

文章编号: 1003-1480 ( 2008 ) 03-0052-05

# 新型锂离子电池正极材料 $\text{LiFePO}_4$ 的研究进展

李节宾, 朱安宁, 李鹤, 周琥彬

( 中国兵器工业第 213 研究所, 陕西 西安, 710061 )

**摘 要:**综述了新型锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  的研究进展, 重点阐述了  $\text{LiFePO}_4$  材料的结构、制备方法、改性研究, 并对当前国内外  $\text{LiFePO}_4$  产业化现状进行了介绍。 $\text{LiFePO}_4$  以其优良的综合性能, 被认为是最有前途的锂离子电池正极材料。

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料;  $\text{LiFePO}_4$

**中图分类号:** TJ450.4 **文献标识码:** A

## Research Progress in New Cathode Material $\text{LiFePO}_4$ for Li-ion Batteries

LI Jie-bin, ZHU An-ning, LI He, ZHOU Xiao-bin

(The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an, 710061)

**Abstract:** The research progress in new cathode material  $\text{LiFePO}_4$  for lithium-ion batteries was reviewed. The structure, the methods of synthesis and the modification research were expatiated in emphases, and the industrialization of  $\text{LiFePO}_4$  was introduced both home and abroad.  $\text{LiFePO}_4$  was considered as the most potential cathode material for lithium-ion batteries because of its excellent electrochemical performance.

**Key words:** Lithium-ion batteries; Cathode material;  $\text{LiFePO}_4$

锂离子电池作为一种高性能的可充绿色电池, 在各种电子产品和通讯工具中得到了越来越多的应用。1997年, A.K.Padi 等<sup>[1]</sup>人首次报道了具有橄榄石结构的磷酸盐化合物  $\text{LiFePO}_4$ , 相比  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等材料, 其具有价格便宜、无毒、环境相容性好、矿藏丰富、较高的比容量 (理论容量 170mAh/g, 能量密度 550Wh/kg) 和较高的工作电压 (3.4V, 以金属锂为负极)、充放电电压平缓、循环寿命长、高温性能和安全性能好等优点, 因而引起人们的广泛关注, 有望成为下一代锂离子电池正极材料的主力军<sup>[2]</sup>。本文就近几年  $\text{LiFePO}_4$  的研究发展及产业化

情况进行综述, 并对未来可能发展的趋势阐述了笔者的观点。

## 1 $\text{LiFePO}_4$ 的结构

$\text{LiFePO}_4$  天然存在于锂蓝铁矿石中, 具有有序的橄榄石结构<sup>[1]</sup>, 属于正交晶系, 每个晶胞中有 4 个  $\text{LiFePO}_4$  单元。图 1 为  $\text{LiFePO}_4$  的晶体结构示意图。在  $\text{LiFePO}_4$  中, 氧原子近似于六方紧密堆积, 磷原子在氧四面体的 4c 位, 铁原子、锂原子分别在氧八面体的 4c 位和 4a 位;  $\text{LiFePO}_4$  结构在 c 轴平行方向上是链式的, 1 个  $\text{FeO}_6$  八面体与 2 个  $\text{LiO}_6$

收稿日期: 2008-04-08

作者简介: 李节宾 (1978-), 男, 在读博士研究生, 从事锂离子电池材料及器件研究。

八面体和1个 $\text{PO}_4$ 四面体共边,而1个 $\text{PO}_4$ 四面体则与1个 $\text{MO}_6$ 八面体和2个 $\text{LiO}_6$ 八面体共边,由此形成三维空间网状结构。八面体之间的 $\text{PO}_4$ 四面体限制了晶格体积的变化,限制了 $\text{Li}^+$ 的移动,这就是导致 $\text{LiFePO}_4$ 材料的电导率的原因<sup>[3-5]</sup>。

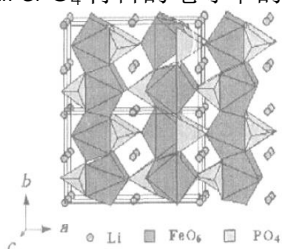


图1  $\text{LiFePO}_4$ 的晶体结构

Fig.1 The crystal structure of  $\text{LiFePO}_4$

$\text{LiFePO}_4$ 具有稳定的循环可逆性,这与 $\text{LiFePO}_4$ 和 $\text{FePO}_4$ 结构的相似性有很大关系。图2是 $\text{LiFePO}_4$ 在充电过程中结构的变化示意图。从中可以得出,锂离子在脱出前后,原有的晶体结构变化微小<sup>[2]</sup>。

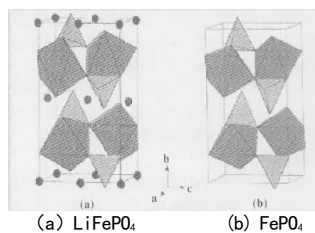


图2  $\text{LiFePO}_4$  (a)和 $\text{FePO}_4$  (b)的结构示意图

Fig.2 The structure of (a) $\text{LiFePO}_4$  and (b) $\text{FePO}_4$

## 2 $\text{LiFePO}_4$ 的制备方法研究

近年来,随着人们对 $\text{LiFePO}_4$ 研究的深入,各种各样的合成方法不断涌现,除了较为传统的固相合成法外<sup>[6-9]</sup>,还有水热合成法<sup>[10-14]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[15-16]</sup>、微波炉加热法<sup>[2, 17]</sup>等。

### 2.1 高温固相法

高温固相法是通过高温使固体反应物之间反应而得到产物的一种合成方法。目前高温固相法主要分为两类:一类是以亚铁盐为铁源的“亚铁盐化合物法”<sup>[18]</sup>。铁源一般选择 $\text{FeC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,锂源有 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 等,磷源有 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等,近期有

将锂源与磷源合一制成 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 作为原料等。其制作过程是将原料按照设定的比例混匀,在惰性保护气氛下烧结即可制得材料 $\text{LiFePO}_4$ 。这类方法的难点在于原料不易混匀,烧结过程中产生大量的气体。另外一类就是以碳材料作为还原剂的“碳热还原法”<sup>[18, 18]</sup>。该方法采用三价铁(如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )作为铁源,利用碳材料在高温下的还原作用,将原料中的 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,并与 $\text{Li}^+$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 结合形成 $\text{LiFePO}_4$ 。该类技术的主要缺点是合成条件苛刻、合成时间较长,目前“碳热还原法”技术基本上被美国Valence公司和日本Sony公司的专利覆盖。

固相法是目前制备 $\text{LiFePO}_4$ 最常用、最成熟的方法。研究表明采用均相前驱体,以中等温度(500~600°C)煅烧得到产物的放电比容量在室温下可达160mAh/g<sup>[6-9]</sup>。

### 2.2 水热法

水热法是液相反应法之一,该法是将可溶性亚铁盐、锂盐和磷酸作为原料溶解在水中,配成所需要浓度的混合水溶液,或采用液体原料,加到高压釜中,控制在一定温度和一定压强下进行反应合成 $\text{LiFePO}_4$ 。由于氧气在水热体系中的溶解度很小,故水热体系为 $\text{LiFePO}_4$ 的合成提供了一个优良的惰性环境,不再需要惰性气体保护。水热法可以直接得到 $\text{LiFePO}_4$ ,产物的晶型和粒径易于控制,在温和的水热条件下,一方面可以使在常温常压下的溶液中难以进行的化学反应在高温高压下得以顺利进行,另一方面可以晶化具有特定价态、特殊构型、平衡缺陷的晶体。与固相法相比,其流程简单,是一种较有发展前途的方法。但水热法需要耐高温高压设备,工业化生产的难度大<sup>[10-14, 19]</sup>。郑绵平等<sup>[12]</sup>将含锂源化合物、铁源化合物、磷源化合物、掺杂元素化合物或导电剂和沉淀剂的溶液或悬浮液混合,在5~120°C的密闭搅拌反应器中反应0.5~24h,过滤、洗涤、烘干后得到纳米前驱体,接着将前驱体放入高温炉中,在非空气或非氧化性气氛中,在500~800°C下恒温焙烧5~48h,制得磷酸铁锂纳米粉末。

### 2.3 Sol-gel法

采用Sol-gel法可将金属醇盐或无机盐经水解形成金属氧化物或金属氢氧化物的均匀溶胶，然后通过蒸发浓缩，将溶质聚合成透明的凝胶，再将凝胶干燥、焙烧，去除有机成分得到所需的无机粉体材料。此法具有化学均匀性好（可达分子级水平）、纯度高、颗粒细、可容纳不溶性组分或不沉淀组分、热处理温度低等优点，但其主要不足为凝胶干燥时收缩性大、粉体材料的烧结性不好、工业化生产难度较大、合成周期较长<sup>[15-16,20]</sup>。Doeff等人<sup>[20]</sup>将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 配成溶液后加入到 $\text{HOCH}_2\text{COOH}$ 中，用氨水调整溶液的pH到8.5~9.5，将溶液加热到70~80°C后得到凝胶。将500°C下加热凝胶10h得到的粉末在600~700°C的温度范围内再保温5~15h后即得到 $\text{LiFePO}_4$ 粉末。

#### 2.4 微波合成法

微波加热是利用微波的强穿透能力进行加热，微波可以在极短的时间里均匀深入到样品的内部，使加热的样品中心温度迅速升高，整个样品几乎同时被均匀加热，从而大大缩短加热时间，整个实验烧结过程只需10min左右。与传统的固相加热十几个小时相比，微波合成具有反应时间极短、反应灵敏、效率高、能耗低等优点。其具体方法是在可控功率的微波炉中，利用活性炭作为吸波材料。活性炭在微波场中升温速率很快，一方面可以提供热源，另一方面活性炭在高温下能氧化成CO，产生还原气氛，能有效阻止 $\text{Fe}^{2+}$ 的氧化，可在较短的时间内合成产物。该方法具有制备过程快捷、省去惰性气体保护的优点，但是过程难于控制，设备投入较大，难于工业化<sup>[2,17,21]</sup>。MHiguchi等人<sup>[17]</sup>以 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为原料，采用氩气保护，使用家用微波炉合成 $\text{LiFePO}_4$ 。在C/2倍率下放电，其初始放电容量为95mAh/g。

目前，合成 $\text{LiFePO}_4$ 的研究方法很多，如共沉淀法、乳化干燥法、机械化学法或将多种方法结合，其中将多种方法结合最有可能制备出性能良好的 $\text{LiFePO}_4$ 材料，已成为人们研究的热点之一。

### 3 $\text{LiFePO}_4$ 的改性研究

$\text{LiFePO}_4$ 用作锂离子电池正极材料虽然有很大的优越性，但它却有两个自身不能克服的缺点：一个是真实密度（ $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ ）相对其它电极材料较小，因而导致材料振实密度低；另一个缺点是电导率太差。对于 $\text{LiFePO}_4$ 振实密度较小这一问题可通过工艺改进而提高材料的振实密度；对于 $\text{LiFePO}_4$ 电导率差的问题，主要用碳包覆或掺杂金属与金属离子等办法来提高其电导率<sup>[22-23]</sup>。

#### 3.1 制备工艺的改性研究

振实密度低是 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料目前存在的主要缺点之一，也是影响材料导电性的重要因素。粉体材料的颗粒形貌、粒径及其分布直接影响材料的振实密度。依据此理论，在制备过程中通过改善制备工艺可制备形貌较好的球形材料，进而提高振实密度，也可通过掺杂金属离子提高材料的振实密度。Lei M<sup>[24]</sup>运用碳高温还原的方法合成了碳包覆的球形 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料，其含碳量约为6%（wt）。由此种方法获得的球形 $\text{LiFePO}_4$ 的振实密度达 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ，在0.1C条件下，材料的首次放电容量仅为129mAh/g。在此基础上通过金属离子掺杂改性的方式获得的球形 $\text{Li}_{0.97}\text{Cr}_{0.01}\text{FePO}_4$ /C的堆积密度达到 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，且在0.005C条件下，材料的首次放电容量高达163mAh/g，接近理论容量（170mAh/g）。由此可见，由规则的球形颗粒组成的 $\text{LiFePO}_4$ 材料具有更高的堆积密度，从而有利于提高锂离子电池的能量密度。

#### 3.2 碳包覆研究

在粒子表面包覆导电碳是目前改善 $\text{LiFePO}_4$ 电化学性能的重要方法之一，其中碳的作用主要有3点：（1）有机物在高温惰性气氛的条件下分解成碳，增强粒子与粒子之间的导电性，减少电池的极化，从表面上增加它的导电性；（2）产生的碳微粒达到纳米级粒度，为材料提供电子隧道，同时细化产物晶粒，扩大导电面积，对锂离子的扩散有利；（3）碳能起到还原剂的作用，避免了

Fe<sup>3+</sup>的生成。到目前为止,主要添加的含碳物质有葡萄糖、炭黑、碳凝胶、聚丙烯酰胺、聚丙烯[8,25]。然而随着含碳量的增加,电导率得到提高,而振实密度却减小,同时减少了活性物质的量而导致电池的总容量降低,这表明用碳包覆并不是一种最佳的提高电导率的方法。

### 3.3 掺杂金属元素与金属离子

在LiFePO<sub>4</sub>中加入少量的导电金属颗粒(例如Cu、Ag)或金属离子进行掺杂是提高LiFePO<sub>4</sub>电子电导和容量的另一途径。以金属粉作为LiFePO<sub>4</sub>的形核剂,所制备的材料颗粒度小且均匀,而少量的金属(1%)也不会影响材料的结构,从而提高材料的高倍率性能;另一方面,由于加入的金属均匀地混合在材料的颗粒之间,起着内部导体的作用,这将有助于提高电子在整个材料中的传输,从而提高材料的电子电导。进一步的研究发现掺杂的少量金属离子取代Li<sup>+</sup>位置构成p型半导体,可以增加材料的导电性。这些少量金属离子若取代Fe<sup>2+</sup>的位置,对磷酸铁锂的结构没有影响,对电导率提高也无益。但少量高价金属离子取代Li<sup>+</sup>位,可使Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>的纳米能级升高到导带位置,有利于锂离子的脱嵌。掺杂纳米金属粉末或金属离子进行改性是研究经常采用的方法。目前在LiFePO<sub>4</sub>的研究中,人们也在尝试将碳包覆与掺杂金属元素和金属离子相结合的方法,而且研究取得很大进展,本课题组就采用此种方法,制备的材料密度达到1.4g/cm<sup>3</sup>,在0.1C条件下放电比容量达153mAh/g。

## 4 目前LiFePO<sub>4</sub>的产业化状况

目前主要的磷酸铁锂生产企业有美国的Valence Technology、A123 Systems和加拿大的Phostech Lithium等。国内的磷酸铁锂材料和电池生产企业大多与上述3家企业相关。A123在常州和镇江分别建立了设计产能1 000t/a的正极材料生产厂。Valence在苏州建立了生产基地(威能),生产碳包覆磷酸铁锂正极材料,该公司主要委托国内

一些企业生产电芯,然后由Valence包装成电池组后出口到北美。Phostech向中国台湾必翔公司提供生产电动轮椅车电池所用的磷酸铁锂正极材料。最近中国台湾必翔计划投资7 800万美元,在浙江平湖建立必翔电能(浙江)有限公司生产磷酸铁锂电池<sup>[18]</sup>。国内也已有许多从事磷酸铁锂研发或试产的公司,天津的斯特兰建立中试生产线,已开始销售磷酸铁锂材料;由中国科学院物理研究所研发的磷酸铁锂目前已在一家企业进行中试;湖南瑞翔新材料有限公司的磷酸铁锂项目目前已顺利实现产业化,具有年产300t的产能;由北大先行开发的“新一代正极材料磷酸铁锂中试研究”通过专家验收,已建成了年产100t的示范生产线;咸阳威力克公司采用北大先行生产的磷酸铁锂材料制备的高性能锂动力电池也已通过专家验收,目前已大批量生产;同时比亚迪、中国兵器工业第213研究所目前在磷酸铁锂材料和电池的研制方面取得重大突破,正在筹建中试生产线。

## 5 展望

LiFePO<sub>4</sub>作为一种新兴的正极材料,虽然在密度与电导率方面存在缺陷,但可以通过优化合成方法,通过碳或金属包覆和掺杂以及其它的新型添加剂来提高其电导率和电化学循环性能。

目前,国内外的研究已经取得巨大进展,商业化形势已指日可待,大有替代LiCoO<sub>2</sub>之势。总之, LiFePO<sub>4</sub>由于具有安全性好、价格相对低廉、环境友好、循环性能好等优势,是一种很有前途的新一代锂离子电池正极材料,有望成为下一代商业化锂离子电池的正极材料,特别在大容量的电动车及全固相电池方面更具有优越性。

### 参考文献:

- [1] Padhi AK, Nanjundaswamy KS, Goodenough JB. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. J Electrochem. Soc., 1997 (144): 1

- 188-194.
- [2] 胡国荣, 童汇, 等. 锂离子正极材料  $\text{LiMPO}_4$  的研究进展[J]. 电池, 2006, 36 ( 6 ) : 478-480.
- [3] A S Andersson, B Kalska et al. Lithium extraction/insertion in  $\text{LiFePO}_4$ : an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study [J]. Solid State Ionics, 2000, 130(1-2):41-52.
- [4] A Yamada, S Chung. Optimized  $\text{LiFePO}_4$  for lithium battery cathodes [J]. J Electrochem. Soc., 2001, 148(3):A224-A229.
- [5] Shigeto Okada, Shoichiro Sawa et al. Cathode properties of phosphor-olivine  $\text{LiMPO}_4$  for lithium secondary batteries [J]. J Power Sources, 2001 ( 97-98 ) :430-432.
- [6] 谢辉, 周震涛.  $\text{LiFePO}_4$  的制备、结构与电性能研究[J]. 电化学, 2006, 12(4):378-381.
- [7] Masaya Takahashi Shinichi Tobishima et al. Characterization of  $\text{LiFePO}_4$  as the cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. J Power Sources, 2001 ( 97-98 ) :508-511.
- [8] 童汇, 胡国荣, 等. 锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  的合成研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(12):2159-2164.
- [9] Hyung-Sun Kim, Byung-Won Cho et al. Cycling performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium secondary batteries[J]. J Power Sources, 2004 ( 132 ) :235-239.
- [10] Shoufeng Yang, ZAVALIJ P Y et al. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes [J]. J Electrochemistry Communications, 2001 ( 3 ) :505.
- [11] Shoufeng Yang, ZAVALIJ P Y et al. Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates[J]. J Electrochemistry Communications, 2002 ( 4 ) :239-244.
- [12] 郑绵平, 文衍宣. 一种制备磷酸铁锂的湿化学方法: 中国, CN03 102665. 6[P]. 2003-07-23.
- [13] Lee J, Teja A S. Characteristics of lithium iron phosphate particles synthesized in subcritical and supercritical water[J]. J of Supercritical Fluids, 2005 ( 35 ) :83-90.
- [14] Kaoru Dokko, Shohei Koizumi et al. Electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$  prepared via hydrothermal route[J]. J Power Sources, 2007 ( 165 ) :656-659.
- [15] Daiwon Choi, Prashant N. Kumta. Surfactant based sol-gel approach to nanostructured  $\text{LiFePO}_4$  for high rate Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2007 ( 163 ) :1064-1069.
- [16] 李运姣, 洪良仕, 等. 锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  的湿化学合成研究进展[J]. 矿业工程, 2005, 25 ( 4 ) : 58-61.
- [17] Masashi Higuchi, Keiichi Katayama et al. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material by microwave processing [J]. J Power Sources, 2003(119-121) :258-261.
- [18] 赵新兵, 谢健. 新型锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  的研究进展[J]. 机械工程学报, 2007, 43(1) :69-76.
- [19] Tucker M C, Doeff M M et al.  $^7\text{Li}$  and  $^{31}\text{P}$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance of  $\text{LiFePO}_4$ -type materials[J]. J Electrochemical and Solid State Letters, 2002, 5(5):A95-A98.
- [20] Doeff M M, Hu Y Q et al. Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$ [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2003, 6(10): A207-A209.
- [21] 李于华, 金头男, 等. 锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  的微波合成及结构表征[J]. 分子科学学报, 2005, 21(5):14-18.
- [22] Nick Iltchev, Yike Chen et al.  $\text{LiFePO}_4$  storage at room and elevated temperatures [J]. J Power Sources, 2003(119-121) :749-754.
- [23] Sylvain Franger, Frederic le Cras et al. Comparison between different  $\text{LiFePO}_4$  synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties[J]. J Power Sources, 2003(119-121):252-257.
- [24] Lei M. Preparation and characterization of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium ion batteries[D]. Beijing: Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, 2005.
- [25] Marca M. Doeff, James D. Wilcox et al. Optimization of carbon coatings on  $\text{LiFePO}_4$  [J]. J Power Sources, 2006(163):180-184.