为 139.9 mAh/g, 在 50 次循环后的容量保持率为 85%。

多元掺杂同样显著提升了 LiFePO_4 的比容量, 增强了它们的循环稳定性。La、Ce 对 Fe 位掺杂的样品高倍率循环性能很强; Fe 位掺 V、O 位掺 F 的样品在常温、低温的工作性能好。

包覆改性和掺杂改性都可以使磷酸铁锂的性能得到一定的改观, 包覆改性是通过增加材料的比表面积以及锂离子的扩散面积提升性能; 而掺杂改性是从微观改变晶体的大小, 使锂离子有更宽广的扩散空间, 从而改善了性能。两种改性方法产生的复合材料都可以更好地适应各种工作需求, 为动力电池提供了更好的选择。

即使目前在改性方面取得了一定的成就, 但是未来所面临的材料添加的成本问题、结构问题及工艺控制问题依然存在, 发展的空间还是巨大的。

3 结 语

磷酸铁锂电池不仅在电动汽车领域占有一席之地, 2020 年 3 月 4 日中国移动发布了通信用磷酸铁锂电池产品集中采购的招标公告, 采购磷酸铁锂电池共计 6.102 亿 Ah (规格 3.2 V) 用以建设基础通信设备。这意味着磷酸铁锂电池在未来的很长一段时间内依然是锂离子电池家族中很重要的一员。因此, 发展和改进 LiFePO_4 的制备方法和改性方法仍然任重道远。

本文介绍了三种磷酸铁锂及其复合材料的制备方法, 并分析了其优势及有待改进的问题, 同时也对两种改性方法的研究进度进行概括。水热法适合小规模制备, 产物的化学性能较好; 碳热还原法适用于工业化生产。包覆改性和掺杂改性都可以有效地提升磷酸铁锂的性能, 也可以使其可以满足在低温环境和高倍率放电的需求。

磷酸铁锂电池的使用场景十分广泛, 它的高效性、稳定性及其低廉的原料成本使其在锂离子电池领域占据一席之地。对磷酸铁锂的性能进一

步优化, 以在更多更重要的领域发挥更好的发挥它的作用。未来留给磷酸铁锂的舞台依旧宏大。

参考文献:

- [1] 田柳文, 于华, 张文峰, 等. 锂离子电池的明星材料磷酸铁锂: 基本性能、优化改性及未来展望 [J]. *材料导报*, 2019(21):3561-3579.
- [2] TIAN L W, YU H, ZHANG W F, et al. The star material of lithium ion batteries, LiFePO_4 : basic properties, optimized modification and future prospects [J]. *Materials Reports*, 2019(21):3561-3579.
- [3] 陈继勇, 卢欣欣. 磷酸铁锂电池及其新能源汽车启动电源性能分析 [J]. *时代汽车*, 2019(200):54-55.
- [4] CHEN J Y, LU X X. Performance analysis on lithium iron phosphate battery as starting power for new energy automobile [J]. *Auto Time*, 2019(200):54-55.
- [5] [3] 胡斌, 王良秀, 吴国栋. 船用磷酸铁锂电池动力系统短路特性研究 [J]. *船舶工程*, 2019(10):105-110.
- [6] HU B, WANG L X, WU G D. Study on short current characteristics of marine lithium iron phosphate battery power system [J]. *Ship Engineering*, 2019(10):105-110.
- [7] [4] 罗剑锋, 马吉富. 5G 通信后备电源用磷酸铁锂电池系统的研制 [J]. *通信电源技术*, 2019(9):16-19.
- [8] LUO J F, MA J F. Development of lithium iron phosphate battery system for 5G communication backup power supply [J]. *Telecom Power Technology*, 2019(9):16-19.
- [9] [5] 高媛. 高性能锂离子电池正极材料磷酸铁锂的合成及改性研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [10] GAO Y. Synthesis and modification of LiFePO_4 as a cathode material for lithium-ion batteries [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [11] [6] Yuhua Sun, Qiang Zhao, Chunhui Luo, et al. A novel strategy for the synthesis of $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ using Fe-P waste slag and CO_2 followed by its use as the precursor for LiFePO_4 preparation [J]. *ASC Omega*, 2019, 4:9932-9938.
- [12] [7] Ondrej Cech, Ondrej Klvac, Petra Benesova, et al. Synthesizing a $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ composite with electrochemically prepared few-layer graphene [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 22:373-377.
- [13] [8] Yina Wu, Le Zhou, Guoqing Xu, et al. Preparation of hightap density LiFePO_4/C through carbothermal reduction process using beta-cyclodextrin as carbon source [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13: 2958-2968.

- [9] Longjiao Chang, Yafeng Wang, Shaohua Luo, et al. Carbothermal reduction preparation and performance of LiFePO_4/C by using ammonium jarosite extracted from vanadium slag as iron source[J]. *Ionics*, 2019, 25(12):5725-5734.
- [10] Shoufeng Yang, PeterY Zavalij, M Stanley Whittingham. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3:505-508.
- [11] 汪勇, 陈恩, 查红英, 等. 水热法合成纳米 LiFePO_4 材料[J]. *电源技术*, 2015(4):688-690+762.
- WANG Y, CHEN K, ZHA H Y, et al. Hydrothermal synthesis of LiFePO_4 nano-materials[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015(4):688-690+762.
- [12] Satish Bollojua, Rupesh Ronana, Shao-Tzu Wu, et al. A green and facile approach for hydrothermal synthesis of LiFePO_4 using iron metal directly[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220:164-168.
- [13] 李高峰, 李志敏, 宁涛, 等. 锂离子电池正极材料表面包覆改性研究进展[J]. *材料工程*, 2018(9):23-30.
- LI G F, LI Z M, NING T, et al. Research progress of cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018(9):23-30.
- [14] 吴关. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备、改性及电化学性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018: 12.
- WU G. Synthesis, modification and electrochemical performance of LiFePO_4 and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries[D]. WuHan: Wuhan University of Science and Technology, 2018: 12.
- [15] Xufeng Wang, Zhijun Feng, Juntong Huang, et al. Graphene-decorated carbon-coated LiFePO_4 nanospheres as a highperformance cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2018, 127:149-157.
- [16] Zheng Zhan, Mingming Wang, Junfeng Xu, et al. Modification of lithium iron phosphate by carbon coating[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14:10622-10632.
- [17] Juan Wang, Yi-Jie Gu, Wen-Li Kong, et al. Effect of carbon coating on the crystal orientation and electrochemical performance of nanocrystalline LiFePO_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 327:11-17.
- [18] JunkeOu, Lin Yang, Feng Jin, et al. High performance of LiFePO_4 with nitrogen-doped carbon layers for lithium ion batteries[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020.
- [19] Xufeng Wang, Zhijun Feng, Xiaolong Hou, et al. Fluorine doped carbon coating of LiFePO_4 as a cathode material for lithiumion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020.
- [20] T D Dong, X Wang, K C Zhu. High-rate and ultralong cycle-life LiFePO_4 nanocrystals coated by boron-doped carbon as positive electrode for lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390:481-488.
- [21] Yanshuang Meng, Yuzhu Li, Jun Xia, et al. F-doped $\text{LiFePO}_4/\text{N/B/F}$ -doped carbon as high performance cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476:761-768.
- [22] Yuan Gao, Kun Xiong, Hui Xu, et al. Enhanced high-rate and low-temperature electrochemical properties of $\text{LiFePO}_4/\text{polypyrrole}$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14:3408-3417.
- [23] Wélique Silva Fagundes, Farlon Felipe Silva Xavier, LaianeKalita Santana, et al. PANi-coated LiFePO_4 synthesized by a low temperature solvothermal method [J]. *Materials Research*, 2019, 22(1).
- [24] Wenyuan Duan, Mingshu Zhao, Yusuke Mizuta, et al. Superior electrochemical performance of a novel composite $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{CNTs}$ for the aqueous rechargeable lithium-ion battery[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020.
- [25] Zhaoyong Chen, Zeng Zhang, Qunfang Zhao, et al. Understanding the impact of K-doping on the structure and performance of LiFePO_4/C cathode materials[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19:119-124.
- [26] Ian D. Johnson, Ekaterina Blagovidova, Paul A Dingwall, et al. High power Nb-doped LiFePO_4 Li-ion battery cathodes; pilot-scale synthesis and electrochemical properties[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 326:476-481.
- [27] Shanshan Jiang, Yuansheng Wang. Synthesis and characterization of vanadium-doped LiFePO_4/C electrode with excellent rate capability for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 335:97-102.
- [28] Huan Liu, Shao-hua Luo, Sheng-xue Yan, et al. A novel and low-cost iron source for synthesizing Cl-doped LiFePO_4/C cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019:850.
- [29] Baofeng Zhang, Youlong Xu, Jie Wang, et al. Lanthanum and cerium Co-doped LiFePO_4 : morphology, electrochemical performance and kinetic study from -30°C to $+50^\circ\text{C}$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2019:322.
- [30] Yi-juLv, Bin Huang, Jia-xu Tan, et al. Enhanced low temperature electrochemical performances of LiFePO_4/C by V^{3+} and F^- co-doping[J]. *Materials Letters*, 2018, 229:349-352.
- [31] Xuétian Li, Lina Yu, Yonghui Cui, et al. Enhanced

properties of LiFePO_4/C cathode materials co-doped with V and F ions via high temperature ball milling route[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(50):27204-27213.

[32] Libin Gao, Zhengrui Xu, Shu Zhang. The co-doping effects of Zr and Co on structure and electrochemical properties of LiFePO_4 cathode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 739:529-535.

Research Progress on Preparation and Modification Technology of LiFePO_4

Zhang Rui, Liang Jinglong, Li Hui

(Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science And Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Lithium iron phosphate batteries have excellent performance and are widely used in many fields. This article briefly introduced three commonly used preparation methods of lithium iron phosphate, high temperature solid-state method, carbothermal reduction method and hydrothermal method, and analyzed and compared their advantages and disadvantages. At the same time, it summarized some results on coating modification and doping modification research in recent years.

Keywords: LiFePO_4 ; LiFePO_4/C ; Preparation process; Modification method

////////////////////////////////////
(上接第 26 页)

Study on the Technology of Preparing Active MgO and MOC from Magnesium Hydroxide

A Danchun^{1,2}, Xiao Xueying¹, Wen Jing¹, Dong Jinmei¹, Zheng Weixin¹, Chang Chenggong¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, Qinghai, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, China)

Abstract: The salt lakes in Qaidam area are rich in magnesium resources. Along with the development and utilization of lithium and potassium resources a large amount of magnesium-rich by-products will be produced as by-products. In order to improve the utilization rate of magnesium resources, this article uses $\text{Mg}(\text{OH})_2$ prepared from calcium carbide slag and MgCl_2 as raw materials to study the effect of the calcination process on the particle size, specific surface area, reactive MgO content and setting time of the calcined product. MOC specimens were prepared from the calcined products. The effects of calcining temperature and raw material ratio on the MOC specimens were studied. The results of the study show that the specific surface area of the calcined product decreases gradually with the increase of the calcination temperature and the extension of the holding time, and the particle size tends to decrease first and then increase. With the increase of calcination temperature and the extension of holding time, the reactive MgO content in the calcined product and the setting time of the calcined product increases gradually. When the calcination temperature of the raw material is 600°C , the molar ratio of reactive MgO to MgCl_2 is 6, and the Baume degree of the MgCl_2 solution is 27, the compressive strength of the MOC specimen is high, and the compressive strength gradually increases with age.

Keywords: Magnesium oxychloride cement; Magnesium hydroxide; Process of calcination; Raw material ratio; Compressive strength