

# 锂离子电池正极材料 $\text{LiFePO}_4$ 的研究现状

杨 蓉<sup>1,2</sup>, 赵铭姝<sup>1</sup>, 汪 飞<sup>1</sup>, 宋晓平<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学理学院材料物理系, 陕西 西安 710049; 2. 西安理工大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710048)

**摘要:**总结了  $\text{LiFePO}_4$  的结构、电化学性能、合成方法; 阐明了  $\text{LiFePO}_4$  大电流充放电时容量衰减的原因; 简述了利用包覆碳、掺杂等手段提高该正极材料导电率的研究成果。

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料;  $\text{LiFePO}_4$ ; 合成方法; 电导率

**中图分类号:** TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2004)06-0460-02

## Development of $\text{LiFePO}_4$ as cathode material of Li-ion battery

YANG Rong<sup>1,2</sup>, ZHAO Ming-shu<sup>1</sup>, WANG Fei<sup>1</sup>, SONG Xiao-ping<sup>1</sup>

(1. Department of Material Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shanxi 710049, China;  
2. Department of Applied Chemistry, School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shanxi 710048, China)

**Abstract:** The structure, electrochemical performance and preparation methods of  $\text{LiFePO}_4$  were reviewed. The reasons of the reversible capacity loss at higher current density discharge were described. The results of enhancing the electronic conductivity of  $\text{LiFePO}_4$  by coating carbon or doping were introduced.

**Key words:** Li-ion battery; cathode material;  $\text{LiFePO}_4$ ; synthesis method; electronic conductivity

自1996年, A. K. Padhi等<sup>[1]</sup>开始研究橄榄石型正极材料, 近几年来, 国际上的研究人员对该电极材料体系相继进行了广泛的研究<sup>[2]</sup>, 取得了很大进展。 $\text{LiFePO}_4$  在自然界中以锂蓝铁矿的形式存在, 属橄榄石型结构, 空间群为  $\text{Pnma}$ <sup>[3]</sup>。

### 1 $\text{LiFePO}_4$ 的合成方法及其电化学性能

$\text{LiFePO}_4$  的理论容量为 170 mAh/g, 其电化学反应在  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  两相间进行。目前制备  $\text{LiFePO}_4$  粉体主要的合成方法是烧结法和球磨法; 此外, 还有水热法<sup>[4]</sup>、溶胶-凝胶法和微波合成法<sup>[5]</sup>等。

#### 1.1 烧结法

有连续烧结法和分段烧结法两种。

##### 1.1.1 连续烧结法

将锂的碳酸盐(或氢氧化物、磷酸盐)、草酸亚铁(或醋酸亚铁、磷酸亚铁)和磷酸二氢铵混合, 通氩气或氮气或其他惰性气

体, 在 500~800 °C 下煅烧十几个小时, 即得到  $\text{LiFePO}_4$  粉体。烧结前, 充分研磨原料, 严格控制降温速度, 可获得电化学性能良好的粉体。O. Shigeto等<sup>[6]</sup>将碳酸锂、草酸亚铁和磷酸二氢铵混合, 通  $\text{N}_2$ , 在 800 °C 下煅烧 2 d, 得到  $\text{LiFePO}_4$  粉体, 其首次放电容量可达 160 mAh/g。

##### 1.1.2 分段烧结法

M. Takahashi等<sup>[7]</sup>将氢氧化锂、草酸亚铁和磷酸二氢铵混合, 在氩气中 350 °C 预烧 5 h, 研磨压片后在 675 °C 煅烧 24 h, 在 70 °C 保温 14 h, 得到  $\text{LiFePO}_4$  粉体。电化学测试表明: 在 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 20 °C 放电容量为 114 mAh/g, 60 °C 放电容量为 133 mAh/g, 即放电容量在一定范围内随温度升高而增大。

I. Nick等<sup>[8]</sup>将醋酸亚铁、醋酸锂和磷酸混合, 350 °C 预烧 2 h, 700~800 °C 在氩气 + 5% 氢气气氛中煅烧 10 h, 即得到  $\text{LiFePO}_4$  粉体。室温时, 在 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 其首次

#### 作者简介:

杨 蓉(1973-), 女, 陕西人, 西安理工大学理学院应用化学系讲师, 博士生, 主要从事材料物理化学研究;

赵铭姝(1973-), 女, 辽宁人, 西安交通大学理学院材料物理系教授, 主要从事材料物理化学研究;

汪 飞(1975-), 男, 湖南人, 西安交通大学理学院材料物理系硕士生, 主要从事材料物理研究;

宋晓平(1959-), 男, 山西人, 西安交通大学理学院材料物理系教授, 博士生导师, 主要从事材料物理研究。

**基金项目:** 陕西省教育厅资助项目(04JK225), 西安交通大学自然科学基金资助项目(0900573031)

放电容量可达 150 mAh/g。

S. A. Anna 等<sup>[9]</sup>测试了  $\text{LiFePO}_4$  在不同温度下的充放电性能,发现即使在 85 °C 下,它仍然能稳定工作;而且经过 20 次循环以后,60 °C 下测试的样品比 23 °C 下测试的样品中的  $\text{Fe}^{3+}$  含量低了 14%,说明在较低温度下,锂离子的嵌入比较困难。

### 1.2 球磨法

F. Sylvain 等<sup>[4]</sup>以  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  为原料,球磨 24 h,加糖,与两种反应物结合,然后通  $\text{N}_2$ ,在 550 °C 煅烧 15 min,可以得到电化学性能较好的  $\text{LiFePO}_4$ ,在 C/5 倍率下首次放电容量可达 150 mAh/g。

## 2 容量损失的原因

锂在单个  $\text{LiFePO}_4$  晶粒内脱嵌锂的机理与合成方法有关,合成方法对晶粒内部和晶粒之间的锂和电子的传输起着关键作用。其次,与电极形态有关。多种因素结合影响电极性能,如晶粒大小、晶粒分布形状、SB/粘合剂成分、晶粒间的接触情况等。

目前研究者对  $\text{LiFePO}_4$  正极材料在两种情况下的容量损失做了研究,并提出了一些设想。S. A. Anna 等<sup>[9]</sup>研究了第 1 次循环的容量损失,认为第 1 次循环的容量损失的原因可用两种模型解释:一种称为半径模型(Radial model),另一种为马赛克模型(Mosaic model)。他们认为也有可能两种模型共同作用。

$\text{LiFePO}_4$  的电化学性能受锂离子扩散速率低和  $\text{FePO}_4$  相的导电性的综合影响,这使  $\text{LiFePO}_4$  与  $\text{FePO}_4$  之间不能实现完全的转化。事实证明,添加一些导电性好的物质,可以显著增加锂离子的扩散和活性物质利用率。

## 3 改进

$\text{LiFePO}_4$  具有高的能量密度和理论容量,放电电压稳定,循环性能好。目前, $\text{LiFePO}_4$  研究中遇到的主要困难之一是它的室温电导率低,电化学过程受扩散控制,使之在大电流放电时容量衰减较大<sup>[10]</sup>。实际放电比容量达 162 mAh/g,约为理论容量的 95%。其次,通过小粒径高比表面  $\text{LiFePO}_4$  颗粒的制备及  $\text{LiFePO}_4$  与导电材料的复合,使得在 3 C 的大电流下,充放电比容量仍可达到 130 mAh/g 以上,从比容量和电流密度来看,基本满足大型电池的要求。可从以下方面对  $\text{LiFePO}_4$  进行改性研究:

### 3.1 合成 $\text{LiFePO}_4$ /导电体的复合材料

在  $\text{LiFePO}_4$  表面包覆碳可以改善其放电容量,如何更均匀地包覆碳或开发其他可以提高其表现电导率的复合材料将是近期的主要研究方向之一。吕正中等<sup>[11]</sup>以葡萄糖作为碳添加剂所得到的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料具有良好的充放电循环可逆性能和高温电性能,以 C/10 和 1 C 的倍率充放电,首次放电比容量分别为 156.5 mAh/g 和 147.8 mAh/g。

### 3.2 制备出细小、分散性好的颗粒

F. Sylvain 等<sup>[4]</sup>利用水热合成法制备的两种粒径的  $\text{LiFePO}_4$ ,平均粒径分别为 1  $\mu\text{m}$  和 30  $\mu\text{m}$ 。他们发现小粒径的  $\text{LiFe}$

$\text{PO}_4$  在 55 °C 以 C/10 倍率放电时,循环 80 次之后容量仍在 160 mAh/g 以上,在 23 °C 循环 100 次后容量仍能达到 140 mAh/g。

### 3.3 利用掺杂提高电导率

通过掺杂少量的金属离子 ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ),使掺杂后的  $\text{LiFePO}_4$  的电导率提高。仇卫华等<sup>[2]</sup>用  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$  合成  $\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$ ,在采用 160 mA/g 的电流进行充放电时,比容量达 92 mAh/g。

## 4 结束语

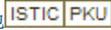
由于  $\text{LiFePO}_4$  合成原料资源丰富,成本低,对环境无污染,又有较高的比容量、有效利用率、适宜的电压及较好的循环性能,是一种有应用前景的锂离子正极材料之一。采用在表面包覆碳或掺杂合适的金属离子,来提高其室温电导率,是目前的研究热点。高温固相合成法是目前用于合成  $\text{LiFePO}_4$  的主要方法,但液相法也极有研究价值。

### 参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(4): 1 188 - 1 194.
- [2] QIU Wei-hua(仇卫华), ZHAO Hai-lei(赵海雷). Mn 掺杂对  $\text{LiFePO}_4$  材料电化学性能的影响 [J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2003, 33(2): 134 - 135.
- [3] Andersson A S, Thomas J O. The source of first cycle capacity loss in  $\text{LiFePO}_4$  [J]. *J Power Sources*, 2001, 97 - 98: 498 - 502.
- [4] Sylvain F, Frederic L C, Carole B, 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.
- [5] Masashi H, Keiichi K, Yasuo A, et al. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material by microwave processing [J]. *J Power Sources*, 2003, 119 - 121: 258 - 261.
- [6] Shigetō O, Shoichiro S, Minato E, et al. Cathode properties of phosphoolivine  $\text{LiMPO}_4$  for lithium secondary batteries [J]. *J Power Sources*, 2001, 97 - 98: 430 - 432.
- [7] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. Reaction behavior of  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material for rechargeable lithium batterie [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3 - 4): 283 - 289.
- [8] Nick I, Yike C, Shigetō O, et al.  $\text{LiFePO}_4$  storage at room and elevated temperatures [J]. *J Power Sources*, 2003, 119 - 121: 749 - 754.
- [9] Anna S A, John O T, Beata K, et al. Thermal stability of  $\text{LiFePO}_4$  based cathodes [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000, 3(2): 66 - 68.
- [10] REN Jun-xia(任俊霞), YAN Jie(阎杰), WANG Xiao-jian(王小建), et al. 锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  的研究进展 [J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2004, 34(1): 53 - 55.
- [11] LU Zheng-zhong(吕正中), ZHOU Zhen-tao(周震涛).  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合正极材料的结构与性能 [J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2003, 33(5): 269 - 271.

收稿日期: 2004 - 03 - 15

# 锂离子电池正极材料LiFePO<sub>4</sub>的研究现状

作者: 杨蓉, 赵铭姝, 汪飞, 宋晓平  
作者单位: 杨蓉(西安交通大学理学院材料物理系, 陕西, 西安, 710049; 西安理工大学理学院应用化学系, 陕西, 西安, 710048), 赵铭姝, 汪飞, 宋晓平(西安交通大学理学院材料物理系, 陕西, 西安, 710049)  
刊名: 电池   
英文刊名: BATTERY BIMONTHLY  
年, 卷(期): 2004, 34(6)  
被引用次数: 8次

## 参考文献(11条)

1. Padhi A K; Nanjundaswamy K S; Goodenough J B Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[外文期刊] 1997(04)
2. Andersson A S; Thomas J O The source of first cycle capacity loss in LiFePO<sub>4</sub> 2001
3. 仇卫华; 赵海雷 Mn掺杂对LiFePO<sub>4</sub>材料电化学性能的影响[期刊论文]-电池 2003(02)
4. Anna S A; John O T; Beata K Thermal stability of LiFePO<sub>4</sub> based cathodes[外文期刊] 2000(02)
5. LU Zheng-zhong; 吕正中; 周震涛 LiFePO<sub>4</sub>/C复合正极材料的结构与性能[期刊论文]-电池 2003(05)
6. 任俊霞; 阎杰; 王小建 锂离子电池正极材料LiFePO<sub>4</sub>的研究进展[期刊论文]-电池 2004(01)
7. Nick I; Yike C; Shigeto O LiFePO<sub>4</sub> storage at room and elevated temperatures[外文期刊] 2003(119/121)
8. Takahashi M; Tobishima S; Takei K Reaction behavior of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for rechargeable lithium batterie[外文期刊] 2002(3-4)
9. Shigeto O; Shoichiro S; Minato E Cathode properties of phosphoolivine LiMPO<sub>4</sub> for lithium secondary batteries[外文期刊] 2001(0)
10. Masashi H; Keiichi K; Yasuo A Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> cathode material by microwave processing[外文期刊] 2003
11. Sylvain F; Frederic L C; Carole B Comparison between different LiFePO<sub>4</sub> synthesis routes and their influence on its physicochemical properties[外文期刊] 2003

## 引证文献(8条)

1. 景茂祥, 沈湘黔, 蔡一湘 LiFePO<sub>4</sub>/Ni复合微球的制备[期刊论文]-材料研究与应用 2010(4)
2. 帕提曼·尼扎木丁, 海日沙·阿不来提, 阿布力孜·伊米提 磷酸亚铁锂纳米薄膜的制备及其光学性能[期刊论文]-功能材料 2010(1)
3. 张传喜 锂离子动力电池安全性研究进展[期刊论文]-船电技术 2009(4)
4. 韩翀, 沈湘黔, 周建新 LiFePO<sub>4</sub>/Ni复合微球的制备[期刊论文]-硅酸盐学报 2008(4)
5. 熊学, 戴永年, 易惠华, 廖文明 合成条件对LiFePO<sub>4</sub>正极材料性能的影响[期刊论文]-电池 2008(2)
6. 刘昊, 郑利峰, 邓龙征 锂离子动力电池及其关键材料的研究和应用现状[期刊论文]-新材料产业 2006(9)
7. 杨蓉, 赵铭姝, 赵青, 马红利, 宋晓平 锂离子电池正极材料LiFePO<sub>4</sub>的电化学性能改进[期刊论文]-化工学报 2006(3)
8. 杨蓉, 宋晓平, 姚秉华, 汪飞, 赵铭姝 正极材料磷酸亚铁锂的共沉淀合成和Mn<sup>2+</sup>掺杂的研究[期刊论文]-西安理工大学学报 2006(1)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_dc200406030.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dc200406030.aspx)