

文章编号:1674-9669(2025)01-0035-08 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2025.01.005

引文格式:吴彭森,王洋,葛佳佳,等.钛掺杂磷酸铁锂的合成及其充放电性能研究[J].有色金属科学与工程,2025,16(1):35-42.

钛掺杂磷酸铁锂的合成及其充放电性能研究

吴彭森^{1,2}, 王洋², 葛佳佳², 李紫金², 李珍珍², 邱冠周^{*1}

(1. 中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083; 2. 河南佰利新能源材料有限公司, 河南 焦作 454000)

摘要:元素掺杂是提高磷酸铁锂(LiFePO_4)正极材料充放电性能的主要途径之一。以 TiO_2 为钛源,采用高温固相还原法合成了Ti掺杂的 LiFePO_4 ,通过XRD、XPS、SEM和BET等技术表征了钛掺杂 LiFePO_4 的结构组成、微观形貌和理化性能,进而对组成-结构与其充放电性能之间的影响关系进行了研究。结果表明:钛掺杂 LiFePO_4 在0.1 C和1 C倍率下的首次放电比容量最高分别达到161.9 mAh/g和150.8 mAh/g,比未掺杂钛的 LiFePO_4 提高4.72%和7.48%,且在1 C倍率下循环150周后容量保持率高达98.54%。这主要归因于 Ti^{4+} 取代 Fe^{2+} 进入 LiFePO_4 晶格,稳固晶体结构的同时会抑制晶粒的二次生长,导致 Li^+ 脱/嵌路径减小,迁移效率加快,进而提高了 LiFePO_4 的放电比容量、倍率以及循环性能。

关键词:钛掺杂;磷酸铁锂;充放电性能

中图分类号:TM911.14;TF111.52 **文献标志码:**A

Synthesis and charge/discharge performances of titanium doped lithium iron phosphate

WU Pengsen^{1,2}, WANG Yang², GE Jiajia², LI Zijin², LI Zhenzhen², QIU Guanzhou^{*1}

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Henan Baili New Energy Materials Co., Ltd., Jiaozuo 454000, Henan, China)

Abstract: Element doping is one of the main ways to improve the charge/discharge performances of lithium iron phosphate (LiFePO_4) cathode materials. In this paper, modified LiFePO_4 was synthesized by a high-temperature solid-state reduction method using TiO_2 as a titanium source. The structural composition, micro-morphology, and physicochemical properties of titanium-doped LiFePO_4 were characterized by XRD, XPS, SEM, and BET, and further, the relationship between composition-structure and charge/discharge performances was carefully studied. The results indicate that the first discharge-specific capacity of titanium doped LiFePO_4 respectively reaches the maximum of 161.9 and 150.8 mAh/g at 0.1 C and 1 C rate, which is 4.72% and 7.48% higher than LiFePO_4 without titanium doping, and the capacity retention rate achieves as high as 98.54% after 150 cycles at 1 C rate. This is mainly attributed to the substitution of Fe^{2+} by Ti^{4+} into LiFePO_4 lattice, which stabilizes the crystal structure and inhibits the secondary growth of crystalline grains, leading to a decrease in Li^+ extraction/insertion paths and an increase in migration efficiency, thereby improving the discharge specific capacity, rate, and cycle performances of LiFePO_4 .

Keywords: titanium doping; lithium iron phosphate; charge/discharge performances

收稿日期:2023-11-23;修回日期:2024-02-26

基金项目:河南省“十四五”重大项目资助(豫重点[2022]5号)

通信作者:邱冠周(1949—),教授,博士生导师,中国工程院院士,主要从事冶金、矿物加工及其副产物的研究。E-mail:qgz@csu.edu.cn

0 引言

在“碳达峰、碳中和”发展目标引领下,新能源在民用、工业领域的应用越发广泛^[1-2]。锂离子电池作为新能源的代表之一,尤其在电动汽车、规模储能等领域,近些年来得到蓬勃发展。正极材料作为锂离子电池的重要组成部分,当下市场广泛使用的主要包括用于便携设备的镍钴锰酸锂和镍钴铝酸锂正极,搭载在电动工具上的锰酸锂正极,以及备受动力、储能市场青睐的磷酸铁锂正极^[3-5]。

磷酸铁锂(LiFePO_4)材料的理论比容量为170.0 mAh/g,放电平台达3.4 V,理论能量密度高,其自身稳固的橄榄石结构还使它具有良好的热稳定性、循环稳定性和安全性^[6-8]。然而,低锂离子扩散系数(约为 $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$)和低电子电导率(约为 10^{-9} S/cm)使 LiFePO_4 的电化学性能受到抑制^[9-11]。目前的改进措施主要包括:①颗粒纳米化:控制 LiFePO_4 生长获得纳米颗粒^[12-13],缩短 Li^+ 在晶格内的迁移路径,提高其扩散速率;②导电剂包覆:在 LiFePO_4 表面包覆碳材料^[14-15]、金属单质^[16-17]、氧化物^[18-19]等导电剂,加速电子传递,其中碳材料因具有电导率高、电化学稳定性好、密度低、机械强度高和成本低等优势而最为常用;③元素掺杂:利用 Nb ^[20]、 Mg ^[21]、 V ^[22]、 Ti ^[23-26]等元素对 LiFePO_4 进行掺杂,通过降低晶格的有序程度提高其锂离子的扩散系数和本征电子电导率。其中,使用碳包覆结合钛掺杂技术改性纳米 LiFePO_4 提高其电化学性能已得到广泛研究。LI等^[24]采用碳热还原法获得了碳包覆原位掺杂钛的 LiFePO_4 ,将其在0.2 C时的放电比容量由150.0 mAh/g提升至160.2 mAh/g,且1 C时500周循环后的容量保持率达96.8%。KIM等^[25]通过高温固相法在700 °C合成了碳包覆钛掺杂的 LiFePO_4 ,它在0.1 C放电倍率下的比容量为160.0 mAh/g,在11.4 C下仍可保持110.0 mAh/g的高放电比容量,显示出优异的容量保持率和倍率性能。LI等^[26]以共沉淀法和还原法制备了碳包覆的钛掺杂的亚微米级 LiFePO_4 正极材料,其在2 C下进行100周循环后放电比容量由124.0 mAh/g降至120.0 mAh/g,容量保持率高达96.8%。不过,多数研究主要探讨钛掺杂的 LiFePO_4 的合成方法和相对应的电性能,而基于钛元素进入 LiFePO_4 晶格前后的组成、化学状态变化及其对材料结构-性能影响关系的深入研究相对较少。为此,本文以 TiO_2 为钛源,通过高温固相还原法合成碳包覆钛掺杂的 LiFePO_4 ,利用XRD、XPS、SEM、BET等手段表征 Ti^{4+} 取代 Fe^{2+} 进入晶格前后材料的化

学组成、微观形貌和理化性能变化,从结构-性能关系方面研究钛掺杂对 LiFePO_4 充放电性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

磷酸铁(FePO_4 , 电池级)和去离子水(电导率 $< 10 \mu\text{S/cm}$)购置于河南佰利新能源材料有限公司;碳酸锂(Li_2CO_3 , 电池级)购置于江西金辉锂业有限公司;蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 工业级)购置于郑州德旺化工产品有限公司;聚乙二醇(PEG6000, 工业级)购置于江苏豪隆化工有限公司;二氧化钛(TiO_2 , 电池级)购置于上海允复纳米科技有限公司。

1.2 样品制备

采用高温固相还原法合成钛掺杂的 LiFePO_4 。将 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 、PEG6000按理论碳含量为6%的质量溶于去离子水,随后按质量比 $m(\text{Li}_2\text{CO}_3): m(\text{FePO}_4): m(\text{TiO}_2) = 1: 4: x$ ($x = 0, 0.007, 0.014, 0.021, 0.028, 0.035, 0.124$)加入各原料,设计固含量40%。所得料浆经60 min粗磨后转入30 min细磨,干燥后的物料在氮气气氛下770 °C煅烧9 h,自然冷却至室温,机械粉碎5 min后获得样品,分别记为T0、T1、T2、T3、T4、T5和T6。

1.3 理化表征

采用荷兰帕纳科X'pert Powder DY5030 X射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD)进行物相表征;利用美国赛默飞世尔K-Alpha X射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS)分析化学组成及元素价态;通过搭载能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)的日本电子JSM-IT800场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察形貌和分析表面元素;采用宁波瑞柯伟业FT-8200A-1000KG四探针粉末电阻率测试仪表征电阻率;运用美国迈克TriStar 3020氮吸附比表面积测试仪获得比表面积(Brunauer-Emmett-Teller, BET)。

1.4 电化学性能测试

制备的钛掺杂 LiFePO_4 、导电剂(Super-P)、黏结剂(PVDF)按质量比9: 0.5: 0.5均匀分散在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中获得电极浆料,将其涂在铝箔上,经100 °C真空干燥12 h后切片得到正极片。以氩气为保护气,在手套箱中将正极片、负极片(金属锂)、隔膜(美国Celgard2325)和电解液(1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯溶液,体积比1:1)组装成CR2032型纽扣电池。利用CHI660E(上海辰华)电化学分析仪表征电化学阻抗谱(Electrochemical

Impedance Spectroscopy, EIS), 频率范围 0.01 Hz~100 kHz, 振幅 5 mV。采用蓝电测试系统测试电池的充放电性能:恒流恒压充电(截止电压 3.75 V, 截止电流 0.02 mA), 恒流放电(截止电压 2.0 V)。

2 结果与讨论

2.1 钛掺杂磷酸铁锂的物相和化学组成

图 1 展示了不同钛掺杂量的 LiFePO_4 的 XRD 图谱, 结果表明, 所有样品的衍射峰均与橄榄石型磷酸铁锂(JCPDS#01-083-2092)的标准衍射峰对应, 无明显的杂相峰, 且衍射峰的半峰宽(FWHM)较窄, 表明合成的 LiFePO_4 结晶度较高。除此之外, 随着钛掺杂量的提高, 主衍射峰逐渐向高角度方向偏移, 表明 LiFePO_4 的晶胞参数逐渐减小, 与拟合 XRD 图谱所得晶胞参数的变化相符(表 1)。这可能是因为离子半径较小的 Ti^{4+} (0.068 nm) 取代了离子半径较大的 Fe^{2+} (0.074 nm), 导致了晶胞参数减小和晶胞体积收缩。

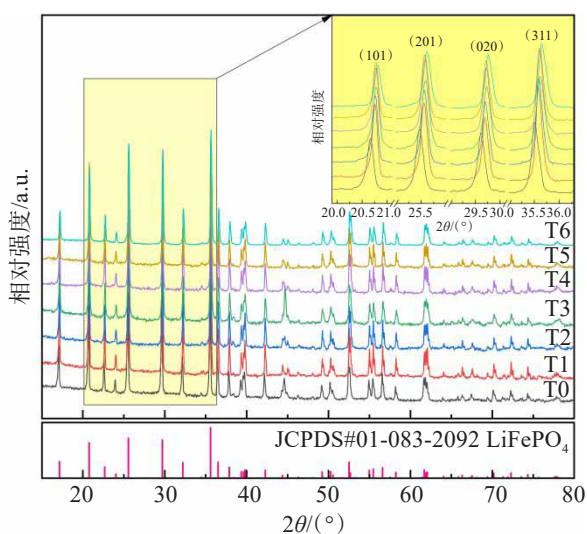


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of different samples

为了确定不同钛掺杂量 LiFePO_4 的化学组成及 Ti 元素价态, 对 TiO_2 、T0、T2 和 T6 进行 XPS 表征, 结果如图 2 所示。从图 2(a) 中的 XPS 全谱可以看出, T0、T2 和 T6 中均可以检测到 Fe、O、C、P 和 Li 元素, 而 T2 和 T6 中还存在 Ti 元素, 没有发现来自其他杂质的信号, 表明成功合成了高纯度钛掺杂的 LiFePO_4 。对样品中所获得的 Ti 2p 峰进行拟合, 所得较优拟合峰参数列于表 2。结合表 2 和图 2(b)—图 2(e) 可以看出, TiO_2 的 Ti 2p 峰由一对分别位于 464.39 eV 和 458.58 eV 处的特征峰组成, 分别归属于 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{1/2}$

表 1 不同样品的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of different samples

样品	晶胞参数			
	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm^3
T0	1.032 9	0.600 7	0.469 1	0.291 04
T1	1.032 6	0.600 5	0.469 0	0.290 92
T2	1.032 6	0.600 5	0.469 0	0.290 79
T3	1.032 4	0.600 4	0.468 9	0.290 68
T4	1.032 2	0.600 3	0.468 9	0.290 57
T5	1.032 1	0.600 1	0.468 7	0.290 32
T6	1.027 2	0.597 5	0.466 9	0.286 56

轨道峰, 表明 Ti 主要呈 +4 价^[27]。而对于 T2 和 T6 的 Ti 2p 峰来说, $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 轨道峰分别位于结合能 464.47 eV/458.88 eV 和 465.00 eV/459.20 eV 处, 相较于 TiO_2 来说向高结合能方向移动, 且 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 轨道峰的半峰宽明显增大。这是由于 Ti^{4+} 取代 Fe^{2+} 进入 FeO_6 八面体后, 其 Ti-O 键的键长比在 TiO_2 晶体中的 TiO_6 八面体中更长, 导致 Ti 原子的外层电子云密度降低, 原子核对内层电子的束缚力增强, 内层电子激发成为光电子所需能量提高, 因而 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 轨道峰向高结合能方向偏移^[28]。与此同时, Ti^{4+} 不等价取代 Fe^{2+} 后造成 LiFePO_4 晶格中的点缺陷增多, 在一定程度上加剧了 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 轨道峰的宽化。由此可知, TiO_2 掺杂剂经过高温固相反应后, 以 Ti^{4+} 形式进入 LiFePO_4 晶格取代了 Fe^{2+} 。

2.2 钛掺杂磷酸铁锂的微观形貌

图 3 所示为 T0、T2、T6 样品的 SEM 像, 结果表明, 所有样品均呈球形, 是由小尺寸的一次颗粒聚集而成。从图 3(a) 可以看出, 不添加 TiO_2 时所获得的 LiFePO_4 的颗粒尺寸较大, 且晶粒出现明显的二次生长。从图 3(b) 和图 3(c) 看出, 随着钛掺杂含量的提高, 一次颗粒尺寸逐渐减小且分布更均匀, LiFePO_4 晶粒的二次生长受到明显抑制, 有助于 Li^+ 的脱出和嵌入, 从而增强 LiFePO_4 的充放电性能^[29-30]。这是由于半径更小的 Ti^{4+} 取代 Fe^{2+} 进入 LiFePO_4 晶格后, 导致晶胞收缩, 离子键强度增强, 使晶体的稳定性提高, 二次生长受到抑制。

2.3 钛掺杂磷酸铁锂的理化性能

对不同样品进行理化性能测试, 所得结果列于表 3。从表 3 中可以看出, 随着钛掺杂量的增多, 样品的比表面积从 T0 时的 $12.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $17.31 \text{ m}^2/\text{g}$,

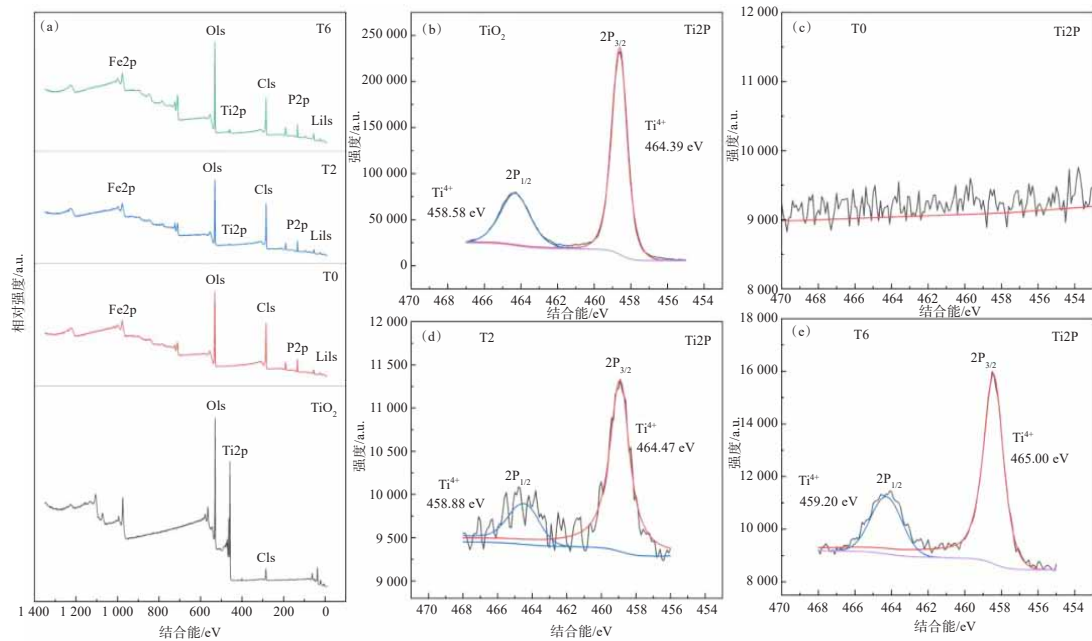


图2 不同样品的XPS: (a)全谱; (b)TiO₂; (c) T0; (d)T2; (e)T6的Ti 2p XPS分谱
Fig.2 XPS full spectrum of different samples (a); XPS spectra of Ti 2p for TiO₂ (b), T0 (c), T2 (d) and T6 (e)

表2 Ti 2p XPS分谱拟合峰参数
Table 2 Fitting peak parameters of Ti 2p XPS spectra

样品	Ti 2p _{1/2}		Ti 2p _{3/2}	
	结合能/ eV	半峰宽/eV	结合能/ eV	半峰宽/ eV
TiO ₂	458.58	2.0	464.39	0.9
T0	—	—	—	—
T2	458.88	2.0	464.47	1.2
T6	459.20	2.0	465.00	1.3

注:“—”代表无数据。

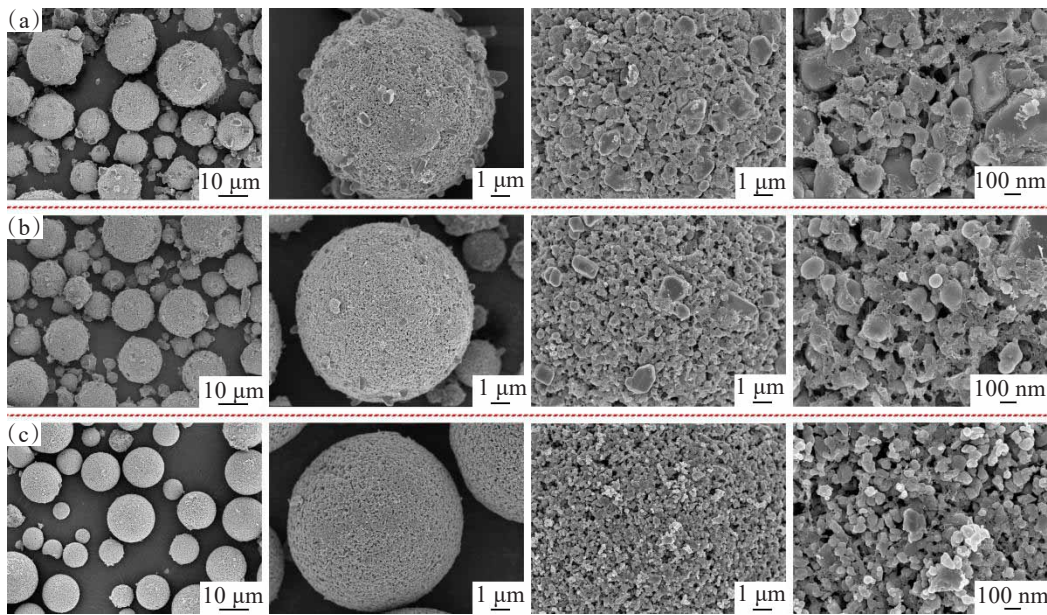


图3 样品的SEM像: (a) T0; (b) T2; (c) T6
Fig.3 SEM images of samples: (a) T0; (b) T2; (c) T6

增幅为 40.50%;粉末电阻率则由 $8.48 \Omega \cdot \text{cm}$ 提高至 $63.76 \Omega \cdot \text{cm}$,增加了 6.52 倍。这与 SEM 像反映出的结果相符,可归因于 Ti^{4+} 取代 Fe^{2+} 进入 LiFePO_4 晶格

后,抑制了晶粒的二次生长,使其尺寸更小且分布较窄,颗粒之间的界面接触增多,从而导致比表面积增高,电子在界面处传递时阻力增大,电阻率升高。

表 3 不同样品的理化性能

Table 3 Physicochemical properties of different samples

样品	比表面积/(m^2/g)	粉末电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)
T0	12.32	8.48
T1	14.02	9.10
T2	14.74	13.45
T3	15.42	20.04
T4	16.60	32.00
T5	16.85	34.73
T6	17.31	63.76

2.4 钛掺杂磷酸铁锂的电化学性能

图 4 中给出了样品在 0.1 C 倍率下的首次充放电曲线。从图 4 中可以看出,未进行钛掺杂时, LiFePO_4 的放电比容量为 154.6 mAh/g ,进行钛掺杂后,其放电比容量均有所增加,且 T2 样品放电比容量最高,为 161.9 mAh/g ,提高了 4.72%。此外,T1、T2 和 T3 样品的充放电电压平台保持稳定且基本一致,电势差约为 0.06 V,比 T0 时的 0.08 V 略有减小。而对 T4、T5 和 T6 样品来说,其充电平台与 T0 相比明显抬升,放电平台则显著降低,且钛掺杂量越多偏离越明显。这是因为适量的钛掺杂进入 LiFePO_4 时会稳定其晶体结构,且抑制晶粒二次生长,导致 Li^+ 脱/嵌路径缩短,扩散速率提高,因而放电比容量增加,充放电电压平台更稳定。当样品中钛掺杂量过多时, LiFePO_4 的晶胞参数明显减小,晶胞体积收缩, Li^+ 脱/嵌时阻力增大,导致放电比容量有所降低。除此之外,样品的粉末电阻率因晶粒尺寸减小而显著升高,导致电子传递在电极表面受阻,电极极化严重,电极电位明显偏离平衡电位^[31]。

图 5 所示为不同样品的 EIS 图及相应的等效电路,其中 R_s 为电池的欧姆电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻,C 为 R_{ct} 对应的电容,W 代表与扩散过程相关的 Warburg 阻抗^[24],拟合等效电路所得参数列于表 4。从表 4 中可以看出,样品的电荷转移电阻随钛掺杂量增加而升高,其中 T1、T2 的增幅较小,仅 14.6% 和 36.5%,而从 T3 开始该增幅显著增大,到 T6 时电荷转

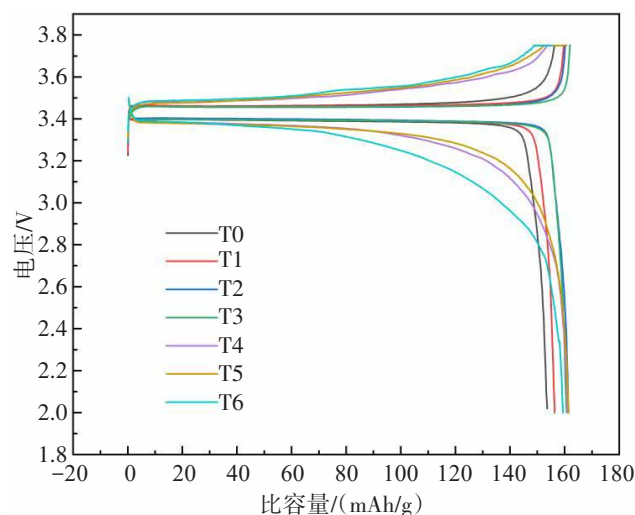


图 4 样品在 0.1 C 倍率下的首次充放电曲线

Fig.4 First charge/discharge curves at 0.1 C rate of samples

移阻抗已增加了 5.58 倍。这与样品的粉末电阻率结果相符,进一步证实了钛掺杂抑制 LiFePO_4 晶粒生长会增加电荷在传递过程中受到的阻力,该效果在过量掺杂钛时尤为明显,从而导致电池在充放电过程中发生严重的电极极化现象。

图 6 所示为样品在不同倍率下的首次放电容量曲线,放电比容量数值则列于表 5。可以看出,由于放电电流密度提高会导致电极极化增大^[32],因而样品的放电比容量逐渐降低。其中 T0 由 0.1 C 时的 154.6 mAh/g 减小至 2 C 时的 132.1 mAh/g ,降低了

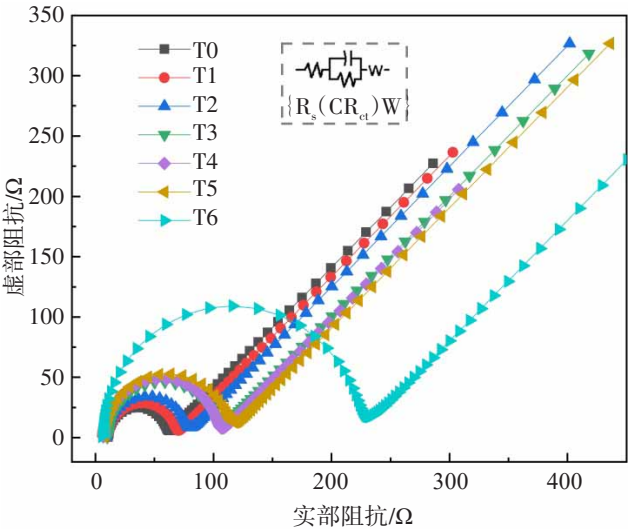


图5 不同样品的EIS图及其等效电路
Fig.5 EIS and equivalent circuit of different samples

14.55%,而T2则从161.9 mAh/g减小至142.7 mAh/g,降幅仅为11.86%。而当钛掺杂量较高时,样品的放电比容量随放电电流密度增加而快速衰减,其中T6从0.1 C时的159.2 mAh/g减小至2 C时的47.6 mAh/g,降幅高达70.10%。由此可见,少量钛掺杂可以通过稳定LiFePO₄晶体结构和抑制晶粒二次生长来改善其倍率性能。而当钛掺杂量较高时,LiFePO₄的晶胞体积明显收缩,抑制了Li⁺的脱嵌,同时高电阻率进一步加剧了高电流密度下的电极极化,从而导致LiFePO₄的放电比容量迅速降低。

图7所示为T0和T2样品在0.5 C充电、1 C放电条件下的循环性能。结果表明,150周循环后T2的放电比容量为148.0 mAh/g,保持率达98.54%,而对于T0来说则分别为134.0 mAh/g和95.24%,并且T2在持续充放电过程中容量曲线的衰减明显比T0更缓慢,表明钛掺杂LiFePO₄在Li⁺脱/嵌过程中具

表4 EIS中等效电路的拟合参数
Table 4 Fitting parameters in equivalent circuit of EIS

样品	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	C / F	W / Ω
T0	10.7	48.5	4.0×10^{-6}	12.4×10^{-3}
T1	10.9	55.6	2.9×10^{-6}	11.9×10^{-3}
T2	8.9	66.2	3.0×10^{-6}	8.6×10^{-3}
T3	7.0	89.8	3.6×10^{-6}	8.9×10^{-3}
T4	6.7	95.6	2.2×10^{-6}	7.5×10^{-3}
T5	7.4	102.1	2.1×10^{-6}	5.9×10^{-3}
T6	4.6	319.3	1.5×10^{-6}	6.1×10^{-3}

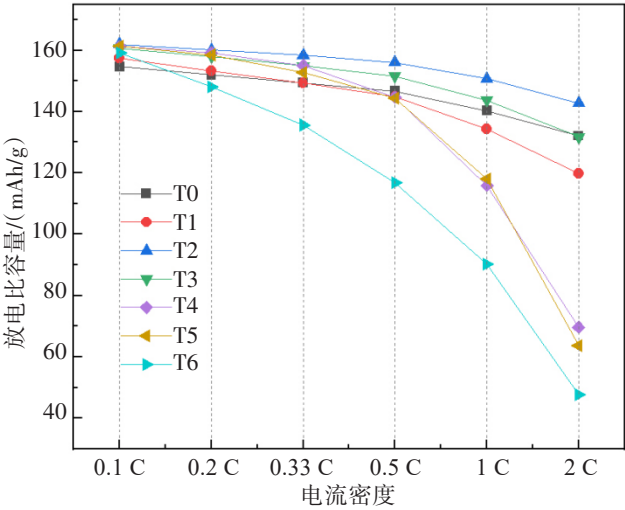


图6 样品在不同倍率下的首次放电曲线
Fig.6 First discharge curves at different rates of samples

表 5 样品在不同倍率下的首次放电比容量

Table 5 First discharge specific capacity at different rates of samples

样品	0.1 C / (mAh/ g)	0.2 C / (mAh/ g)	0.33 C / (mAh/ g)	0.5 C / (mAh/ g)	1 C / (mAh/ g)	2 C / (mAh/ g)
T0	154.6	152.0	149.4	146.7	140.3	132.1
T1	157.4	153.2	149.3	144.9	134.2	119.7
T2	161.9	160.1	158.4	156.0	150.8	142.7
T3	160.7	157.9	154.9	151.6	143.6	131.7
T4	161.3	159.2	155.0	144.7	115.9	69.6
T5	161.3	158.5	152.7	144.3	118.1	63.7
T6	159.2	148.0	135.6	116.8	90.2	47.6

有更优异的结构稳定性。这可以归因于离子半径较小的 Ti^{4+} 取代 Fe^{2+} 进入 LiFePO_4 晶格后,键强更强的 Ti-O 键使晶胞在 Li^+ 脱出和嵌入过程中保持得更稳定。

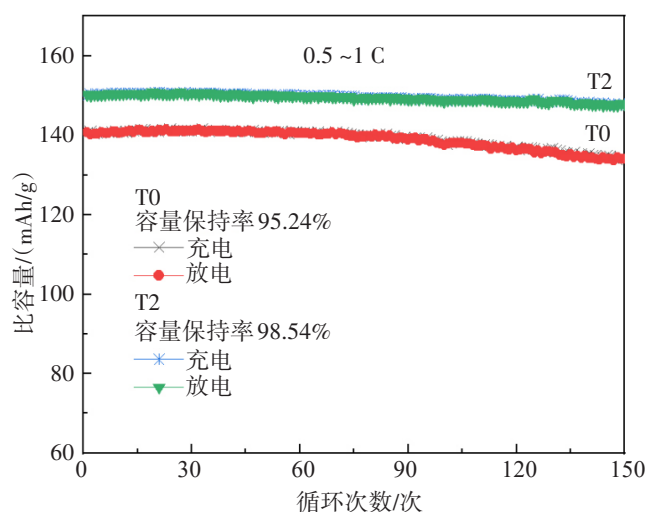


图 7 T0和T2在0.5~1 C充放电条件下的循环性能

Fig.7 Cyclic performances of T0 and T2 under charging-discharging conditions of 0.5 ~ 1 C

3 结 论

1)以 TiO_2 作为钛源,通过高温固相还原法合成了 Ti^{4+} 部分取代 Fe^{2+} 的橄榄石型 LiFePO_4 ,随着钛掺杂量的提高,其晶粒尺寸减小且分布变窄,颗粒间界面接触增多,造成比表面积增高,电子在界面处传递时阻力增大,电阻率升高。

2)T2样品具有较优的充放电性能,其在 0.1 C 和

1 C 倍率下的首次放电比容量为 161.9 mAh/g 和 150.8 mAh/g,分别比未进行钛掺杂的 LiFePO_4 高出 4.72% 和 7.48%,且 1 C 倍率循环 150 周后容量保持率达到 98.54%,归因于少量钛掺杂稳定了磷酸铁锂的晶体结构,抑制晶粒的二次生长,导致 Li^+ 脱出路径缩短,迁移效率加快,进而提高其电化学性能。

参考文献:

- [1] 谢添,杨思琦,杨志兆,等.江西宜丰圳口里低品位锂瓷石矿选矿试验研究[J].有色金属科学与工程,2022,13(6): 113-118.
- [2] 李铠镔,刘付朋,马帅兵,等.废旧特斯拉电池 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ 正极物料选择性焙烧转型提锂[J].有色金属科学与工程,2023,14(1):40-50.
- [3] DURMUS Y E, ZHANG H, BAAKES F, et al. Side by side battery technologies with lithium-ion based batteries[J]. Adv Energy Mater, 2020,10(24):2000089.
- [4] LI L L, LI S Y, LU Y Y. Suppression of dendritic lithium growth in lithium metal-based batteries[J]. Chem Commun, 2018,54(50): 6648-6661.
- [5] 黄吉丽,梁钊,郭乾坤,等.溶胶凝胶法合成 811 正极材料及电化学性能[J].有色金属科学与工程,2021,12(6):35-41.
- [6] 柏祥涛,胡易琛,庄卫东.退役动力电池中磷酸铁锂的回收再生研究进展[J].稀有金属,2022(2):254-264.
- [7] LU L M, JIANG G Q, GU C Y, et al. Revisiting polyanionic LiFePO_4 battery material for electric vehicles[J]. Funct Mater Lett, 2021,14(4):1-7.
- [8] YANG Z G, DAI Y, WANG S P, et al. How to make lithium iron phosphate better: a review exploring classical modification approaches in-depth and proposing future optimization methods[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(47): 18210-18222.

- [9] GENG J, ZHANG S C, HU X X, et al. A review of graphene-decorated LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2022,28(11):4899-4922.
- [10] HU J T, HUANG W Y, YANG L Y, et al. Structure and performance of the LiFePO_4 cathode material: from the bulk to the surface[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(28): 15036-15044.
- [11] 张驰, 郑磊, 沈维云, 等. 正极材料磷酸铁锂研究进展[J]. *冶金与材料*, 2023,43(8):31-33.
- [12] ZHANG B Q, WANG S Z, LI Y H, et al. Phase transition mechanism and supercritical hydrothermal synthesis of nano lithium iron phosphate[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(18): 27922-27939.
- [13] LI X P, MENG Y, CHEN X J, et al. Nano- LiFePO_4/C derived from gaseous-oxidation engineering-synthesized amorphous mesoporous nano- FePO_4 for high-rate Li-ion batteries[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2022,61(26):9311-9321.
- [14] GUO M Y, CAO Z Q, LIU Y K, et al. Preparation of tough, binder-free, and self-supporting LiFePO_4 cathode by using mono-dispersed ultra-long single-walled carbon nanotubes for high-rate performance Li-ion battery[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(13):2207355.
- [15] WANG C, YUAN X L, TAN H Y, et al. Three-dimensional carbon-coated LiFePO_4 cathode with improved Li-ion battery performance[J]. *Coatings*, 2021,11(9):1-11.
- [16] PARK K S, SON J T, CHUNG H T, et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 [J]. *Solid State Commun*, 2004,129(5):311-314.
- [17] YI D W, CUI X M, LI N L, et al. Enhancement of electrochemical performance of LiFePO_4/C by Ga coating[J]. *ACS Omega*, 2020,5(17):9752-9758.
- [18] ZHAO Q F, YU Y H, OUYANG Q S, et al. Surface modification of LiFePO_4 by coatings for improving of lithium-ion battery properties[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2022,17(11):221142.
- [19] CUI X M, YI D W, LI N L, et al. Novel LaFeO_3 coating modification for a LiFePO_4 cathode[J]. *Energy & Fuels*, 2020,34(6):7600-7606.
- [20] TENG T, XIAO L, SHEN L, et al. Effect of Nb doping at Fe site on the cycling stability and rate capability of LiFePO_4 for lithium-ion batteries[J]. *Vacuum*, 2022, 203: 111306.
- [21] LIU X Z, ZHANG Y, MENG Y S, et al. Influence mechanism of Mg^{2+} doping on electrochemical properties of LiFePO_4 cathode materials[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022,5(7):8452-8459.
- [22] ZHANG H H, ZOU Z G, ZHANG S C, et al. A review of the doping modification of LiFePO_4 as a cathode material for lithium ion batteries[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2020,15 (12):12041-12067.
- [23] SHU H B, WANG X Y, WEN W C, et al. Effective enhancement of electrochemical properties for LiFePO_4/C cathode materials by Na and Ti co-doping[J]. *Electrochim Acta*, 2013,89:479-487.
- [24] LI Z F, REN X, ZHENG Y, et al. Effect of Ti doping on LiFePO_4/C cathode material with enhanced low-temperature electrochemical performance[J]. *Ionics*, 2020, 26(4):1599-1609.
- [25] KIM S, MATHEW V, KANG J, et al. High rate capability of LiFePO_4 cathodes doped with a high amount of Ti[J]. *Ceram Int*, 2016,42(6):7230-7236.
- [26] LI L J, LI X H, WANG Z X, et al. Stable cycle-life properties of Ti-doped LiFePO_4 compounds synthesized by co-precipitation and normal temperature reduction method[J]. *J Phys Chem Solids*, 2009,70(1):238-242.
- [27] LIU S X, CHEN X Y, LI X H. Effect of N-doping on structure characteristics and photocatalytic activity of TiO_2 photocatalyst[J]. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2008,24(2):253-259.
- [28] PRICE W C. *Advances in atomic and molecular physics*[J]. Academic Press, 1974:131-171.
- [29] GIBOT P, CASAS-CABANAS M, LAFFONT L, et al. Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li_xFePO_4 [J]. *Nat Mater*, 2008,7:741-747.
- [30] 饶睦敏, 焦奇方, 杨泛明, 等. LiFePO_4 动力电池低温性能的影响因素研究[J]. *电源技术*, 2018,42(10):1434-1437,1476.
- [31] ZHANG T, LIN S, YU J G. Enhancement of uniformity and performance of LiFePO_4/C cathode material prepared via a continuous rotating reactor[J]. *Chem Eng J*, 2023,455: 140946.
- [32] CHEN S P, LV D, CHEN J, et al. Review on defects and modification methods of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2022,36(3):1232-1251.

(责任编辑:赵中波)