



磷酸铁锂在锂离子电池中的研究进展

孙大明 崔洁 王晓杰 王涛涛 安宁 宋河远 靳海波

Research progress of lithium iron phosphate in lithium-ion batteries

SUN Daming, CUI Jie, WANG Xiaojie, WANG Taotao, AN Ning, SONG Heyuan, JIN Haibo

引用本文:

孙大明, 崔洁, 王晓杰, 王涛涛, 安宁, 宋河远, 靳海波. 磷酸铁锂在锂离子电池中的研究进展[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(5): 1055–1066. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.07.08.004

SUN Daming, CUI Jie, WANG Xiaojie, WANG Taotao, AN Ning, SONG Heyuan, JIN Haibo. Research progress of lithium iron phosphate in lithium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(5): 1055–1066. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.07.08.004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.07.08.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子电池富锂正极材料的包覆改性研究进展

Research progress on coating modification of lithium-rich cathode materials for lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(3): 367 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.04.003>

碱性体系选择性回收废旧锂离子电池的研究进展

Research progress on the alkaline-system selective recycling technology in spent lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(7): 1213 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.18.003>

高功率锂离子电池研究进展

Progress of high-power lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(4): 612 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.08.16.004>

失效锂离子电池石墨负极回收利用研究进展

Progress on recycling graphite cathode from spent lithium-ion batteries

工程科学学报. 2024, 46(5): 949 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.08.16.001>

废旧锂离子电池资源现状及回收利用

Overview of present situation and technologies for the recovery of spent lithium-ion batteries

工程科学学报. 2021, 43(2): 161 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.11.004>

钾离子电池的研究进展及展望

Research progress and prospect of potassium-ion batteries

工程科学学报. 2023, 45(7): 1131 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.08.17.004>

磷酸铁锂在锂离子电池中的研究进展

孙大明^{1)✉}, 崔洁¹⁾, 王晓杰¹⁾, 王涛涛¹⁾, 安宁¹⁾, 宋河远¹⁾, 靳海波^{2)✉}

1) 兰州交通大学化学化工学院, 兰州 730070 2) 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102600

✉通信作者, 孙大明, E-mail: sundaming@mail.lzjtu.cn; 靳海波, E-mail: jinhaibo@bjpt.edu.cn

摘要 作为 21 世纪锂离子动力电池潜在的“绿色”正极材料, 橄榄石型磷酸铁锂 (LiFePO_4 , LFP) 因其理论比容量 ($170 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) 高、电压平台 (3.5 V (vs Li/Li^+)) 稳定、安全性高、原料价格低廉且来源丰富、环境友好等优点而受到越来越广泛的关注。然而, 较低的电子电导率和锂离子扩散速率影响了 LFP 的电化学性能和低温性能。此外, LFP 振实密度较低, 导致体积能量密度较低, 一定程度上也限制了其进一步应用。目前, LFP 正朝着高能量密度、长循环寿命方向发展。研究人员通过不断探索 LFP 的充放电原理来优化合成路线, 并尝试碳包覆、掺杂改性、纳米化等方法来提高材料的性能。基于上述研究, 分析总结了 LFP 的结构、制备方法及其优缺点、改性策略及回收利用等, 并对 LFP 的发展趋势进行了展望。

关键词 磷酸铁锂; 形貌; 改性; 掺杂; 回收

分类号 TM912

Research progress of lithium iron phosphate in lithium-ion batteries

SUN Daming^{1)✉}, CUI Jie¹⁾, WANG Xiaojie¹⁾, WANG Taotao¹⁾, AN Ning¹⁾, SONG Heyuan¹⁾, JIN Haibo^{2)✉}

1) School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

2) Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, Beijing 102600, China

✉Corresponding author, SUN Daming, E-mail: sundaming@mail.lzjtu.cn; JIN Haibo, E-mail: jinhaibo@bjpt.edu.cn

ABSTRACT Currently, the Earth's limited resources, the escalating oil crisis, rapid industrial development, and considerable population growth have increased the demand for sustainable energy production and storage systems. A crucial factor in addressing these problems is the development of optimal electrode materials with desirable electrochemical properties. Lithium-ion batteries (LIBs) are the most promising and fastest growing electrical energy storage system. Over the past decade, LIBs have seen substantial growth in industries such as electric vehicles and industrial power generation systems due to their high operating voltage, high specific energy, fast charging and discharging capabilities, wide operating temperature range, long service life, and high environmental safety. LIBs primarily comprise cathode materials, anode materials, electrolytes, and diaphragms. Since their commercialization, cathode materials have been a key research focus due to their influence on energy and power density as well as cost. Recent investigations have been exploring lithium battery electrode materials with abundant resources, low cost, and high energy density. Olivine-type lithium iron phosphate (LiFePO_4 , LFP) is emerging as a potential “green” cathode material for LIBs in the 21st century, focusing on high energy density, long cycle life, low cost, and environmentally friendly. Compared to traditional polyanionic cathode materials, LFP has gained increasing attention due to its high theoretical specific capacity ($170 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), stable voltage platform (3.5 V (vs Li/Li^+)), excellent safety performance, and the abundance and low cost of its raw materials. At present, lithium iron phosphate is primarily used in the new energy automotive industry and the energy storage market. Owing to these advantages, LFP has received widespread attention as a promising cathode material for LIBs. However, its lower electronic conductivity and lithium-ion diffusion rate, along with its reduced vibrational density, hinder the

收稿日期: 2024-07-08

基金项目: 甘肃省青年科技基金计划(22JR11RA147); 兰州交通大学青年科学基金(2020049); 兰州交通大学“天佑创新团队”支持计划(TY202004); 国家自然科学基金地区基金(22462015); 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室开放课题(220095)

electrochemical and low-temperature performance of LFP. These factors lead to lower volumetric energy densities, limiting their further applications to some extent. Consequently, these issues considerably inhibit the development of LFP. At present, improving the conductivity and lithium-ion diffusion rate of LFP has become a key focus of researchers. After years of efforts, researchers have optimized the synthesis process by exploring the charging and discharging principles of LFP. They have also explored various new techniques, processes, equipment, and materials, as well as employing methods such as carbon coating, doping modifications, and nanosizing to enhance LFP performance. This paper outlines the preparation of LFP using six methods: high-temperature solid-phase method, carbothermal reduction method, sol-gel method, hydrothermal synthesis method, coprecipitation, and microwave methods. The paper also discusses the advantages and disadvantages of each preparation method. Various modification strategies for LFP, including carbon capping, ion doping, nanosizing and the use of quantum dots, are also comprehensively reviewed. Additionally, five recycling methods are described: hydrometallurgy, pyrometallurgy, high-temperature solid-phase remediation, bioleaching, and direct regeneration. Finally, the paper offers an outlook on the future development trends of LFP.

KEY WORDS LiFePO₄; morphology; modification; doping; recovery

当前,随着工业的迅速发展,人们对可持续能源生产和存储系统的需求随之增加。锂离子电池(LIBs)是很有前途且发展较快的电能存储系统。在过去十年中,LIBs凭借其高工作电压、高能量密度、长使用寿命和相对较高(与镍镉或铅酸电池相比)的环境安全性,在电动汽车、工业发电等行业得到了迅速发展。目前,全球有超过 90 亿台移动设备,其中大部分都使用 LIBs^[1]。

1997 年 Padhi 等首次报道了 LFP^[2],相对于三元锂离子电池,LFP 锂离子电池具有更低的成本(原材料价格低,制备过程能耗低)^[3]、更好的安全性(通过针刺和过充等安全性测试)^[4]、更长的使用寿命(一般可达 2000 次以上)等优势^[5]。近期,比亚迪研制的“刀片电池”有效地缓解了 LFP 能量密度低的问题。然而,由于本体缺陷,LFP 仍然面临导电性能差($10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[6-7]、Li⁺扩散速率低($10^{-14} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)^[8]等问题,严重影响了倍率性能和低温性能。此外,相较于三元材料、锰酸锂和钴酸锂等,LFP 的工作电压平台为 3.4 V 左右,振实密度仅为 $1.0 \sim 1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,导致其能量密度较低,减弱了 LFP 的市场竞争力。为克服上述问题,研究者们采取了多种积极措施:(1)碳包覆可有效防止 LFP 颗粒之间的团聚,抑制了 LFP 尺寸的增长,缩短了 Li⁺的扩散距离;(2)采用离子掺杂技术降低极化和电荷转移电阻,提高 LIBs 内部电导率和 Li⁺扩散能力;(3)减小 LFP 颗粒尺寸、均匀 LFP 颗粒尺寸分布,缩短了 Li⁺的扩散通道,从而提高了 Li⁺的扩散速率;(4)减少碳层的厚度、调整二次颗粒的球型度,提高 LFP 材料的体积能量密度和功率密度。

改善 LFP 的缺陷,满足动力型电池的需求一直是研究者们关注的热点,本文介绍了高温固相

法^[9]、碳热还原法^[10]、溶胶-凝胶法^[11]、水热合成法^[12]、共沉淀法^[13]以及微波法^[14]六种制备方法。详细综述了 LFP 的改性措施。另外,还阐述了 5 种回收方法,最后分析了 LFP 未来的发展趋势。

1 磷酸铁锂正极材料

1.1 磷酸铁锂的发展现状

三元材料已在锂离子电池正极材料领域取得了一定的应用,但从环保、价格及安全性^[15]等方面综合考虑,研究者们期待用 LFP 来代替传统的三元材料。受益于电动汽车以及混合动力汽车等市场的蓬勃发展,我国 LFP 的市场需求得到了极大地提升。基于 LFP 电导率低、Li⁺扩散速率低、振实密度低等^[16]缺陷,研究者们期待可以在 LFP 的制备方法以及改性策略等方面有突破性的进展。据报道,LFP 纳米级颗粒的振实密度通常小于 $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,分级颗粒的振实密度通常小于 $1.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。近期,Coşkun 等^[17]通过控制抗坏血酸(AA)和柠檬酸(CA)的量以及添加顺序,改变了初级和次级颗粒的尺寸和形态,成功合成了振实密度为 $1.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 LFP,是目前报道的振实密度最高的 LFP。

1.2 磷酸铁锂的结构与特性

LFP 为橄榄石结构,其空间群为 Pmnb 型^[5],具有正交晶格结构。晶格参数 a、b、c 分别为 0.6008、1.0334 和 0.4693 nm^[2]。如图 1(a)所示,LFP 具有扭曲的六边形密排框架^[18],Fe 和 Li 位于八面体位点上,形成了共角的 FeO₆ 和平行于 b 轴共边的 LiO₆ 八面体,P 占据四面体位点,形成 PO₄ 四面体。一个 FeO₆ 八面体与两个 LiO₆ 八面体和一个 PO₄ 四面体共边,而 PO₄ 四面体则与一个 FeO₆ 八面体和两个 LiO₆ 八面体共边,它们通过共价键形成结构稳定的三个空间网络结构,结构中的磷酸基对整

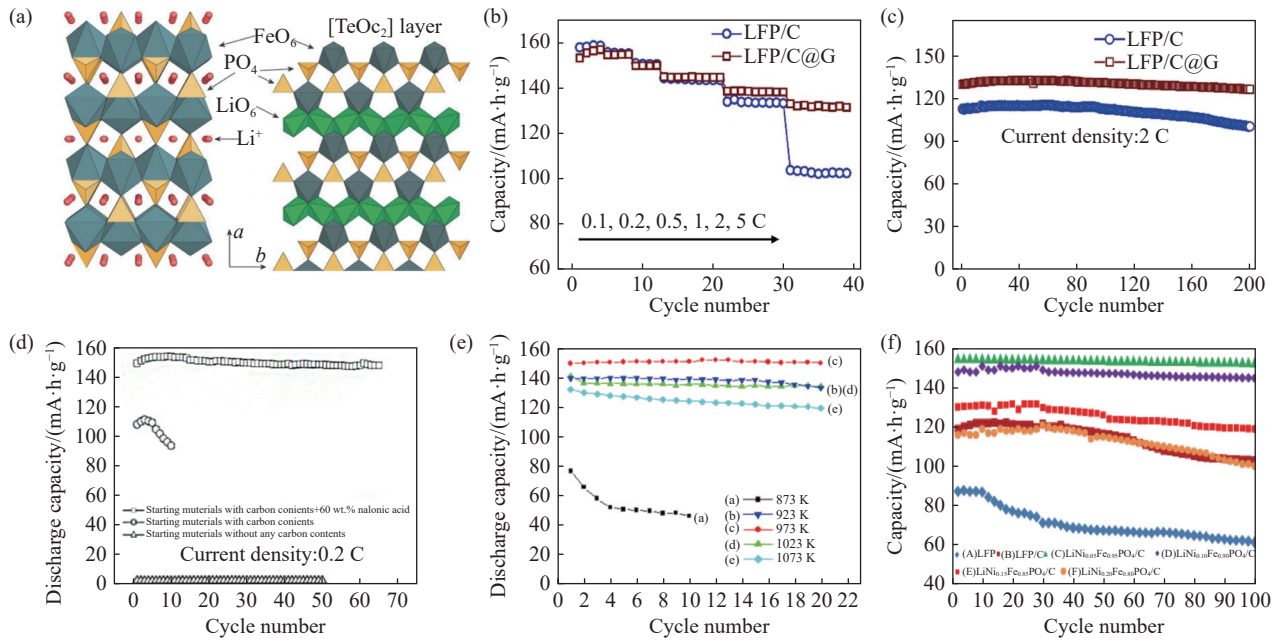


图1 LFP 的晶体结构及不同方法合成材料的电化学性能图。(a) 橄榄石型 LFP 晶体结构示意图^[18]; (b) LFP/C 和 LFP/C@G 的倍率性能图; (c) 循环性能图^[21]; (d) 60% 丙二酸合成 LFP 的循环性能图^[22]; (e) 不同温度下合成的 CTR-LFP/C 材料的循环性能图^[24]; (f) 不同材料的循环性能图^[25]

Fig.1 Crystal structure of LFP and electrochemical properties of different synthetic materials: (a) schematic structure of olivine-type LFP crystals^[18]; (b) rate performance of LFP/C and LFP/C@G; (c) cycling performance of LFP/C and LFP/C@G^[21]; (d) cycling performance of 60% malonate synthesized LFP^[22]; (e) cycling performance of synthesized CTR-LFP/C materials at different temperatures^[24]; (f) cycling performance of different materials^[25]

个材料的框架具有稳定的作用, 这就是材料本身具有良好的热稳定性和循环性能的原因。

1.3 磷酸铁锂的应用

LFP 无毒, 是绝对的绿色环保材料^[19]。据预测, 到 2025 年, 轻质磷酸盐的全球市场将达到 6.4 万吨^[1]。其主要应用于新能源汽车、启动电源、电动工具、便携式仪器及小型医疗设备等领域; 其次, 在储能系统方面具有重要地位: 如太阳能及风力发电的储能设备、电网调峰、分布式电站、不间断电源 (UPS) 电源和应急供电系统等。此外, LFP 在金属萃取方面也起着重要作用, Zhao 等^[20]首次将 LFP 应用于化学萃取, 通过控制适当的工作电压可有效分离 Mg^{2+} 和 Li^+ , 从而解决了镁锂分离的技术难题。

2 磷酸铁锂的制备方法

由于 LFP 具有理论比容量高、成本低、无毒、环保、化学稳定性好等优点, 其已成为高功率锂离子电池正极的首选材料。但仍存在电子电导率低、 Li^+ 扩散速率低等问题。近几年来, 越来越多的研究致力于开发新的合成路线, 如高温固相法、碳热还原法、溶胶—凝胶法、水热合成法、共沉淀法以及微波法等, 从而提高 LFP 的性能。

2.1 高温固相法

高温固相法是最早用于制备 LFP 的方法。该

方法操作简单, 易于工业化。其缺点是合成时间较长、制备的 LFP 不均匀且易出现烧结现象。LFP 的性能与原材料有很大的关系。Li 等^[21]采用冷冻干燥辅助高温固相法合成了石墨烯负载 LFP/C@G。如图 1(b) 和 1(c) 所示, 0.1 C 下其放电比容量为 $156 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 2 C 循环 200 次容量保持率高达 97.0%。Fey 和 Lu^[22]采用高温固相法合成了 LFP/C (图 1(d))。当丙二酸的质量分数为 60% 时, 此复合材料在 0.2 C 的首次放电比容量为 $149 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在随后的循环过程中, 其放电比容量先增加后趋于稳定, 最大达到 $152 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 碳热还原法

碳热还原法是在高温固相法的基础上演变而来的, 其原理就是利用碳的还原性还原 Fe^{3+} , 同时在 LFP 表面形成碳包覆层, 从而提高材料的导电性。其优点在于合成过程中能够产生强烈的还原气氛, 不再局限于使用二价铁的化合物, 从而降低了成本^[23]。

不同的合成工艺对 LFP 性能有很大影响。Fey 等^[24]利用聚乙二醇 (PEG) 辅助碳热还原法 (CTR) 的优势, 制备了具有良好碳网的 CTR-LFP/C 复合材料, 如图 1(e) 所示, 此复合材料具有优异的电化学性能, 在 4.6 至 2.0 V 之间以 0.2 C 的倍率放电时, 其初始放电比容量为 $150 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Örnek 等^[25]采用溶胶—凝胶辅助碳热还原法制备纳米

LiNi_xFe_{1-x}PO₄/C 复合材料, 如图 1(f) 所示, LiNi_{0.05}Fe_{0.95}PO₄/C 在 0.2 C 的放电比容量增加到 155 mA·h·g⁻¹, 100 次循环后容量保持率为 99.1%。

2.3 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法是利用一定量的锂源、铁源、磷源(表 1)通过水解、缩合、陈化、干燥、烧结等过程合成 LFP。不同的合成工艺和原材料对 LFP 的形貌和电化学行为有显著影响。Abhilash 等^[26]的研究工作主要聚焦于 LFP/C 的制备及其结构、形态和电化学性能表征, 研究表明, 电导率随温度的升高而升高, 较高温下的成核和生长是促进 LFP 样品中间相形成的重要因素。

Moustafa 和 Sanad^[27]采用聚丙烯乙二醇 (PPG) 辅助溶胶—凝胶法制备了 ZnAl₂O₄ 包覆的 ZnAl₂O₄@LFP 纳米颗粒, 显著提高了晶体的结构稳定性和 LFP 的离子电导率, 同时为 Li⁺提供了进一步的脱嵌途径, 使 Li⁺的扩散系数从 3.27×10⁻¹³ cm²·s⁻¹ 提高到 3.44×10⁻¹³ cm²·s⁻¹。因此, 制备的 ZnAl₂O₄@LFP 电极具有较高的充、放电比容量, 分别为 122 和 95 mA·h·g⁻¹。如图 2(a) 所示, 经过 50 次充放电循环后, 其放电比容量为 80 mA·h·g⁻¹。

2.4 水热合成法

水热合成法是将一些在常温常压下不溶或难溶的物质利用高温高压进行溶解, 从而生成晶体的方法。该方法的优点是制得的材料纯度高、粒径尺寸可控^[28]、合成过程简单等。然而水热法需要在高温高压的反应釜中进行, 制备条件较为苛刻, 不利于工业化生产。

Bao 等^[29]采用简单的水热合成法, 通过添加不同质量的 KOH 来调节 LFP 的形貌。如图 2(c) ~ (e) 所示, 随着 KOH 浓度的增加, LFP 从微球自组装到微针自组装的纺锤状结构, 最终演变为由纳米棒自组装的花状分层纳米结构。Liu 等^[30]研究了 pH 对 LFP 化学性质的影响。当 pH 8.19 时, Fe 在 Li 位点上的含量几乎为零, 而 pH 6.30 时, Fe 在 Li 位点上的摩尔分数为 3.5%。以上结果表明, 只有

在微碱性和中性条件下才能得到纯相的 LFP。

目前, 研究者们需进一步探索水热合成法的反应机理和合成条件, 从而获得倍率性能高、振实密度又在可接受范围内的 LFP。

2.5 溶剂热合成法

相较于其他方法, 溶剂热合成法更容易通过改变溶剂、pH 等调控晶体尺寸、形貌和取向以及缺陷浓度。但将来还需提高产率、优化合成条件、并降低成本。Lin 等^[31]通过控制前驱体的 pH, 结合 PEG 表面活性的作用合成了不同形态的纳米立方 LFP, 如图 2(f) ~ (i) 所示。Qiao 等^[32]以油酸为表面活性剂制备了微/纳米结构 LFP 电极材料, 不仅降低了电荷转移电阻, 而且提高了 LFP 的低温性能。

综上所述, 溶剂热法操作相对简单, 不需要复杂的设备, 然而, 需要严格控制温度、pH 等参数, 以确保 LFP 特性的再现性。因此, 需要从理论和实验两个角度去阐明溶剂热合成法的反应机理, 以便获得更薄尺寸和更高振实密度的目标材料。

2.6 共沉淀法

共沉淀法操作简单、成本低, 在工业上被广泛使用。然而影响制备过程的因素较多: 原材料、pH、温度、溶液浓度等。Zhang 等^[33]利用梯度共沉淀法制备了不同形貌的 FePO₄, 结果表明, pH 过高时 (pH>1.5) 颗粒生长和聚集严重; pH=1 时, 获得更均匀的多孔 FePO₄ 结构, LFP/C 具有更优异的电化学性能。Zhu 等^[34]通过均相共沉淀法结合煅烧法原位合成了 LFP/rGO。LFP 颗粒紧密地固定在还原氧化石墨烯 (rGO) 薄片的表面, 有助于电子迁移和 Li⁺转移, 并在充放电过程中可防止 LFP 颗粒的聚集。

2.7 微波法

采用微波法合成样品时, 材料可以直接吸收微波能量, 具有加热速度快且受热均匀的特性。Guo 等^[35]采用微波法制备 LFP/C 复合材料, 如图 2(b) 所示, 与固态衍生样品 (htLFP) 相比, 微波衍生样品 (mvLFP) 具有更小的平均粒径和更均匀的粒径

表 1 溶胶—凝胶法合成 LFP 常用的原料

Table 1 Commonly used raw materials for LFP synthesis by sol-gel method

Raw material type	Common substances
	Iron powder
Iron source	(Fe ²⁺): Ferrous acetate, Ferrous oxalate, Ferrous sulfate (Fe ³⁺): Ferric nitrate, Ferric oxide
Lithium source	Lithium hydroxide, Lithium acetate, Lithium nitrate
Source of phosphorus	Phosphoric acid, Ammonium dihydrogen phosphate, Diammonium hydrogen phosphate

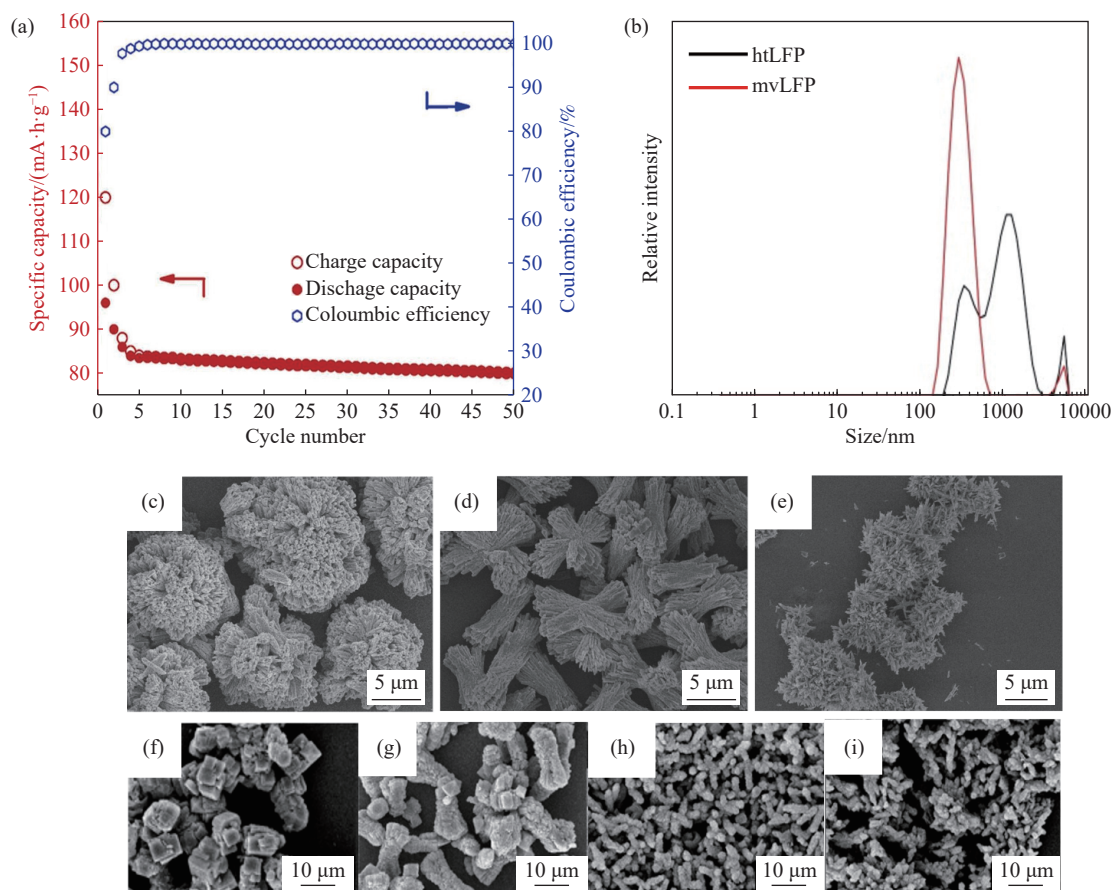


图2 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4@\text{LFP}$ 的循环性能图、两种样品的粒径分布及不同形貌 LFP 的 SEM 图。(a) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4@\text{LFP}$ 的循环性能图^[27]；(b) “htLFP” 和 “mvLFP” 两种样品的粒径分布图^[35]；(c) 水热合成球状 LFP-a 的 SEM 图像；(d) 纺锤状 LFP-b 的 SEM 图；(e) 花状 LFP-c 样品的 SEM 图像^[29]；(f) 溶剂热法合成的立方 LFP (pH 8.2) 的 SEM 图；(g) 哑铃状 LFP (pH 8.7) 的 SEM 图；(h) 棒状微结构 LFP (pH 9.0) 的 SEM 图；(i) 橄榄球状纳米结构 LFP (pH 9.8) 的 SEM 图^[31]

Fig.2 Cycling properties of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4@\text{LFP}$, particle size distribution of two samples and SEM images of LFP with different morphologies: (a) cycling performance of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4@\text{LFP}$ ^[27]; (b) particle size distribution of ‘htLFP’ and ‘mvLFP’ samples^[35]; (c) SEM image of hydrothermally synthesised spherical LFP-a; (d) SEM image of spindle-shaped LFP-b; (e) SEM image of flower-shaped LFP-c sample^[29]; (f) SEM image of solvothermally synthesised cubic LFP (pH 8.2); (g) SEM image of dumbbell-shaped LFP (pH 8.7); (h) SEM image of the rod-like microstructure LFP (pH 9.0); (i) SEM image of rugby ball-like nanostructure LFP (pH 9.8)^[31]

分布。

Zhang 等^[36] 采用溶胶—凝胶法制备了 LFP 的前驱体, 然后采用一步微波法制备了碳包覆的纳米 LFP/C 材料, 同时研究了微波时间和碳含量对 LFP/C 材料性能的影响. 在微波时间为 18 min 和碳质量分数为 4.6% 的最佳条件下, 此材料在 0.2 C 下具有最大的初始比容量 ($152 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$).

2.8 各种制备方法的优缺点

常见的制备 LFP 方法的优缺点如表 2 所示。

无论哪种制备方法都应尽量满足以下四点^[38]:

(1) 原材料价格低廉、易得; (2) Li^+ 扩散通道不被阻塞; (3) 具有完整但薄的导电涂层, 以确保 LFP 颗粒可从所有方向获得电子, 并且离子可以穿透涂层而没有明显的极化; (4) 颗粒尽可能小, 以提供高表面积和短 Li^+ 扩散路径。

3 磷酸铁锂的改性研究

如今, 随着新能源汽车的大力发展, 锂离子电池在新能源领域占据重要地位. 如何提高其电导率、 Li^+ 扩散速率以及低温性能是 LFP 正极材料面临的主要挑战. 近年来, 针对以上缺陷, 研究者们主要从以下四方面入手对其进行改性研究。

3.1 碳包覆法

导电性优异的碳材料被广泛应用于 LFP 包覆材料. Li 等^[39] 以乙二醇为溶剂进行了溶剂热反应. 如图 3(a)、3(b) 所示, LFP 颗粒生长在多孔、高导电性的石墨基层中, 此材料在 60 C 下, 放电比容量仍能达到 $107 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Chen 等^[40] 通过高温固相反应合成碳纳米管 (CNTs) 包裹和非晶态纳米碳壳包覆的 LFP@C@CNT 复合材料, 如图 3(c)、3(d) 所示. 通过改变碳材料的含量来探究其对电化学

表 2 LFP 各种制备方法的优缺点^[28,37]

Table 2 Advantages and disadvantages of various preparation methods^[28,37]

Preparation method	Advantage	Disadvantage	
High-temperature solid-state method	1) Lower cost and simple operation; 2) Good cycling and low-temperature performance; 3) Easily industrialized	1) Time-consuming, high energy consumption, requires inert and reduced atmosphere protection; 2) Product prone to Fe ³⁺ ; 3) Larger product particles, serious agglomeration, uneven size distribution, and low purity	
Solid state method	Carbothermal reduction	1) Cheap raw materials and good chemical stability; 2) Simple preparation process and low energy consumption	1) Complicated operation, long production cycle, high energy consumption, and exhaust gas production; 2) High requirements for raw materials and the homogeneity of the mix has a remarkably high impact
	Microwave method	1) High energy efficiency; 2) Good cycle performance and regular morphology; 3) Lower synthesis temperature and shorter reaction time; 4) No inert gas protection required	1) Rapid response; 2) Easily reunited; 3) Difficult to industrialize
Liquid-phase method	Hydrothermal synthesis	1) Synthetic simplicity; 2) Easily controlled morphology and uniformity of particle size; 3) Technological maturity	1) Diversified product structure, low bulk density, and compaction density; 2) Under high temperature and pressure, high equipment requirements; 3) Products prone to substitution mismatch; 4) Requires high-temperature sintered carbon coating; 5) High cost
	Sol-gel method	1) High purity, small particle size, and good uniformity; 2) Simple operation and easy control; 3) Possibility of simultaneous carbon cladding	1) Long synthesis cycle; 2) Uneasily industrialized
Coprecipitation method	1) Low cost and simple operation; 2) Short synthesis cycle and low energy consumption; 3) Small particle size and uniform distribution	1) Various factors affect the preparation process; pH not easy to control and prone to segregation; 2) Unstable performance of synthetic materials	

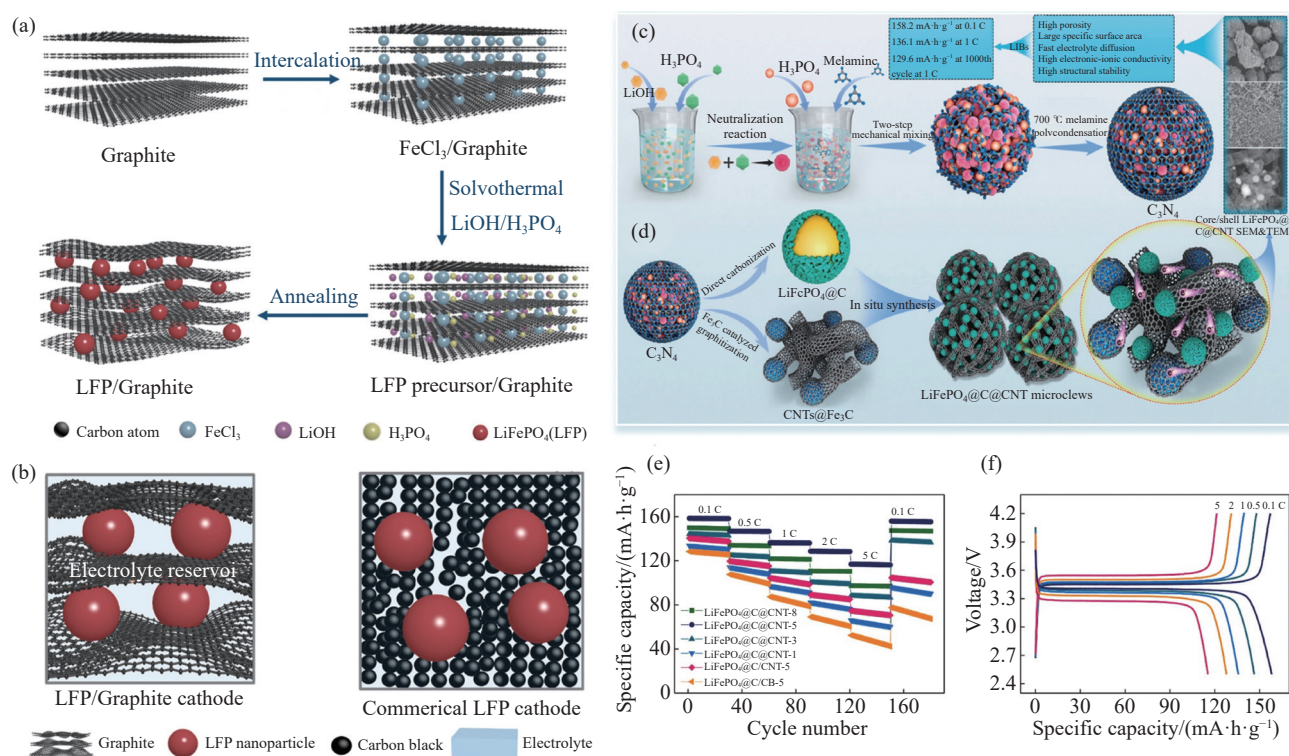


图 3 不同材料的合成示意图及电化学性能图。(a) LFP/石墨复合材料合成示意图; (b) LFP/石墨基正极和商用 LFP 正极原理图^[39]; (c) 三聚氰胺缩聚成 C₃N₄ 的示意图; (d) LFP@C@CNT 复合材料的合成示意图; (e) 不同碳包覆复合材料的倍率性能图; (f) LFP@C@CNT-5 在不同电流密度下的充放电曲线图^[40]

Fig.3 Schematic synthesis and electrochemical properties of different materials: (a) schematic of LFP/graphite composite synthesis; (b) schematic of LFP/graphite-based positive electrode and commercial LFP positive electrode^[39]; (c) schematic of melamine condensation to C₃N₄; (d) schematic of synthesis of LFP@C@CNT composites; (e) rate performance of different carbon-coated composites; (f) charge-discharge curves of LFP@C@CNT-5 at different current densities^[40]

性能的影响,如图 3(e)、3(f)所示,此材料具有良好的导电性、大的孔隙率和高的比表面积。当碳的质量分数为 5%(LFP@C@CNT-5)时,复合材料的结构最稳定,在 0.1 C 时放电比容量为 $158.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3.2 离子掺杂改性

离子掺杂是提高 LIBs 内部电导率和 Li^+ 扩散能力的一个重要举措。离子掺杂改性的原理是利用掺杂离子取代 LFP 晶格内部分 Li^+ 、 Fe^{2+} 和 O^{2-} 的位置,使晶格内部产生有利的缺陷,从而提升材料的电导率和 Li^+ 的扩散能力。离子掺杂改性主要分为三种:Li 位掺杂、Fe 位掺杂和 O 位掺杂。

3.2.1 Li 位掺杂

近几年来,研究者们研究了利用高价阳离子(例如: Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Zr^{4+} 等)来取代 LFP 晶格中的 Li 位点。研究表明,只有与 Li^+ 半径相近的离子才可以顺利进入 LFP 晶格内部;其次,掺杂离子的化合价越高,形成的空穴就越多,越有利于 Li^+ 的通过,其扩散速率就越大。最后,还要考虑掺杂元素的量,如果掺杂元素的量过多,就会大量占据 Li 位点,反而降低了 Li^+ 的扩散速率。

Zhao 等^[41]采用溶胶—凝胶法制备了 $\text{Li}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{FePO}_4/\text{C}(x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05)$ 复合材料。结果表明, Mg 掺杂提高了 Li^+ 的迁移率。 $\text{Li}_{0.94}\text{Mg}_{0.03}\text{FePO}_4/\text{C}$ 的颗粒尺寸最小、表面积最大、孔隙数最多、具有良好的氧化还原可逆性和倍率性能。

3.2.2 Fe 位掺杂

研究表明, Fe 位掺杂也会产生晶格缺陷,从而影响 LFP 的电导率和循环稳定性。主要原理为 Fe 位掺杂会削弱 Li—O 键键能,拓宽 Li^+ 的扩散通道,提高 Li^+ 的扩散速率和电导率。如图 4 所示, Liu 等^[42]制备出了 Mg^{2+} 掺杂的 LFP, LFP 的电化学性能显著提高。主要因为半径较小的 Mg^{2+} 会占据 Fe 位点,导致 LFP 的体积减小,键长的变化影响了 [010] 方向的扩散通道,使得 Li^+ 扩散速率提高。

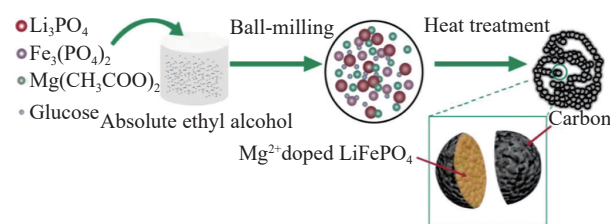


图 4 固相法制备 Mg^{2+} 掺杂 LFP 示意图^[42]

Fig.4 Schematic of Mg^{2+} -doped LFP prepared using the solid-phase method^[42]

此外, Mn 也是一种良好的掺杂材料。Mn 掺杂后的材料晶体结构更加稳定,且掺杂后更有效保

护 LFP 不受电解液的腐蚀。Jiang 等^[43]首次发现了 Mn 在 LFP 表面的掺杂深度为 10~15 nm。因此, Mn 掺杂 LFP 可以看作是以原始 LFP 为核心,以掺杂后的 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 为外层的复合材料。实验结果表明,掺杂后的 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 材料更稳定,可以作为防止 LFP 降解的保护壳,且倍率性能更好。

3.2.3 O 位掺杂

除了 Li 位点、Fe 位点掺杂外,在 O 位点掺杂也能提高 LFP 的性能。Okada 等^[44]采用溶剂热法合成了 S 掺杂 O 位点的 LFP 复合材料, S 掺杂有助于抑制 Fe—Li 反位缺陷的生成,因此, Li^+ 的扩散通道不会受阻,从而提高了 Li^+ 的扩散速率。结果表明, S 掺杂的 LFP 纳米材料显示出比纯的 LFP 更好的倍率性能。即使在 10 C 下,此掺杂材料的放电比容量也高达 $113 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

如图 5(a)、5(b)所示, Zaki 等^[45]用氯取代氧进行 LFP 的掺杂。Cl 掺杂后会引起 LFP 晶格膨胀,有助于 Li^+ 的扩散速率和内部电导率的提高。此外,掺杂 Cl 以后,电子和空穴浓度增加,同时由于 Cl 2p 态的存在,带隙从原来的 3.71 eV 减小到 1.64 eV, LFP 的导电性也有一定提高。

离子掺杂改性是提高 LFP 电化学性能的重要手段之一,而掺杂元素种类、掺杂位点、掺杂量均对 LFP 性能产生明显影响。然而,在掺杂过程中同种元素可进入多个位点,例如: Mg 元素既可掺杂在 Li 位点,又可掺杂在 Fe 位点。如何更好地实现目标位点的精准掺杂是未来探索的方向。

3.3 材料的粒径和形貌优化

LFP 颗粒内部电导率与 LFP 颗粒尺寸和形貌有关。纳米化的 LFP 电化学性能会显著改善^[46]。主要原因是颗粒尺寸减小进而缩短了 Li^+ 的传输距离,提升了 Li^+ 的扩散速率。Logan 等^[47]研究了 LFP 的颗粒尺寸和比表面积对 LFP/C 材料电化学性能的影响。结果表明:颗粒最小的 LFP 在高温下的容量保持率最高。此外,加入表面活性剂控制形貌也会影响 LFP 的电化学性能。Rangappa 等^[48]以油酸为表面活性剂,采用溶剂热法合成分层纳米棒和花状的 LFP。如图 5(c)所示,以乙二醇为溶剂时,形成的 LFP 是矩形纳米板状结构,当溶剂和助溶剂换为乙二醇和己烷时,呈现的结构为长棒状,如图 5(d)、5(e)。图 5(f)、5(g)是在乙二醇和油酸中反应 10~15 min 后得到的短纳米棒和分层花状 LFP 纳米结构。图 5(h)选区电子衍射(SAED)图中能看到清晰的橄榄石相衍射图的亮点,表明形成了 LFP 纳米结构。

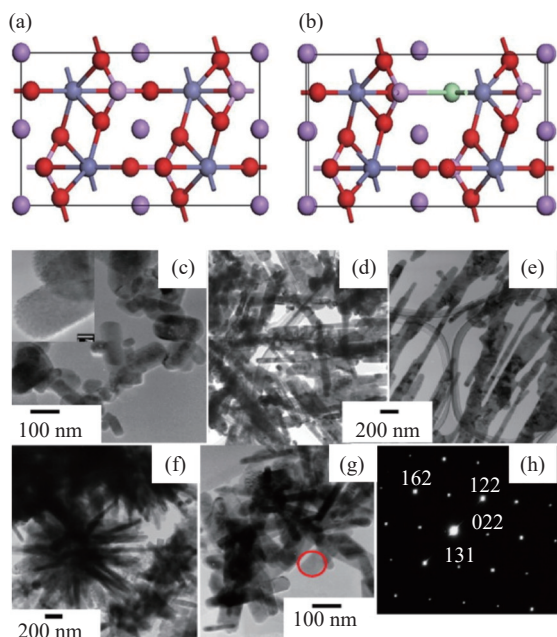


图 5 LFP 和 Cl 掺杂 LFP 的结构图及不同溶剂和助溶剂制备的 LFP 的 HR-TEM(高分辨率透射电镜)图。(a) 橄榄石型晶体结构 LFP 的 TEM 图; (b) Cl 掺杂 LFP 的 TEM 图(洋红色、蓝色、浅洋红色、红色和绿色球体代表 Li、P、Fe、O 和 Cl 原子)^[45]; (c) 溶剂为乙二醇(EG)时制备的矩形纳米板状 LFP 的 TEM 图; (d) 溶剂为 EG 和己烷时得到短纳米棒状 LFP; (e) 助溶剂为己烷时 LFP 的 TEM 图; (f) 在助溶剂油酸中反应 10 分钟后 LFP 的 TEM 图; (g) 在助溶剂油酸中反应 15 分钟后 LFP 的 TEM 图; (h) 图(g)所示纳米棒选定区域的电子衍射(ED)模式^[48]

Fig.5 Structures of LFP and Cl-doped LFP and HR-TEM of LFP prepared with different solvents and co-solvents: (a) TEM image of LFP with olivine-type crystal structure; (b) TEM image of Cl-doped LFP (magenta, blue, light magenta, red, and green spheres represent Li, P, Fe, O, and Cl atoms)^[45]; (c) TEM image of rectangular nano-platelet LFP prepared when the solvent is ethylene glycol (EG); (d) short nano-rods obtained when the solvent is EG and hexane LFP; (e) TEM image of LFP when the co-solvent is hexane; (f) TEM image of LFP after 10 min of reaction in co-solvent oleic acid; (g) TEM image of LFP after 15 min of reaction in co-solvent oleic acid; (h) the figure shows the ED pattern of the selected region of the nanorod shown in (g)^[48]

3.4 量子点

目前除了上述提到的主流改性方法外, 研究人员也在探索新的方法, 例如如何引入量子点。量子点(QDs)(直径<10 nm)是一种仅包含少量原子的准零维纳米结构域。与块状材料相比, QDs 的表面质量比高, 位于表面的原子更多, 表面原子具有更高的离域电子能量。因此, QDs 将承载更多的锂离子。量子点凭借其尺寸效应、极高的电子迁移率、显著增强的动力学等展现出了独特的理化性质, 这些性质使得量子点在多个领域具有广泛的应用潜力^[49]。

Wang 等^[50]通过一种新型微反应器策略, 成

功合成了由两种碳质材料(非晶碳和石墨烯)共改性的超细 LFP 量子点(平均尺寸约为 6.5 nm), 此材料具有较大的比表面积和丰富的活性位点, 表现出优异的倍率性能(200 C 初始放电比容量为 $78 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和出色的循环稳定性(20 C 时超过 1000 次循环容量保持率约为 99%)。

综上所述, 量子点在 LIBs 中的应用存在着巨大的研究价值, 未来可以在提高材料的倍率性能、低温性能和阐明作用机理等方面进行深入研究。

4 废旧磷酸铁锂的回收

随着锂离子电池的大量使用, 必然会产生越来越多的废旧锂离子电池, 造成能源的浪费和环境污染。因此, 从废旧的 LFP 中回收有价金属就显得尤为重要。LFP 电池失效的主要原因是在长循环过程中, 一部分活性锂出现了不可逆损失, 活性材料转变为不具有容量的 FePO_4 相^[51]。此过程中, 容量有所损失而晶体结构保持不变, 这种失效机制会导致 LFP 容易通过一些回收策略转变为新的电极材料。目前, 废旧 LFP 的回收方法主要有以下 5 种。

4.1 湿法冶金

废旧锂离子电池正极材料多为金属氧化物, 可通过酸、碱浸出分离, 将有价金属物质提取出来。湿法冶金是目前最广泛的 LFP 回收方法。Liu 等^[52]分析了不同浸出剂的湿法冶金回收工艺(图 6(a))以及各种正极材料的市场占有率(图 6(b)), 最终选用了 LFP 作为活性材料来研究最优的湿法冶金回收策略。其回收过程如图 6(c)、6(d)所示, 方案 1(图 6(c))是利用从浸出液中直接分离出来的 FePO_4 与回收的 Li_2CO_3 按 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{FePO}_4=1.05$ 的摩尔比通过沉降、热处理等工艺合成 LFP。图 6(d)进一步简化了图 6(c)中的合成步骤: 浸出后, 加入了 Li、Fe、P 元素的补剂(摩尔比为 3:1:1), 最后采用水热法重新合成了 LFP(方案 2)。测试这两种湿法冶金回收工艺对环境的影响, 如图 6(e)所示。方案 1 中需要补充的含锂化合物的量远小于方案 2。在不同的浸出液中, 使用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过硫酸钠时, 方案 1 对环境的影响最小, 仅为 $1.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

总之湿法处理工艺技术凭借提取率高、方法成熟、易于实现产业化等优势已成为锂离子电池材料回收加工广泛使用的方法。但是, 传统的强酸、强碱湿法冶炼工艺不仅对环境造成二次污染, 增加企业后续的环保处理成本, 还会危害工作人员的健康。因此, 未来我们必须多关注 LFP 回收方

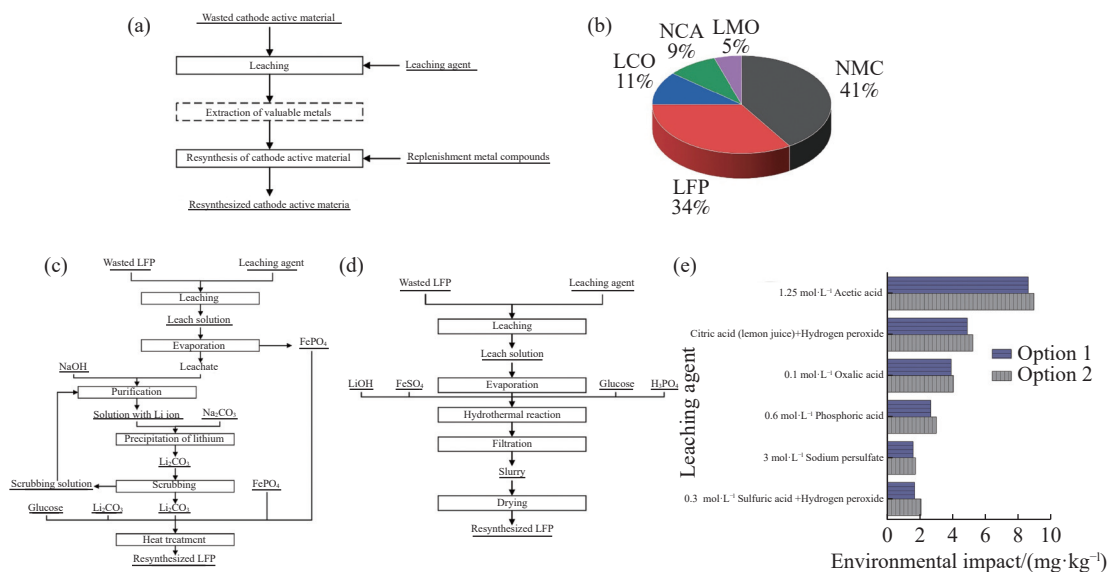


图6 湿法冶金回收中正极活性物质回收流程图、市场占有率及两种 LFP 回收策略对环境的影响。(a) 正极活性物质回收过程流程图; (b) 不同正极活性材料的市场占有率; (c) 方案 1 中 LFP 的回收过程; (d) 方案 2 中 LFP 的回收过程; (e) 不同湿法冶金回收工艺的比较^[52]

Fig.6 Flow chart and market share of cathode active material recovery in hydrometallurgical recovery and environmental impact of two LFP recovery strategies: (a) flowchart of the recovery process of cathode active materials; (b) market share of different cathode active materials; (c) recovery process of LFP in Option 1; (d) recovery process of LFP in Option 2; (e) comparison of different hydrometallurgical recovery processes^[52]

面的发展, 寻求绿色、低成本的回收策略。

4.2 火法冶金

火法冶金的原理就是利用高温煅烧除去电极片中的 C 和有机物, 从烧余物中筛选出有价金属^[53]。火法冶金的主要优点是操作较为简单、加工规模大且在工业上得到规模应用; 其缺点是能耗高、金属回收率低、会导致温室气体的排放等。如图 7(a) 所示, Li 等^[54]以 NaOH 为氧化剂, 在 150 °C 的低温下辅助焙烧回收 LFP。其中, NaOH 的主要作用就是将 Fe(II) 氧化为 Fe₃O₄ 和 H₂, 从而破坏 Fe—PO₄ 键, 将 Li、Fe、PO₄³⁻分离开来。同时还利用磁力将 Fe₃O₄ 进行分离。结果表明, 通过 NaOH 辅助低温焙烧回收 LFP, 锂的回收率高达 96%, Li₃PO₄ 纯度高达 99.9%。最重要的是此方法显著降低了能源消耗和温室气体排放。

4.3 直接再生回收法

除了火法冶金和湿法冶金, 直接再生也是近几年发展起来的一种很有前途的回收方法^[55-56]。直接再生法可以通过热处理^[57-58]、水热^[59]、电化学^[60-61]等工艺直接再生正极材料, 但都需要加热过程, 甚至有时还存在高压反应^[51]。因此, 寻找一种绿色、低成本的直接再生方法就显得尤为重要。Zhou 等^[51]报道了一种绿色、低成本的电化学回收方法, 结果发现, 在 5 mA 电流和 150%-TIA(R-LFP-OP) 的条件下, LFP 的结晶度和锂含量是最好的(其中, TIA 表示理论嵌锂量, R-LFP 表示再生 LFP, OP 代表最

佳)。如图 7b 所示, R-LFP-OP 具有 134.0 mA·h·g⁻¹ 的高比容量, 并且在 300 次循环后仍有 85.5% 的容量保持率。如图 7(c) 所示, 与废旧的 LFP(S-LFP) 相比, 回收后的 LFP 电池表现出更好的倍率性能, 循环 50 圈后, 0.2 C 下的放电比容量与初始值基本相同。

4.4 生物浸出技术

生物浸出技术因其成本低、环境友好、安全性高等优点被认为是一种很有前途的 Co、Li 等有价金属回收技术。其最先用于回收毒性最大的镍镉电池^[62]。Xin 等^[63]用自养生物浸出法回收废旧电动汽车中的有价金属, 经黄铁矿-嗜铁钩端螺旋菌、硫-氧化硫硫杆菌及其混合体系处理后, 通过调节矿浆密度的 pH, LiMn₂O₄、LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂、LFP 中 Li 的浸出率均超过 95%。

4.5 高温固相修复技术

相比于其他回收方法, 高温固相修复技术操作简单, 方便易行, 但其也具有反应效率低、能耗较大的缺点^[64]。Chen 等^[65]用此技术回收废旧的 LFP 电池。如图 7(d) 所示, S-650(650 °C 下热处理 1 h) 表现出最高的放电比容量和倍率性能, 其在 5 C 下表现出的放电比容量和倍率性能与未使用过的 LFP 相当。

5 结束语

近几年来, LFP 电池凭借着资源丰富、寿命长、安全性高、热稳定性好等优点, 已经实现了大规模

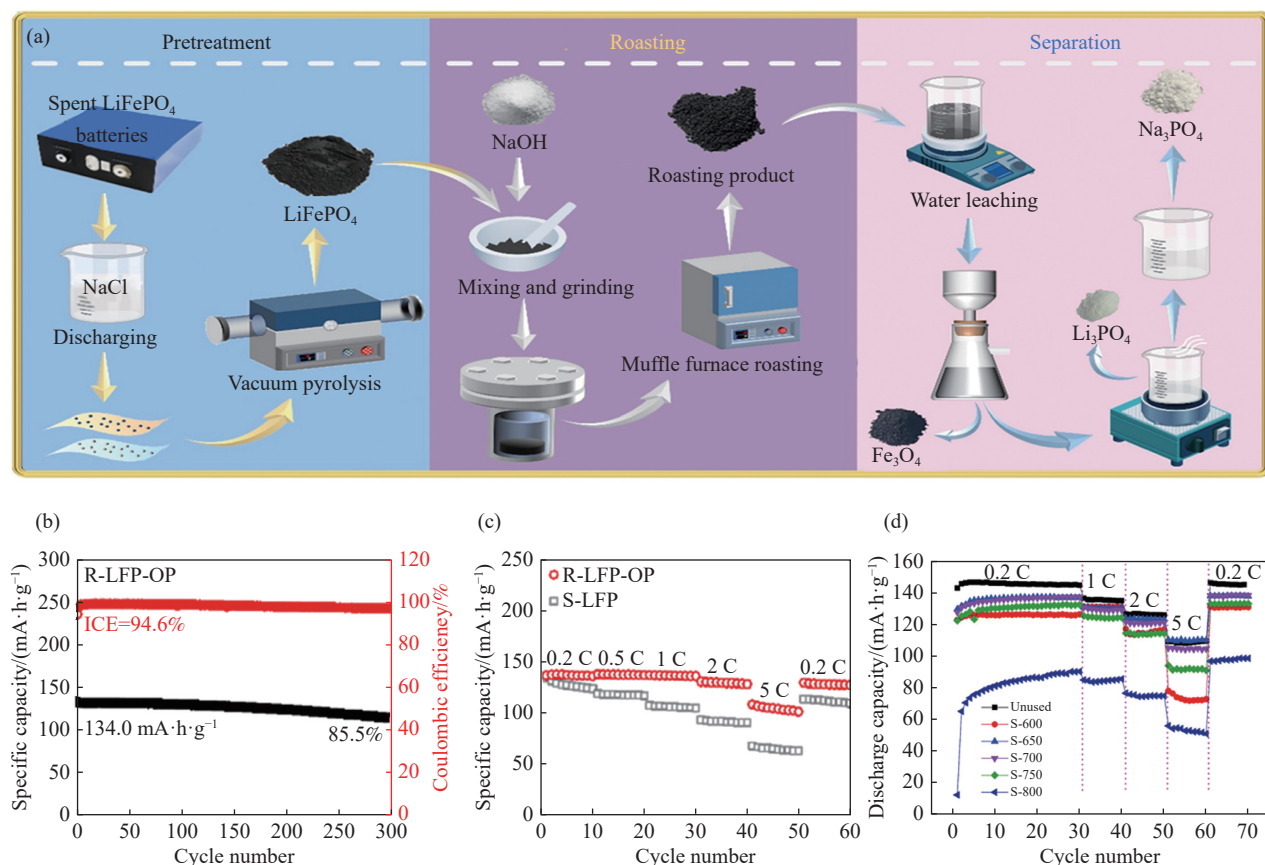


图7 火法冶金回收废旧 LFP 工艺示意图及直接再生回收法、高温固相修复技术回收 LFP 的电化学性能图。(a) 火法冶金回收废旧 LFP 电池工艺示意图^[54]；(b) R-LFP-OP 在 1 C 下的循环性能；(c) R-LFP-OP 与 S-LFP 的倍率性能^[51]；(d) LFP 在 0.2 C (2.5~4.2 V) 和 1~5 C (2.0~4.2 V) 下的倍率性能图^[65]

Fig.7 Schematic diagram of pyrometallurgical process for recycling waste LFP and electrochemical properties of LFP recovered by direct recycling and high temperature solid phase repair technology: (a) schematic of pyrometallurgical process for recycling waste LFP batteries^[54]. (b) cycling performance of R-LFP-OP at 1 C; (c) rate performance of R-LFP-OP and S-LFP^[51]; (d) rate performance of LFP at 0.2 C (2.5~4.2 V) and 1~5 C (2.0~4.2 V)^[65]

商业化应用。本文阐述了 LFP 的结构、制备方法、优缺点、改性策略及回收等问题。结果表明，选择合适的制备和改性方法可以调控 LFP 的形貌并提高其电化学性能，未来可以通过尝试新的改性研究提高其倍率性能和振实密度。此外，伴随着 LFP 的大规模使用，势必会产生大量的废旧电池。针对废旧 LFP 电池回收问题，直接再生法规模化应用的前景最大。另外，有时单一的回收方法已不能满足 LFP 回收的需求，多种回收方法的结合与应用，将会成为回收 LFP 的重要发展趋势。我们应着力完善资源回收利用等工艺，逐步引入各种新型技术手段并进行产业化运用，使电池朝着低成本、多元化和绿色化的方向发展。

参 考 文 献

- [1] Zhao T Y, Mahandra H, Marthi R, et al. An overview on the life cycle of lithium iron phosphate: Synthesis, modification, application, and recycling. *Chem Eng J*, 2024, 485: 149923
- [2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(4): 1188
- [3] Cao M Y, Liu Z P, Zhang X, et al. Feasibility of prelithiation in LiFePO₄. *Adv Funct Materials*, 2023, 33(9): 2210032
- [4] Geng J, Zhang S C, Hu X X, et al. A review of graphene-decorated LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries. *Ionics*, 2022, 28(11): 4899
- [5] Kumar S, Chand P, Kumar A, et al. Effect of different aqueous electrolytes on electrochemical behavior of LiFePO₄ as a cathode material: Lithium ion battery and renewable energy nexus. *Energy Nexus*, 2021, 1: 100005
- [6] Chen S P, Lv D, Chen J, et al. Review on defects and modification methods of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Energy Fuels*, 2022, 36(3): 1232
- [7] Luo N, Lin Y, Chamas M, et al. Cold isostatic sintering to enhance the ionic conductivity of LiFePO₄. *Ceram Int*, 2021, 47(7): 9296
- [8] Sun S J, An Q L, Tian Z Q, et al. Low-temperature synthesis of LiFePO₄ nanoplates/C composite for lithium ion batteries. *Energy Fuels*, 2020, 34(9): 11597
- [9] Li Q Q, Xiao R G, Liao X, et al. Extra Li-ion storage of

- LiFePO₄/C composite materials synthesized with Fe_{1.5}P. *J Alloys Compd*, 2020, 835: 155148
- [10] Shi M, Li R W, Liu Y L. In situ preparation of LiFePO₄/C with unique copolymer carbon resource for superior performance lithium-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2021, 854: 157162
- [11] Amri A, Hendri Y B, Saputra E, et al. Formation kinetics of Sol-gel derived LiFePO₄ olivine analyzed by reliable non-isothermal approach. *Ceram Int*, 2022, 48(12): 17729
- [12] Alsamet M A M M, Burgaz E. Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO₄ by using consecutive combination of Sol-gel and hydrothermal methods. *Electrochim Acta*, 2021, 367: 137530
- [13] Wu Y, Zhou K G, Zhang X K, et al. Al/Ti removal from the sulfate leachate of the spent LiFePO₄/C powder through high-temperature co-precipitation triggered by Fe(III). *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62(35): 13902
- [14] Liu S L, Yan P, Li H B, et al. One-step microwave synthesis of micro/nanoscale LiFePO₄/graphene cathode with high performance for lithium-ion batteries. *Front Chem*, 2020, 8: 104
- [15] Hu J T, Huang W Y, Yang L Y, et al. Structure and performance of the LiFePO₄ cathode material: From the bulk to the surface. *Nanoscale*, 2020, 12(28): 15036
- [16] Liu J Y, Long J W, Du S, et al. Three-dimensionally porous Li-ion and Li-S battery cathodes: A mini review for preparation methods and energy-storage performance. *Nanomaterials (Basel)*, 2019, 9(3): 441
- [17] Coşkun E, Kurşun E, Yıldız B, et al. Size and morphology controlled polyol synthesis of LiFePO₄ nanoparticles with addition of organic acid combinations. *Ceram Int*, 2024, 50(9): 15915
- [18] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414(6861): 359
- [19] Zhang F S. The industrial applications of lithium iron phosphate battery. *Chem Enterp Manag*, 2018(34): 90
(张福生. 磷酸铁锂电池工业应用领域浅析. *化工管理*, 2018(34): 90)
- [20] Zhao Z W, Si X F, Liu X H, et al. Li extraction from high Mg/Li ratio brine with LiFePO₄/FePO₄ as electrode materials. *Hydrometallurgy*, 2013, 133: 75
- [21] Li Y C, Xing B Y, Liang P C, et al. Synthesis of graphene-supported LiFePO₄/C materials via solid-state method using LiFePO₄(OH) as precursors. *J Solid State Electrochem*, 2022, 26(11): 2595
- [22] Fey G T K, Lu T L. Morphological characterization of LiFePO₄/C composite cathode materials synthesized via a carboxylic acid route. *J Power Sources*, 2008, 178(2): 807
- [23] Zhang Y, Huo Q Y, Du P P, et al. Advances in new cathode material LiFePO₄ for lithium-ion batteries. *Synth Met*, 2012, 162(13-14): 1315
- [24] Fey G T K, Huang K P, Kao H M, et al. A polyethylene glycol-assisted carbothermal reduction method to synthesize LiFePO₄ using industrial raw materials. *J Power Sources*, 2011, 196(5): 2810
- [25] Örnek A, Bulut E, Can M, et al. Characteristics of nanosized LiNi_xFe_{1-x}PO₄/C (x = 0.00–0.20) composite material prepared via Sol-gel-assisted carbothermal reduction method. *J Solid State Electrochem*, 2013, 17(12): 3101
- [26] Abhilash K P, Selvin P C, Nalini B, et al. Electrochemical analysis of the carbon-encapsulated lithium iron phosphate nanochains and their high-temperature conductivity profiles. *ACS Omega*, 2018, 3(6): 6446
- [27] Moustafa M G, Sanad M M S. Green fabrication of ZnAl₂O₄-coated LiFePO₄ nanoparticles for enhanced electrochemical performance in Li-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2022, 903: 163910
- [28] Li Z J, Yang J X, Guang T J, et al. Controlled hydrothermal/solvothermal synthesis of high-performance LiFePO₄ for Li-ion batteries. *Small Meth*, 2021, 5(6): 2100193
- [29] Bao L, Xu G, Wang M Y. Controllable synthesis and morphology evolution of hierarchical LiFePO₄ cathode materials for Li-ion batteries. *Mater Charact*, 2019, 157: 109927
- [30] Liu J L, Jiang R R, Wang X Y, et al. The defect chemistry of LiFePO₄ prepared by hydrothermal method at different pH values. *J Power Sources*, 2009, 194(1): 536
- [31] Lin M, Chen Y M, Chen B L, et al. Morphology-controlled synthesis of self-assembled LiFePO₄/C/RGO for high-performance Li-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(20): 17556
- [32] Qiao Y, Liu Y, Zhu J, et al. Surfactant-assisted synthesis of micro/nano-structured LiFePO₄ electrode materials with improved electrochemical performance. *Materials (Basel)*, 2022, 15(24): 8953
- [33] Zhang T, Gong D J, Lin S, et al. Effect of pH-dependent intermediate on the performance of LiFePO₄/C cathode material. *Chem Eng J*, 2022, 449: 137830
- [34] Zhu X J, Hu J, Wu W Y, et al. LiFePO₄/reduced graphene oxide hybrid cathode for lithium ion battery with outstanding rate performance. *J Mater Chem A*, 2014, 2(21): 7812
- [35] Guo X F, Zhan H, Zhou Y H. Rapid synthesis of LiFePO₄/C composite by microwave method. *Solid State Ion*, 2009, 180(4-5): 386
- [36] Zhang Y, Feng H, Wu X B, et al. One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO₄. *Electrochim Acta*, 2009, 54(11): 3206
- [37] Zhang T, Lin S, Yu J G. Research progress in synthesis and performance enhancement of LiFePO₄ cathode materials. *Inorg Chem Ind*, 2021, 53(6): 31
(张婷, 林森, 于建国. 磷酸铁锂正极材料的制备及性能强化研究进展. *无机盐工业*, 2021, 53(6): 31)
- [38] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X, et al. Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(2): 269
- [39] Li F, Tao R, Tan X Y, et al. Graphite-embedded lithium iron phosphate for high-power-energy cathodes. *Nano Lett*, 2021, 21(6): 2572

- [40] Chen M, Liu F M, Chen S S, et al. In situ self-catalyzed formation of carbon nanotube wrapped and amorphous nanocarbon shell coated LiFePO₄ microclew for high-power lithium ion batteries. *Carbon*, 2023, 203: 661
- [41] Zhao X H, Baek D H, Manuel J, et al. Electrochemical properties of magnesium doped LiFePO₄ cathode material prepared by Sol-gel method. *Mater Res Bull*, 2012, 47(10): 2819
- [42] Liu X Z, Zhang Y, Meng Y S, et al. Influence mechanism of Mg²⁺ doping on electrochemical properties of LiFePO₄ cathode materials. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(7): 8452
- [43] Jiang F, Qu K, Wang M S, et al. Atomic scale insight into the fundamental mechanism of Mn doped LiFePO₄. *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4(6): 2741
- [44] Okada K, Kimura I, Machida K. High rate capability by sulfur-doping into LiFePO₄ matrix. *RSC Adv*, 2018, 8(11): 5848
- [45] Zaki N H M, Ahmad S I, Sazman F N, et al. The influence of Cl doping on the structural, electronic properties and Li-ion migration of LiFePO₄: A DFT study. *Comput Theor Chem*, 2023, 1221: 114029
- [46] Ruan Y L, Tang Z Y. Synthesis of LiFePO₄/C cathode material through a solution-phase approach and its electrochemical performance. *Acta Chim Sin*, 2008, 66(6): 680
(阮艳莉, 唐致远. LiFePO₄/C 正极材料的液相合成及电化学性能研究. *化学学报*, 2008, 66(6): 680)
- [47] Logan E R, Eldesoky A, Liu Y, et al. The effect of LiFePO₄ particle size and surface area on the performance of LiFePO₄/graphite cells. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(5): 050524
- [48] Rangappa D, Sone K, Kudo T, et al. Directed growth of nanoarchitected LiFePO₄ electrode by solvothermal synthesis and their cathode properties. *J Power Sources*, 2010, 195(18): 6167
- [49] Zhang X D, Bi Z Y, He W, et al. Fabricating high-energy quantum dots in ultra-thin LiFePO₄ nanosheets using a multifunctional high-energy biomolecule—ATP. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(7): 2285
- [50] Wang B, Xie Y, Liu T, et al. LiFePO₄ quantum-dots composite synthesized by a general microreactor strategy for ultra-high-rate lithium ion batteries. *Nano Energy*, 2017, 42: 363
- [51] Zhou S Y, Du J Z, Xiong X S, et al. Direct recovery of scrapped LiFePO₄ by a green and low-cost electrochemical re-lithiation method. *Green Chem*, 2022, 24(16): 6278
- [52] Liu Z, Sederholm J G, Lan K W, et al. Life cycle assessment of hydrometallurgical recycling for cathode active materials. *J Power Sources*, 2023, 580: 233345
- [53] Sun R, Liu L L, Liu Y K, et al. Recycling spent LiFePO₄ from Li-ion battery. *Battery Bimon*, 2022, 52(5): 479
(孙睿, 刘丽丽, 刘艳开, 等. 锂离子电池中废旧磷酸铁锂的回收. *电池*, 2022, 52(5): 479)
- [54] Li X Y, Zhou F Y, Gao S B, et al. NaOH-assisted low-temperature roasting to recover spent LiFePO₄ batteries. *Waste Manag*, 2022, 153: 347
- [55] Zou Y X, Cao J W, Li H, et al. Large-scale direct regeneration of LiFePO₄@C based on spray drying. *Ind Chem Mater*, 2023, 1(2): 254
- [56] Fan M, Meng Q H, Chang X, et al. In situ electrochemical regeneration of degraded LiFePO₄ electrode with functionalized prelithiation separator. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(18): 2103630
- [57] Li X L, Zhang J, Song D W, et al. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries. *J Power Sources*, 2017, 345: 78
- [58] Chen X P, Li S Z, Wang Y, et al. Recycling of LiFePO₄ cathode materials from spent lithium-ion batteries through ultrasound-assisted Fenton reaction and lithium compensation. *Waste Manag*, 2021, 136: 67
- [59] Xu P P, Dai Q, Gao H P, et al. Efficient direct recycling of lithium-ion battery cathodes by targeted healing. *Joule*, 2020, 4(12): 2609
- [60] Zhang L G, Xu Z, He Z M. Electrochemical relithiation for direct regeneration of LiCoO₂ materials from spent lithium-ion battery electrodes. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(31): 11596
- [61] Yang T R, Lu Y Q, Li L R, et al. An effective relithiation process for recycling lithium-ion battery cathode materials. *Adv Sustain Syst*, 2020, 4(1): 1900088
- [62] Velgosová O, Kaduková J, Marcinčáková R, et al. Influence of H₂SO₄ and ferric iron on Cd bioleaching from spent Ni-Cd batteries. *Waste Manag*, 2013, 33(2): 456
- [63] Xin Y Y, Guo X M, Chen S, et al. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery. *J Clean Prod*, 2016, 116: 249
- [64] Wang M, Zhang J L, Chen Y Q, et al. Review on recycling technology of retired LiFePO₄ batteries. *Nonferrous Met Extr Metall*, 2023(5): 100
(王猛, 张家靓, 陈永强, 等. 退役磷酸铁锂电池回收技术综述. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(5): 100)
- [65] Chen J P, Li Q W, Song J S, et al. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO₄ batteries. *Green Chem*, 2016, 18(8): 2500