

## ◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

## 磷酸铁锂正极材料的合成工艺、改性及应用研究进展

罗子怡<sup>1</sup>, 查坐统<sup>1,2</sup>, 马航<sup>1</sup>, 万邦隆<sup>1,2</sup>, 刘致江<sup>1</sup>(1. 云南云天化股份有限公司 研发中心, 云南 昆明 650228;  
2. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

**[摘要]** 磷酸铁锂 (LiFePO<sub>4</sub>) 作为一种极具竞争力和发展前景的正极材料, 近年来凭借其优异的安全性、低成本等优点得到了广泛的关注、研究和应用。结合磷酸铁锂的理化性质及其工作原理, 系统论述磷酸铁锂正极材料的合成、改性、应用等各个阶段, 并对其应用前景进行探讨和评价。通过对比不同合成、改性方法的优缺点, 为下一步磷酸铁锂正极材料的合成工艺、改性及应用提供依据。

**[关键词]** 磷酸铁锂; 正极材料; 合成; 改性

**[中图分类号]** TQ126.3<sup>+</sup>5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 05-0062-09

**Research progress of synthesis, modification, and application of lithium iron phosphate cathode material**LUO Ziyi<sup>1</sup>, ZHA Zuotung<sup>1,2</sup>, MA Hang<sup>1</sup>, WAN Banglong<sup>1,2</sup>, LIU Zhijiang<sup>1</sup>(1. *Research and Development Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China;*  
2. *School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

**Abstract:** Lithium iron phosphate (LiFePO<sub>4</sub>, LFP) is as an outstanding cathode material. Its advantages of excellent safety, low cost, and low toxicity have received widespread attention, research, and application. Therefore, it has become a highly competitive and promising material. The various stages of synthesis, modification, and application of lithium iron phosphate are systematically discussed combined with its physicochemical properties and working principles. Additionally, its application prospects are discussed and evaluated. By comparing the advantages and disadvantages of different synthesis and modification methods, the foundation is provided for the next generation of sustainable and safe lithium-ion batteries.

**Key words:** LiFePO<sub>4</sub>; cathode material; synthesis; modification

石油、煤炭等化石燃料由于其不可再生性终将要走向枯竭, 且由于化石燃料的使用带来的环境污染和高碳排放问题, 世界各国面临的能源问题和环境恶化问题日益严峻, 探索可再生清洁能源越来越受到重视。发展可再生能源可以减少对化石能源的依赖, 关于环保可再生的替代能源的研究也越来越多。由太阳能、风能、地热能、水力等清洁的可再生能源转换而来的电能, 因其在生产电力的过程中温室气体排放量趋近于零而被称为“绿电”。以“绿电”取代消耗煤等化石能源转换而来的“火电”, 不仅能实现能源的可持续发展, 同时能缓解过度碳排放导致的环境恶化。风力涡轮机、光伏发电等属于间歇性能源技术, 存在发电高峰期和低谷期, 储存发电高峰期溢出的电能以填平低谷期用电需求是十分有效的办法。从减少对化石燃料的依赖及相关碳排放和发展替代能源的目的出发, 开发高效、环保、低成本、可靠的清洁能源系统已成为必然。

基于电化学储能原理的二次电池技术解决方案, 由于其无污染、用途广泛、寿命长、维护成本低等优点, 带动了便携式电子产品、电动汽车的发展, 可再生能源系统等领域迎来了快速发展期。锂离子电池 (lithium-ion battery, LIB) 作为一种二次电池, 具有工作电压高、污染小、无记忆效应、体积小、自放电小等优点, 已被广泛研究并成功应用于上述领域。由于锂离子电池在实现能源可持续发展方面具有公认的潜力, 已经成为便携式电子产品、电动汽车、可再生能源系统等领域的首选储能系统<sup>[1]</sup>。

**[收稿日期]** 2025-03-05

**[作者简介]** 罗子怡 (1999-), 女, 云南楚雄人, 硕士, 助理工程师, 主要从事新能源电池材料技术开发及分析检测方面的研究。

**[通信作者]** 查坐统 (1986-), 男, 在读博士研究生, 高级工程师, 主要从事新能源电池材料及精细磷化工技术开发方面的研究。

**[基金项目]** 云南省科技厅重大科技专项创新联合体一期项目“新能源电池正极材料关键技术开发”(202302AF080003)

## 1 锂离子电池的发展

1976年, WHITTINGHAM<sup>[2]</sup>发现了一种嵌入/脱嵌式层状二硫化钛(TiS<sub>2</sub>)正极材料,锂离子在放电过程中嵌入TiS<sub>2</sub>的层状结构中,充电时再脱出。这种嵌入-脱嵌机制的正极材料设计使锂电池充放电的可逆性得到极大提升,电池发展走向了可反复充放电的二次电池。1980年,GOODENOUGH等<sup>[3-4]</sup>使用锂钴氧化物(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, 0 < x ≤ 1)代替二硫化钛作为电池正极,开启了现代锂离子电池的新时代。20世纪80年代初,吉野彰(Akira Yoshino)构思并设计完成了实用的锂离子电池原型,对锂离子电池的完整描述是“使用含有锂离子的过渡金属氧化物(如LiCoO<sub>2</sub>)作为正极,碳质材料作为负极的非水二次电池”。经过进一步的发展,锂离子电池于1991年由日本索尼公司商业化,推出了第一款石墨负极-LiCoO<sub>2</sub>正极电池,能量密度为80 W·h/kg。经过几十年的发展,如今,锂离子电池的能量密度能够达到389 W·h/kg(Enpower Greentech, LMB18650-4.1 Ah)。

锂离子电池的性能主要由锂离子正极材料的性能决定,目前,锂离子电池正极材料主要为磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>, LFP)、锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)、锂镍锰钴氧化物(NCM)、锂镍钴铝氧化物(NCA)等。与NCM和NCA相比,LFP的成本优势在于含有丰富、廉价、低毒性的元素Fe和P。除成本之外,LFP在安全性和耐用性方面同样展现出明显优势,是具有优秀发展和应用前景的LIB正极材料。

## 2 磷酸铁锂正极材料

1997年,PADHI等<sup>[5]</sup>发现,橄榄石型LFP能够发生Li的脱出/嵌入,在0.05 mA/cm<sup>2</sup>的充放电电流密度下,在3.5 V(Li/Li<sup>+</sup>)电位范围附近比容量约100为mA·h/g,已经接近当时商品化LiCoO<sub>2</sub>正极材料的实际放电比容量水平。LFP材料电化学性能稳定,脱出/嵌入Li时结构不发生变化,理论能量密度高达550 W·h/kg。从资源上看,Fe在地壳中含量高、资源丰富,LFP材料也具有价格低廉、安全性好、无毒无害、对环境友好等优点,成为目前动力、储能锂离子电池领域研究和产业开发的重点之一<sup>[6]</sup>。

### 2.1 磷酸铁锂的结构

天然LFP在Pnma空间群中具有正交晶格结构,每个晶胞中有4个LiFePO<sub>4</sub>单元(见图1),晶格参数为a = 10.33 Å, b = 6.01 Å, c = 4.69 Å, V =

291.2 Å<sup>3</sup>。该结构由角共享的FeO<sub>6</sub>八面体和边共享的LiO<sub>6</sub>八面体组成,由PO<sub>4</sub>四面体连接在一起,形成稳定的三维结构<sup>[7]</sup>。Fe原子占据八面体(4c)位(深色阴影);P原子占据四面体(4c)位(浅色阴影);Li离子(小圆圈)占据八面体(4a)的位置。在充电后,锂离子被提取出来,在橄榄石框架不变的情况下生成FePO<sub>4</sub>。由于O原子与Fe和P原子紧密结合,LFP的高温稳定性远优于LiCoO<sub>2</sub>等层状氧化物。相较于LiCoO<sub>2</sub>在250 °C时就开始分解,LFP在400 °C时仍能保持稳定<sup>[8]</sup>。然而,强共价键也导致离子扩散率低(10<sup>-13</sup>~10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>/s)和电子导电性差(~10<sup>-9</sup> cm/s)<sup>[9]</sup>。相比之下,锂在碳阳极(Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>)中的扩散系数为10<sup>-12</sup>~10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s<sup>[10]</sup>,在1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC(碳酸乙烯酯)+DEC(碳酸=乙酯)(1:1)电解质中的扩散系数为4.112 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s<sup>[11]</sup>。这一跨越几个数量级的差距表明锂离子的传输是整个传输过程的速控步骤,在LFP中的扩散系数对电池性能有很强的支配作用。因此,在LIB的合成和修饰中,注意并改进这些缺陷是很重要的。

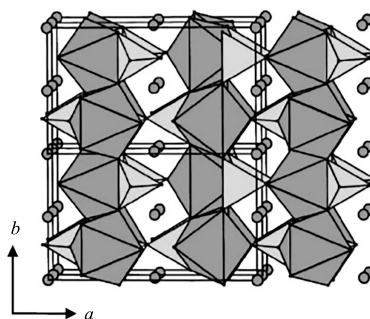
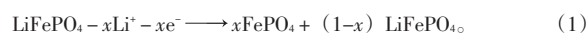


图1 沿c轴观察LiFePO<sub>4</sub>的晶体结构<sup>[12]</sup>

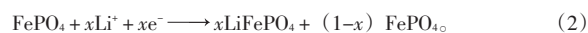
Fig. 1 The structure of LiFePO<sub>4</sub>/triphylite viewed along the c-axis

### 2.2 磷酸铁锂充放电机制

橄榄石型LFP正极材料的充放电过程即锂离子在晶体中的脱出/嵌入过程。充电时,电能转变为化学能, Li<sup>+</sup>从橄榄石晶体四面体空隙中脱出再嵌入石墨负极层间,在这一过程中Fe<sup>2+</sup>被氧化为Fe<sup>3+</sup>。随着Li<sup>+</sup>的脱出,正极材料发生LiFePO<sub>4</sub>相向Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub>相的转变,最终成为FePO<sub>4</sub>相,放电过程则相反,正极材料的晶相由FePO<sub>4</sub>相逐渐向LiFePO<sub>4</sub>相转变, Fe<sup>3+</sup>被还原为Fe<sup>2+</sup>。因此,从LiFePO<sub>4</sub>中提取锂来给阴极充电的过程可以写成<sup>[5]</sup>:



放电时锂插入FePO<sub>4</sub>的反应为:



电池在重复循环中的优异可逆性是由于LiFePO<sub>4</sub>和FePO<sub>4</sub>结构的相似性，如图2所示，LiFePO<sub>4</sub>和FePO<sub>4</sub>相的晶格参数和空间群见表1。

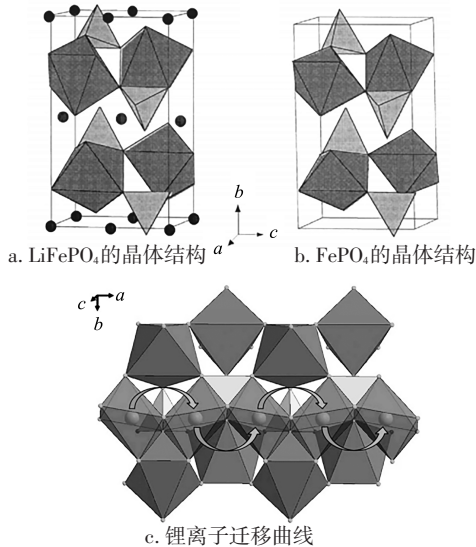


图2 LiFePO<sub>4</sub>和FePO<sub>4</sub>的晶体结构<sup>[5]</sup>

Fig. 2 Crystal structures of LiFePO<sub>4</sub> and FePO<sub>4</sub>

表1 LiFePO<sub>4</sub>和FePO<sub>4</sub>的空间群和晶格参数

Table 1 Space group and lattice parameters of LiFePO<sub>4</sub> and FePO<sub>4</sub>

项目	空间群	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å <sup>3</sup>
LiFePO <sub>4</sub>	Pn mn	6.008	10.334	4.693	291.392
FePO <sub>4</sub>	Pn mn	5.792	9.821	4.788	272.357

Li在FePO<sub>4</sub>中的扩散被普遍认为是沿b轴[010]的一维扩散<sup>[13-14]</sup>，如图2c所示。LiFePO<sub>4</sub>的结构描绘了锂离子沿b轴迁移的曲线轨迹，用箭头表示<sup>[15]</sup>。Li<sup>+</sup>沿[010]方向移动所需能量最低，仅为0.55 eV；沿[001]（c轴）方向扩散所需能量要高得多，为2.89 eV；锂离子很难在[101]（a轴）方向上通过Fe-O层，该方向扩散所需能量最高，为3.36 eV。LFP虽然结构稳定性高，有着优良的循环可逆性，但是为锂离子提供的迁移通道有限，当电流密度增大时比容量会迅速衰减。

### 3 磷酸铁锂的合成方法

LFP的合成方法主要分为固相法和液相法。其中，固相法是在高温下进行的，包括高温固相法、碳热法、微波法、机械化学活化法等。一般情况下，由于没有溶液/溶剂作为反应介质，固相法需要在反应前通过粉碎和充分混合来降低颗粒尺寸，以促进反应。这种方法工艺相对成熟，但能耗高，产品批次稳定性相对较差。而液相法是基于溶液/溶剂体系中的反应，主要有水热/溶剂热法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、喷雾热解法等。该方法虽然

比基于固体的方法更为复杂，但耗时更少，能耗更低，并且可以在分子水平上达到更好的混合条件。因此，与固体法相比，产品纯度更高，均匀性更好，粒径更小。

此外，一些其他方法也被用于合成LFP，如冷冻干燥法和熔盐法。虽然这些方法都可以实现LFP的合成，但考虑到成本、难度、环境影响等因素，并不是每种方法都适合工业生产。笔者选择其中几种合成方法，对其原理、原料、具体工艺及各自的优缺点进行分析和比较。

### 3.1 固相法

#### 3.1.1 高温固相法

高温固相法具有技术成熟、设备简单、适合大规模生产等优点，已被广泛用于合成LFP，其合成步骤主要包括混合、研磨、预烧结、再磨和烧结。具体为：将前驱体按一定化学计量比放入容器中充分混合，然后加入分散剂和碳源进行研磨。之后，研磨材料在300~400℃预烧结去除水分。最后将预烧结产物在400~800℃下烧结10~24h<sup>[16-17]</sup>。烧结温度和时间必须控制在合理的范围内，当反应温度高于800℃时，会形成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>等杂质。此外，过长的加热时间会使颗粒变大、结块，不利于性能优化<sup>[7]</sup>。

该方法采用的铁前驱体一般为FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>[18]</sup>、Fe(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[19]</sup>、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O<sup>[20]</sup>等。为了保证亚铁稳定存在，烧结过程一般在惰性气氛（N<sub>2</sub>或Ar）或弱还原性气氛条件下进行。常用的锂源有Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[18]</sup>、LiOH<sup>[17]</sup>、LiF<sup>[21]</sup>、CH<sub>3</sub>COOLi<sup>[19]</sup>；磷源有NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>[16,18]</sup>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub><sup>[21]</sup>等。碳一般来源于有机物，如聚乙二醇<sup>[22]</sup>、葡萄糖<sup>[23]</sup>等，因为有机物可以在LFP表面原位生成碳从而提高LFP材料的导电性，并且引入碳可以防止颗粒的生长和团聚，提高性能<sup>[24]</sup>。当使用有机铁盐、锂盐作为原料时，它们也可以用作碳源。丙酮<sup>[25]</sup>和乙醇<sup>[18]</sup>是研磨和混合过程中常用的分散颗粒的有机溶剂。

此外，含磷的锂盐或铁盐也可以作为LFP的前驱体，例如LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>可以提供锂和磷，NH<sub>4</sub>FePO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O、Fe[CH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、Fe[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O可以作为铁源和磷源<sup>[23]</sup>。这些原料已经在分子水平上混合了元素，在后续的研磨过程中更容易混合均匀，可以有效地防止或减少杂质相的产生。

#### 3.1.2 碳热还原法

如上所述，高温固相法合成工艺中使用的铁源为亚铁化合物，价格昂贵且不稳定，因此在此基础

上开发了碳热还原法制备LFP的工艺。除了铁源和烧结温度不同外,该方法与高温固相法几乎相同。使用更便宜、更稳定的铁化合物作为前驱体,需要更高的烧结温度(通常为750~800℃)来促进碳热还原反应的发生。

碳热还原法具有高温固相法的优点,改进了缺点,因使用更廉价和更稳定的铁盐作为原料而更加经济、容易操作。该方法使用的铁源一般为 $\text{FePO}_4$ <sup>[26-27]</sup>、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[28-29]</sup>、 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ <sup>[30]</sup>,使用的其他磷、锂、碳源与高温固相法相似。在该方法中碳(包括有机碳)被广泛用作还原剂将原料中的铁离子还原为亚铁离子,如炭黑、石墨、葡萄糖等<sup>[31]</sup>。

### 3.1.3 微波法

微波法不需要通过加热和传热来提供反应所需的温度,它通过电磁场在分子水平上的相互作用将能量传递给材料。因此,微波法使用的原料必须能够吸收微波能量并将其转化为热量来激活合成反应<sup>[32]</sup>。MASASHI等使用 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 成功合成出LFP,而当铁源替换为 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 时,反应不能进行,在加入铁粉后反应成功,这清楚地表明原料选择对于成功合成LFP的重要性<sup>[33]</sup>。一般来说,碳是微波吸收剂的理想选择,价格低廉且能够同时用作还原剂<sup>[34]</sup>。

与其他固相法相比,微波合成法所需的反应时间要短得多,一般仅为2~20 min。在极短的时间内LFP颗粒没有足够的时间发生奥斯瓦尔德熟化,粒径更小、更均匀<sup>[21]</sup>。但是,如果微波加热时间过长则会产生杂质 $\text{Fe}_2\text{P}$ ,因此还需要进一步合理控制反应时间<sup>[34]</sup>。

## 3.2 液相法

### 3.2.1 水热/溶剂热法

水热法所需的反应温度一般为120~220℃,反应必须在密封反应器如高压釜中进行,在高温下粒子扩散加速,晶体生长非常快,可在5~10 h完成。与传统固相法相比,该方法缩短了反应时间,减少了对环境的危害。此外,该方法合成的材料结晶良好,颗粒尺寸均为亚微米水平。需要注意的是,这种方法中使用的铁源通常是可溶性亚铁盐,容易被氧化。因此,为了保证合成材料的性能,通常在溶液中加入抗坏血酸<sup>[35-37]</sup>、乙二醇<sup>[38]</sup>、吡咯<sup>[39]</sup>、葡萄糖<sup>[40]</sup>、蔗糖<sup>[41]</sup>等可溶性还原剂。水热法具有反应速度快、操作简单、颗粒细小均匀、产品性能优良等优点<sup>[17,42]</sup>。然而,通过这种方法生

产的LFP没有碳涂层,仍然需要通过添加碳源在高温下烧结来制备碳包覆LFP。

溶剂热法与水热法类似,但使用的是有机溶剂而不是水溶液,如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)<sup>[43]</sup>、乙二醇<sup>[44]</sup>、赖氨酸<sup>[45]</sup>,因为这些溶剂具有耐高温、低挥发性和低可燃性的特点。溶剂热法环境通常比水热法环境提供更强的成核驱动力,因此可以获得更小的颗粒,但需要消耗大量的有机溶剂,其中一些溶剂可能对生物体有害并造成环境污染。

### 3.2.2 共沉淀法

由于水热法需要在热压釜等高温高压环境下的反应器中进行,并且所生产的LFP仍需要与碳源烧结以生成具有良好导电性的碳包覆LFP。这个过程是复杂的、能源密集型的,对设备和生产环境有较高挑战性。

共沉淀法是一种很有前途的改进方法。共沉淀法可以在分子水平上均匀混合原料,再与固相法结合,生产出粒径分布均匀的纳米级LFP。共沉淀法继承了水热法和固相法的优点,克服了固相法混合不均匀、水热法需要高温高压环境的缺点<sup>[46]</sup>。与水热法类似,先将磷源、铁源和锂源溶解在水中充分混合,通过调节pH来控制产物的形成,实现锂铁磷的等摩尔沉淀,经烧结后得到LFP。

在这种方法中,常用铁源如 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ <sup>[47]</sup>、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[48]</sup>等,铁盐(Ⅲ)价格便宜且易于储存,也是该方法常用铁源。常用的锂前驱体包括 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ <sup>[47]</sup>、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[49]</sup>、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>[50]</sup>等。一般反应完成后,浆料经过滤、洗涤、干燥,然后在300~400℃预烧结去除空气和水,再在500~800℃进行烧结得到LFP产品<sup>[51]</sup>,这些操作通常在惰性或弱还原气氛下进行。在热处理过程中经常加入葡萄糖<sup>[52]</sup>、炭黑<sup>[48]</sup>、抗坏血酸<sup>[53]</sup>等碳源原料,不仅可以提高LFP材料的导电性,还可以细化颗粒,防止颗粒团聚,防止其中的亚铁离子被氧化<sup>[54]</sup>。该方法的优点是产品粒度小而均匀、纯度高,产品性能好<sup>[55]</sup>。虽然这种方法在操作上更复杂,但它的许多优点使其在工业应用中具有很大的前景。

### 3.2.3 溶胶-凝胶法

该方法的一般过程是将原料溶解,在溶剂中加入螯合剂与金属离子反应形成配位化合物,然后通过调节pH缩聚生成溶胶。溶剂通过加热被除去,形成凝胶。最后通过烧结得到LFP/C<sup>[56-57]</sup>。水是溶胶-凝胶法的常用溶剂;有机物也被认为是理想溶

剂,因其可以促进化合物表面原位碳层的形成。常用的有机溶剂有N,N-二甲基甲酰胺<sup>[58]</sup>、乙二醇<sup>[56]</sup>、乙醇<sup>[59]</sup>等。通常选择具有多个配位点的羧酸作为螯合剂,同时酸性环境可以有效避免铁离子的水解反应,且同样可以用作碳涂层的碳源<sup>[21]</sup>。常用的螯合剂有柠檬酸<sup>[60]</sup>、草酸<sup>[61]</sup>、氨基三亚甲基膦酸(ATMP)<sup>[62]</sup>、己二酸<sup>[57]</sup>、抗坏血酸<sup>[58]</sup>、月桂酸<sup>[63]</sup>、乙醇酸<sup>[64]</sup>、酒石酸<sup>[65]</sup>等。煅烧过程需要在惰性或弱还原性气氛下进行,一般煅烧温度为500~700℃。需要注意的是,在煅烧过程中,升温速率对材料的性能也有很大影响。加热太慢会升高粗糙度,不利于多孔结构的形成,对材料性能不利。反之,快速加热有利于材料的电化学性能<sup>[66]</sup>。

溶胶-凝胶法的优点包括原料在分子水平上混合均匀,产品形态可控,粒度均匀,产品性能好。但该方法生产周期较长,目前不适合大规模应用<sup>[67]</sup>。

#### 4 优化改性策略

LFP具有的电子导电率低、离子迁移率低等固有缺陷制约了其在许多领域的广泛应用,通过解决LFP的局限性,可以开发出更具吸引力和更多功能的下一代锂离子电池正极材料。为此,我们可以选择不同的优化策略来提高它的性能。目前研究的重点主要集中在表面包覆改性,体相掺杂改性,或通过控制形貌、粒径来提升材料的导电率和锂离子在体相中的扩散能力。

##### 4.1 碳包覆

碳包覆是通过在材料颗粒表面涂覆导电碳层来提高材料电化学性能的有效方法<sup>[68-69]</sup>。碳包覆带来的改善主要体现在以下几个方面:(1)导电性增强。LFP颗粒表面涂覆一层薄碳,能够形成连续的导电网络,显著提高复合材料的整体导电性,从而提高锂离子电池的充放电性能。(2)增加界面稳定性。碳涂层可以作为一个稳定的界面,保护LFP颗粒不直接接触电解质,从而减少颗粒表面潜在的不良反应(如溶解或副反应),有助于提高循环稳定性和电池的寿命。(3)保持结构完整性。在充放电过程中,电极材料会发生体积膨胀和收缩。碳涂层可以为LFP颗粒提供缓冲,减轻体积变化带来的应力,保持电极材料的结构完整性,从而提高电池的循环性能。(4)增加电化学活性面积。碳涂层可以增加电极材料的电化学活性面积,提高锂离子的扩散速率,有助于提高电池的充放电速率,使其在高功率应用中表现更好。(5)增强热稳定性。碳材料可以改善电池的热管理,有助于电池在运行过程中

保持稳定的温度,从而提高电池的安全性能。通过碳涂层可以显著提高电池的充放电效率和功率输出,延长电池寿命,提高电池的安全性<sup>[70]</sup>。

如上所述,在合成过程中,碳包覆一般是通过添加碳源来完成。对于液相合成方法,在获得LFP产品后往往需要在高温烧结步骤添加碳源。溶胶-凝胶法在合成过程中加入了碳,但后期仍需高温煅烧<sup>[21]</sup>。葡萄糖、蔗糖、柠檬酸等有机化合物已被证明是一种有效的、经济的碳源,可以在高温下原位碳包覆在LFP上形成均匀的碳层。淀粉、聚苯乙烯和聚苯胺等聚合物作为碳源也在研究中<sup>[71]</sup>。

##### 4.2 掺杂

掺杂对提高LFP的电子导电性和Li<sup>+</sup>的扩散系数有明显作用。金属元素的掺杂可以增加LFP的晶格缺陷,有助于提高锂离子的扩散速率和颗粒内部的导电性,从根本上解决导电性差的问题,提高其电化学性能。此外,掺杂离子的价态越高,越有利于在掺杂后的晶格中形成更多的空穴,这对提高材料的电导率和锂离子在材料中的扩散速率起重要作用<sup>[72]</sup>。CHUNG等<sup>[73]</sup>通过实验发现,掺杂了高价金属离子(Nb<sup>5+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、W<sup>6+</sup>等)的Li<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>(M为掺杂元素)会产生正离子缺陷,使LFP中出现Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>混合价态,促进p型半导体的形成,从而使其电导率提高到10<sup>-2</sup> S/cm。目前,根据掺杂位置的不同,金属元素的掺杂主要分为金属元素在Li位点的掺杂、在Fe位点的掺杂以及Li和Fe位点的共掺杂,其对磷酸铁锂电化学性能的影响也是不同的。

在Li位掺杂金属元素时通常采用半径较小的高价金属离子,如Nb<sup>5+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>等。根据第一性原理,在Li位掺杂半径较小的高价金属离子,可以增加磷酸铁锂的空穴迁移率,使其完成从本征n型半导体向本征p型半导体的转变,从而实现电导率的提高,对电化学性能的提高具有积极作用<sup>[74]</sup>。在Fe位点掺杂改性LFP时,掺杂元素的选择更为广泛,常见的有Nb、Mo、Co、V、Mn、Ni、Zn等<sup>[75]</sup>。在Fe位点掺杂金属元素有助于Li<sup>+</sup>在一维路径上的扩散,获得更高的离子迁移率和扩散系数<sup>[76]</sup>。非金属掺杂(P位点和O位点)受到的关注较少,因为元素的有益相容性受到限制。目前常见的非金属掺杂元素主要有Cl、F、S等。非金属掺杂的作用主要是稳定晶格结构,优化Li<sup>+</sup>通道,从而促进Li<sup>+</sup>的扩散。

##### 4.3 粒径控制

如前所述, Li<sup>+</sup>低扩散系数和低电子导电性是

LFP材料的两个致命缺点。由于LFP材料的各向异性，以及锂离子在LFP材料内部的一维输运，锂离子无法绕过其输运路径上的缺陷，从而导致材料容量和性能降低<sup>[13]</sup>。减小颗粒尺寸是解决这一限制的有效方法。纳米级LFP粒子具有以下优点：(1) 增强电子导电性。LFP的粒径从亚微米级减小到纳米级能使极化子电导率增加一个数量级。减小颗粒尺寸会显著引起晶格应变，即 $[101]_{pnma}$ 的双轴压缩应变使跃迁距离变短，LFP的电子导电性增加<sup>[77]</sup>。(2) 增加 $\text{Li}^+$ 扩散系数。纳米化可以缩短 $\text{Li}^+$ 在颗粒内部的扩散距离并且减少晶体缺陷的概率，从而增强 $\text{Li}^+$ 迁移能力<sup>[78]</sup>。(3) 提高充放电速率。纳米化使颗粒的比表面积增加，其与电解质接触更充分，从而提高了反应速率<sup>[78]</sup>。(4) 纳米颗粒在连续充放电过程中能有效缓冲晶格应变，从而延长LFP的使用寿命<sup>[79]</sup>。

固相法合成的LFP颗粒粒径一般为 $2 \sim 7 \mu\text{m}$ ，虽然球磨和控制煅烧温度可以减小颗粒尺寸，但制备纳米级颗粒仍非常困难，纳米级颗粒的合成主要基于液相法。纳米级颗粒进行电池极片加工时操作困难且价格昂贵，往往需要更多的碳和黏合剂作为支撑材料，不仅增加了成本，还降低了电池的能量密度。此外，由于纳米颗粒具有较高的比表面积和较低的表面原子配位，在电解液中更容易发生颗粒溶解，严重缩短电池使用寿命<sup>[80]</sup>。

## 5 LFP产业化应用现状

化石燃料驱动的汽车被认为是温室气体排放的主要来源。在美国，29%的温室气体排放来自交通运输，其中59%来自私家车<sup>[81]</sup>。由LIB驱动的电动汽车(EV)被认为是一种理想且长期的脱碳解决方案。由于电动汽车几乎没有噪声，运营成本低，以其在安全、寿命长、价格实惠、低毒、环保等方面的突出优势，正在逐步赢得市场份额。

尽管LFP能量密度相对较低，但其在电池寿命、制造成本和环境友好方面具有突出优势。例如，特斯拉(Tesla)生产的Model Y使用宁德时代新能源科技股份有限公司生产的LFP电池，在美国生产的Model 3则从中国进口LFP电池。特斯拉采用LFP电池的半轻型卡车续航里程约为483 km，镍基锂电池续航里程为805 km，但由于LFP的使用寿命更长，因而整体累计运行里程更长。

在我国，比亚迪股份有限公司(简称比亚迪)和上海蔚来汽车有限公司等汽车制造商已将LFP电池作为其电动汽车的动力源。比亚迪是少数几家拥

有自给动力电池能力的电动汽车公司之一，于2020年3月推出的LFP刀片电池，与常规LFP电池相比成本降低了30%，能量密度提高了50%，极大减轻了LFP驱动电车的里程焦虑。第一代刀片电池的能量密度为 $140 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ，体积能量密度为 $230 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{L}$ 。预测到2025年，其能量密度将超过 $180 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ，体积能量密度将达到 $300 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{L}$ 。同时，刀片电池在安全性方面也很出色，分别通过了严格的钉子穿透测试和碰撞测试。目前，比亚迪的唐、汉和ATTO 3都配备了刀片电池。综上所述，LFP电池在电动汽车领域有一个光明的未来，刀片电池的发明加速了这一进程。

除了传统的LIBs及其相关应用外，LFP也被研究用于混合电容器和水性LIBs。LFP混合电容器结合了锂离子电池和超级电容器的优点，提高了储能材料的生命周期和能量/功率性能。例如，SHELLIKERI等<sup>[82]</sup>研究了一种采用20% LFP、80%活性炭复合阴极和硬碳阳极组成的混合锂离子电容器。该研究结果展示了其出色的循环性能，复合阴极显示出94% (1 C, 1 000次循环)和92% (60 C, 100 000次循环)的优异电池容量保持率，同时保持了78% (2.7 C, 超6 000次循环)和67% (43 C, 超70 000次循环)的LFP容量。水性LFP电池能够克服传统LFP电池的缺点，如电解液温度范围窄，低温性能差，以及有机电解质的易燃性和毒性问题。采用水基电解质的水基LFP电池因其环保、低成本和不易燃烧而备受关注。TRON等<sup>[83]</sup>使用 $1 \text{ mol}/\text{L}$ 的 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 水溶液对LFP水溶液电池进行了研究。添加适当的防冻剂后，该电池具有优异的低温循环性能、高容量、高离子电导率和更优异的安全性。

## 6 总结与展望

LFP成为追求更安全、更耐用的锂离子电池的最佳选择。然而，尽管热稳定性和优秀的循环寿命巩固了其竞争者的地位，但仍有低能量密度、低充放速率等不足需要提升。研究人员正积极采取多种方法来应对这些挑战。表面改性技术，如包覆导电涂层，可以提高电荷转移效率从而优化性能。此外，LFP纳米化是一条很有前途的途径。将LFP纳米化能够增加比表面积和促进Li的相互作用，这些工程微结构的作用类似于扩大跑道，使离子运动更快、更顺畅。除了物理修饰和细化粒径之外，将外来原子引入LFP晶格是另一种有效的方法，这种故意的破坏可以显著提高电导率和能量密度。通过这些改进，研究人员希望释放LFP的全部潜力，为下

一代可持续和安全的锂离子电池开发奠定基础。

为了应对磷酸铁锂材料固有的局限性,释放其潜能并优化其性能表现,研究人员对LFP合成工艺与改性技术等关键领域展开了深入且广泛的研究,从而提出了诸如上文所述等一系列解决方案。然而,并非所有提出的方法都适宜于实际工业化应用。从工程实践的角度出发,必须综合考虑生产成本、生产周期、工艺复杂性、材料可用性、设备复杂度、环境友好性和对人类健康的潜在影响等因素。目前,部分方法仅适用于实验室研究范畴,例如,使用昂贵且难以储存的二价铁盐作为原料的高温固相合成技术,以及操作条件苛刻且生产周期长的溶胶-凝胶方法等。此外,在改性处理方面,掺杂所用元素需要避免过高的成本或对人类和环境造成危害。在LFP回收利用方面,仍面临原材料消耗高、回收工艺复杂度高及市场竞争力不足等挑战。为此,研究人员正积极探索直接回收技术,旨在保持电池结构的完整性,从而降低能源消耗并减少废弃物产生。这些进展有望推动锂离子电池生命周期的循环闭环管理,将废旧电池转化为未来清洁能源存储系统的宝贵资源。综上所述,LFP作为锂离子电池正极材料,已在安全性和循环寿命方面占据领先地位,有望在不远的将来在能量密度领域也取得显著突破,引领能源存储与利用领域的新一轮变革。

#### [参考文献]

- [1] CHEN R J, LUO R, HUANG Y, et al. Advanced High Energy Density Secondary Batteries with Multi-Electron Reaction Materials [J]. *Advance Science*, 2016, 3(10):1600051.
- [2] WHITTINGHAM M S. Electrical energy storage and intercalation chemistry [J]. *Science*, 1976, 192(4244):1126-1127.
- [3] GOODENOUGH J B, MIZUSHIMA K, TAKEDA T. Solid-Solution Oxides for Storage-Battery Electrodes [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1980, 19(S3):305.
- [4] MIZUSHIMA K, JONES P, WISEMAN P, et al.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density [J]. *Solid State Ionics*, 1981, 3-4:171-174.
- [5] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4):1188-1194.
- [6] 梁广川, 宗继月, 崔旭轩. 锂离子电池用磷酸铁锂正极材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [7] ZHANG W J. Structure and performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials: A review [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(6): 2962-2970.
- [8] ARNOLD G, GARCHE J, HEMMER R, et al. Fine-particle lithium iron phosphate  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119-121:247-251.
- [9] TANG X C, LI L X, LAI Q L, et al. Investigation on diffusion behavior of  $\text{Li}^+$  in  $\text{LiFePO}_4$  by capacity intermittent titration technique (CITT) [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54 (8) : 2329-2334.
- [10] UCHIDA T, MORIKAWA Y, IKUTA H, et al. Chemical diffusion coefficient of lithium in carbon fiber [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(8):2606.
- [11] WANG Q, LI H, HUANG X, et al. Determination of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads with potential relaxation technique [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(7):A737.
- [12] ANDERSSON A, THOMAS J. The source of first-cycle capacity loss in  $\text{LiFePO}_4$  [J]. *Journal of Power Sources*, 2001 (97-98) : 498-502.
- [13] LUO J, ZHANG J, GUO Z, et al. Coupling Antisite Defect and Lattice Tensile Stimulates Facile Isotropic Li-Ion Diffusion [J]. *Adv Mater*, 2024, 36(32):e2405956.
- [14] ZHAO T, MAHANDRA H, MARTHI R, et al. An overview on the life cycle of lithium iron phosphate: synthesis, modification, application, and recycling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149923.
- [15] ELLIS B L, LEE K T, NAZAR L F. Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22 (3):691-714.
- [16] KIM D K, PARK H M, JUNG S J, et al. Effect of synthesis conditions on the properties of  $\text{LiFePO}_4$  for secondary lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1):237-240.
- [17] JUGOVIĆ D, USKOKOVIĆ D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 190(2):538-544.
- [18] WANG Y, FENG Z S, CHEN J J, et al. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$ /graphene composites by solid-state reaction [J]. *Materials Letters*, 2012, 71:54-56.
- [19] LIU H, TANG D. The low cost synthesis of nanoparticles  $\text{LiFePO}_4$ /C composite for lithium rechargeable batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(33-34):1897-1901.
- [20] MURUGANANTHAM R, SIVAKUMAR M, SUBADEVI R. Synthesis and electrochemical characterization of olivine-type lithium iron phosphate cathode materials via different techniques [J]. *Ionics*, 2016, 22(9):1557-1565.
- [21] SATYAVANI T, SRINIVAS K A, SUBBA R P. Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review [J]. *Engineering Science and Technology-an International Journal-JESTECH*, 2016, 19 (1):178-188.
- [22] CAO J, LIU R, GUO H, et al. High-temperature solid-phase synthesis of lithium iron phosphate using polyethylene glycol grafted carbon nanotubes as the carbon source for rate-type lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 907:116049.
- [23] XIAO Z W, HU G R, DU K, et al. A facile route for synthesis of  $\text{LiFePO}_4$ /C cathode material with nano-sized primary particles [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, 22 (5) : 590-595.

- [24] YAO X, LI D, GUO L, et al. Carbon-coated  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  cathodes for high-rate lithium-ion batteries [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 7(2):63.
- [25] WANG J, CHENWIEGART Y K, WANG J. In operando tracking phase transformation evolution of lithium iron phosphate with hard X-ray microscopy [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1):4570.
- [26] YANG K, DENG Z, SUO J. Synthesis and characterization of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material from lithium carboxylic acid and  $\text{Fe}^{3+}$  [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 201:274–279.
- [27] WANG L, ZHANG Z, ZHANG K. A simple, cheap soft synthesis routine for  $\text{LiFePO}_4$  using iron (III) raw material [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(1):200–205.
- [28] LI X, SHAO Z, LIU K, et al. A facile ultrasound assisted high temperature ball milling synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$  with enhanced electrochemical performance [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(41):18773–18782.
- [29] LIU H P, WANG Z X, LI X H, et al. Synthesis and electrochemical properties of olivine  $\text{LiFePO}_4$  prepared by a carbothermal reduction method [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(2):469–472.
- [30] GIM J, SONG J, NGUYEN D, et al. A two-step solid state synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode with varying carbon contents for Li-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1):1561–1567.
- [31] GUO J, LIANG C, CAO J, et al. Synthesis and electrochemical performance of lithium iron phosphate/carbon composites based on controlling the secondary morphology of precursors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(58):33016–33027.
- [32] BALAJI S, MUTHARASU D, SANKARA SUBRAMANIAN N, et al. A review on microwave synthesis of electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2009, 15:765–777.
- [33] NAIK A, ZHOU J, GAO C, et al. Microwave synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  from iron carbonyl complex [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 142:215–222.
- [34] LIU S L, YAN P, LI H, et al. One-Step Microwave Synthesis of Micro/Nanoscale  $\text{LiFePO}_4/\text{Graphene}$  Cathode With High Performance for Lithium-Ion Batteries [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8:104.
- [35] WANG X, MIAO C, ZHOU J, et al. A novel synthesis of spherical  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(14):2096–2099.
- [36] SUN S, AN Q, TIAN Z, et al. Low-temperature synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  nanoplates/C composite for lithium ion batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(9):11597–11605.
- [37] KANAGARAJ A B, CHATURVEDI P, KIM H J, et al. Controllable synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  microrods and its superior electrochemical performance [J]. *Materials Letters*, 2021, 283:128737.
- [38] SINGH M, WILLERT-PORADA M. Polyol process for the synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  rhombohedral particles [J]. *Advanced Powder Technology*, 2011, 22(2):284–289.
- [39] LIANG Y P, LI C C, CHEN W J, et al. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate using pyrrole as an efficient reducing agent [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87:763–769.
- [40] YU W, WU L, ZHAO J, et al. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposites via ionic liquid assisted hydrothermal method [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 704:214–219.
- [41] WANG Y, ZHU B, WANG Y, et al. Solvothermal synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  nanorods as high-performance cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(8):10297–10303.
- [42] LI Z, YANG J, GUANG T, et al. Controlled hydrothermal/solvothermal synthesis of high-performance  $\text{LiFePO}_4$  for Li-ion batteries [J]. *Small Methods*, 2021, 5(6):2100193.
- [43] LIU X, HUANG J Q, ZHANG Q, et al. N-Methyl-2-pyrrolidone-assisted solvothermal synthesis of nanosize orthorhombic lithium iron phosphate with improved Li-storage performance [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36):18908–18914.
- [44] PENG C, ATSUMI K, KURODA K, et al. Ultrathin  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode for high performance lithium-ion batteries: synthesis via solvothermal transformation of iron hydroxyl phosphate  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  nanosheet [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 289:324–332.
- [45] SARMADI A, MASOUDPANAH S, ALAMOLHODA S. L-Lysine-assisted solvothermal synthesis of hollow-like structure  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  powders as cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15:5405–5413.
- [46] HSIEH C T, CHEN I L, CHEN W Y, et al. Synthesis of iron phosphate powders by chemical precipitation route for high-power lithium iron phosphate cathodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 83:202–208.
- [47] BAI N, CHEN H, ZHOU W, et al. Preparation and electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  microspheres by a facile and novel co-precipitation [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 167:172–178.
- [48] PARK K, KANG K, LEE S, et al. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  with fine particle by co-precipitation method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39(12):1803–1810.
- [49] ŚWIDER J, ŚWIĘTOSŁAWSKI M, MOLEND A M, et al. A novel concept for the synthesis of nanometric  $\text{LiFePO}_4$  by co-precipitation method in an anhydrous environment [J]. *Procedia Engineering*, 2014, 98:36–41.
- [50] LI L, LI X, WANG Z, et al. Stable cycle-life properties of Ti-doped  $\text{LiFePO}_4$  compounds synthesized by co-precipitation and normal temperature reduction method [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70(1):238–242.
- [51] LIU H C, WANG Y M, HSIEH C C. Optimized synthesis of Cu-doped  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material by an ethylene glycol assisted co-precipitation method [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(3):3196–3201.
- [52] LV Y, WANG L X, LU D, et al. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  by co-precipitation and optimization of its performance [J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 519:132–136.
- [53] YANG R, SONG X, ZHAO M, et al. Characteristics of  $\text{Li}_{0.98}\text{Cu}_{0.01}\text{FePO}_4$  prepared from improved co-precipitation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 468(1–2):365–369.
- [54] WANG J, SUN X. Understanding and recent development of carbon coating on  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for lithium-ion

- batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(1):5163–5185.
- [55] GAO C, ZHOU J, LIU G, et al. Synthesis of F-doped LiFePO<sub>4</sub>/C cathode materials for high performance lithium-ion batteries using co-precipitation method with hydrofluoric acid source[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727:501–513.
- [56] YANG J, XU J J. Nonaqueous sol-gel synthesis of high-performance LiFePO<sub>4</sub> [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7 (12):A515.
- [57] LEE S, JANG I, LIM H, et al. Preparation and electrochemical characterization of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles with high rate capability by a sol-gel method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 491(1–2):668–672.
- [58] SALAH A A, MAUGER A, JULIEN C, et al. Nano-sized impurity phases in relation to the mode of preparation of LiFePO<sub>4</sub> [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 129 (1–3) : 232–244.
- [59] WANG H, RUAN Y L, SHI Z C. Synthesis and characterization of LiFePO<sub>4</sub> prepared by sol-gel technique[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 430:937–940.
- [60] XU Z, XU L, LAI Q, et al. A PEG assisted sol-gel synthesis of LiFePO<sub>4</sub> as cathodic material for lithium ion cells[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(5):883–891.
- [61] ZHAO Q, JIAO L, PENG W, et al. Facile synthesis of VO<sub>2</sub> (B)/carbon nanobelts with high capacity and good cyclability [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 199:350–354.
- [62] CHEN M, SHAO L L, YANG H B, et al. Organophosphonic acid as precursor to prepare LiFePO<sub>4</sub>/carbon nanocomposites for high-power lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 168:59–68.
- [63] CHOI D, KUMTA P N. Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO<sub>4</sub> for high rate Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2):1064–1069.
- [64] HU Y, DOEFF M M, KOSTECKI R, et al. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO<sub>4</sub> in lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151 (8) : A1279.
- [65] YU F, ZHANG J, YANG Y, et al. Porous micro-spherical aggregates of LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposites: A novel and simple template-free concept and synthesis via sol-gel-spray drying method [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (19) : 6873–6878.
- [66] RANA K, SIL A, RAY S. Synthesis of ribbon type carbon nanostructure using LiFePO<sub>4</sub> catalyst and their electrochemical performance [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44 (12) : 2155–2159.
- [67] KIM J K, CHOI J W, CHAUHAN G S, et al. Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53 (28):8258–8264.
- [68] DING X K, ZHANG L L, YANG X L, et al. Anthracite-Derived Dual-Phase Carbon-Coated Li (3) V (2) (PO (4) ) (3) as High-Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(49):42788–42796.
- [69] LI J, ZHU Y, PANG B, et al. Research on Nb doping-coating composite modification of LiNiO<sub>2</sub> cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57 (37) : 17722–17734.
- [70] MU Q, LIU R, KIMURA H, et al. Supramolecular self-assembly synthesis of hemoglobin-like amorphous CoP@ N, P-doped carbon composites enable ultralong stable cycling under high-current density for lithium-ion battery anodes[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(1):23.
- [71] JIANG W, WU M, LIU F, et al. Variation of carbon coatings on the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> cathodes for lithium ionic batteries [J]. *RSC Advances*, 2017, 7 (70) : 44296–44302.
- [72] ZHANG H, ZOU Z, ZHANG S, et al. A review of the Doping Modification of LiFePO<sub>4</sub> as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(12):12041–12067.
- [73] 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.
- [74] LI X, SHAO Z, LIU K, et al. Enhancement of Nb-doping on the properties of LiFePO<sub>4</sub>/C prepared via a high-temperature ball milling-based method [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, 23:465–473.
- [75] ZHENG S, WANG X, HUANG X, et al. Hydrothermal synthesis of Ni-doped carom-like LiFe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>PO<sub>4</sub> powders [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5):4391–4394.
- [76] WANG D, LI H, SHI S, et al. Improving the rate performance of LiFePO<sub>4</sub> by Fe-site doping[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50 (14):2955–2958.
- [77] SHAHID R, MURUGAVEL S. Particle size dependent confinement and lattice strain effects in LiFePO<sub>4</sub> [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(43):18809–18814.
- [78] CASTLE M, RICHARDSON G, FOSTER J. Understanding rapid charge and discharge in nano-structured lithium iron phosphate cathodes[J]. *European Journal of Applied Mathematics*, 2022, 33(2):328–368.
- [79] ZHANG B, WANG S, LI Y, et al. Phase transition mechanism and supercritical hydrothermal synthesis of nano lithium iron phosphate [J]. *Ceramics International*, 2020, 46 (18) : 27922–27939.
- [80] LEE J, TEJA A S. Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> micro and nanoparticles in supercritical water[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(17–18) : 2105–2109.
- [81] YANG X G, LIU T, WANG C Y. Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles [J]. *Nature Energy*, 2021, 6(2):176–185.
- [82] SHELLIKERI A, YTURRIAGA S, ZHENG J, et al. Hybrid lithium-ion capacitor with LiFePO<sub>4</sub>/AC composite cathode—long term cycle life study, rate effect and charge sharing analysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 392:285–295.
- [83] TRON A, JEONG S, PARK Y D, et al. Aqueous lithium-ion battery of nano-LiFePO<sub>4</sub> with antifreezing agent of ethyleneglycol for low-temperature operation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(17):14531–14538.