

磷酸铁钠正极材料的制备与改性研究进展

凌新杰^{1,*}, 黄雅珺¹, 樊媛媛¹

1. 广西民族大学, 材料与环境学院, 广西 南宁, 530006

摘要: 随着大规模储能领域对低成本、长寿命电池技术的迫切需求, 钠离子电池因钠资源储量丰富、原料成本低廉等优势, 已成为电化学储能研究的重要方向。磷酸铁钠(NaFePO_4)作为一种典型的聚阴离子型正极材料, 兼具结构稳定性高、安全性好、原料易得及环境友好等特点, 被认为是最具产业化应用前景的钠离子电池正极材料之一。本文基于磷酸铁钠的晶体结构与储钠机制, 系统综述了其主流制备方法(高温固相法、溶胶-凝胶法、水热/溶剂热法等)及改性策略(碳包覆、元素掺杂、纳米化与形貌调控、复合改性), 对比分析了各技术路线的优缺点。针对当前纯橄榄石相合成困难、本征电子电导率低及离子扩散速率慢等核心问题, 本文进一步展望了其未来研究方向, 以期为高性能磷酸铁钠正极材料的设计与开发提供参考。

关键词: 磷酸铁钠; 钠离子电池; 正极材料; 制备方法; 改性研究

Research Progress in Preparation and Modification of Sodium Iron Phosphate Cathode Materials

Xinjie Ling^{1,*}, Yajun Hang¹, Yuanyuan Fan¹

1. School of Materials and Environment, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, Guangxi, China

Abstract: With the urgent demand for low-cost and long-life battery technology in the field of large-scale energy storage, sodium-ion batteries have become an important direction of electrochemical energy storage research due to the advantages of abundant sodium resources and low raw material cost. As a typical polyanionic cathode material, sodium iron phosphate (NaFePO_4) has the characteristics of high structural stability, good safety, easy availability of raw materials and environmental friendliness. It is considered to be one of the most promising cathode materials for sodium ion batteries. Based on the crystal structure and sodium storage mechanism of sodium iron phosphate, this paper systematically reviews its mainstream preparation methods (high temperature solid phase method, sol-gel method, hydrothermal / solvothermal method, etc.) and modification strategies (carbon coating, element doping, nanocrystallization and morphology control, composite modification), and compares and analyzes the advantages and disadvantages of each technical route. In view of the core problems such as the difficulty of pure olivine phase synthesis, low intrinsic electronic conductivity and slow ion diffusion rate, this paper further prospects its future research direction, in order to provide reference for the design and development of high-performance sodium iron phosphate cathode materials.

Keywords: Sodium iron phosphate ; Sodium ion battery ; Cathode material ; Preparation method ; Modification research

在“双碳”战略目标推动下, 风力发电、光伏发电等可再生能源的大规模并网对低成本、长寿命的电化学储能技术提出了迫切需求。目前商业化的锂离子电池虽技术成熟、性能优异, 但受锂资源储量有限、地域分布不均等因素制约, 其原材料价格波动较大, 在大规模储能场景中面临显著的成

本压力。钠离子电池与锂离子电池工作原理相似,且钠元素在地壳中储量丰富、分布广泛、原料成本低廉,同时具备良好的倍率性能和低温适应性,因此被视为大规模储能、低速电动车及智能电网等领域的理想替代技术^[1],近年来受到学术界和产业界的广泛关注。

正极材料是决定钠离子电池能量密度、循环寿命及制造成本的核心部件,亦是当前研究的重点。目前,钠离子电池正极材料主要包括层状金属氧化物、普鲁士蓝类化合物和聚阴离子型化合物三大体系^[2]。其中,层状氧化物具有较高比容量,但空气稳定性差、循环寿命有限;普鲁士蓝类材料成本低廉,但结晶水难以有效控制,循环稳定性不足;聚阴离子型材料则因具有稳定的三维框架结构、优异的循环稳定性和安全性,成为最具产业化前景的体系之一。橄榄石型磷酸铁钠(NaFePO_4)与已商业化的磷酸铁锂(LiFePO_4)结构相似,理论比容量达 $154 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,平均工作电压约 3.4 V ^{[3][4]},且原料铁、磷资源丰富、价格低廉、环境友好,综合成本与性能优势突出。

尽管磷酸铁钠应用前景广阔,但其商业化进程仍面临诸多技术瓶颈。一方面,热力学稳定的磷酸铁钠矿型 NaFePO_4 无电化学活性,而具有储钠活性的橄榄石型相属于亚稳态结构,常规合成条件下易生成非活性杂相,纯相制备条件苛刻,批次一致性差;另一方面,磷酸铁钠本征电子电导率低、钠离子扩散速率慢,导致材料在高倍率充放电时容量衰减严重,倍率性能难以满足实际应用需求^{[5][6]}。针对上述问题,国内外研究者从制备工艺优化和材料改性等角度开展了大量工作,积累了丰富的研究成果。

本课题组在前期研究中针对橄榄石型磷酸铁钠的高温固相合成工艺进行了探索性实验。为进一步明确材料性能优化的核心技术路径,本文系统梳理了磷酸铁钠的晶体结构特征与储钠反应机制,归纳比较了高温固相法、溶胶-凝胶法、水热法等制备方法的优缺点及适用范围,总结了碳包覆、元素掺杂、形貌调控等改性策略的研究进展。在此基础上,分析了当前研究与应用面临的核心挑战,并对未来发展方向进行了展望,以期为相关研究与技术优化提供参考。

1 磷酸铁钠的晶体结构与储钠机制

1.1 晶体结构类型

磷酸铁钠(NaFePO_4)主要存在两种晶型,二者空间群和原子排布显著不同,电化学性能差异较大。

1.1.1 橄榄石型 NaFePO_4

橄榄石型 NaFePO_4 属正交晶系,空间群为 Pnma ,其晶体结构与橄榄石型 LiFePO_4 高度相似^[3]。在该结构中, FeO_6 八面体与 PO_4 四面体通过共用顶点氧原子构成三维共价骨架,钠离子填充于骨架间隙的一维通道中,具备可逆脱嵌的条件。聚阴离子基团的强共价键作用稳定了晶体框架^[7],使材料在充放电过程中体积变化较小,循环稳定性优异,因此橄榄石型 NaFePO_4 是唯一具有电化学储钠活性的晶型。然而,该相属于热力学亚稳态结构,常温常压下易向磷酸铁钠矿相转变,纯相合成难度较大。

1.1.2 磷酸铁钠矿型 NaFePO_4

磷酸铁钠矿型 NaFePO_4 为热力学稳定相,空间群为 $\text{P2}_1/\text{n}$ ^[6]。其晶体结构中钠离子的配位环境发生变化,钠离子扩散通道狭窄且相互独立,难以实现可逆脱嵌,因此几乎无电化学活性^[3]。常规高温固相反应倾向于优先生成该惰性相,这是磷酸铁钠合成过程中面临的主要问题之一。

1.2 储钠反应机制

橄榄石型 NaFePO_4 的储钠过程基于单相固溶体反应机制，这与 LiFePO_4 的两相反应机制不同^[5]。充电时，钠离子从一维通道中脱出， Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ，形成 $\text{Na}_{1-x}\text{FePO}_4$ 固溶体；放电时钠离子可逆嵌入， Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ，完成储钠循环。整个反应过程中晶体结构保持稳定，无明显两相界面迁移，因此材料的结构稳定性和循环寿命更具优势。然而，受限于一维离子扩散通道和较低的本征电子电导率，材料的大倍率充放电性能通常较差。

2 磷酸铁钠的主流制备方法

制备工艺直接决定磷酸铁钠的晶型、物相纯度和微观形貌，是影响其电化学性能的关键因素。目前主流的制备方法包括高温固相法、溶胶-凝胶法和水热/溶剂热法。

2.1 高温固相法

高温固相法是最传统且工业化应用最广的制备方法。该法以钠盐（如碳酸钠、醋酸钠）、铁盐（如草酸亚铁、氧化铁）和磷酸盐（如磷酸二氢铵）为原料，按化学计量比混合研磨后，在惰性气氛下经高温烧结得到目标产物。

该方法的优势在于工艺流程简单、原料成本低、产量大，易于规模化生产。但其缺点也较为突出：固相混合难以达到原子级均匀，烧结过程中颗粒易团聚长大，产物粒径分布不均；且高温下易生成磷酸铁矿型杂相，物相纯度控制难度较大。现有研究多通过优化烧结温度、保温时间和钠源过量比例来提升纯相产率。研究表明，在 $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 区间保温 $8\sim 12\text{ h}$ ，并配合适量钠源过量，可有效抑制杂相生成^[8]。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是实验室制备高性能样品的常用方法。该法将可溶性金属盐与络合剂（如柠檬酸、EDTA）溶于溶剂中，通过调节 pH 值和温度形成均匀溶胶，经陈化、干燥得到凝胶前驱体，再经低温预烧和高温煅烧获得最终产物。

由于原料在液相中实现分子级混合，产物物相纯度高、组分均匀、颗粒尺寸细小且分布均一，烧结温度较固相法可降低 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ，有利于减少高温杂相生成。但该法制备周期长、原料成本较高，且凝胶干燥过程易出现成分偏析，放大生产难度较大，目前多用于实验室基础研究和高性能样品制备^[9]。

2.3 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法是在密闭高压反应釜中，以水或有机溶剂为介质，在高温高压条件下完成晶体生长。通过调控反应温度、时间、pH 值和表面活性剂，可精确控制产物的晶型、形貌和颗粒尺寸。

该方法所得产物结晶度高、形貌可控、颗粒均匀性好，且可直接合成橄榄石型纯相，无需后续高温煅烧^[10]。然而，反应需要高压设备，单批次产量低，工艺参数调控复杂，规模化生产成本高，多用于特殊形貌材料的制备和机理研究。

2.4 其他制备方法

除上述三类主流方法外，微波辅助合成法、燃烧合成法等新兴工艺亦有报道。微波法利用微波体加热特性实现快速升温，可大幅缩短烧结时间，抑制颗粒长大；燃烧法则利用氧化还原反应释放的热量实现原位合成，反应速度快、能耗低。但这两类方法均存在工艺稳定性差、产物一致性不足的问题，目前仍处于实验室探索阶段。

2.5 制备方法的综合对比

不同制备方法在物相控制、成本与量产性方面差异显著，具体对比如表 1 所示。

表 1 磷酸铁钠主流制备方法综合对比

Table 1 Comprehensive Comparison of Mainstream Preparation Methods for Sodium Iron Phosphate

制备方法	物相纯度	颗粒均一性	制备周期	生产成本	量产难度	适用场景
高温固相法	一般	较差	中等	低	低	工业化量产、工艺优化
溶胶-凝胶法	高	较好	长	较高	较高	实验室高性能样品制备
水热/溶剂热法	高	好	中等	高	高	形貌调控、机理研究
微波合成法	较好	一般	短	中等	高	快速合成、实验室探索

总体而言，高温固相法仍是最具产业化潜力的工艺路线^[1]，通过工艺参数优化和前驱体改性，可在低成本基础上有效提升产物性能。

3 磷酸铁钠储钠性能改性研究进展

针对磷酸铁钠本征电导率低、离子扩散速率慢的缺陷，目前主要的改性策略包括碳包覆、元素掺杂、纳米化与形貌调控等。单一改性手段存在局限性，复合改性逐渐成为研究主流。

3.1 碳包覆改性

碳包覆是改善磷酸铁钠电子导电性最常用且最有效的方法。其作用机理主要包括：（1）在颗粒表面构建连续导电网络，显著提高材料整体电子电导率；（2）抑制烧结过程中颗粒团聚长大，缩短钠离子扩散距离；（3）缓冲充放电过程中的体积变化，维持结构稳定性。

根据碳源类型，可分为传统碳源包覆和新型碳基复合两类。传统碳源以葡萄糖、蔗糖、柠檬酸等糖类有机物为主，经高温碳化后形成无定形碳层，工艺简单、成本低廉。研究表明，碳包覆质量分数为 5%~10%时综合性能最优^[12]，过量包覆会降低振实密度和体积能量密度。新型碳基复合则采用石墨烯、碳纳米管等高导电碳材料构建三维导电网络^[13]，相较于传统无定形碳，导电性能提升更为显著，同时可借助碳材料的结构优势增强机械稳定性，但原料成本较高，均匀分散难度大。

3.2 元素掺杂改性

元素掺杂通过引入外来离子占据晶格中的金属位点或阴离子位点，调控晶格参数与电子结构，从本征层面提升离子扩散速率和电子电导率，是改善倍率性能的核心手段。

阳离子掺杂是目前研究的主流，多采用 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 V^{3+} 、 Ti^{4+} 等元素替代 Fe 位点。掺杂离子可引起晶格畸变，扩大钠离子扩散通道，同时可引入空位效应，提高钠离子迁移速率。例如，适量 Mg^{2+} 掺杂可在不破坏晶体结构的前提下增大晶胞体积，降低钠离子扩散能垒^[14]，使倍率性能和循环稳定性同步提升；Mn 掺杂则可通过 Mn^{3+}/Mn^{2+} 电对贡献部分容量，同时优化电子导电性^[15]。阴离子掺杂研究相对较少，以 F⁻ 替代 O 位点为主，主要调控电子结构并提升结构稳定性，通常与阳离子掺杂联合使用。

3.3 纳米化与形貌调控

纳米化与形貌调控通过减小颗粒尺寸、构建特殊形貌结构，缩短钠离子扩散路径，增大电极材料与电解液的接触面积，从而提升倍率性能。常见形貌包括零维纳米颗粒、一维纳米线/纳米棒、二维纳米片和三维多孔微球。

零维纳米颗粒制备简单,可有效缩短离子扩散距离,但易团聚,循环过程中易发生粉化。一维纳米结构可为钠离子提供定向传输通道,同时具备较好的结构稳定性。三维多孔微球结构则兼具纳米颗粒的动力学优势与微米级颗粒的高振实密度优势,其内部多孔结构可缓冲体积变化,同时改善电解液浸润性,是兼顾倍率性能和体积能量密度的理想结构,但制备工艺复杂^[16],量产难度较高。

3.4 复合改性策略

单一改性手段往往只能解决某一方面的问题:碳包覆主要提升电子导电性,但对离子扩散速率的改善有限;元素掺杂可优化本征离子传输能力,但无法解决颗粒间导电问题。因此,“碳包覆+元素掺杂”“碳包覆+形貌调控”等复合改性策略逐渐成为研究热点。

复合改性可发挥不同手段的协同效应,实现电子电导与离子扩散的同步优化。例如,Mg掺杂结合碳包覆的改性方案,既通过掺杂扩大了晶格内离子通道,又通过碳层构建了颗粒间导电网络,材料的大倍率循环性能显著优于单一改性样品。已有研究证实,复合改性是提升磷酸铁钠综合性能的最有效途径,也是未来高性能材料开发的核心方向。

4 现存问题与发展展望

4.1 现阶段核心瓶颈

尽管磷酸铁钠的研究已取得显著进展,但距离大规模商业化应用仍存在三大核心瓶颈。

(1)合成层面:纯橄榄石相制备条件苛刻,常规工艺易生成惰性磷铁钠矿杂相,且量产过程中批次一致性差^[11],产物性能波动大,显著增加了工业化生产的质量控制成本。

(2)性能层面:材料本征电子电导率与钠离子扩散速率仍偏低,高倍率充放电下容量衰减明显;同时振实密度和压实密度偏低,体积能量密度不足,难以满足对空间有严格要求的应用场景。

(3)应用层面:磷酸铁钠的空气稳定性不足,暴露于空气中易发生氧化和吸湿,增加了存储和电极加工的难度;此外,现有研究多集中于半电池体系,与硬碳负极匹配的全电池研究相对匮乏,全电池的容量匹配、首次库仑效率补偿等工程化问题尚未充分解决。

4.2 未来发展方向

针对上述瓶颈,未来磷酸铁钠的研究可从以下四个方向推进。

(1)开发低成本、高稳定性的绿色量产工艺:基于高温固相法进行工艺优化,开发前驱体改性、低温烧结等技术,在保证物相纯度的前提下降低生产成本与能耗,提升批次一致性,推动产业化落地。

(2)探索多元复合改性策略:围绕“电子电导+离子扩散+结构稳定”的协同优化目标,开发多元素共掺杂、多维度碳复合、梯度结构设计等新型改性方案,全面提升材料的倍率性能和循环寿命。

(3)推进全电池匹配与工程化研究:开展磷酸铁钠正极与硬碳负极的容量匹配、首次效率补偿、电解液适配等全电池关键技术研究,验证材料在实际器件中的性能表现,加速应用转化。

(4)面向储能场景开展定向优化:结合大规模储能对低成本、长寿命、高安全性的核心需求,针对性优化材料配方与工艺,充分发挥磷酸铁钠的成本与安全优势,构建适配储能场景的专用材料体系。

5 结论

磷酸铁钠凭借原料廉价、结构稳定、安全环保等突出优势,是极具产业化潜力的钠离子电池正极材料,在大规模储能领域具有广阔的应用前景。通过制备工艺优化可有效调控材料晶型与物相纯度,结合碳包覆、元素掺杂、形貌调控等改性策略,能够显著改善材料的电子导电性和离子扩散速

率,提升电化学性能。目前,磷酸铁钠仍面临纯相合成难度大、压实密度偏低、全电池匹配不足等技术瓶颈。未来,随着合成工艺的持续优化和复合改性技术的深入发展,其综合性能将进一步提升,有望在钠离子电池商业化进程中占据重要地位。

参考文献

- [1] 胡勇胜, 陆雅翔, 陈立泉. 钠离子电池: 从基础研究到产业化[J]. 中国科学: 化学, 2021, 51(6): 915-928.
- [2] 张联齐, 李娜, 焦丽芳. 钠离子电池正极材料研究进展[J]. 化学学报, 2022, 80(3): 345-362.
- [3] 刘思远, 黄云辉, 胡先罗. 橄榄石型磷酸铁钠正极材料的研究进展[J]. 电化学, 2022, 28(4): 2203012.
- [4] 李鑫, 梁广川, 王静. NaFePO₄正极材料的制备与改性研究进展[J]. 电源技术, 2021, 45(8): 1075-1079.
- [5] Liu Y, Wang C, Zhang L. Recent progress in NaFePO₄ cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 498: 229912.
- [6] Chen L, Li Y, Huang Y. Challenges and perspectives of olivine NaFePO₄ cathode for practical sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 49: 456-473.
- [7] 王兆翔, 陈立泉. 聚阴离子型钠离子电池正极材料[J]. 物理化学学报, 2020, 36(12): 32-45.
- [8] 赵君, 王国庆, 李建刚. 高温固相法制备橄榄石型磷酸铁钠的工艺优化[J]. 无机盐工业, 2022, 54(5): 78-83.
- [9] 陈晨, 唐新村, 贾明. 溶胶-凝胶法制备 NaFePO₄/C 正极材料及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(7): 1615-1623.
- [10] 张伟, 刘开宇, 苏耿. 水热法制备橄榄石型 NaFePO₄及其储钠性能[J]. 功能材料, 2021, 52(3): 3128-3133.
- [11] 张旭, 魏英进, 王春忠. 磷酸铁钠基正极材料的产业化进展与挑战[J]. 电池, 2023, 53(1): 88-91.
- [12] 王莉, 何向明, 李建军. 碳包覆磷酸铁钠正极材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(2): 1-5.
- [13] 孙筱琪, 曹高劭, 涂江平. 钠离子电池磷酸铁钠/碳复合正极材料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(4): 671-678.
- [14] 马晓玲, 崔艳华, 翟玉春. 镁掺杂磷酸铁钠正极材料的制备与电化学性能[J]. 材料工程, 2020, 48(11): 126-133.
- [15] 周敏, 李洪森, 朱永法. 锰掺杂改性磷酸铁钠的储钠性能研究[J]. 无机化学学报, 2021, 37(9): 1587-1594.
- [16] 吴昊, 杨勇. 钠离子电池磷酸铁钠正极材料的形貌调控与性能优化[J]. 电化学学报, 2022, 27(2): 210-221.

^{1,*}**第1作者&通讯作者简介:** 凌新杰(2005-), 男, 本科生在读, 广西民族大学, 研究方向: 磷酸铁钠正极材料的制备与改进。E-mail: 19714844448@163.com。