

·综 述·

# 锂离子电池正极材料 $\text{LiFePO}_4$

高旭光,胡国荣,彭忠东,谭显艳

(中南大学冶金科学与工程学院,湖南长沙 410083)

**摘要:**  $\text{LiFePO}_4$  是一种极具应用前景的锂离子电池正极材料。介绍了  $\text{LiFePO}_4$  的结构、掺杂元素 ( $\text{C}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$  和  $\text{W}^{6+}$ )、合成条件(主要是烧结温度和前驱体制备方法)等因素对其电化学性能的影响。从工艺方法、前驱体制备等方面总结了  $\text{LiFePO}_4$  的合成方法,结果表明:掺杂少量高价金属离子和有机物对提高其电导率是行之有效的途径,高温固相反应法仍是易于实现产业化的方法,微波合成法是最有前途的制备方法。

**关键词:** 锂离子电池; 电极材料; 电化学性能; 合成方法;  $\text{LiFePO}_4$

**中图分类号:** T M912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2004)04-0287-02

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

GAO Xu-guang, HU Guo-rong, PENG Zhong-dong, TAN Xian-yan

(College of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

**Abstract:**  $\text{LiFePO}_4$  was one of the most promising cathode material for Li ion battery. The influence of the structure of  $\text{LiFePO}_4$ , doped elements ( $\text{C}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{W}^{6+}$ ) and the conditions of preparation (sintering temperature and precursor preparation) on the electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$  were presented. The synthetic methods were also summarized from technical ways and precursor preparation. Doping with a little metal element and organic compound was an effective way to improve its electronic conductivity. High temperature solid-state synthesis was still convenient to industrialization. Microwave processing emerged as the most promising method.

**Key words:** Li ion battery; electrode material; electrochemical performance; synthetic routes;  $\text{LiFePO}_4$

1997年 A. K. Padhi 等<sup>[1]</sup>报道了橄榄石型的  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) 具有优良的电化学性能,适合作为锂离子二次电池的正极材料,其中,  $\text{LiFePO}_4$  具有比容量高(170 mAh/g)、循环性能优良、高温充放电性能好<sup>[2]</sup>、原材料来源广泛、无环境污染、材料的热稳定性好、所制备电池的安全性能突出等优点<sup>[3-4]</sup>,使其在各种可移动电源领域,特别是在动力电池领域有着极大的市场前景,成为材料界的研究热点。

### 1 影响 $\text{LiFePO}_4$ 电化学性能的主要因素

#### 1.1 材料自身结构对其电化学性能的影响

$\text{LiFePO}_4$  属橄榄石型结构,空间群为  $\text{Pmnb}^{[1]}$ 。在锂原子所在的  $a-c$  平面中,包含有  $\text{PO}_4$  四面体,这就限制了锂离子的移动空间,因此它的电导率比其他的层状化合物低。氧原子与磷原

子形成稳定的共价键,削弱了与铁的共价键,降低了  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原能级,使电池的开路电压升高(3.5 V, vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )。  $\text{LiFePO}_4$  和脱锂态的  $\text{FePO}_4$  都属于相同的空间群,有相同的晶体结构。常压下,温度高到 200 °C 时,其结构仍很稳定<sup>[4]</sup>,充放电过程中晶格常数也只有微小变化<sup>[5]</sup>,这保证了它在高温时候稳定的三维空间结构。磷酸铁锂的结构中存在不连续的四面体 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 和八面体 ( $\text{LiO}_6$  和  $\text{FeO}_6$ ) 的公共边,若充放电电压过高,它的晶形会朝尖晶石相转变<sup>[4]</sup>。

#### 1.2 掺杂对其电化学性能的影响

掺杂少量  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  的  $\text{LiFePO}_4$ ,通过控制条件,使之分别取代  $\text{LiFePO}_4$  中的  $\text{Li}^+$  位和  $\text{Fe}^{2+}$  位。研究发现:取代  $\text{Li}^+$  位的样品电导率大大得到提高,而取代  $\text{Fe}^{2+}$  的样品对电化学性能的提高没什么改善。2003 年 Sony 研究组计算出了这一半导体

作者简介:

高旭光(1979-),男,内蒙古人,中南大学冶金科学与工程学院硕士生,研究方向:应用电化学;

胡国荣(1963-),男,湖南人,中南大学冶金科学与工程学院教授,博士生导师,研究方向:应用电化学;

彭忠东(1969-),男,湖南人,中南大学冶金科学与工程学院博士生,研究方向:应用电化学;

谭显艳(1981-),女,四川人,中南大学冶金科学与工程学院硕士生,研究方向:应用电化学。

基金资助:湖南省自然科学基金资助项目(04JJ3088)