

多孔 LiFePO_4 正极材料的研究进展

卢吉明, 周盈科, 田小慧

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 锂离子电池是高效、清洁的储能装置, 在便携式电子产品、储能设施和电动汽车等领域具有广泛的应用前景, 对于缓解能源危机和环境污染具有重要意义。橄榄石型 LiFePO_4 是最有前途的锂离子电池正极材料之一。然而, 相对低的本征电子电导率与锂离子扩散速率限制了 LiFePO_4 倍率性能的发挥, 阻碍其在动力锂离子电池领域的大规模商业化应用。纳米化是一种能有效改善 LiFePO_4 倍率性能的方法, 但纳米粒子存在表面能高, 易团聚结块, 性能衰减较快等问题。近些年的研究表明, 三维多孔结构的 LiFePO_4 兼具纳米与微米级活性材料的优点, 是 LiFePO_4 正极材料的研究热点和重要的发展方向。本文从合成方法、形貌结构、电化学性能以及结构-性能关系等方面系统总结多孔 LiFePO_4 材料的研究进展, 并展望其发展前景。

关键词: 磷酸铁锂; 多孔材料; 锂离子电池

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2327-18

锂离子电池具有其他传统二次电池无法比拟的优点, 如工作电压高、能量/功率密度高、循环寿命长、自放电率小、无记忆效应以及环境友好等^[1]。从 20 世纪 90 年代商业化以来已广泛应用于便携式电子产品、航空航天以及军事武器等领域。随着能源危机与环境污染问题的加剧, 新能源汽车及相应动力电池技术的发展已受到广泛关注^[2,3]。尽管锂离子电池具有许多优势, 广泛应用于动力电池领域还有一些亟待攻克的难题, 包括能量/功率密度、安全性、成本等方面。正极材料是锂离子电池的关键部分, 动力电池的性能和成本在很大程度上取决于正极材料。

目前主流的锂离子电池正极材料为钴酸锂 (LiCoO_2)、锰酸锂 (LiMn_2O_4)、三元材料 ($\text{LiNi}_{1-y-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$) 与磷酸铁锂 (LiFePO_4)^[4]。其中, 橄榄石型 LiFePO_4 自 1997 年被首次报道以来便备受瞩目^[5]。 LiFePO_4 具有较高的能量密度、超长的使用寿命、平稳的工作电压、良好的安全性、丰富的原材料储量以及绿色无污染等优点, 在锂离子动力电池领域具有良好的应用前景^[6,7]。

LiFePO_4 属于正交橄榄石型结构, 空间群 Pnma , 晶胞参数 $a=1.0329$ nm, $b=0.60072$ nm, $c=0.46905$ nm。晶相结构如图 1 所示, 其中 O 原子以稍微扭曲紧密六方堆积结构排列成八面体形状, 而 Fe 和 Li 存在于氧原子八面体的中心地带, 形成 FeO_6 八面体与 LiO_6 八面体,

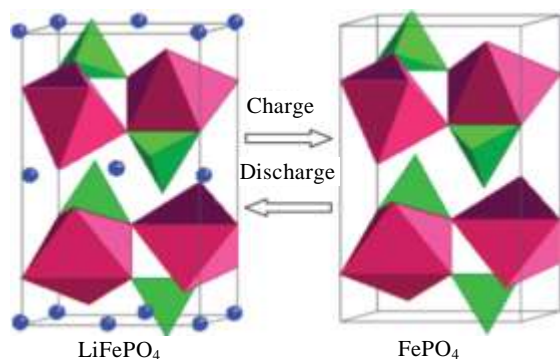
P 原子则处于四面体中 4c 位置与氧原子形成 PO_4 四面体。 LiO_6 八面体通过共有 2 个氧原子彼此连接, 相邻 FeO_6 八面体通过共有 1 个氧原子彼此连接, 形成锯齿状的 FeO_6 层, 使得锂离子的扩散路径受限。由于橄榄石型 LiFePO_4 中氧原子的堆积方式为密排六方结构, 限制了锂离子的自由移动空间, 延长了锂离子的扩散路径, 这直接导致锂离子扩散系数降低, 限制 LiFePO_4 高倍率性能的发挥。其次, 相邻 FeO_6 八面体采用共顶点方式连接, 与共棱连接八面体比较电子电导率较低。电子传导不到位会直接影响氧化还原反应的进行, 不利于 LiFePO_4 材料的充放电工作。据以往文献报道, 纯 LiFePO_4 在室温下的电子电导率仅为 $10^{-9}\sim 10^{-10}$ S cm^{-1} , 远低于 LiCoO_2 的 $\sim 10^{-3}$ S cm^{-1} 以及 LiMn_2O_4 的 $\sim 10^{-5}$ S cm^{-1} ^[8]。纯 LiFePO_4 中锂离子的扩散系数仅为 $10^{-13}\sim 10^{-14}$ m^2/s , 远低于 LiCoO_2 的 $\sim 10^{-9}$ m^2/s ^[6]。综上, 由于 LiFePO_4 特殊的晶体结构, 导致 LiFePO_4 材料的锂离子扩散系数与电子电导率较低, 极大地限制了容量的发挥与高倍率性能的提升, 改善 LiFePO_4 的电子电导率与锂离子扩散速率是研究的焦点。

目前 LiFePO_4 的改性方法大致可分为: (1) 添加导电添加剂, 改善 LiFePO_4 本征电子电导率低的问题^[9-11]; (2) 元素掺杂, 小剂量掺杂其他原子取代 Li^+ , Fe^{2+} 或者 O^{2-} 以提升锂离子扩散速率与电子电导率^[12-14]; (3) 形貌控制, 减小颗粒尺寸、制备多孔材料或形成其他特

收稿日期: 2016-08-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51372178); 湖北省杰出青年基金 (2013CFA021)

作者简介: 卢吉明, 男, 1991 年生, 硕士, 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081, E-mail: lujiming0101@163.com

图 1 LiFePO_4 材料的结构示意图Fig.1 Olivine structure of LiFePO_4 ^[8]

殊形貌（如纳米线和纳米片）等手段缩短锂离子的扩散路径，以利于锂离子传输^[15,16]。其中，减小颗粒尺寸是一种有效改善锂离子扩散的方法^[16]。相对于块状或微米级尺寸材料，纳米化 LiFePO_4 往往具有更高的比容量与倍率性能，归因于显著增加的比表面积及锂离子扩散的改善^[16]。然而，纳米化 LiFePO_4 在实际应用中也存在一些问题。首先，纳米级材料的高界面能容易引起粒子团聚结块，严重影响 LiFePO_4 电化学性能；其次，纳米级 LiFePO_4 表面电化学性质比微米级材料更复杂，在电极循环过程中形成固态电解质界面层，极大地影响电极材料性能的发挥^[17]。研究表明， LiFePO_4 的低倍率（ $<1\text{ C}$ ）性能受限于其活性材料颗粒尺寸，而高倍率性能则主要取决于 LiFePO_4 颗粒的连接状况^[18]。连接良好的纳米颗粒可以构成多孔微观结构，为提升 LiFePO_4 高倍率性能起到有效的促进作用。因此，研究开发多孔形貌的 LiFePO_4 对于提升其倍率性能具有重要的意义。

多孔材料是一类利用相互贯通或封闭的孔隙结构获得相关的物理、化学、力学等方面性能的功能结构一体化材料。多孔材料已经广泛应用于多相催化、吸附、分离、隔热、传感以及能量储存与转换等领域。与常规密实块体材料和纳米材料比较，三维多孔的电极材料具备如下优点^[15]：

- (1) 多孔通道可以保证电解液充分浸润电极材料；
- (2) 较高的比表面积可以促进电极与电解液界面之间的电荷转移；
- (3) 纳米级的孔壁厚度有利于缩短锂离子的扩散路径；
- (4) 多孔材料的纳米尺寸特征有利于活性材料的利用，可提高电极材料比容量与倍率特性；
- (5) 双连续的孔壁（活性材料）与孔洞（充满电

解液）可以在活性材料与电解液之间形成连续的传输扩散通道；

(6) 多孔材料的体积比能量略低于密实块体材料，但远高于纳米化电极材料的体积比能量；

(7) 三维多孔材料具备纳米尺寸特性但是却具有微米级的颗粒尺度，相对纳米颗粒更易于加工；

(8) 纳米颗粒涂布电极需要较多粘结剂，影响电极导电性与能量密度，而多孔材料较大的尺寸可以相对减少甚至不用粘结剂；

(9) 分布在活性材料中间的多孔间隙有助于抑制活性材料在循环过程中的团聚与结块；

(10) 多孔支撑结构有助于提升电极的稳定性，活性材料不易崩裂或从电极脱落；

(11) 多孔材料可以稳定地复合二次导电相从而提升 LiFePO_4 的本征电导率，有利于其电化学性能的提升。最终产物中导电相的存在可以减少甚至无需添加碳导电剂。

基于这些优越性，三维多孔 LiFePO_4 已形成研究热点并成为重要的研究方向。本文中，我们结合近些年来对多孔 LiFePO_4 的研究现状进行综述，系统总结三维多孔 LiFePO_4 的制备方法，分析所得材料的微观形貌和结构特征，阐述多孔属性对 LiFePO_4 电化学性能的影响，并对其研究前景加以展望。

1 多孔磷酸铁锂的制备方法

1.1 软模板法

软模板法一般在 LiFePO_4 多孔材料合成过程中添加表面活性剂作为结构导向剂，合成材料的孔结构取决于表面活性剂的选择、溶剂种类以及合成条件。软模板剂可以是有机表面活性剂或生物高分子，这些化合物能够引导 LiFePO_4 的生长并控制其微观结构。在软模板的作用下， LiFePO_4 前驱体可以组装成聚合态如胶束/泡囊形态、液晶相和聚合物/病毒链。由于软模板一般都是有机物，多孔 LiFePO_4 结构通常在软模板的降解与碳化后形成。同时，有机模板剂会热解形成无定形碳包覆在 LiFePO_4 孔壁，有效地提升其导电能力^[16]。

图 2a 是典型的软模板法制备多孔材料的示意图^[19]。图 2b~2e 是以 4 种常用表面活性剂为模板制备的多孔 LiFePO_4 ^[20-23]。软模板法制备多孔材料可以简要概括为 3 个阶段^[19]：(1) 前驱体物质与模板剂的相互结合与配位；(2) 固相物质的结晶与成相；(3) 模板材料的移除，得到最终产物。软模板法一般可以结合多种材料合成手段如溶胶凝胶法、水热法、溶剂热法或喷雾干燥法等使用。软模板剂的移除通常采用热处理分解或碳化过程实现。

典型的非离子表面活性剂主要是双亲性质的三嵌段聚合物 $H(-OCH_2CH_2)_x[-OCH(CH_3)CH_2]_y-OCH_2CH_2)_xOH$, 其中 $y=70$, $x=20$ 时简称 P123, $y=70$, $x=106$ 时称为 F127, $y=60$, $x=130$ 时称为 F108^[15]。这些有机表面活性剂在充当造孔剂的同时起到增碳的作用。Shi 等^[24]最先报道了使用 P123 为表面活性剂模板辅助制取介孔 FePO₄ 材料。前驱体与表面活性剂的比率 P123/(Fe+P)=0.039 时所合成的介孔 FePO₄ 具有高达 127 m²/g 的比表面积。在 1 与 3 C 放电倍率下比容量分别为 120 与 65 mAh/g, 性能优于当时报道的无定形或结晶型 FePO₄。随后, Shi 等^[25]更系统地研究了合成参数对介孔 FePO₄ 形貌、电化学性能的影响, 通过改进实验提高材料的性能。所得介孔结构的 FePO₄ 具备更小的电荷转移阻抗、更高的锂离子扩散速率, 在 0.1 C 时首次放电容量为 160 mAh/g, 之后保持在 135 mAh/g 左右, 3 C 放电容量为 85 mAh/g, 高倍率性能有一定的改善。在前面探索的基础上, 梁凤等^[26]采用 P123 为模板自组装合成了多孔结构的 LiFePO₄/C 材料, 所得材料比表面积为 75.34 m²/g, 首次充放电容量为 151.3 mAh/g。Sinha 等^[27]合成了具备 4 nm 与 50 nm 2 种孔径分布的多孔 LiFePO₄ 材料。双介孔结构中

大孔结构提供宽敞的电解液浸润路径, 小孔提供锂离子扩散路径, 有效提高了锂离子在 LiFePO₄ 中的扩散速率。材料 0.18 C 下放电容量接近 160 mAh/g, 高倍率 14.7 C 下放电容量达 56 mAh/g, 表现出优异的倍率性能。Kim 等^[22]研究了 P123 与 F108 两种不同表面活性剂对多孔 LiFePO₄ 电化学性能的影响, 发现同样条件下使用 P123 为表面活性剂能产生更多的石墨化碳以促进 LiFePO₄ 的电子传输能力, 核磁共振结果表明使用 P123 模板剂的样品结晶度高于使用 F108 的样品, 电化学测试显示前者 2 C 放电容量接近 140 mAh/g, 高于后者的 131 mAh/g。近年来, 黄富勤等^[28]采用溶剂热法在 P123 表面活性剂的辅助下制备了振实密度为 1.2 g/cm³ 具备鸟巢状分级结构的多孔 LiFePO₄, 分析了鸟巢状形貌的形成机理, 认为在溶剂热条件下前驱体沉淀结晶生成各向异性 LiFePO₄ 纳米片, 再在 P123 的作用下体系表面能降低发生定向团聚, 形成最终形貌。Yu 等^[20]采用微波辐照辅助法结合 P123 模板剂制备 3D 多孔 LiFePO₄ 微球(图 2b 所示)。多孔微球由 20~30 nm 的介孔与纳米颗粒均匀地组成, 材料表现出较小的电极极化(202.3 mV)与良好的充放电性能, 0.1 和 1 C 放电容量分别为 156.9 和 126.7 mAh/g, 1 C 下比能量密度为 398.5 kWh/kg。

嵌段化合物中 F127 和 F108 也是制备多孔 LiFePO₄ 常用的软模板剂。Wu 等^[29]使用 F127 为模板剂合成了 LiFePO₄ 纳米粒子高度分散嵌入纳米多孔碳基体的复合材料, 其中 F127 作为纳米造孔剂并热解形成多孔碳基体, 为 LiFePO₄ 纳米粒子提供支撑作用。多孔碳不仅提供高效的 3D 导电网络增加锂离子与电子的扩散与传导路径, 纳米碳孔洞还可以作为电解液容器在材料高倍率充放电时为锂离子的传播扩散提供弹性缓冲。因此, 材料在 0.25 C 倍率下放电容量接近 140 mAh/g, 10 C 下放电容量为 85 mAh/g, 甚至在 230 C 倍率下依然保持 42 mAh/g 的放电比容量, 1.5 C 循环 700 次后容量保持率为 97%, 且库伦效率始终保持为 100%, 表现出优异的电化学性能。Doherty 等^[30]系统探索了软模板剂 F127 与 F108 添加量、热解温度等条件对多孔 LiFePO₄ 形貌、电化学性能的影响, 发现低剂量表面活性剂添加量更有利于改善多孔 LiFePO₄ 性能, 高剂量模板剂热解产生多余的碳不仅降低活性物质含量, 堵塞孔通道, 而且减少介孔结构并增加微孔结构, 不利于多孔 LiFePO₄ 高倍率性能发挥。高热解温度有利于烧成品结晶度的提升, 同时提升残留碳的导电性。优化后的多孔材料表现出优异的电化学性能, 0.1 C 放电容量为 164 mAh/g, 接近 LiFePO₄ 理论容量(170 mAh/g), 5 和 10 C 放电容量

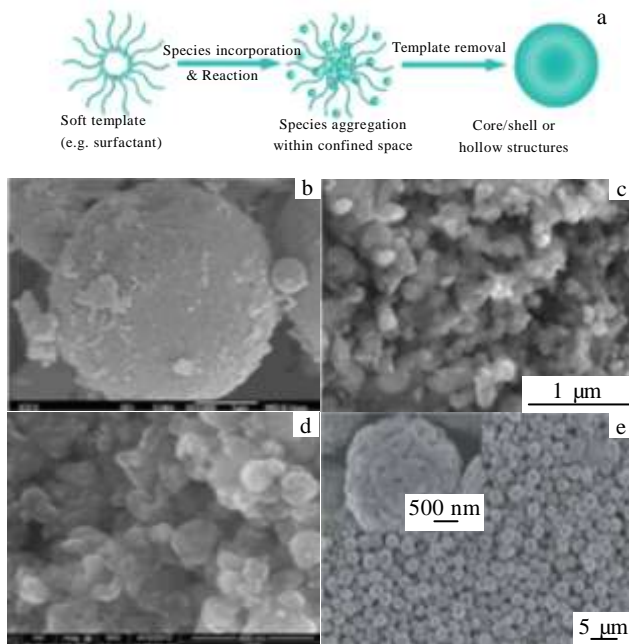


图 2 软模板法合成多孔 LiFePO₄ 示意图以及 4 种常用表面活性剂为模板制备的多孔 LiFePO₄

Fig.2 Schematic of porous LiFePO₄ materials synthesized via soft template method^[19] (a) and porous LiFePO₄ prepared from four kinds of commonly used surfactants as templates: (b) P123^[20], (c) F127^[21], (d) F108^[22], and (e) CTAB^[23]

分别为 124 和 113 mAh/g。Wu 等^[21]报道了使用 F127 软模板剂合成 LiFePO₄ 与介孔碳纳米片复合材料 (图 2c)。他们指出,可溶性酚醛树脂作为介孔碳纳米片前驱体,其中大量的酚羟基不仅能通过氢键与 F127 的疏水 EO 链相互作用,而且还能与无机的 LiFePO₄ 前驱体起到配位作用。随着溶剂乙醇的挥发,它们之间的相互作用增强,自组装成 LiFePO₄ 与碳纳米片前驱体,经热处理分解 F127 与碳化酚醛树脂后得到最终产物。该材料表现出良好的倍率性能,5 与 10 C 放电倍率下的放电比容量分别为 122.1 和 102.1 mAh/g。Sun 等^[31]也合成出类似的 LiFePO₄/C 介孔复合材料。Wu 等^[32]在之前的基础上添加碳纳米管 (CNTs) 合成出 CNTs 与介孔碳纳米片共同改性的 LiFePO₄ 复合材料 (LiFePO₄@CNTs/CNSs)。样品在 5 和 10 C 放电倍率下比容量分别为 136.3 和 122.4 mAh/g,且在 20 C 下仍具有 115.1 mAh/g 的放电比容量,比之前报道未复合 CNTs 的 LiFePO₄/meso-CNSs 倍率性能有较大提升。10 C 下循环 1000 次后容量保持率为 90%,平均库伦效率为 99.7%,表明该材料具备良好的循环性能和充放电效率。

除了非离子型表面活性剂,阳离子型表面活性剂溴化十六烷基三甲铵 (CTAB) 也常用于制取多孔 LiFePO₄ 材料。Lee 等^[33]采用 CTAB 为模板剂合成出一次球形纳米颗粒构成的中空球形 LiFePO₄, 该材料 0.1 与 50 C 放电容量分别为 150 和 100 mAh/g, 倍率性能良好。Liang 等^[34]采用 CTAB 表面活性剂制备出纳米颗粒连接而成的多孔 LiFePO₄, 比表面积达 109.73 m²/g, 0.1 与 1 C 下放电容量分别为 152.1 和 111 mAh/g。Xing 等^[35]报道了 CTAB 与淀粉热解形成的 3D 连续且均匀的多孔碳网络复合 LiFePO₄ 材料, 20 C 倍率下放电容量为 95 mAh/g, 且循环 1200 次之后容量仍达 74 mAh/g, 容量保持率为 80%, 循环期间库伦效率均接近 100%, 表现出优异的倍率特性与循环性能。Trocoli 等^[36]和 Cho 等^[23]分别报道了使用 CTAB 为表面活性剂制备介孔 LiFePO₄。Cho 等根据表面活性剂浓度的不同, 制备出直径为 3~7 μm、振实密度为 1.3~1.5 cm³/g 的规则介孔球形 LiFePO₄/C 复合材料 (图 2e), 在 0.1 C 倍率下的体积能量密度高达 190 mAh cm⁻³, 30 C 高倍率下放电容量达 80 mAh/g, 表明材料具备良好的能量密度与功率密度。

除了上述使用较多的表面活性剂之外, 聚异丁烯-聚环氧乙烷嵌段化合物 (PBI-b-PEO)^[37]、十二烷基硫酸钠^[38]、亲水碳纳米粒子^[39]、月桂酸^[40]、聚环氧乙烷 (PEO)^[41]、聚乙烯醇 (PEG)^[42]等表面活性剂也被用于制备多孔 LiFePO₄ 材料。Choi 等^[40]使用月桂酸

为表面活性剂结合溶胶凝胶法制备出多孔纳米 LiFePO₄ 材料, 在 1 与 10 C 倍率下的放电比容量分别为 157 和 123 mAh/g。Mosa 等^[37]采用软模板剂 (PBI-b-PEO) 导向的溶胶凝胶法结合浸涂过程制备了约 300 nm 厚的介孔 LiFePO₄ 薄膜。粒径约 50 nm 的 LiFePO₄ 组成有序的三维互联介孔薄膜结构, 有效提升了材料的电导率、锂离子扩散速率以及循环稳定性, 在 10 μA/cm² 电流密度下充放电 1000 次后容量保持为 158 mAh/g。

生物模板相对来说是一种丰富、易得的可再生模板材料。作为合成模板的替代品, 生物模板能够产生复杂、分层次的多孔结构。目前生物模板已大量应用于多孔材料的合成制备^[15]。Xia 等^[43]使用天然螺旋藻为模板成功制备了具备分层次微观结构的 LiFePO₄/C 材料。主要合成过程如图 3 所示, LiOH、H₃PO₄、FeSO₄ 和葡萄糖混合形成均匀的前驱体溶液, 再将活体螺旋藻加入前驱体溶液并搅拌, 螺旋藻能吸附金属离子。接着进行水热反应促使前驱体成核生长, 最后煅烧除去螺旋藻模板得到 LiFePO₄ 材料。SEM 表征显示粒径 50~400 nm 的 LiFePO₄/C 粒子互相连接形成螺旋多孔分层次结构, 材料的比表面积为 22.03 m²/g, 平均孔直径为 25 nm。得益于其螺旋多孔分层次形貌, LiFePO₄/C 表现出优异的电化学性能, 5 C 倍率下放电容量达 110 mAh/g。Liu 等^[44]和 Wang 等^[45]先后报道了烟草花叶病毒 (TMV) 为模板的 LiFePO₄ 电极制备。Liu 等^[44]采用 TMV 为模板制备了金属镍、钛以及 LiFePO₄ 多层功能材料自组装的电极。TMV 半胱氨酸 (TMVcys) 硫醇基与金属原子之间产生共价键相互作用, 利用这一原理, 他们首先将 TMVcys 自组装到不锈钢集流体上制得模板阵列电极, 接着将 Ni 化学沉积至 TMV 表面, 然后将 Ti、LiFePO₄ 通过磁控溅射沉积过程先后沉积至电极表面, 并于 500 °C 下热处理 2 h 得到最终产物。所得电极活性物质负载量为 1.65 mg, 电极在 0.1 C 倍率下放电容量达 158 mAh/g, 为理论容量的 93%, 包覆碳之后的电极同一倍率下容量达理论容量的 98%, 10 与 20 C 高倍率下的放电容量分别为 110 与 70 mAh/g。

此外, Zhang 等^[46]使用酵母菌为结构模板和碳源, 制备了直径为 4.76 μm 的介孔 LiFePO₄/C 微球复合材料 (MP-LiFePO₄/C-NC-MS), 其振实密度高达 1.74 g/cm³, 比表面积为 203 m²/g, 在 0.1 与 10 C 倍率下的放电容量分别为 158.5 和 122 mAh/g, 综合性能良好。Kageyama 等^[47]报道了以铁还原菌产生的生物磷酸亚铁微球为前驱体通过水热法制备 LiFePO₄ 的研究。此外, 生物材料如花粉颗粒^[48]、淀粉^[49]、卤虫卵壳^[50]



图 3 天然螺旋藻为模板制备多孔 LiFePO₄ 合成示意图

Fig.3 Schematic illustration of the spirulina-templated porous LiFePO₄/C^[43]

以及农作物秸秆^[51]等都曾被用于制备高性能的多孔 LiFePO₄ 正极材料。

1.2 硬模板法

软模板法能有效制备不同多孔形貌的 LiFePO₄，然而当 LiFePO₄ 的结晶成相温度高于软模板剂的消除温度时，采用软模板法难以得到高度结晶的有序多孔材料。在较低温度移除模板后，没有模板的支撑作用，较高温度下热处理结晶通常会造成多孔结构的坍塌与破坏^[15]。与软模板不同的是，硬模板由于其刚性结构通常不会在与前驱体物质相互作用过程中产生变化，可为多孔材料合成提供稳定的支撑结构。硬模板一般有预制多孔固体材料、阳极氧化铝薄膜以及胶体晶体颗粒（如 SiO₂ 或聚合物微球模板）。硬模板法可分为纳米铸模法与胶体晶体模板法。

1.2.1 纳米铸模法

顾名思义，纳米铸模法是以多孔模板材料为结构框架，往框架里注入前驱体物质，热处理成相后移除模板得到多孔材料的制备方法。纳米铸模法的模板要求具备高热稳定性，如介孔 SiO₂、介孔碳或者阳极氧化铝等^[15,16]。模板移除方法视模板不同而定，如介孔 SiO₂ 一般用 HF、热 NaOH 或 KOH 溶液刻蚀，阳极氧化铝模板常用 HCl 或 NaOH 溶液移除^[15]。由于碳材料可以有效提升 LiFePO₄ 导电性，因此一般不会移除多孔碳材料模板。

介孔二氧化硅中 KIT-6 与 SBA-15 是常用的纳米铸模硬模板。KIT-6 与 SBA-15 一般在酸性介质中以三嵌段化合物模板（如 P123）为结构导向合成^[52]，具备尺寸合适的介孔以容纳流体形态的前驱体。KIT-6 是由 4.5~10 nm 的介孔与 2~4 nm 厚度孔壁组成的有序立方介孔结构，其结构与模板作用机理如图 4a 所示^[15]。图 4b 是 SBA-15 高度有序的二维六方介孔结构，孔直

径一般为 4.6~11.4 nm，壁厚为 3.1~6.4 nm^[15]。KIT-6 与 SBA-15 可以直接用于纳米铸模制备多孔 LiFePO₄，或先用于制备多孔碳基体，再利用碳基体为模板制备多孔 LiFePO₄。

Lim 等^[52]使用自制的 SBA-15 为硬模板，多次浸渍吸收 LiFePO₄ 前驱体溶液后于 120 °C 下烘干，在 300 °C 下预烧 5 h，并使用 1 M NaOH 润洗除去硬模板后在氩氢气氛下 700 °C 煅烧 5 h 制得 LiFePO₄ 纳米线。

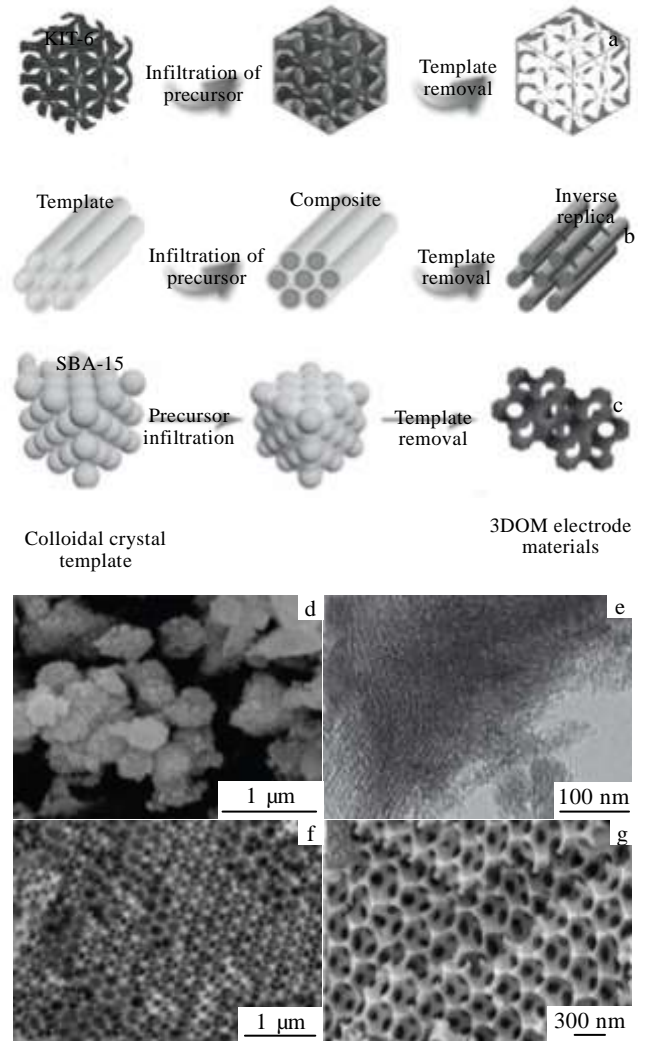


图 4 以 KIT-6 与 SBA-15 为硬模板合成多孔材料和胶体晶体模板法制备 3DOM LiFePO₄ 示意图，以及各种方法制备的 LiFePO₄ 材料形貌

Fig.4 Schematic illustration of the nanocasting process in mesoporous silica KIT-6 (a) and SBA-15 (b)^[15], and colloidal crystal template method to prepare 3DOM electrode materials^[15] (c); morphologies of hollow LiFePO₄ materials nanocast from KIT-6^[52] (d), mesoporous LiFePO₄/C materials nanocast from CMK-3^[53] (e), 3DOM LiFePO₄ materials prepared by

PMMA colloidal crystal template^[54] (f), and 3DOM/m LiFePO₄ synthesized by dual templating method^[17] (g) 似地, 他们使用自制 KIT-6 立方介孔模板制得中空 LiFePO₄ 材料, SEM 形貌如图 4d 所示。2 种形貌的 LiFePO₄ 具有类似约 20 nm 的晶粒尺寸, 中空 LiFePO₄ 的比表面积达 103 m²/g, 有序介孔孔径为 5.6 nm。中空 LiFePO₄ 材料在 0.5 C 下放电容量为 165 mAh/g, 15 C 放电比容量为 152 mAh/g, 表现出良好的倍率特性。

有序多孔碳材料由于具有高孔隙率、高度有序的孔隙结构、高热稳定性以及高导电性等特殊性质而被作为模板用于制备高比表面积、高导电性的多孔 LiFePO₄。Wang 等^[53]使用 SBA-15 为模板通过纳米铸模法制备多孔碳材料 CMK-3, 再以 CMK-3 为模板制备有序多孔 LiFePO₄/C 复合材料 (图 4e)。所制得 CMK-3 模板比表面积高达 1458 m²/g, LiFePO₄/C 复合材料的比表面积达 190 m²/g。CMK-3 平均孔径大小为 6.73 nm, LiFePO₄/C 的孔径分布小于 4.3 nm, 表明 LiFePO₄ 部分占据 CMK-3 模板的孔隙。材料在 0.1 C 倍率下放电容量高达 162.5 mAh/g, 循环 100 次后容量依为 162 mAh/g, 几乎没有衰减。10 C 倍率下放电容量接近 120 mAh/g, 1000 次循环后相对起始容量保持率达 91%, 循环过程中库伦效率保持为 100%, 表明材料同时具有良好的倍率性能与循环稳定性。Hill 等^[55]使用 KIT-6 介孔 SiO₂ 制备立方介孔碳材料基体, 并以此为模板制备高比表面积的多孔 LiFePO₄。多孔 LiFePO₄ 的比表面积高达 886 m²/g, 平均孔直径为 6.2 nm。在 0.2 与 20 C 倍率下放电容量分别为 163 与 128 mAh/g, 在 10 C 倍率下的放电容量为商业化 LiFePO₄ 材料的 3 倍。同时, Yang 等^[56]也报道了使用自制的 SBA-15 制备 CMK-3 多孔碳, 再以 CMK-3 多孔碳制备连续多孔 LiFePO₄/C 复合材料的研究结果。

除了 SBA-15 与 KIT-6 有序介孔 SiO₂ 材料, 其他多孔 SiO₂ 材料也用于制备多孔碳材料模板, 再形成多孔 LiFePO₄/C 复合材料。Doherty 等^[57]使用块体多孔 SiO₂ 为模板通过纳米铸模制备块体多孔碳, 再渗入 LiFePO₄ 前驱体, 经干燥煅烧后制得块体多层次多孔 LiFePO₄/C 复合材料。材料比表面积达 160 m²/g, 平均晶粒尺寸为 51 nm。750 °C 煅烧样品表现出最佳的电化学性能, 0.1 C 放电容量为 140 mAh/g, 5 C 放电容量达 100 mAh/g。Cheng 等^[58]使用不同尺寸的 SiO₂ 胶体制备介孔碳材料, 再将 LiFePO₄ 负载到碳基体上制得多孔 LiFePO₄/C 复合材料。所得样品比表面积达 279 m²/g, 0.1 C 倍率下放电容量为 161 mAh/g, 10、20 和 50 C 倍率下循环 200 次后放电容量分别为 123, 106 和 50 mAh/g, 表现出优异的倍率特性与循环稳定性。

此外, 一些其他模板也被用于制备多孔碳材料负载的 LiFePO₄/C 复合材料, 如多孔镍^[59]、MgO^[60]、碳气凝胶^[61]、泡沫碳^[62]、介孔碳微球^[63]、科琴黑^[64]以及聚碳酸酯^[65]等。Tang 等^[59]使用多孔镍为模板, 通过化学气相沉积法 (CVD) 制备 3D 多孔石墨烯基质, 再与固相反应制得的 LiFePO₄ 液相混合, 干燥后得到三维 Graphene/LiFePO₄ 复合材料。多孔石墨烯电导率高达 600 S cm⁻¹, 方块电阻低至 1.6 Ω·sq⁻¹, 显著改善了 LiFePO₄ 的导电性。复合材料在 0.2 与 10 C 倍率下放电容量分别为 158 和 109 mAh/g。Roh 等^[60]以 MgO 为模板制备介孔碳材料, 再通过微波加热 LiFePO₄/C 前驱体制得介孔 LiFePO₄/C 复合材料。材料最大孔直径为 50 nm, 平均孔径约为 20 nm。复合材料具备极好的倍率性能, 0.1 C 倍率下放电容量为 160 mAh/g, 10 C 下容量达 144 mAh/g, 30 C 放电时容量依然高达 135 mAh/g, 且 0.1 C 循环 100 次后容量几乎无衰减。

1.2.2 胶体晶体模板法

胶体晶体模板法是一种制备高度有序多孔材料的常用方法, 所得材料孔洞互相连接且孔径尺寸较大, 一般为大尺寸的三维有序介孔 (3DOM) 或大孔 (3DOM), 通过控制胶体晶体模板尺寸可调节材料孔洞尺寸。图 4c 为胶体晶体模板法制备 3DOM 材料示意图。3DOM 材料在改善锂离子电池性能上有独特的优势: 首先, 数百纳米的三维大孔结构能使电解液更好地深度渗入活性材料之间; 其次, 数十纳米厚的 3DOM 材料孔壁可以显著缩短锂离子扩散路径; 再次, 3DOM 材料是一种多孔互连的块状材料, 导电性高于松散聚集的纳米颗粒, 而且能减少电极材料工作过程中的副反应^[66,67]。胶体晶体模板应当具备以下几个特性: (1) 单分散性好, 且粒径均匀; (2) 化学性质稳定, 在制备过程中不会与其他材料发生反应但能充分被润湿; (3) 易于被移除。基于此, 常用的胶体晶体模板有聚苯乙烯 (PS) 微球、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球以及二氧化硅微球等^[68]。

Lu 等^[69]以聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯微球为胶体晶体模板, 将 LiFePO₄ 前驱体与模板按 1:3 体积比混合, 干燥后在氮气氛下 400 °C 预烧 8 h, 再于 600~800 °C 煅烧得到多孔 LiFePO₄ 材料。结果表明, 700 °C 下煅烧的样品具备最佳的多孔形貌与可观的容量, 低倍率下放电容量达 150 mAh/g, 5.9 C 倍率下放电容量为 100 mAh/g。Cui 等^[67]利用聚苯乙烯 (PS) 胶体晶体模板制备了高度有序三维大孔结构的磷酸铁正极材料。所用 PS 模板直径约为 250 nm, 制得的 3DOM 磷酸铁孔径约 250 nm, 壁厚约 10 nm, 10 mA/g

恒电流密度下充放电容量为 110 mAh/g, 50 次循环后容量保持率为 90%。Doherty^[54]等使用 PMMA 模板制备了分层次多孔 LiFePO_4 电极材料, 并系统探究了模板尺寸对 LiFePO_4 孔洞尺寸的影响, 以及孔洞尺寸对电极材料电化学性能的影响。结果表明, 直径 270 nm 的 PMMA 模板产生的孔径最大 (如图 4f 所示), 比表面积约为 $46 \text{ m}^2/\text{g}$, PMMA 分解残留碳含量为 7.1%, 有利于促进电解液渗入活性材料, 提升材料的电化学性能。材料 0.1 C 倍率下放电容量为 160 mAh/g, 5 C 容量达 115 mAh/g, 且 2 C、5 C 以及 10 C 循环 50 次后容量无明显衰减。Vu 等^[17]同时使用 PMMA 与 F127 为模板, 通过胶体晶体模板法与软模板法相结合的双模板法制备同时具备大孔、介孔以及微孔 (3DOM/m) 结构的多孔 LiFePO_4 材料。SEM 形貌如图 4g 所示, LiFePO_4 块体由三维有序互联的大孔网络构成, 孔壁包含有介孔或微孔, 材料比表面积高达 $200 \text{ m}^2/\text{g}$, 较大地提高了反应活性面积, 材料的库伦效率约为 98%, 在 0.2、8 和 16 C 倍率下的放电容量分别为 150、78 和 64 mAh/g。

此外, Moriguchi 等^[70]、Yim 等^[71]和 Ni 等^[72]也分别进行了胶体晶体模板法制备 3DOM LiFePO_4 材料的研究。Yim 等^[71]使用表面活性剂 Brij 78 改性 PS 以赋予其亲水性, 再将 LiFePO_4 前驱体水溶液渗入 PS 胶体晶体模板中, 干燥、煅烧并移除模板得到 3DOM LiFePO_4 材料。材料平均孔径为 400 nm, 孔壁厚度和深度约为 100 nm。热重分析结果表明来自模板热解残留的碳含量为 23%~28%, 大孔结构的块状 LiFePO_4 比表面积仅 $7.71 \text{ m}^2/\text{g}$ 。材料低倍率下首次充放电容量为 158 mAh/g, 1 和 5 C 倍率下放电容量为 100 和 70 mAh/g。Ni 等^[72]以 450 nm 直径的 SiO_2 胶体晶体为模板制备 3DOM 形貌的多孔碳材料, 再以 3DOM 碳为基体制备出粒径约 200 nm 且均匀分布于碳基体孔中的 LiFePO_4 纳米材料。碳基体在复合电极中不仅起到支撑 LiFePO_4 纳米颗粒形成三维多孔结构的作用, 而且为电解液提供开放互联的渗入孔道, 此外, 3DOM 碳基体还可以限制 LiFePO_4 纳米颗粒的团聚与长大。因此, LiFePO_4 的导电率与锂离子扩散速率都得到了有效的改善。材料 0.1 C 首次充放电容量达 152.3 mAh/g, 5 C 倍率放电容量为 112 mAh/g, 循环 100 次容量无明显衰减。

1.3 非模板法

与模板法相比, 非模板法虽然不能制得规则有序的孔隙结构, 但操作方便、合成步骤少, 是一种简单的多孔材料合成策略。常用非模板法有水热自组合法^[73]、溶剂热自组合法^[74]、溶胶凝胶法^[10]、碳热还原

法^[75]、喷雾干燥法^[76]以及一些其他合成方法^[77,78]等, 或 2 种以上方法结合进行制备。

1.3.1 普通多孔 LiFePO_4

溶胶凝胶法是一种常用的多孔 LiFePO_4 制备方法。溶胶凝胶法一般结合碳热还原制备纳米多孔 LiFePO_4/C 复合材料。溶胶凝胶法制备多孔 LiFePO_4/C 复合材料多采用柠檬酸铁原料或添加柠檬酸。图 5a 所示为采用柠檬酸铁的溶胶凝胶法制备多孔 LiFePO_4 示意图。柠檬酸根在溶胶凝胶法制备多孔 LiFePO_4/C 复合材料中起到重要的作用: (1) 柠檬酸根在惰性气氛下热解会产生大量挥发气体 (主要由 CO 和 CO_2 组成), 从而在块状 LiFePO_4 上造孔; (2) 柠檬酸根热解形成碳原位包覆在 LiFePO_4 孔洞上, 不仅可以增加导电性, 而且可以抑制 LiFePO_4 晶粒长大, 防止孔隙堵塞; (3) 柠檬酸根热解产生还原性气氛可以将三价铁还原为二价铁, 促进 LiFePO_4 晶相形成, 而不需要外加还原性气氛^[79,80]。

Dominko 等^[9,79,82-85]早期以柠檬酸铁为原料采用溶胶凝胶法进行了制备多孔块状 LiFePO_4/C 复合材料的系列研究, 并探究了多孔属性对 LiFePO_4/C 复合材料电化学性能的影响。发现所得 LiFePO_4 一般呈分层次纳米多孔块体形貌 (颗粒直径一般在 $20 \mu\text{m}$ 以上), 振实密度达 $1.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ ^[79]。图 5b 是溶胶凝胶法制备 LiFePO_4

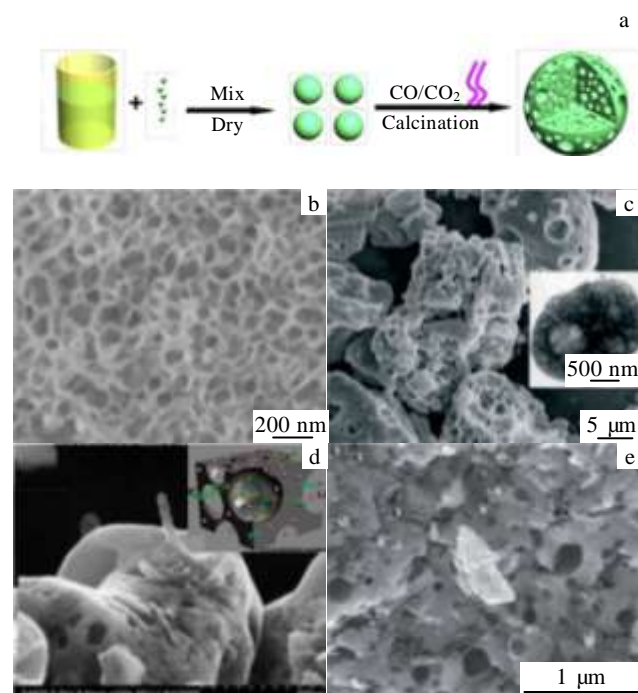


图 5 溶胶凝胶法合成多孔 LiFePO_4 示意图以及溶胶凝胶法合成的各种 LiFePO_4 材料形貌

Fig.5 Schematic illustration of porous LiFePO_4 prepared by

sol-gel method^[80] (a) and morphologies of porous LiFePO₄ synthesized by sol-gel method: (b) LiFePO₄^[79], (c) LiFePO₄/C/RuO₂ composites^[9], (d) LiFePO₄-CNT composites^[10], and (e) LiFePO₄/N-CNTs materials^[81]

的典型 SEM 图。图中所示纳米孔隙结构增大了电解液与电极之间的反应活性界面, 深入渗透的电解液为锂离子的快速扩散提供了便捷的路径。此外, 由柠檬酸根热解形成数纳米厚的碳层原位包覆在孔隙结构中, 既能保证锂离子的顺利扩散, 又能有效增加 LiFePO₄ 的导电性 (电导率为 $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 是本征 LiFePO₄ 的 5 倍)^[83, 85]。材料在 0.2 C 放电倍率下容量为 149 mAh/g, 1 和 5 C 倍率下放电容量分别达 140 和 120 mAh/g, 且 0.5 C 循环 150 次后容量无明显衰减^[82]。

鉴于原位热解碳在 LiFePO₄ 孔洞之间包覆不均匀, Hu 等^[9]使用 RuO₂ 为导电添加剂修复碳层缺陷, 进一步提升 LiFePO₄ 的倍率性能, 所得材料形貌如图 5c 所示。RuO₂ 具备高电子电导率与锂离子快速渗透能力, 且能与 LiFePO₄ 以及碳层形成稳定的接触界面, 因此使用 RuO₂ 能使多孔 LiFePO₄ 的孔隙结构“金属化”, 修复不完整的碳导电网络。材料在 0.1 C 下放电容量为 140 mAh/g, 充放电平台之间的电压间隔减小至 36 mV (LiFePO₄/C 为 51 mV), 表明材料充放电过程中的极化明显减小。LiFePO₄/C/RuO₂ 复合材料在 10 与 20 C 倍率下放电容量分别为 93 和 72 mAh/g, 而参比样 LiFePO₄/C 同倍率下已衰减至几乎无可逆容量。

虽然 RuO₂ 添加剂可极大地改善 LiFePO₄ 的电化学性能, 然而钌元素的稀缺与昂贵使其应用受限。Zhou 等^[10]报道了使用一维碳纳米管替代 RuO₂ 作为导电添加剂制备多孔 LiFePO₄-CNT 复合材料的研究 (图 5d)。与 RuO₂ 比较, CNTs 不仅相对廉价, 而且能均匀分散至多孔 LiFePO₄ 表面, 并嵌入 LiFePO₄ 孔壁之中, 足够长的 CNTs 可以作为“电缆”连通数个孔隙结构单位, 同时与其他的 CNTs 连接成三维导电网络, 有效减少 LiFePO₄ 颗粒内部惰性区域的存在, 促进电荷转移与锂离子扩散。因此, LiFePO₄-CNT 复合电极表现出优异的倍率特性, 在电流密度 10、500 和 1000 mA/g 下放电容量分别为 159、126 和 110 mAh/g, 高于同倍率下 LiFePO₄ 的 142、80 和 68 mAh/g。Yang 等进一步研究氮掺杂碳纳米管 (N-CNTs)^[81] 与石墨烯^[80] 作为导电添加剂对多孔 LiFePO₄ 性能的影响。N-CNTs 改性的 LiFePO₄ 形貌如图 5e 所示。相比 CNTs 而言, N-CNTs 具备较多活性缺陷位点且具备亲水性能, 有利于在多孔 LiFePO₄ 中分散均匀。此外, N 原子可为导带提供载流子进一步提升 CNTs 的电子电导率。LiFePO₄/N-CNTs 在 0.1 C 下放电容量为 138 mAh/g, 而同条件下

LiFePO₄/CNTs 的放电容量仅为 113 mAh/g, 表明 N-CNTs 改性有助于进一步提升多孔 LiFePO₄ 的性能^[81]。与一维 CNTs 比较, 二维石墨烯具备更佳电子电导率、结构以及超大的比表面积, 可以与多孔 LiFePO₄ 形成更大的接触界面、提供更高效的导电网络。LiFePO₄/graphene 材料在 0.1 C 倍率下循环 100 次后可逆容量达 146 mAh/g, 是 LiFePO₄ 的 1.4 倍, 表明添加石墨烯对 LiFePO₄ 性能有良好的促进作用。

使用柠檬酸^[86] 或聚苯胺^[87] 为碳源的溶胶凝胶法制备多孔 LiFePO₄/C 复合材料的基本原理与上述方法类似。Kim 等^[86] 同时添加柠檬酸与蔗糖 2 种碳源, 其中蔗糖产生的碳层同时包覆 LiFePO₄ 外表面和孔内部, 并且加固柠檬酸热解原位包覆的碳层。经改良后的溶胶凝胶法制备的多孔 LiFePO₄/C 复合材料具有良好的倍率性能与循环性能, 10 C 倍率下循环 100 次后的可逆容量达 118.5 mAh/g。Qin 等^[87] 使用聚苯胺为碳源制备的多孔 LiFePO₄/C 复合材料在 0.1 C 放电倍率下的容量为 169.6 mAh/g, 几乎接近理论容量, 20 C 倍率下的放电容量高达 141.9 mAh/g, 且循环 200 次之后容量保持率高达 95%。可见以聚苯胺为碳源的溶胶凝胶法是一种有前景的制备多孔 LiFePO₄/C 复合材料的方法。

溶剂热、水热法以及多元醇回流法制备的无定形多孔 LiFePO₄ 多为纳米片堆积形貌^[11], 有少数呈纳米颗粒聚集成块^[88]、星形^[89]、纺锤状^[90] 或哑铃状^[91] 形貌。纳米片或纳米颗粒聚集形貌有利于增大 LiFePO₄ 的活性表面积, 电解液可以便利地渗入片层之间, 且薄片状形貌允许锂离子快速地从表面扩散, 减少内部惰性区域的存在。Wu 等^[11] 使用三甘醇为溶剂的回流反应制备出片状 LiFePO₄/CNTs/graphene 复合材料 (图 6a)。三甘醇的沸点为 240 °C, 且三甘醇本身具有良好的还原性, 因此反应不需要额外的惰性气氛保护, 且无需后续的高温煅烧处理。LiFePO₄/CNTs/graphene 复合材料在 10 mA/g 电流密度下放电容量达 166 mAh/g, 非常接近理论容量值, 且 100 次循环后容量保持率为 97.4%。Zhou 等^[92] 以水、乙二醇和二甲基乙酰胺为混合溶剂的溶剂热法制备出厚约 100 nm LiFePO₄ 薄片组成的花状分级形貌, 材料 0.1 C 下的放电容量达 161 mAh/g。Wang 等^[93] 使用溶剂热法制备出原位生长于石墨烯上 (010) 晶面取向的 LiFePO₄ 纳米片复合材料 (LiFePO₄@GNs)。LiFePO₄ 与石墨烯纳米片交错联结形成的三维多孔网络有利于锂离子与电子的快速传播。LiFePO₄@GNs 在 0.2 C 下的放电容量约为 164 mAh/g, 在 60 C 下仍有 56 mAh/g 放电容量, 10 C 倍率下循环 1000 次后容量保持率达 87%, 表现出优异的倍率性能与循环性能。Fan 等^[88] 报道了使用油胺与

乙醇混合液制取纳米颗粒聚集形成的多孔 LiFePO₄@C 复合材料, 在室温下 5、10、50 乃至 100 C 倍率下放电容量分别为 149、140、124 和 107 mAh/g, 在 -20 °C 低温下, 5 C 放电仍有 117 mAh/g 的比容量。材料在 0.5、10 和 20 C 下分别循环 300 次的容量保持率为 96%, 库伦效率接近 100%。Wang 等^[73]通过水热法自组装合成三维多孔氮掺杂石墨烯气凝胶支撑的 LiFePO₄ 纳米片复合材料 (图 6b)。氮掺杂能进一步提高石墨烯的电子电导率与可润湿性, 为 LiFePO₄ 提供高效的三维多孔锂离子扩散通道和导电网络。LiFePO₄@N-GA 的比表面积达 199.3 m²/g, 100 C 放电容量为 78 mAh/g, 10 C 循环 1000 次后容量保持率为 89%, 循环过程中库伦效率保持为 99.6%。

除了上述方法, 还有一些其他方法也被用来合成多孔 LiFePO₄ 材料, 如碳热还原法^[94,95]、冷冻干燥法^[96]、电化学合成法^[97]、催化化学气相分解法^[98]以及流变相法^[78]等。Rahman 等^[75]使用柠檬酸为碳源, 通过碳热还原法制备多孔 LiFePO₄-Fe₂P-C 复合材料。柠檬酸在增碳的同时造孔, Fe₂P 导电相则起到与前述 RuO₂ 类似的作用。碳热还原法制备工艺比溶胶凝胶法简单, 但所得材料形貌均匀度相对较差。多孔 LiFePO₄-Fe₂P-C 复合材料在 0.2 C 倍率下放电容量为 167 mAh/g, 5 C 循环 100 次后容量为 146 mAh/g, 10 C 循环 1000 次后容量依然高达 131 mAh/g。Wang 等^[78]使用改良流变相

(c) porous LiFePO₄/C cathode materials synthesized by freeze drying process^[94], and (d) graphene and Mg²⁺ doping co-modified LiFePO₄ materials synthesized by a modified rheological phase method^[78]

法 (RPM) 制备介孔碳包覆的 LiFePO₄ 材料, 再辅以 Mg²⁺ 与石墨烯共同改性。该材料 20 C 倍率下可逆容量为 124 mAh/g, 是 0.2 C 倍率下容量的 76%, 10 C 循环 1000 次后容量仍达 130 mAh/g, 接近初始容量值的 95%。如图 6d 所示, 优异的倍率性能与循环性能归因于介孔结构增大活性材料与电解液的接触面积, 减小锂离子扩散距离, 同时 Mg²⁺ 与石墨烯协同作用进一步提升 LiFePO₄ 的电子与离子传输性能。Wang 等^[98]通过催化化学气相分解法制备的多孔 LiFePO₄/C 材料在 10 C 倍率下放电容量达 110 mAh/g, 且 1 C 下循环 80 次几乎无容量衰减, 表明催化化学气相分解法也是一种有效的多孔 LiFePO₄ 合成方法。

1.3.2 球形多孔 LiFePO₄

设计三维多孔球形 LiFePO₄ 材料一直是研究的重点。三维多孔球形微观结构具备许多其他形貌无可比拟的优势: (1) 高振实密度。在振动下球形颗粒更容易移动填补孔隙形成紧密堆积阵列, 有助于提高电极材料的体积能量密度^[74]; (2) 高稳定性。多孔球形显微结构不易坍塌, 有助于保持电极材料的稳定性, 提升循环使用寿命; (3) 低表面能。球形颗粒的低表面能有利于电极材料分散均匀, 阻止材料发生团聚现象; (4) 易于涂覆。多孔球形电极材料易于克服悬浮液的表面张力, 从而可以光滑且均匀地涂覆在集流体上^[16]。典型三维多孔球形 LiFePO₄ 的制备方法有碳热还原法、喷雾干燥法、水热法以及溶剂热法等。

碳热还原法 (CTR) 是可大规模生产多孔球形 LiFePO₄/C 材料的合成方法之一。CTR 一般需要先通过高能球磨将原料充分混合均匀, 采用葡萄糖、蔗糖、柠檬酸或抗坏血酸等有机物碳源。有机碳源高温热解不仅可以为 LiFePO₄ 成相提供还原性气氛, 而且可以在球形 LiFePO₄ 空隙中原位包覆无定型碳层, 促进 LiFePO₄ 导电性的同时可以有效阻止 LiFePO₄ 纳米颗粒长大。Chen 等^[99]通过 CTR 合成连续碳网络改性的多孔球形 LiFePO₄/C 材料, 多孔球形形貌有利于电解液的浸入、增大电解液与活性材料间的反应界面、缩短锂离子扩散路径, 从而提高锂离子扩散速率。均匀分布于多孔球形 LiFePO₄ 中间连续的碳网络将 LiFePO₄ 电子电导率从 10⁻⁹ S cm⁻¹ 提升至 10⁻³ S cm⁻¹。LiFePO₄/C 材料在 0.1 与 12 C 倍率下放电容量分别为 140 和 75 mAh/g, 3C 循环 700 次后容量基本无衰减。

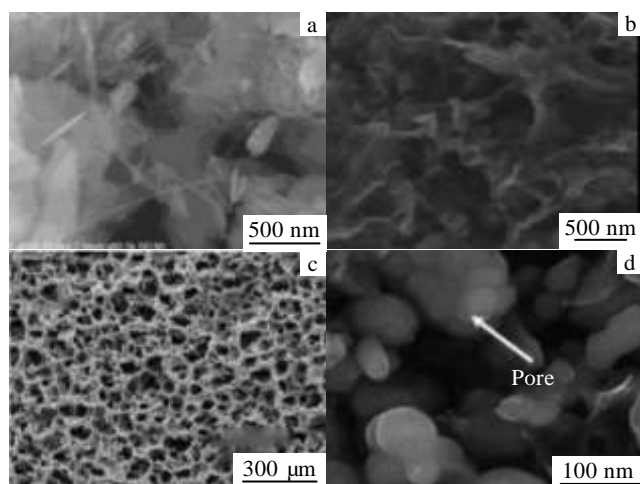


图 6 多元醇回流反应制备的 LiFePO₄/CNTs/graphene 复合材料, 水热法制备的 LiFePO₄@N-GA 电极材料, 冷冻干燥法合成的多孔 LiFePO₄/C 材料以及流变相法制取的 Mg²⁺ 掺杂 LiFePO₄/graphene 复合材料形貌

Fig.6 Morphologies of LiFePO₄ materials synthesized by different methods: (a) LiFePO₄/CNTs/graphene composite prepared by polyol method^[111], (b) LiFePO₄@N-GA cathode materials obtained by hydrothermal method^[73],

Yan 等^[100]使用草酸铁、磷酸二氢锂为原料，柠檬酸为碳源通过 CTR 制备的多孔球形 LiFePO_4/C 材料 4 C 倍率放电时容量为 128 mAh/g，循环 1000 次后容量保持率达 92%，且低温性能良好， $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 时 0.1 C 放电容量为 110 mAh/g。

喷雾干燥法 (SD) 可以使原料和碳源在分子水平上混合均匀，有效避免成分偏析，有利于后期 CTR 反应的充分进行，从而得到形状规则、大小均匀的多孔球形原位热解碳包覆 LiFePO_4 复合材料。SD 制备的多孔微球形貌对 LiFePO_4/C 电化学性能的促进机制主要有如下方面：(1) 纳米粒子组成的多孔微球有效减小锂离子固态传播路径长度，提升锂离子扩散速率；(2) 多孔微观结构有利于增大电解液与活性材料接触面积；(3) 前驱体煅烧原位产生的碳包覆层提供高电子电导率；(4) 微球形貌具备重要的物理性能如低表面能、高流动特性，给予球形电极材料高体积能量密度^[101]。此外，SD 具备经济、高效的优点，有工业化大规模生产球形 LiFePO_4 材料的前景。Yu 等^[102]将 Li_2CO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和柠檬酸溶于去离子水中，在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下喷雾干燥得到 LiFePO_4 微球前驱体，前驱体在空气中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 5 h，再在氩气氛中 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 12 h 得到多孔 LiFePO_4/C 微球。所得材料的比表面积为 $32.2\text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 50 nm，碳含量为 4.3%，0.1 C 倍率下放电容量为 158.8 mAh/g，高倍率 20 C 下放电容量亦达 60 mAh/g。于锋等^[103]进一步采用喷雾干燥-碳热还原法 (SD-CTR) 以不同碳源合成多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料，分别研究无机和有机碳源对 LiFePO_4/C 材料形貌、结构及充放电性能的影响。结果表明，以无机碳源炭黑制备的 LiFePO_4/C 微球呈不规则形状，一次颗粒粒径约为 800 nm，比表面积为 $2\text{ m}^2/\text{g}$ ，0.1 C 放电比容量为 107.3 mAh/g。而以有机碳源制备的 LiFePO_4/C 多孔微球形貌较为规则，具有较高比表面积和优异的电化学性能，特别是以柠檬酸为碳源制备的多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料，平均孔径为 50 nm，比表面积达 $32\text{ m}^2/\text{g}$ ，0.1 和 10 C 首次放电比容量分别为 158.8 和 87.2 mAh/g。Yu 等^[101,104]同时设计了一种新颖的溶胶凝胶-喷雾干燥法 (sol-gel-SD，合成过程如图 7a 所示) 合成纳米颗粒组成的多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料。如图 7b 所示，多孔 LiFePO_4/C 微球平均直径为 $19.8\text{ }\mu\text{m}$ ，由平均粒径 32 nm 的纳米颗粒与直径 45 nm 的孔洞组成，比表面积约为 $20.2\text{ m}^2/\text{g}$ 。多孔 LiFePO_4/C 微球的库伦效率为 97.2%，0.1 C 放电容量为 133.8 mAh/g，循环 50 次后容量保持率接近 100%。

Huang 等^[106]将原料分别球磨 15 h 后混合喷雾干

燥得到 LiFePO_4 微球前驱体，再于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气气氛下煅烧 10 h 得到多孔球形 LiFePO_4/C ，材料在 0.2 与 20 C 放电容量分别为 155 和 88 mAh/g。刘全兵等^[107]以 PEG 为碳源与还原剂，以廉价的三价铁为铁源，采用 SD-CTR 制备介孔球形 LiFePO_4/C 复合材料。材料比表面积为 $58.29\text{ m}^2/\text{g}$ ，平均粒径 32.7 nm，0.1 和 5 C 首次放电容量分别为 149.2 与 82.1 mAh/g。夏胜安等^[108]采用机械液相活化结合喷雾干燥法制备多孔球形 LiFePO_4/C 。该材料微球直径约为 $6\text{ }\mu\text{m}$ ，振实密度为 $1.28\text{ g}/\text{cm}^3$ 。电导率为 $1.2 \times 10^{-2}\text{ S}/\text{cm}$ ，比 LiFePO_4 电导率高出 7 个数量级。材料 1 C 倍率放电容量为 130 mAh/g，循环 150 次后容量保持率为 98.8%。Zou 等^[109]先通过共沉淀法合成无定型 FePO_4 ，将 FePO_4 退火后与醋酸锂、PVA 混合并球磨 6 h，悬浮液喷雾干燥后煅烧得到多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料。 LiFePO_4/C 微球在 0.1、10 C 倍率下放电容量分别为 150 和 100 mAh/g，在 10 C 倍率下循环 400 次后容量保持率为 92.3%。Kim 等^[105]采用超临界法得到 LiFePO_4 前驱体，再将前驱体喷雾干燥后碳热还原处理得到振实密度高达 $1.7\text{ g}/\text{cm}^3$ 的三维多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料。如图 7c 所示，材料形貌规则，微球直径约 $60\text{ }\mu\text{m}$ ，碳层形成完整的导电网络将 LiFePO_4 纳米颗粒包覆，有效地促进其导电性。材料在 0.1 C 首次充放电容量为 160 mAh/g，相应的体积能量密度为 $273\text{ mAh}/\text{cm}^3$ ，1 C 放电容量为 133.7 mAh/g。Chen 等^[76]通过 SD 合成 PAS 包覆的多孔球形 $\text{LiFePO}_4/\text{PAS}$ 材料。纳米颗粒组成的三维多孔微球形貌显著提高了锂离子扩散系数 ($\sim 10^{-12}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$)。该材料在 0.1 C 倍率下放电容量达 168 mAh/g，1 C 循环 100 次后容量基本无衰减。

水热法是一种研究较为广泛的球形 LiFePO_4 及其



图 7 sol-gel-SD 合成多孔球形 LiFePO_4 示意图和形貌以及超临界喷雾干燥法制备的多孔球形 LiFePO_4 形貌

Fig.7 Schematic of the formation process of the porous spherical

LiFePO_4 synthesized by sol-gel-SD^[101] (a) and morphologies of porous spherical LiFePO_4 synthesized by sol-gel-SD^[101] (b) and supercritical spray drying method^[105] (c)

复合材料制备方法。水热法制备 LiFePO_4 正极材料具备操作简便、颗粒分布均匀、形貌可控以及成本低等优点^[16]。图 8a 是水热自组装形成球形 LiFePO_4 正极材料示意图^[110]。反应初始阶段, 溶于水中的原料在水热动力作用下开始结晶形成 LiFePO_4 前驱体颗粒并析出溶液, 随着水热反应的进行, LiFePO_4 前驱体颗粒表面自由能减少并开始聚集形成多孔前驱体微球, 水热反应结束后再将所得的 LiFePO_4 前驱体微球煅烧结晶, 同时热解碳源添加剂得到多孔球形 LiFePO_4 与碳复合材料。Qian 等^[110]通过水热法制备的介孔 LiFePO_4 微球由粒径约 100 nm 的纳米颗粒与互联的纳米通道构成(图 8b)。 LiFePO_4 微球形貌十分规则, 直径约 3 μm , 比表面积达 38.6 m^2/g , 振实密度为 1.4 g cm^{-3} 。得益于纳米颗粒与互联纳米通道构成的多孔微球形貌, 电解液可充分浸润 LiFePO_4 微球内部, 从而提升 LiFePO_4 微球电化学利用率, 改善倍率性能。材料在 10 C 放电时容量达 115 mAh/g , 20 C 放电容量依然达 93 mAh/g 。Huang 等^[113]使用碳微球为导电核, 通过水热自组合法将 LiFePO_4 一次颗粒在 C 微球表面聚集形成 LiFePO_4 -C 微球, 然后再于微球表面电聚合沉积一层均匀的 PPy, 经煅烧碳化后得到多孔球形 C- LiFePO_4 -C 复合材料。C- LiFePO_4 -C 复合材料表现出优异的倍率性能, 1、10、20、30 和 40 C 放电容量分别为 160.0、121.0、101.5、77.0 和 59.7 mAh/g 。Ju 等^[114]通过水热法合成的多孔球形 LiFePO_4 由粒径为 40~80 nm 的碳包覆 LiFePO_4 一次颗粒组成。多孔 LiFePO_4 微球直径约 5~6 μm , 振实密度达 1.4 g cm^{-3} , 5 C 放电容量为 95 mAh/g , 0.2 C 下循环 200 次后放电容量达 145 mAh/g , 相比初始容量损失仅为 2.4%, 表明材料具备良好的循环稳定性。Sun 等^[115]以柠檬酸、九水硝酸铁、醋酸锂和磷酸二氢铵为原料, 在 180 $^\circ\text{C}$ 下水热 3 h 得到多孔球形 LiFePO_4 前驱体, 经干燥后的前驱体在 700 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 10 h 得到多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料。多孔 LiFePO_4/C 微球直径约 2 μm , 由粒径为 100~200 nm 的 LiFePO_4 一次颗粒构成。材料 0.2 和 10 C 倍率下的放电容量分别为 153 和 116 mAh/g , 1 C 充放电循环 90 次后的容量保持率达 98.6%, 表明材料具有良好的倍率特性和循环稳定性。Tan 等^[116]使用三价铁源为原料, 通过水热法制备出 1.5 nm 厚均匀碳层包覆的介孔球形 LiFePO_4/C 复合材料, 在 0.1 与 8 C 倍

率下放电容量分别为 165.3 和 100 mAh/g , 8 C 下循环 400 次后的容量保持率达 92.2%, 表明独特的介孔球形结构与均匀的碳包覆层能有效改善材料的电化学性能。Chen 等^[117]通过微波辅助的水热法结合碳热还原合成出单分散多孔 LiFePO_4/C 微球, 该材料比表

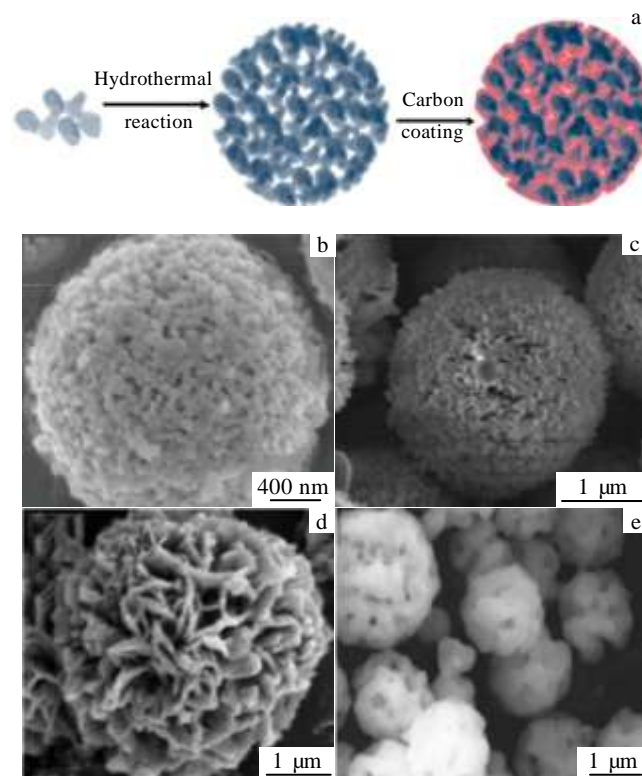


图 8 水热自组装合成多孔球形 LiFePO_4 正极材料示意图以及水热与溶剂热制备的 LiFePO_4 形貌

Fig.8 Schematic of porous LiFePO_4 microsphere cathode materials synthesized via hydrothermal method^[110] (a) and morphologies of porous LiFePO_4 microsphere composite materials^[110] (b) and porous $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ microspheres^[111] (c) synthesized by hydrothermal method and flower-like LiFePO_4/C composite materials^[74] (d) and cage-like LiFePO_4/C microspheres^[112] (e) prepared by solvothermal method

面积为 30.6 m^2/g , 平均孔径为 11.6 nm, 0.1 与 10 C 放电容量分别为 145 和 90 mAh/g , 10 C 循环 100 次容量保持率达 98%。Wei 等采用水热法分别合成多孔球形 $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ ^[111]和 $\text{LiFePO}_4/\text{CNT}$ ^[118]复合材料。如图 8c 所示, LiFePO_4 均为直径约 3 μm 的规则多孔微球, 由粒径约 100 nm 的纳米颗粒构成, 介孔孔径大小约 25 nm, 有利于电解液的浸润, 并增大电解液与电极之间的反应界面。石墨烯或碳纳米管的改性有助于改善 LiFePO_4 微球内部以及微球之间的导电性, 提

高 LiFePO_4 电化学性能。 $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ 材料 20 C 倍率下放电容量高达 118.2 mAh/g, 5 C 循环 500 次的容量保持率达 89.2%。 $\text{LiFePO}_4/\text{CNT}$ 亦表现出优异的电化学性能, 在 20 C 下的放电容量高达 122.2 mAh/g, 1 C 循环 500 次后的容量保持率提升至 94.3%, 表明相比石墨烯的改性, 碳纳米管改性 LiFePO_4 的性能有进一步的提升。

溶剂热法制备多孔球形 LiFePO_4 的机理大致与水热法相同, 其中反应溶剂为有机溶剂或者水与有机溶剂的混合溶剂。不同于水热法的是, 溶剂热所用溶剂的性质如密度、粘度、分散性以及某些特定溶剂对离子的络合、螯合作用会对 LiFePO_4 物相形成、晶粒大小以及微观形貌产生影响。Sun 等^[74]使用乙二醇、乙二胺与水的混合溶剂通过溶剂热法制得花瓣状多孔球形 LiFePO_4/C 复合材料(图 8d), 并研究溶剂种类对 LiFePO_4 形貌与性能的影响。当混合溶剂中未添加乙二胺时, 形成粒径数百纳米的纳米颗粒构成的大孔球形 LiFePO_4 材料。添加乙二胺时, 形成花瓣状 LiFePO_4/C 微球, 直径分布在 1~3 μm 之间, 由大量厚度约 80 nm、长宽数百纳米的薄片交织而成。原因是乙二胺在反应过程中对 Fe^{3+} 离子有强烈的螯合作用, 促使 LiFePO_4 生长为纳米片。大孔结构的球形 LiFePO_4 中活性物质反应界面小, 锂离子扩散路径长, 不利于其倍率性能提高。纳米片可以极大地缩短锂离子扩散距离, 减少 LiFePO_4 片内部“惰性区”比例, 增大活性材料电化学利用率。纳米片微球形貌有助于提高 LiFePO_4 振实密度, 形成稳定的显微结构, 减少 LiFePO_4 表面能, 抑制在循环使用过程中的团聚现象, 提高 LiFePO_4 循环稳定性。该材料 0.1 C 的放电容量为 140 mAh/g, 5 C 循环 400 次后容量剩余 110 mAh/g, 再于 10 C 循环 600 次后容量剩余 86 mAh/g, 相比初始容量几乎无明显衰减, 表明材料具有优异的倍率性能和循环稳定性。Deng 等^[112]采用乙二醇和水为混合溶剂通过溶剂热法制备笼状 LiFePO_4/C 微球材料。如图 8e 所示, 笼状 LiFePO_4/C 微球由粒径数百纳米的 LiFePO_4 颗粒聚集构成, 材料 0.1 C 循环 300 次后容量高达 160 mAh/g, 10 C 放电容量达 120 mAh/g, 具有良好的循环稳定性和倍率性能。Cho 等^[119]使用乙醇为溶剂制备出高结晶度介孔 LiFePO_4/C 微球。材料形貌规则, 单分散程度高, 反位缺陷率小于 1%, 振实密度达 1.2 g/cm^3 。介孔 LiFePO_4/C 微球 1 C 循环 50 次后放电容量达 140 mAh/g, 相比初始容量几乎无衰减, 20 C 放电容量达 86 mAh/g, 表现出良好的电化学性能。Guo 等^[120]使用水和乙二醇为混合溶剂制备单分散多孔 LiFePO_4/C 微球。多孔 LiFePO_4/C 微球由粒径数

百纳米的椭球颗粒构成, 振实密度高达 1.5 g/cm^3 , 在 0.1、5 和 10 C 倍率下的放电容量分别为 158、109 和 99 mAh/g, 1 C 循环 200 次后容量保持率为 94%。Zhou 等^[121]报道了由 LiFePO_4 与氮掺杂石墨烯纳米片(NG)构成的多孔 $\text{LiFePO}_4/\text{NG}$ 微球。其中, NG 包覆 LiFePO_4 纳米片并连接单个分散的 LiFePO_4 微球, 有效提升了 LiFePO_4 的电子电导率, 且多孔结构可以增大电极与电解液之间的反应界面, 增加锂离子扩散通道, 加快锂离子迁移。该材料比表面积为 54.8 m^2/g , 双峰孔径尺寸为 3.8 和 9.6 nm, 在 1 与 10 C 倍率下放电容量分别为 159.9 和 114 mAh/g, 1 C 循环 300 次后容量保持率为 95%, 表明多孔 $\text{LiFePO}_4/\text{NG}$ 微球具有良好的电化学性能。

除上述方法外, 一些其他方法如喷涂法^[122]、共沉淀法^[123]、喷雾热解法^[77]等也被用于制备多孔球形 LiFePO_4 正极材料。Oh 等^[123]使用九水硝酸铁和磷酸为原料, 通过共沉淀法制备出球形 FePO_4 前驱体, 煅烧去结晶水后制得无水 FePO_4 前驱体, 再以碳酸锂为锂源于 750 $^\circ\text{C}$ 下锂化处理 15 h 得到双层碳包覆的多孔球形 LiFePO_4/C 材料。多孔 LiFePO_4/C 微球平均直径约 8 μm , 振实密度高达 1.5 g/cm^3 , 球形颗粒中间包含有大量互联纳米孔隙通道, 为电解液深度浸入活性材料提供便利, 有效缩短锂离子扩散路径。双层碳包覆为多孔 LiFePO_4/C 微球内部以及微球之间提供一个高效的导电网络, 改善材料的导电性。材料表现出优异的电化学性能, 0.1 和 10 C 放电容量分别达 160 和 117 mAh/g, 且高温与低温性能良好, 在 -20、0、25 和 60 $^\circ\text{C}$ 下 1 C 放电容量分别为 75、120、150 和 160 mAh/g。Liu 等^[77]使用喷涂法制备的多孔球形 LiFePO_4/C 材料形貌规则, 平均孔尺寸为 75 nm, 比表面积高达 102 m^2/g 。三维碳导电网络与互联孔洞结构促进了 LiFePO_4 电子传输与锂离子扩散。多孔球形 LiFePO_4/C 材料 0.5、10 和 20 C 放电容量分别为 151、123 和 106 mAh/g, 且 10 C 循环 100 次后的容量保持率达 100%, 库伦效率达 99.8%, 表明材料具有优异的电化学性能。

如表 1 所示, 多孔 LiFePO_4 材料的制备方法总体上可以分为软模板法、硬模板法和非模板法三大类。其中, 硬模板法又可以分为纳米铸模法与胶体晶体模板法, 非模板法包括溶胶凝胶法、喷雾干燥法、水热法、溶剂热法、碳热还原法以及一些其他方法。不同方法制备的多孔材料具有不同的微观结构, 软模板法制备的多孔 LiFePO_4 多为数十纳米的大介孔结构, 纳米铸模则易得到几纳米孔径尺寸的小介孔结构。胶体晶体模板法可以制备出三维有序的大孔结构 LiFePO_4 材料, 而非模板法制备出的材料形貌多变, 既有普通

非球形形貌, 也有规则球形多孔形貌。这些多孔形貌能不同程度地增大材料的比表面积, 扩大电极活性材料与电解液之间的反应界面, 增加锂离子扩散通道, 加快锂离子扩散速率, 从而在一定程度上提升 LiFePO₄ 正极材料的高倍与低倍率性能(如图 9 所示)。

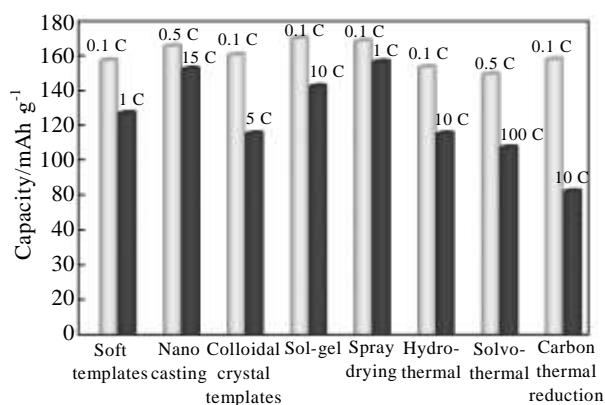


图 9 不同合成方法制备的典型多孔 LiFePO₄ 正极材料倍率性能柱状图

Fig.9 Rate performances histogram of typical porous LiFePO₄ cathode prepared by various methods

2 多孔 LiFePO₄ 的电化学性能

多孔性可以赋予材料较大的比表面积, 大比表面积有利于促进电极与电解液界面之间的电荷转移。电极与电解液之间较大的接触面积可以减少单位面积上的电流密度, 从而减小电极极化, 促进反应界面之间的电荷转移^[15]。如以 PEG 为模板剂通过水热法制备的多孔球形 LiFePO₄/C 材料, 比表面积为 26.94 m²/g, EIS 结果表明电荷转移阻抗约 80 Ω, 而块状 LiFePO₄ 材料比表面积仅为 1.46 m²/g, 电荷转移阻抗高达 500 Ω。因此, 多孔球形 LiFePO₄/C 电化学性能远胜于块状 LiFePO₄ 材料^[42]。比表面积对库伦效率有一定的影响, 喷雾干燥制备的球形材料比表面积为 20.2 m²/g, 库伦效率为 97.2%^[104], 而软模板法、纳米铸模、水热法或溶剂热法制备的高比表面积材料库伦效率均接近 100%^[29,32,53,73,88], 可见较高的比表面积有利于材料库伦效率的提升。然而, 比表面积过大会导致一些负面影响, 如电解液分解、多孔结构不稳定以及形成大面积固体电解质层阻碍充放电过程中的电荷转移等, 这些因素都不利于提升多孔 LiFePO₄ 材料电化学性能。

孔结构形态是影响电极材料电化学性能的关键因素, 优化孔径尺寸对改善多孔 LiFePO₄ 电化学性能具有重要意义。孔径太大会降低活性材料与电解液之间

反应界面与振实密度, 导致材料电化学利用率和体积能量密度减小。合适的介孔、微孔有利于材料比表面积增大, 然而孔径太小会导致电解液不能有效渗入活性材料, 反而不利于提高活性材料电化学利用率^[15]。Dominko 等^[82]研究了多孔属性对 LiFePO₄ 电化学性能的影响。改变合成方法(溶胶凝胶法 vs 固相反应法), 控制升温速率、煅烧时间以及气氛等实验参数探究孔形态对 LiFePO₄ 电化学性能的影响, 发现固相反应制得的样品表面没有空隙, 样品的微孔体积几乎可以忽略不计, 导致 LiFePO₄ 电化学性能较低。溶胶凝胶法制得的样品表面孔隙率随着升温速率增加而上升, 介孔体积减小且多含交错孔隙, 然而微孔体积没有明显的变化, 从而提升 LiFePO₄ 电化学性能。

在此基础上, Doherty 等^[30]通过改变软模板剂添加量控制合成 LiFePO₄ 的孔径大小, 系统地研究微孔(孔径<2 nm)、介孔(孔径为 2~50 nm)以及大孔(孔径>50 nm)对 LiFePO₄ 电化学性能的影响。结果表明, 随着表面活性剂 F127 浓度上升, 所合成 LiFePO₄ 微孔比例上升, 介孔率下降, 比表面积增大。电化学测试结果表明, 当 F127 的浓度在一定范围时, 材料介孔体积较大, 有利于获得性能优异的材料, 而过高的表面活性剂浓度则造成 LiFePO₄ 材料性能降低, 特别是高倍率放电时负面效果更明显。他们认为, 介孔结构一方面可为材料提供可观的比表面积, 另一方面可为电解液浸润活性材料提供大小合适的浸入通道^[30,124]。微孔结构尽管可以增大 LiFePO₄ 材料比表面积, 但是过小的孔径限制了电解液的渗入, 且微孔易被高浓度 F127 热解的碳堵塞, 形成封闭的孔隙结构, 不利于提高电解液与活性物质之间的反应界面^[15,30]。大孔结构虽然会造成材料比表面积降低, 不利于提高 LiFePO₄ 反应活性界面, 但是它可以为电解液提供更快捷的浸润通道, 与介孔形成双峰孔结构将有利于提升 LiFePO₄ 材料电化学性能^[30]。以块体介孔-大孔硅为模板通过纳米铸模法制备的介孔-大孔双峰孔结构的 LiFePO₄ 可以证明这一结论^[57]。Vu 等^[17]以 PMMA 为胶体晶体模板, 再辅以 F127 软模板通过双模板法制备出具有三维大孔与介孔双峰孔结构的多孔 LiFePO₄ 正极材料。连续的网状大孔结构为电解液提供快捷路径到达介孔附近, 有利于电解液渗入介孔 LiFePO₄ 中, 从而将电解液与电极之间接触面积最大化, 为锂离子快速扩散提供高效传输通道, 提升 LiFePO₄ 正极材料倍率性能。此外, 孔结构形态对库伦效率有较明显影响, 当孔径分布范围广、平均孔径较大时, 材料的库伦效率偏低(~97%)^[17,104], 具备较小介孔尺寸(3~20 nm)材料的库伦效率则往往接近 100%, 表明适当控

制孔尺寸可改善材料的库伦效率^[29,32,35,53,73,88,96]。通常,较高的比表面积及较小的孔尺寸会赋予材料较高的孔隙率,材料的库伦效率也相应地提高。

孔壁厚度是多孔材料电化学性能的另一关键影响因素^[125]。薄孔壁可以缩短锂离子在固相中的扩散路

表 1 不同方法制备的典型多孔 LiFePO₄(LFP)材料结构及性能参数总结

Table 1 Summary of structure and performance of typical porous LiFePO₄ prepared by different methods

Synthesis method	Template or morphology controller	Structure and morphology	$S_{BET}/m^2 g^{-1}$	Pore size/nm	Performance		Ref.	
					Rate capability/mAh g ⁻¹	Retention (cycle number)		
Soft templates	P123	Mesoporous LFP/C microspheres	14.2	24.3	156.9 (0.1 C); 126.7 (1 C)	-	[20]	
	P123	Bimodal porous LFP	54	4/50	156 (0.18 C); 56 (14.7 C)	~100% (50)	[27]	
	F127	Mesoporous LFP/C	101.3	3~10	140 (0.25 C); 85 (10 C)	~97% (700)	[29]	
	F127	Mesoporous LFP/C	70.2	15	136 (5 C); 115.1 (20 C)	90% (1000)	[32]	
	F108	Mesoporous LFP/C microspheres	40.8~58.1	4/25	136 (0.1 C); 95 (5 C)	-	[30]	
	CTAB	3D porous LFP/C	20	-	166 (0.1 C); 95 (20 C)	80% (1200)	[35]	
	CTAB	Mesoporous LFP/C microspheres	-	-	161 (0.1 C); 80 (30 C)	100% (50)	[23]	
	Lauric acid	Porous LFP	-	-	161 (0.1 C); 80 (30 C)	97.3% (33)	[40]	
	Spirulina	Hierarchical porous LFP/C	22.03	25	150 (0.1 C); 110 (5 C)	101% (50)	[43]	
Hard templates	KIT-6	Hollow LFP	103	5.6	165 (0.5 C); 152 (15 C)	100% (80)	[52]	
	Nano casting	SBA-15/CMK3	Mesoporous LFP/C	190	4.3	162.5 (0.1 C); 120 (10 C)	91% (1000)	[53]
		KIT-6	Ordered mesoporous LFP/C	886	6.2	163 (0.2 C); 128 (20 C)	100% (160)	[55]
		Porous bulk SiO ₂	Hierarchical porous LFP/C	160	5	140 (0.1 C); 100 (5 C)	-	[57]
		PMMA	3DOM LFP/C	46	54	160 (0.1 C); 115 (5 C)	~100% (150)	[54]
	Colloidal crystal	PMMA/F127	3DOM/m LFP/C	200	2~100	150 (0.2 C); 64 (16 C)	99% (170)	[17]
		PS	3DOM LFP/C	7.71	400	158 (0.08 C); 70 (5 C)	88% (30)	[71]
		SiO ₂	3DOM LFP	-	100~450	152.3 (0.1 C); 112 (5 C)	100% (100)	[72]
Sol-gel	Polyaniline/CNTs	Porous C/LFP/CNTs	20	-	169.6 (0.1 C); 142 (10 C)	95% (200)	[87]	
	Ferric citrate	Porous LFP/CNTs	-	-	159 (0.06 C); 110 (5.9 C)	~100% (60)	[10]	
	Spray drying	Tartaric acid	Porous LFP/C microspheres	20.2	45	137.5 (0.1 C); 53.8 (10 C)	~100% (40)	[104]
Template free		PAS	Porous LFP/PAS microspheres	-	-	168 (0.1 C); 156 (1 C)	~100% (100)	[76]
	Hydro-thermal	Citrate	Porous LFP/C microspheres	38.6	50	153 (0.1 C); 115 (10 C)	~100% (230)	[110]
		NGA	Porous LFP/NGA	199.3	4.5	155 (0.2 C); 78 (100 C)	89% (1000)	[73]
	Solvo-thermal	Graphene	Porous LFP@GNs	136.08	4	164 (0.2 C); 56 (60 C)	87% (1000)	[93]
		Aniline	Porous LiFePO ₄ @C	81.5	6.2	149 (0.5 C); 107 (100 C)	~100% (600)	[88]
		Glucose	Porous LFP/C	140	6.5	157.4 (0.1 C); 82 (10 C)	98% (100)	[96]
	CTR	Citrate	Porous LFP/C microspheres	-	-	160 (0.2 C); 100 (10 C)	92% (1000)	[100]
	RPM	Graphene	Mesoporous LFP/C	465.3	3/24	163 (0.2 C); 124 (20 C)	95% (1000)	[78]

径。锂离子嵌入特征时间常数为 $\tau \sim l^2/D$, 其中 l 是锂离子固相扩散距离, D 是锂离子固相扩散系数。因此,将孔壁厚度从微米级别降低至纳米级别时,电极材料的脱锂/嵌锂时间可以降低六个数量级,这使电极大电流放电成为可能^[15]。这一结论已在 KIT-6 硬模板法制备的介孔 β -MnO₂ 材料中得到验证。研究表明, β -MnO₂ 材料的倍率性能随着孔壁厚度从 5 nm 增加到 8.5 nm 而明显降低^[125]。Lim 等^[52]使用纳米铸模制备的多孔 LiFePO₄ 壁厚约 20 nm, 15 C 放电容量依然高达 147 mAh/g, 相当于 0.2 C 放电容量 96%。Doherty 等^[54]发现随着胶体晶体模板粒径的增大, 3DOM LiFePO₄ 复合材料的孔径大小与孔壁厚度随之上升, 碳残留量与比表面积减小, 电化学性能得到提升。其中胶体晶体最大粒径为 270 nm, LiFePO₄ 孔径在 10~120 nm 之间, 壁厚在 60~100 nm 之间。虽然较小粒径模板制备

的材料的孔径更小、孔壁更薄且碳含量更高, 然而电化学性能不佳。他们认为这是由于小尺寸模板残留碳较多所导致, 虽然增碳是提升 LiFePO₄ 导电性常用的手段, 但过量的碳附着于 LiFePO₄ 孔壁上, 会堵塞孔隙通道, 妨碍电解液渗透进入活性材料中心地带, 降低锂离子扩散速率。由此可见虽然孔壁厚度是影响锂离子扩散的关键因素, 但是在实际过程中有多重因素共同影响 LiFePO₄ 的电化学性能。迄今, 虽然有文献系统地讨论孔壁厚度对 β -MnO₂ 材料电化学性能的影响, 但是还没有完全控制其它变量, 专注于探讨孔壁厚度对 LiFePO₄ 材料电化学性能影响的报道。就多孔 LiFePO₄ 材料而言, 这是一个值得深入探讨的问题。

3 小 结

多孔 LiFePO₄ 是一种具有高比容量、高功率和长

循环寿命的锂离子电池正极材料。一般地, 在较低倍率时, 多孔结构相对于微米级块体材料的容量提升效果并不明显。然而, 就高功率电池而言, 多孔结构的 LiFePO₄ 材料为电解液提供渗入通道, 在电极与电解液之间形成双连续锂离子扩散路径。电极与电解液之间较大的反应界面可有效促进电荷转移并减少内部电阻, 从而提升电池的高倍率性能, 实现快速充放电。因此, 多孔 LiFePO₄ 基高功率电池在纯电动汽车与油电混合动力汽车等领域具有良好的应用前景。

多孔 LiFePO₄ 独特的微观结构、优异的电化学性能引起了广泛的关注与研究兴趣, 开发出软模板法、硬模板法和非模板法三大类制备方法。各种方法都有其优缺点, 如软模板法模板去除条件温和, 一般在后续煅烧中去除, 且软模板热解残留碳可改善多孔 LiFePO₄ 的导电性。然而软模板剂热解温度一般低于 LiFePO₄ 结晶成相温度, 当升温至 LiFePO₄ 结晶温度时, 已分解的软模板不能对孔结构起到有效支撑作用, 造成孔坍塌。硬模板法则不存在类似问题。硬模板刚度大, 去除难度比软模板大, 但有利于支撑多孔结构, 也易于制得三维有序大孔或介孔结构 LiFePO₄ 材料。硬模板法的缺点是硬模板需要预先制备, 过程复杂, 较难以大规模应用。非模板法制备过程简单, 虽然无法获得规则的孔洞尺寸, 但可控制多孔 LiFePO₄ 整体形貌, 有大规模实际应用的潜在可能。此外, 研究者们采用不同方法组合可以得到特定结构的多孔 LiFePO₄ 材料。如使用 F127 与 PMMA 双模板法合成具有介孔、大孔嵌套的双峰孔结构 LiFePO₄ 材料, 使用 P123 为表面活性剂的软模板法与喷雾干燥法结合制备球形介孔 LiFePO₄ 材料等。这些多孔材料具有特殊的孔隙结构, 有望能进一步提升 LiFePO₄ 材料的电化学性能。特别是形成的三维多孔球形 LiFePO₄ 具有高振实密度、高稳定性、低表面能以及易于涂覆等优点, 是多孔 LiFePO₄ 材料进一步研究与开发的方向。

多孔 LiFePO₄ 连续的孔壁和孔互相贯通的显微结构为锂离子提供快捷的扩散路径。孔隙结构为电解液浸润活性材料内部提供便利, 同时充当锂离子容器, 为锂离子快速转移提供缓冲。孔径大小是影响多孔 LiFePO₄ 性能的关键因素。虽然小孔径有利于材料比表面积增大, 但是过小的孔径无法自动渗入电解液, 并不能有效增大电极与电解液之间的反应界面, 反而不利于多孔 LiFePO₄ 性能发挥。介孔既可为多孔 LiFePO₄ 提供可观的比表面积, 又可以正常地被电解液浸润。而且介孔与大孔形成双峰孔结构, 可以进一步增大电极与电解液之间的反应界面, 加快锂离子扩散速率。孔壁厚度是限制锂离子扩散速率的关键因素。

理论上, 减小孔壁厚度可以数量级地减少锂离子扩散时间。然而目前鲜有文献系统研究孔壁厚度对 LiFePO₄ 性能的影响, 多孔特性与电化学性能间的关系也缺乏相应的理论模型进行定量描述, 这些是进一步深入研究多孔 LiFePO₄ 的重要基础课题。

多孔 LiFePO₄ 材料的导电性一般通过包覆导电剂提高。软模板法和硬模板法所得产物一般都会有模板残留碳增加其导电性。非模板法则需要额外添加导电剂, 如有机碳源、无机碳源或者金属氧化物导电剂(典型的如 RuO₂)。鉴于无定形碳层对多孔 LiFePO₄ 导电性提升有限, 而且碳层不均匀易造成孔隙堵塞, 添加新型纳米碳材料如碳纳米管、石墨烯以及导电聚合物等以形成均匀分布的多孔 LiFePO₄ 复合材料将显著提高其电化学综合性能。

参考文献 References

- [1] Liang Feng(梁 风), Dai Yongnian(戴永年), Yi Huihua(易惠华) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2008, 20(10): 1606
- [2] Kennedy B, Patterson D, Camilleri S. *Journal of Power Sources*[J], 2000, 90(2): 156
- [3] Scrosati B, Hassoun J, Sun Y K. *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(9): 3287
- [4] Fergus J W. *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(4): 939
- [5] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1997, 144(4): 1188
- [6] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(2): 269
- [7] Wang J J, Sun X L. *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(4): 1110
- [8] Wang J J, Sun X L. *Energy & Environmental Science*[J], 2012, 5(1): 5163
- [9] Hu Y S, Guo Y G, Dominko R *et al. Advanced Materials*[J], 2007, 19(15): 1963
- [10] Zhou Y K, Wang J, Hu Y Y *et al. Chemical Communications*[J], 2010, 46(38): 7151
- [11] Wu G, Zhou Y K, Shao Z P. *Applied Surface Science*[J], 2013, 283: 999
- [12] Ban C M, Yin W J, Tang H W *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2012, 2(8): 1028
- [13] Ge Y C, Yan X D, Liu J *et al. Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(20): 5886
- [14] Ni J F, Zhao Y, Chen J T *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2014, 44: 4
- [15] Vu A, Qian Y Q, Stein A. *Advanced Energy Materials*[J],

- 2012, 2(9): 1056
- [16] Yu F, Ge S G, Li B *et al.* *Current Inorganic Chemistry*[J], 2012, 2(2): 194
- [17] Vu A, Stein A. *Chemistry of Materials*[J], 2011, 23(13): 3237
- [18] Gaberscek M, Kuzma M, Jamnik J. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2007, 9(15): 1815
- [19] Cheng F Y, Tao Z L, Liang J *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2007, 20(3): 667
- [20] Yu F, Lim S H, Zhen Y D *et al.* *Journal of Power Source*[J], 2014, 271: 223
- [21] Wu R F, Xia G F, Shen S Y *et al.* *RSC Advances*[J], 2014, 4(41): 21 325
- [22] Kim J M, Yi G R, Lee S C *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2013, 197: 53
- [23] Cho M Y, Kim H, Kim H *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(16): 5922
- [24] Shi Z C, Li Y X, Ye W L *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2005, 8(8): A396
- [25] Shi Z C, Attia A, Ye W L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(6): 2665
- [26] Liang Feng(梁 风), Dai Yongnian(戴永年), Yao Yaochun(姚耀春). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2010, 26(9): 1675
- [27] Sinha N N, Shivakumara C, Munichandraiah N. *Acs Applied Materials & Interfaces*[J], 2010, 2(7): 2031
- [28] Huang Fuqin(黄富勤), Tang Xincun(唐新村), Xiao Yuanhua(肖元化) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2014, 30(2): 235
- [29] Wu X L, Jiang L Y, Cao F F *et al.* *Advanced Materials*[J], 2009, 21(25-26): 2710
- [30] Doherty C M, Caruso R A, Drummond C J. *Energy & Environmental Science*[J], 2010, 3(6): 813
- [31] Sun S J, Ghimbeu C M, Janot R *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2014, 198: 175
- [32] Wu R F, Xia G F, Shen S Y *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 153: 334
- [33] Lee M H, Kim J Y, Song H K. *Chemical Communications*[J], 2010, 46(36): 6795
- [34] Liang F, Yao Y C, Dai Y N *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2012, 214: 31
- [35] Xing Y T, He Y B, Li B H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 109: 512
- [36] Trocoli R, Morales J, Pena J S. *Solid State Ionics*[J], 2014, 255: 30
- [37] Mosa J, Aparicio M, Duran A *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(9): 3038
- [38] Guo X F, Ding W P, Wang X G *et al.* *Chemical Communications*[J], 2001(8): 709
- [39] Ren Y, Bruce P G. *Electrochemistry Communications*[J], 2012, 17: 60
- [40] Choi D, Kumta P N. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 163(2): 1064
- [41] Qiu Y J, Geng Y H, Li N N *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2014, 144(3): 226
- [42] Tan L Y, Tang Q L, Chen X H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 137: 344
- [43] Xia Y, Zhang W K, Huang H *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(18): 6498
- [44] Liu Y, Zhang W, Zhu Y *et al.* *Nano Lett*[J], 2013, 13(1): 293
- [45] Wang M, Zhang W, Liu Y H *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2014, 104(17): 171 604
- [46] Zhang X D, He W, Yue Y Z *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(37): 19 948
- [47] Kageyama H, Hashimoto Y, Oaki Y *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5(84): 68 751
- [48] Fan Q, Lei L X, Chen Y F *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 244: 702
- [49] Lv Y J, Long Y F, Su J *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 119: 155
- [50] Song J J, Wang L, Ma Z P *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5(3): 1983
- [51] Xu H T, Zhang H J, Mu Y P *et al.* *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2015, 3(7): 1650
- [52] Lim S, Yoon C S, Cho J. *Chemistry of Materials*[J], 2008, 20(14): 4560
- [53] Wang G X, Liu H, Liu J *et al.* *Advanced Materials*[J], 2010, 22(44): 4944
- [54] Doherty C M, Caruso R A, Smarsly B M *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2009, 21(13): 2895
- [55] Hill M R, Wilson G J, Bourgeois L *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(3): 965
- [56] Yang M, Gao Q M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(8): 3690
- [57] Doherty C M, Caruso R A, Smarsly B M *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2009, 21(21): 5300
- [58] Cheng F, Wang S, Wang C Y *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2015, 204: 190
- [59] Tang Y F, Huang F Q, Bi H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 203(4): 130
- [60] Roh K C, Lee H J, Lee J W. *Electronic Materials Letters*[J],

- 2013, 9(6): 855
- [61] Zhou J, Liu B H, Li Z P. *Solid State Ionics*[J], 2013, 244: 23
- [62] Asfaw H D, Roberts M R, Tai C W *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6(15): 8804
- [63] Hsu C H, Liao H Y, Kuo P L. *Energy Technology*[J], 2014, 2(4): 409
- [64] Yang X, Xu Y L, Zhang H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 114: 259
- [65] Sides C R, Croce F, Young V Y *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2005, 8(9): A484
- [66] Holland B T, Blanford C F, Do T *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 1999, 11(3): 795
- [67] Cui W J, Liu H J, Wang C X *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2008, 10(10): 1587
- [68] Zhang Jian'an(张建安), Wang Hongbing(王红兵), Wu Mingyuan(吴明元) *et al.* *Petrochemical Technology(石油化工)*[J], 2009, 38(3): 335
- [69] Lu J B, Tang Z L, Zhang Z T *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2005, 40(12): 2039
- [70] Moriguchi I, Nabeyoshi S, Izumi M *et al.* *Chemistry Letters*[J], 2012, 41(12): 1639
- [71] Yim C H, Baranova E A, Abu-Lebdeh Y *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 205: 414
- [72] Ni H F, Liu J K, Fan L Z. *Nanoscale*[J], 2013, 5(5): 2164
- [73] Wang B, Abdulla W A, Wang D L *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(3): 869
- [74] Sun C W, Rajasekhara S, Goodenough J B *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(7): 2132
- [75] Rahman M M, Wang J Z, Zeng R *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 206: 259
- [76] Chen Z Y, Zhao Q F, Xu M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 186: 117
- [77] Liu J, Conry T E, Song X Y *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(3): 885
- [78] Wang B, Xu B H, Liu T F *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6(2): 986
- [79] Dominko R, Bele M, Goupil J M *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2007, 19(12): 2960
- [80] Yang J L, Wang J J, Wang D N *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 208: 340
- [81] Yang J L, Wang J J, Li X F *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(15): 7537
- [82] Dominko R, Goupil J M, Bele M *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2005, 152(5): A858
- [83] Gaberscek M, Dominko R, Bele M *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2005, 176(19-22): 1801
- [84] Dominko R, Bele M, Gaberscek M *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2006, 153(2): 274
- [85] Gaberscek M, Dominko R, Bele M *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2006, 177(35-36): 3015
- [86] Kim J K, Scheers J, Choi Y J *et al.* *RSC Advances*[J], 2013, 3(43): 20 836
- [87] Qin G H, Ma Q Q, Wang C Y. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 115: 407
- [88] Fan J M, Chen J J, Chen Y X *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(14): 4870
- [89] Chen M F, Wang X Y, Shu H B *et al.* *Journal of Alloys And Compounds*[J], 2015, 652: 213
- [90] Xia Y, Zhang W K, Huang H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(13): 5651
- [91] Yang H, Wu X L, Cao M H *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(8): 3345
- [92] Zhou N, Uchaker E, Wang H Y *et al.* *RSC Advances*[J], 2013, 3(42): 19 366
- [93] Wang B, Liu A M, Abdulla W A *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7(19): 8819
- [94] Zhao J Q, He J P, Zhou J H *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115(6): 2888
- [95] Xue H R, Zhao J Q, Wang T *et al.* *RSC Advances*[J], 2014, 4(74): 39 400
- [96] Hamamoto K, Fukushima M, Mamiya M *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2012, 225: 560
- [97] Qian L C, Xia Y, Zhang W K *et al.* *Microporous And Mesoporous Materials*[J], 2012, 152: 128
- [98] Wang J M, Cai F P, Yang G *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(2): 307
- [99] Chen J M, Hsu C H, Lin Y R *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2008, 184(2): 498
- [100] Yan X D, Yang G L, Liu J *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(24): 5770
- [101] Yu F, Zhang J J, Yang Y F *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2009, 19(48): 9121
- [102] Yu F, Zhang J J, Yang Y F *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2009, 189(1): 794
- [103] Yu Feng(于 锋), Zhang Jingjie(张敬杰), Yang Yanfeng(杨岩峰) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2009, 25(1): 42
- [104] Yu F, Zhang J J, Yang Y F *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(19): 6873
- [105] Kim J K. *CrystEngComm*[J], 2014, 16(13): 2818
- [106] Huang B, Zheng X D, Fan X P *et al.* *Electrochimica Acta*[J],

- 2011, 56(13): 4865
- [107]Liu Quanbing(刘全兵), Luo Chuanxi(罗传喜), Song Huiyu(宋慧宇) *et al. Journal of South China University of Technology*(华南理工大学学报)[J], 2011, 39(11): 27
- [108]Xia Sheng'an(夏圣安), Li Xinyou(李新有), Li Xinhong(李新宏) *et al. Journal of Huazhong University of Science & Technology*(华中科技大学学报)[J], 2011, 39(3): 1
- [109]Zou B F, Wang Y Q, Zhou S M. *Materials Letters*[J], 2013, 92: 300
- [110]Qian J F, Zhou M, Cao Y L *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(8): 3477
- [111]Wei W, Gao S, Yang Z *et al. RSC Advances*[J], 2014, 4(100): 56701
- [112]Deng H G, Jin S L, Zhan L *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 220: 342
- [113]Huang Z D, Oh S W, He Y B *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(37): 19 643
- [114]Ju S Y, Liu T, Peng H R *et al. Materials Letters*[J], 2013, 93: 194
- [115]Sun B, Wang Y, Wang B *et al. Journal of Nanoscience And Nanotechnology*[J], 2013, 13(5): 3655
- [116]Tan Q Q, Lv C, Xu Y X *et al. Particuology*[J], 2014, 17: 106
- [117]Chen R R, Wu Y X, Kong X Y. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 258: 246
- [118]Wei W, Guo L L, Qiu X Y *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5(47): 37830
- [119]Cho M Y, Kim K B, Lee J W *et al. RSC Advances*[J], 2013, 3(10): 3421
- [120]Guo J X, Chen L, Zhang X *et al. Materials Letters*[J], 2013, 106: 290
- [121]Zhou Y K, Lu J M, Deng C J *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4: 12 065
- [122]Li C S, Zhang S Y, Cheng F Y *et al. Nano Research*[J], 2008, 1(3): 242
- [123]Oh S W, Myung S T, Oh S M *et al. Adv Mater*[J], 2010, 22(43): 4842
- [124]Gaberscek M, Dominko R, Jamnik J. *Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9(12): 2778
- [125]Yu R, A Robert A, Feng J *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(3): 996

Research Progress of Porous Lithium Iron Phosphate

Lu Jiming, Zhou Yingke, Tian Xiaohui

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Lithium-ion batteries (LIBs) are efficient and clean energy storage devices, and are promising for various applications such as consumer electronic products, energy storage facilities and electric vehicles, which are significant to relieve the energy crisis and environmental pollution. Olivine lithium iron phosphate (LiFePO_4) is one of the most promising positive electrode materials for LIBs. However, the intrinsically low electronic conductivity and lithium ion diffusion velocity result in poor performance of LiFePO_4 and block its large-scale commercialization application for power LIBs. Nano-structured morphology control is believed to be an effective modification method to improve the rate performance of LiFePO_4 ; nevertheless, LiFePO_4 nanoparticles display some disadvantages such as high surface energy, easy to agglomeration and fast specific capacity degradation. Studies in recent years demonstrate that the three dimensional porous LiFePO_4 combines both advantages of nano- and micro-sized active materials, which is the research hotspot and important development direction of LiFePO_4 materials. In the present review, we systematically summarize the research progress of porous LiFePO_4 materials from the aspects of synthesis methods, morphologies and structure, electrochemical performances, and the relationship between structure and performance, and forecast the prospects of porous LiFePO_4 materials.

Key words: lithium iron phosphate; porous materials; lithium ion batteries

Corresponding author: Zhou Yingke, Ph. D., Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, College of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, E-mail: zhouyk888@hotmail.com