

磷酸钒锂正极材料的制备工艺研究进展

郑 琰, 曹卫刚, 蔡宗英, 唐振强

(华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘要:单斜结构的磷酸钒锂($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LVP)被认为是最有应用潜力的锂离子电池正极材料之一, 具有容量高、安全性好、运用寿命长、低温功能优异等优点, 但 LVP 的电子电导率和离子传导率较低, 限制了其发展。介绍了 LVP 正极材料的结构及其电化学反应机制, 综述了 LVP 的主要制备方法及其改性研究进展, 并对 LVP 正极材料未来发展方向和应用前景进行了展望。

关键词:磷酸钒锂; 正极材料; 锂离子电池; 制备; 改性; 研究进展

中图分类号: TF803.21; TF123 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)06-0599-09

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.002

锂离子电池因具有能量密度高、工作电压稳定、适应温度范围宽等优势, 逐渐成为在商业领域中可行的储能装置, 能有效解决能源储存问题^[1-2]。锂离子电池由正极、负极、电解液和隔膜组成, 锂离子通过在正极材料和负极材料之间脱出和嵌入来实现电能与化学能之间的转换^[3]。正极材料作为锂离子电池的重要组成部分, 既可作为电极材料参与电池反应, 也可作为提供锂离子的锂源。目前, 已经商用化的锂离子电池正极材料主要有钴酸锂(LiCoO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、磷酸铁锂(LiFePO_4)、镍酸锂(LiNiO_2)和三元材料 $[\text{Li}(\text{Ni}, \text{CO}, \text{Mn})\text{O}_2]_4$ 等^[4], 不同种类的锂离子电池各有优缺点。 LiCoO_2 比容量高, 循环性能好, 但成本高, 安全性差^[5]; LiMn_2O_4 成本低, 制备简便, 倍率性能好, 但材料结构不稳定, 锰在高温条件易溶解^[6]; LiFePO_4 循环性能和安全性均较好, 但电子导电率低, 锂离子扩散系数小^[7]; LiNiO_2 比容量高, 污染小, 但循环性能较差^[8]; $[\text{Li}(\text{Ni}, \text{CO}, \text{Mn})\text{O}_2]_4$ 体积小, 容量密度高, 但热稳定性和安全性较差^[9]。

上述正极材料虽已取得商业化应用, 但随

着科技的发展和能源需求的增长, 对锂离子电池的性能要求也在不断提高。因此, 寻找和研发新型的正极材料成为了当前的研究热点。单斜结构的磷酸钒锂($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 简称 LVP)正极材料因具有理论容量高(197 mAh/g)、安全性好、放电电压高等优点成为了近年来的研究热点。本文综述了 LVP 正极材料的结构、电化学反应机制、制备方法及其改性方法的研究进展, 并对 LVP 正极材料制备工艺的未来发展进行了展望。

1 LVP 的结构与电化学反应机制

LVP 存在单斜结构(空间群为 $\text{P}2_1/\text{n}$)和菱方结构(空间群为 $\text{R}3\text{c}$)^[10]。菱方结构的 LVP 可逆性差、容量保持率低、热稳定性差, 限制了菱方型 LVP 锂离子电池的商业化应用。单斜结构的 LVP, 是由 VO_6 八面体和 PO_4 四面体以桥氧连接形成框架, 锂离子占据 3 个不同的位点^[11-12]。其中 Li1 占据四面体位点, Li2 和 Li3 占据不同的五面体位点。单斜相磷酸钒锂的结构示意如图 1 所示。

收稿日期: 2024-05-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52104330)。

第一作者简介: 郑琰(2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为磷酸钒锂正极材料。

通信作者简介: 蔡宗英(1977—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为新能源材料。E-mail: czy1106@sina.com。

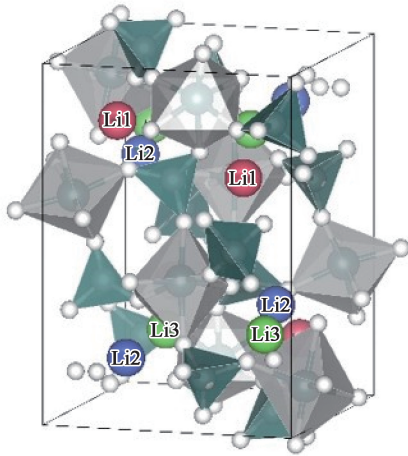


图 1 单斜相磷酸钒锂的结构示意

LVP 结构与其电化学行为密切相关,单斜结构的 LVP 在不同电压窗口下表现出不同的电化学行为,如图 2 所示,横轴为 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 x 。在 3.0~4.3 V 电压范围内,充电曲线共有 3 个电压平台,分别位于 3.6、3.7、4.1 V 附近。整个充电过程中共有 2 个锂离子参与反应:3.6 和 3.7 V 电压平台代表第 1 个锂离子脱出,使 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 转变为 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$;4.1 V 电压平台代表第 2 个锂离子脱出,使 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 转变为 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$,如式(1)~(3)所示。由于其电化学过程可逆,

放电过程也是多个相变过程,其放电比容量为 133 mAh/g。在 3.0~4.8 V 电压范围内,充电曲线共有 4 个电压平台,分别位于 3.6、3.7、4.1 和 4.6 V 附近。整个充电过程中,共有 3 个锂离子参与反应:3.6 和 3.7 V 电压平台代表第 1 个锂离子脱出,使 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 转变为 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$;4.1 V 电压平台代表第 2 个锂离子脱出,使 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 转变为 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$;4.6 V 电压平台代表第 3 个锂离子脱出,使 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ 转变为 $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,如式(1)~(4)所示。在 3.0~4.8 V 电压范围内,放电过程与充电过程有所不同,第 1 个锂离子的嵌入是固溶行为,在电化学曲线上呈现出“S”型的放电曲线^[13],紧接着是 2 个两相转变过程,整个充放电过程 LVP 的理论放电比容量为 197 mAh/g。相比已经商业化的正极材料,LVP 正极材料具有高放电电压和高理论比容量,是非常具有应用潜力的锂离子正极材料之一。

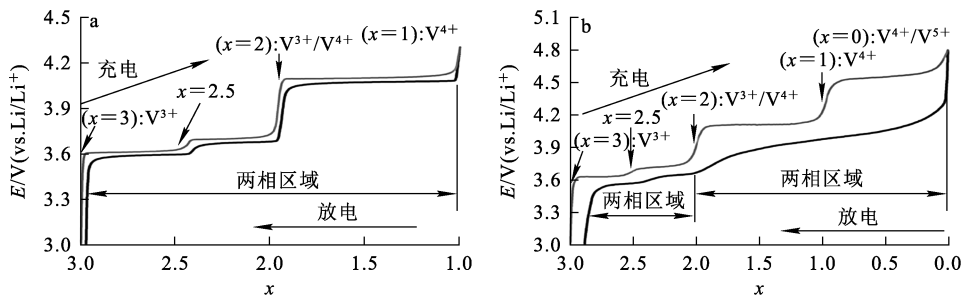
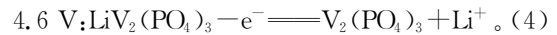
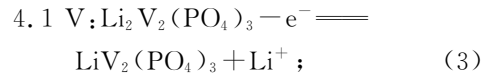
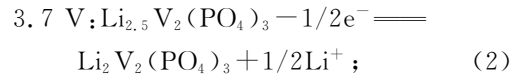
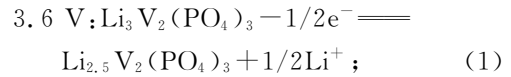


图 2 LVP 在不同电压窗口下的电化学行为^[14]

2 LVP 的制备方法

LVP 正极材料的制备方法对其电池性能有很大影响。目前,LVP 的制备方法主要包括高温固相法、溶胶-凝胶法、水热法和静电纺丝法。

2.1 高温固相法

高温固相法是制备无机材料及陶瓷最常用的手段。在制备 LVP 正极材料过程中通常将原料

按照化学计量比进行研磨或球磨,将研磨或球磨后混合物在保护性气氛下进行高温热处理。Sun S. 等^[15]通过固相法成功制备 LVP 正极材料,在 3.0~4.3 V、0.1 C 倍率条件下,初始放电比容量为 121.1 mAh/g,循环效率为 97.3%,电化学性能良好。Liu H. 等^[16]采用微波辅助固相法合成了 LVP 正极材料,在 2.5~4.5 V、0.5 C 倍率下,制备的 LVP 的初始放电比容量为 116 mAh/g,接

近理论比容量;在循环 80 次后放电比容量为 103 mAh/g,容量保持率为 88.8%。Pan A. 等^[17]采用高温固相法制备的 LVP 正极材料在 3.0~4.3 V、1 C 倍率条件下的首次充放电比容量为 131 mAh/g,在 8 C 倍率下的放电比容量仍达 110 mAh/g。

高温固相法工艺简单,成本较低,适用于工业化生产;但合成前须将物料进行粉碎混合,配料不易准确控制,可能会出现物料混合不均匀现象,且所合成的 LVP 正极材料颗粒较大,分布也不均匀,电化学性能稳定性较差。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将反应物在液相下混合均匀,混合物在溶剂中发生水解、缩合反应,形成稳定的透明凝胶状物质,凝胶状物质经干燥、高温煅烧后合成 LVP 正极材料^[18]。与固相法相比,溶胶-凝胶法制备的 LVP 正极材料纯度更高,颗粒粒径均匀,可达纳米级。Liu Y. C. 等^[19]研究了采用溶胶-凝胶法在不同温度下合成 LVP 正极材料,结果表明,700 °C 下制备的 LVP 正极材料电池性能最佳,在 3.0~4.3 V、0.1 C 倍率条件下,初始放电比容量为 128.98 mAh/g,接近理论比容量。Zhu X. J. 等^[20]研究了采用溶胶-凝胶法制备钒过量复合 LVP 复合正极材料,结果表明,在 800 °C 下焙烧制备的 LVP 复合正极材料性能最佳,在 2.8~4.3 V、0.2 C 倍率条件下放电比容量达 140 mAh/g,超出标准比容量。Rezqita 等^[21]通过溶胶-凝胶法合成的 LVP 正极材料在 1/3 C、3.0~4.3 V 条件下放电比容量达 126.9 mAh/g,循环稳定性良好。本课题组也以枸橼酸、氢氧化锂、磷酸二氢铵和偏钒酸铵为原料,并采用溶胶-凝胶法研究制备了 LVP 正极材料,结果表明,在 2.5~4.3 V、0.1 C 倍率条件下初始放电比容量为 114 mAh/g,循环 50 圈后放电比容量为 113 mAh/g,循环性能良好。

溶胶-凝胶法制备的 LVP 正极材料颗粒小且均匀,电化学性能稳定好;但存在制备过程繁琐、耗费时间长、制备成本高等缺点。

2.3 水热法

水热法通常是以水为溶剂,在密闭容器中经高温高压制备材料的方法。马铨杰等^[22]通过水热法成功制备了碳包覆 LVP 正极材料,在 3.0~4.8 V、0.1 C 倍率条件下,初始放电比容量为

170 mAh/g,循环 50 圈后容量保持率仍在 95%以上,且在 5 C 倍率条件下,放电比容量仍保持在 121 mAh/g,电化学性能优异。Wang H. F. 等^[23]研究采用新型水热法成功合成了 LVP 正极材料,结果表明,在 650 °C 合成的 LVP 初始放电比容量最高,达 118.8 mAh/g,该材料具有优异的容量保持性能和倍率性能。Teng F. 等^[24]通过水热法制备了片状 LVP 正极材料,在 3.0~4.3 V、0.1 C 倍率条件下初始放电比容量为 127.2 mAh/g,循环 100 次后容量保持率为 97.9%,即使在 -20 °C 条件下容量也可达 120.7 mAh/g。

水热法制备 LVP 正极材料耗时短,纯度高,粒径小,不易团聚,形貌易控制,结晶性好;但需耐高温高压设备,存在设备保养难度大、制备成本较高等缺点。

2.4 静电纺丝法

静电纺丝是将溶液或者熔体带上高压静电,带电的聚合物液滴在电场力的作用下克服表面张力形成喷射细流,并在喷射过程中溶剂蒸发或者固化,最终产物落在接受装置上,得到纤维状材料的一种方法。静电纺丝装置主要由高压电源、供液装置和收集装置组成^[25]。Chen Q. 等^[26]采用静电纺丝法成功制备了纳米级 LVP 正极材料,平均直径为 90~220 nm,在 3.0~4.8 V 电压范围内表现出良好的循环性能和倍率性能,0.1 C 倍率条件下放电比容量高达 190 mAh/g,20 C 倍率条件下放电比容量为 130 mAh/g。Peng Y. 等^[27]采用静电纺丝法成功制备了氮掺杂纳米碳纤维的 LVP 正极材料,在 5 C 倍率下放电比容量较高,为 143.6 mAh/g,且具有良好的循环性能。

静电纺丝技术可制备纳米级纤维状的 LVP 正极材料,纯度高且分布均匀。相较于其他制备方法,该法具有制备装置简单、成本低、工艺可控、易于操作等优点,且制备的 LVP 正极材料具有三维立体结构和比表面积,能使反应活性提高,离子传导阻抗降低,从而提高 LVP 正极材料的放电比容量和倍率性能。

LVP 正极材料的主要制备方法的优缺点见表 1。相较于其他 3 种方法,固相法操作更简单、成本更低,相较而言更适合工业化生产,但其产物颗粒较大、容易团聚、性能较差,可通过改性改善这一缺点。

表 1 LVP 正极材料主要制备方法的优缺点

制备方法	优点	缺点
高温固相法	工艺简单,成本低,适合工业化生产	产物颗粒较大,易团聚
溶胶-凝胶法	颗粒尺寸小,分布均匀	成本高、耗时长,制备过程繁琐
水热法	时间短,纯度高,形貌易控制,结晶性高	设备保养难度大,成本高
静电纺丝法	纯度高,成本低,易于操作	需要较高的电场强度,易发生电场击穿

3 LVP 改性研究

LVP 正极材料虽具有安全、放电电压高、理论容量高等优点,在锂离子电池领域具有巨大的应用潜力;但其相对较低的离子导电率与电子导电率限制了其进一步的应用发展。为解决 LVP 的缺陷,研究人员对其进行了改性研究,改性方法主要有掺杂、表面包覆和纳米化等,通过这些方法可提升 LVP 材料的导电性能,从而拓展其在锂离子电池中的应用范围。

3.1 掺杂改性

LVP 正极材料的掺杂方式可根据掺杂位置不同分为阴离子掺杂、锂位掺杂、钒位掺杂和多位掺杂等,不同的掺杂位置和掺杂原子对 LVP 正极材料性能的影响作用也不同。

1) 阴离子掺杂。阴离子掺杂主要采用合适的阴离子掺杂 LVP 正极材料,其电化学性能见表 2。Peng Y. 等^[27]采用溶胶-凝胶法制备了掺杂 Cl^- 的 LVP/C 正极材料。结果表明:微量 Cl^- 的掺杂并不会改变 LVP 正极材料的晶体结构,但可提高 LVP 正极材料的性能;在 3.0~4.3 V、0.2 C 倍率条件下,放电比容量高达 127.32 mAh/g,高于未掺杂的 LVP 的放电比容量。Zhong K. S. 等^[28]采用溶胶-凝胶法成功合成了 F^- 离子掺杂 LVP 正极材料,其电化学性能优异,在 10 C 倍率下循环 30 次的放电比容量为 117 mAh/g,容量保持率为 90.6%。适量的阴离子掺杂可增加 LVP 正极材料的稳定性,减少电极材料极化,降低电荷转移电阻,提高锂离子的扩散系数,进而改善 LVP 正极材料的电化学性能。

表 2 阴离子掺杂 LVP 正极材料的电化学性能

掺杂离子	测试条件	放电比容量/(mAh·g ⁻¹)	循环圈数	容量保持率/%	参考文献
Cl^-	3.0~4.3 V, 0.2 C	127	80	84	[27]
F^-	3.0~4.3 V, 10 C	129	30	90.6	[28]

2) 锂位掺杂。LVP 正极材料的锂位掺杂主要为 Na 和 K 的掺杂,这是因为只有价态和离子半径适合的离子才能有效占据锂位^[29]。锂位掺杂 LVP 正极材料的电化学性能见表 3。李玲芳等^[30]合成了钠离子掺杂的 $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$,结果表明:在高倍率下,掺杂的 LVP 正极材料放电比容量高

于未掺杂的 LVP 正极材料。Mateyshina 等^[31]采用高温固相法合成了 K^+ 离子掺杂的 LVP 正极材料,在 3.0~4.3 V、1 C 倍率条件下,放电比容量为 127 mAh/g,循环 20 圈后,容量保持率为 95%。锂位掺杂可有效改善 LVP 正极材料的导电性,提高锂离子的扩散系数。

表 3 锂位掺杂 LVP 正极材料的电化学性能

掺杂离子	测试条件	放电比容量/(mAh·g ⁻¹)	循环圈数	容量保持率/%	参考文献
Na^+	3.0~4.3 V, 12 C	100	—	—	[30]
K^+	3.0~4.3 V, 1 C	95	20	75.8	[31]

3) 钒位掺杂。钒位掺杂主要采用合适的离子微量取代 LVP 结构中的钒,提高 LVP 正极材料

的稳定性,提升其导电性。钒位掺杂 LVP 正极材料的电化学性能见表 4。可知: Mo^{6+} 掺杂 LVP

正极材料的放电比容量相比其他离子掺杂的效果更好,在 3.0~4.3 V、0.5 C 倍率条件下,放电比容量高达 152 mAh/g,超出其标准比容量;Mo⁶⁺ 掺杂使 LVP 结构更稳定,并提高了锂离子的扩散速率,增强了 LVP 正极材料的电化学性能;在低圈数循环条件下,Ti⁴⁺、Co³⁺、Ce³⁺ 掺杂 LVP 正极材料,容量保持率高,其余钒位离子掺杂在容量保持率则较低;Fe³⁺、Co³⁺ 掺杂的 LVP 电化学性

能优异,在高倍率(10 C)条件下,放电比容量仍达 170 mAh/g 以上,接近理论比容量,且 Co³⁺ 掺杂的 LVP 正极材料在 50 次循环后容量保持率为 96%。钒位掺杂能够有效提高材料的导电性,但也存在一些弊端,当掺杂二价或者四价金属阳离子时,可能会引起电荷不平衡,从而影响 LVP 正极材料的电化学性能。通过多位掺杂可有效解决这一问题,保持电荷的平衡。

表 4 钒位掺杂 LVP 正极材料的电化学性能

掺杂离子	测试条件	放电比容量/(mAh·g ⁻¹)	循环圈数	容量保持率/%	参考文献
Ti ⁴⁺	3.0~4.3 V,0.1 C	114.87	20	96.23	[32]
Mg ²⁺	3.0~4.3 V,11 C	93	—	—	[33]
Al ³⁺	3.0~4.3 V,0.1 C	124	—	—	[34]
Fe ³⁺	3.0~4.8 V,10 C	174	50	86.2	[35]
Co ³⁺	3.0~4.8 V,10 C	178	50	96	[35]
Sn ⁴⁺	3.0~4.3 V,0.1 C	122	—	—	[36]
Nd ³⁺	3.0~4.8 V,0.1 C	187	50	86.6	[37]
Bi ³⁺	3.0~4.8 V,0.1 C	172	300	73.76	[38]
Mo ⁶⁺	3.0~4.3 V,0.5 C	152	20	86.8	[39]
Ce ³⁺	3.0~4.8 V,0.2 C	182.5	100	94	[40]

4)多位掺杂。多位掺杂一般是锂位、钒位和阴离子共掺杂,可有效解决单掺杂电荷不平衡的问题。多位掺杂 LVP 正极材料的电化学性能见表 5。孙孝飞等^[41]研究了采用溶胶-凝胶法合成 LVP 正极材料和三元掺杂体系 Li_{2.85}Na_{0.15}V_{1.9}Al_{0.1}(PO₄)_{2.9}F_{0.1}。结果表明:三元掺杂后的 LVP 正极材料在 1 C 倍率下的放电比容量为 139 mAh/g,相比未掺杂的 LVP 正极材料有明显

提高;在 1 C 倍率下循环 300 圈后,放电比容量仍高达 118 mAh/g,表现出良好的循环稳定性能。Zhu D. Z. 等^[38]成功制备了 Bi³⁺、Cl⁻ 共掺杂 LVP 正极材料,在 3.0~4.8 V,0.1 C 倍率条件下首次充放电比容量为 172 mAh/g,循环 300 圈后容量保持率为 77.23%。多位掺杂可提高 LVP 正极材料的电化学性能,并利于第 3 个锂离子的脱出和嵌入。

表 5 多位掺杂 LVP 正极材料的电化学性能

掺杂离子	测试条件	放电比容量/(mAh·g ⁻¹)	循环圈数	容量保持率/%	参考文献
Na ⁺ 、Al ³⁺ 、F ⁻	3.0~4.3 V,1 C	139	300	84.89	[41]
Bi ³⁺ 、Cl ⁻	3.0~4.8 V,0.1 C	172	300	77.23	[38]

离子掺杂是一种可通过在原子尺寸上改变晶格结构来调节 LVP 正极材料的有效方法。合适的阴离子掺杂可减少电极材料极化,降低电荷转移电阻,有效增加材料的稳定性。锂位掺杂能提高材料的导电性,但只有离子半径合适才能有效占据锂位,且掺杂离子的价态对 LVP 材料的电化学性能影响很大。钒位掺杂可稳定 LVP 正极材

料结构,提高其电导率,但掺杂不同价态的离子可能会引起电荷不平衡,最终影响离子扩散,不利于材料性能的提升。相比钒位掺杂,多位掺杂能有效解决电荷不平衡的问题。多位掺杂不但能提高 LVP 正极材料的电化学性能,还有利于第 3 个锂离子的脱出和嵌入,是一种非常有潜力的掺杂技术。离子掺杂可提高 LVP 正极材料在高电压下

的结构稳定性、循环稳定性、热稳定性,但并未改变其表面形貌,可能很难抵抗高电位下电解液在界面处的分解。

3.2 表面包覆改性

表面包覆主要是在 LVP 正极材料表面形成一层非电化学活性物质的包覆层,从而提高 LVP 正极材料在高电压下的稳定性,防止与电解液反应,进而提升电化学性能。包覆的材料主要以金属氧化物和碳为主。

金属氧化物包覆在 LVP 正极材料的表面,有利于增强导电性。目前,正极材料常用的金属氧化物包覆主要有 MnO_2 ^[42]、 MgO ^[43]、 SnO ^[44]、 TiO_2 ^[45]、 ZrO_2 ^[46]等。江虹等^[42]研究采用溶胶-凝胶法制备了 MnO_2 纳米包覆的 LVP 正极材料,通过使用聚乙烯醇(PVA)辅助的悬浮液包覆法对不同含量的无定形 MnO_2 进行包覆来实现改性效果,结果表明:引入 3% 的 MnO_2 的 LVP 正极材料的电化学性能最佳,在 3.0~4.8 V、0.5 C 倍率条件下,首次放电比容量为 144.4 mAh/g;在 0.1~5.0 C 倍率下进行 60 次循环后的放电比容量为 94.7 mAh/g。

碳包覆是在 LVP 正极材料表面形成一层无定形碳,以增强其导电性。Cui X. 等^[47]以活性炭为微波吸附剂,通过超快微波辐照途径,在 5 min 内成功制备了碳包覆 LVP 正极材料,在 3.0~4.3 V、0.2 C 倍率条件下,放电比容量为 110.1 mAh/g,且在 1 C 倍率下能保持良好的循环稳定性。张晓萍等^[48]以乙炔黑和葡萄糖为碳源成功制备了碳包覆 LVP 正极材料,在 3.0~4.5 V、1 C 倍率条件下,放电比容量为 119.8 mAh/g,在 0.1 C 倍率下循环 50 次容量保持率高达 97.7%。

表面包覆改性主要是通过通过在 LVP 正极材料表面形成一个包覆层,以增强其导电性,提高电化学性能。相比于离子掺杂难抵抗高电位下电解液在界面处的分解,表面包覆在材料表面形成的保护层则可显著提高 LVP 正极材料的界面性能。相比金属氧化物,碳包覆的材料很丰富,有蔗糖、葡萄糖、枸橼酸、抗坏血酸、石墨烯、炭黑等,且碳包覆比金属氧化物包覆工艺更简单。

3.3 纳米化

LVP 正极材料的纳米化可以改善材料的电子和离子迁移能力。纳米化的 LVP 正极材料颗粒小,锂离子扩散距离短,有利于锂离子的脱出和

嵌入,且因其具有更高的比表面积,可增大电极与电解液接触概率,从而使所有的活性物质得到充分利用。Cao Z. H. 等^[49]采用静电纺丝法制备了介孔结构 LVP 正极材料,颗粒粒径为 10~25 nm,放电比容量在 20 °C 下循环 400 次可达 129.2 mAh/g,纳米级晶体可减少锂离子扩散途经,提高 LVP 正极材料的电化学性能。Chen T. 等^[50]采用溶胶-凝胶法制备了碳包覆纳米级 LVP 正极材料,颗粒粒径为 60~150 nm,在 3.0~4.3 V、0.5 C 倍率下首次放电比容量为 120.535 mAh/g,纳米结构、无定形碳和 6 nm 超薄碳涂层使得该材料具有优异的电化学性能。

不同改性方法对 LVP 正极材料的电化学性能的影响也不同。离子掺杂是从 LVP 正极材料自身结构去掺杂改性,使其结构更加稳定,降低转移电阻,增强其导电性,但由于其并未改变形貌,可能很难抵抗高电位下电解液在界面处的分解。为了克服这一挑战,研究者们对 LVP 进行了多种改性研究,其中表面包覆是一种重要策略。表面包覆的效果主要取决于包覆物质的性质,目前主要采用碳作为包覆材料,碳材料因其导电性好,可有效增强 LVP 正极材料的导电性,从而改善其电化学性能。此外,LVP 表面的碳涂层还能限制其颗粒的生长,使其粒径纳米化,纳米化的颗粒与碳之间能紧密结合,增强电荷的转移速度,减小粒径,缩短离子扩散的路程。因此,碳包覆与纳米化两种改性方法的结合能显著提高 LVP 正极材料的电化学性能。离子掺杂、碳包覆与纳米化 3 种改性方法的结合将具有广阔的应用前景,这种综合改性方法能进一步改善 LVP 正极材料的性能,如提高比容量、增强循环稳定性、优化倍率性能等,从而为 LVP 正极材料在锂离子电池中的广泛应用提供强有力的支持。

4 结论与展望

LVP 正极材料相比其他锂离子电池正极材料,具有安全性好、离子扩散快、理论容量高等优点。但 LVP 正极材料因自身结构存在一定的缺陷,导致其离子导电率和电子导电率较低,限制了其应用发展。为了提高其电化学性能,研究人员对其不同的制备方法和改性方法进行了大量研究。在制备方法方面,固相法因具有制备工艺简单、成本低廉等优势,成为了最适合工业化生产的选择。在

改性方面,掺杂、表面包覆、纳米化等改性方法均能有效提高磷酸钒锂正极材料的电化学性能;掺杂元素的引用可以为磷酸钒锂材料提供一定的容量,改善本征电子电导率和锂离子扩散系数;表面包覆可提高材料的导电性,有效减少电解液与磷酸钒锂材料发生的副反应;纳米化可使锂离子扩散距离缩短,有利于锂离子的脱出和嵌入。将 3 种改性方法相结合将能进一步发挥各方法优势,从而显著提升 LVP 正极材料性能,有望在未来为 LVP 材料在锂离子电池中的应用开辟更广阔的前景。

参考文献:

- [1] 韩箫笛,黎剑辉,潘春阳,等. 锂离子电池负极用 Si@G 复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(增刊 2): 23-26.
- [2] 周洋捷,王震坡,洪吉超,等. 新能源汽车动力电池“过充电-热失控”安全防控技术研究综述[J]. 机械工程学报, 2022, 58(10): 112-135.
- [3] 安礼燧,汪国栋,吴骥. 锂离子电池隔膜技术的研究进展[J]. 船电技术, 2023, 43(9): 35-38.
- [4] 王乔,李海英,汪小琪,等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属回收研究进展[J]. 化学通报, 2024, 87(4): 441-448.
- [5] 张超博,高筠,田然. 锂离子电池钴酸锂正极材料的改性研究进展[J]. 化学工程师, 2024, 38(4): 69-75.
- [6] 付煜,张柏爽,杨健茂,等. 锰酸锂材料在电化学提锂应用中的研究进展[J/OL]. 无机盐工业, 1-11 [2024-10-15]. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0052>.
- [7] 梅洋,张强. 锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展及预测[J/OL]. 化工科技, 1-7 [2024-10-15]. <https://doi.org/10.16664/j.cnki.issn1008-0511.20240403.002>.
- [8] 王峰,赵恒,吴红峰,等. 镍钴锂系正极材料倍率性能的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2023, 41(3): 497-519.
- [9] 何兴,马海硕,韩策,等. 镍钴锰三元正极材料的湿法回收工艺优化研究[J]. 时代汽车, 2024(7): 118-120.
- [10] QIN R H, WEI Y Q, ZHAI T Y, et al. LISICON structured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with high rate and ultralong life for low-temperature lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2018, 6(20): 9737-9746.
- [11] RAI A K, THI T V, GIM J, et al. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /graphene nanocomposite as a high performance cathode material for lithium ion battery[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 389-396.
- [12] LUO Y, SHUI M, SHU J. Understanding the lithium transport mechanism in monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material by atomistic simulation[J]. Results in Physics, 2019, 14. DOI:10.1016/j.rinp.2019.102490.
- [13] 林泽羽. 磷酸钒锂的充放电机理与碳包覆/阳离子掺杂改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- [14] RUI X, YAN Q, SKYLLAS K M, et al. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries: a review[J]. Journal of Power Sources, 2014, 258: 19-38.
- [15] SUN S, LI R, MU D, et al. Magnesium/chloride co-doping of lithium vanadium phosphate cathodes for enhanced stable lifetime in lithium-ion batteries[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(16): 13667-13673.
- [16] LIU H, BI S, WEN G, et al. Synthesis and electrochemical performance of Sn-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium ion battery by microwave solid-state technique[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, 543: 99-104.
- [17] PAN A, CHOI D, ZHANG J G, et al. High-rate cathodes based on $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanobelts prepared via surfactant-assisted fabrication[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(7): 3646-3649.
- [18] 王茜. 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法的原理、工艺及其应用[J]. 河北化工, 2007(4): 25-26.
- [19] LIU Y C, WANG S P, TAO D, et al. Electrochemical characterization for lithium vanadium phosphate with different calcination temperatures prepared by the sol-gel method[J]. Materials Characterization, 2015, 107: 189-196.
- [20] ZHU X J, LIU Y X, GENG L M, et al. Synthesis and performance of lithium vanadium phosphate as cathode materials for lithium ion batteries by a sol-gel method[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2): 578-582.
- [21] REZQITA A, STANKOV S, KAHR J, et al. Combustion synthesis and electrochemical evaluation of Cr-substituted lithium vanadium (III) phosphate[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers: C, 2019, 233(3): 787-793.
- [22] 马铨杰,梁怡婧,刘松博. 水热法合成聚苯胺掺杂的锂离子电池正极材料磷酸钒锂[J]. 河南化工, 2011, 28(6): 3-5.
- [23] WANG H F, GAO Y Y, JIANG Q Q, et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical characteristics of cathode materials $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33: 2326-2332.
- [24] TENG F, HU Z H, MA X H, et al. Hydrothermal synthesis of plate-like carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and its low temperature performance for high power lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 91: 43-49.
- [25] 李丽叶,刘鹏程,朱孔军. 静电纺丝法制备硅碳纳米纤维及其在锂钠离子电池中的应用[J]. 新能源进展, 2016, 4(6): 443-454.
- [26] CHEN Q, ZHANG T, QIAO X, et al. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers composite as a high performance cathode material for lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2013, 234: 197-200.
- [27] PENG Y, TAN R, MA J M, et al. Electrospun $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanocubes/carbon nanofibers as free-standing cathodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2019, 7(24): 14681-14688.
- [28] ZHONG K S, LIU L T, LIU J Q, et al. High-rate characteris-

- tic of F substitution cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Solid State Communications*, 2009, 149: 1679-1683.
- [29] 董虎林,包海萍,汪浩,等. 磷酸钒锂正极材料掺杂改性研究进展[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(3): 483-491.
- [30] 李玲芳,韩绍昌,范长岭,等. 以溶液法制备的钠掺杂锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ [J]. *化工进展*, 2018, 37(1): 201-205.
- [31] MATEYSHINA Y G, UVAROV N F. Electrochemical behavior of $\text{Li}_{3-x}\text{M}'_x\text{V}_{2-y}\text{M}''_y(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}' = \text{K}, \text{M}'' = \text{Sc}, \text{Mg} + \text{Ti}$)/C composite cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(3): 1494-1497.
- [32] ZHANG B, ZENG T, LIU Y, et al. Effect of Ti-doping on the electrochemical performance of sodium vanadium(III) phosphate[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(10): 5523-5531.
- [33] CHEN Z Y, YUAN G H, DAI C S, et al. Electrochemical behavior of Mg-doped 7LiFePO-LiV(PO) composite cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Original Paper*, 2013, 19(8): 1077-1084.
- [34] NAOI K, KISU K, OKITA N, et al. Cathode properties of nanocrystalline $\text{Li}_3\text{V}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ /multi-walled carbon nanotube composites for hybrid capacitor prepared via ultra-centrifugation treatment[J]. *Electrochemistry*, 2015, 83(4): 249-255.
- [35] NATHIYA K, BHUVANESWARI D, GANGULIBAB U, et al. $\text{Li}_3\text{M}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) composite cathodes with extended solubility limit and improved electrochemical behavior [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(17): 6885-6889.
- [36] BAI G, YANG Y, SHAO H. Synthesis and electrochemical properties of polyhedron-shaped $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 688: 98-102.
- [37] LIU L, QIU Y, MAI Y, et al. Influences of neodymium doping on magnetic and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized via a sol-gel method[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 295: 246-253.
- [38] ZHU D Z, DI Y L, CHAI Z J, et al. High performance of Bi^{3+} and Cl^- co-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode for lithium-ion batteries[J]. *Surface Innovations*, 2020, 8(5): 270-278.
- [39] ARIF M Z, IQBAL N, MAHEK R, et al. Molybdenum-doped lithium vanadium phosphate ($\text{Li}_3\text{Mo}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$) as cathode material in lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(12): 16669-16681.
- [40] XIA Y, ZHANG W K, HUANG H, et al. Synthesis and electrochemical properties of Nb-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Materials Science & Engineering: B*, 2011, 176(8): 633-639.
- [41] 孙孝飞,徐友龙,郑晓玉,等. 三元掺杂改性锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(8): 1513-1520.
- [42] 江虹,郭瑞松,孙丹丹,等. MnO_2 改性 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(8): 1162-1168.
- [43] HWANG J Y, YU T Y, SUN Y K, et al. Simultaneous MgO coating and Mg doping of $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ cathode: facile and customizable approach to high-voltage sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2018, 6(35): 16854-16862.
- [44] BERRY F, CHEN L, GASTOL D, et al. High-voltage stabilization of O_3 -type layered oxide for sodium-ion batteries by simultaneous tin dual modification[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(9): 4153-4165.
- [45] YU Y, KONG W, LI Q, et al. Understanding the multiple effects of TiO_2 coating on $\text{NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ cathode material for Na-ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(1): 933-942.
- [46] YU Y, NING D, LI Q, et al. Revealing the anionic redox chemistry in O_3 -type layered oxide cathode for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 130-140.
- [47] CUI X, TANG Z, MA X, et al. Ultrafast microwave synthesis of carbon-coated lithium vanadium phosphate cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2021, 21(3): 1500-1506.
- [48] 张晓萍,胡勇,洪炜,等. 两步固相碳包覆法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料及其性能研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(5): 5006-5010.
- [49] CAO Z H, FANG T, HOU X Y, et al. In-situ preparation of nitrogen-doped carbon-modified lithium vanadium phosphate fibers with mesoporous nanostructure for lithium energy storage [J]. *Ceramics International*, 2019, 45: 14474-14478.
- [50] CHEN T, HAN S C, XU J, et al. Design of ultrathin carbon-wrapped lithium vanadium phosphate nanoparticles as cathodes for high-performance lithium-ion batteries [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2023, 18(6). DOI:10.1016/j.ijoes.2023.100151.

Research Progress on Preparation Process of Lithium Vanadium Phosphate Cathode Materials

ZHENG Long, CAO Weigang, CAI Zongying, TANG Zhenqiang

(School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Monoclinic lithium vanadium phosphate ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LVP) is considered to be one of the most potential lithium ion battery cathode materials, with high capacity, good safety, long service life, excellent low temperature function and other advantages. However, the low electronic and ionic conductivity of LVP has limited its development. In this paper, the structure and electrochemical reaction mechanism of LVP cathode materials are introduced, the main preparation methods and modification research progress of LVP cathode materials are reviewed, and the future development direction and application prospect of LVP cathode materials are prospected.

Key words: lithium vanadium phosphate; positive electrode material; lithium-ion batteries; preparation; modification; research progress

欢迎订阅 2025 年《湿法冶金》

《湿法冶金》(双月刊)创刊于 1982 年,全国中文核心期刊,由中国核工业集团有限公司主管、核工业北京化工冶金研究院主办,主要内容涉及有色金属、稀有金属、稀散金属、稀土金属、贵金属的选矿及湿法冶金工艺,相关材料(萃取剂、离子交换树脂、吸附剂、絮凝剂等)的合成工艺,冶金过程自动控制系统,设备及仪器仪表的研发技术,分析测试方法,三废治理、二次资源综合回收流程,是一本湿法冶金技术综合性刊物,可供相关科研、设计、生产人员及高校师生参阅。

《湿法冶金》国内统一连续出版物号 CN 11-3012/TF,国际标准连续出版物号 ISSN 1009-2617,广告发布登记为京通市监广登字 20190002 号,由《湿法冶金》编辑部编辑出版。2025 年定价 15.00 元/期,全年 90.00 元,全国各地邮局均可订阅,邮发代号 80-181。编辑部常年办理订刊业务。

通信地址:北京市通州区九棵树 145 号《湿法冶金》编辑部

邮政编码:101149

开户银行:工行北京九棵树支行

开户名:核工业北京化工冶金研究院

账号:0200 0498 0900 8800 221(汇款备注:《湿法冶金》订刊费)

联系电话:010-51674124,51675321

电子邮箱:shifayejin@163.com

投稿网址:https://sfyj.cbpt.cnki.net

广告联系:13911227093(陈先生)

