

DOI: 10.13208/j.electrochem.141048

Artical ID:1006-3471(2015)03-0253-15

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(3): 253-267

Http://electrochem.xmu.edu.cn

新一代动力锂离子电池磷酸锰锂正极材料的研究现状与展望

秦来芬, 夏永高*, 陈立鹏, 胡华胜, 肖 锋, 刘兆平*

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 动力锂电池工程实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要: 磷酸锰锂正极材料具有能量密度高、成本低、安全性高和热稳定性好等优点, 目前已成为锂电产业界研究的热点, 有望成为继磷酸铁锂之后的新一代正极材料. 然而, 磷酸锰锂的电子电导率和锂离子扩散率均很低, 其电化学性能提高较为困难, 至今尚无法制备出满足实际应用的高性能磷酸锰锂正极材料, 严重制约了磷酸锰锂材料及其电池的发展. 本文从磷酸锰锂的结构特性出发, 对近年来国内外在碳包覆、离子掺杂、纳米化和控制晶体形貌等改性研究、全电池研究、专利情况以及商业化尝试等多方面进行了综述, 并对磷酸锰锂的发展进行了展望.

关键词: 动力锂离子电池; 高能量密度; 磷酸锰锂; 正极材料

中图分类号: TM911; O646

文献标识码: A

动力锂离子电池是当前电动汽车的核心部件, 能量密度、倍率性能、成本、安全性和循环寿命是其 5 个关键指标. 目前已商业化应用的三元材料电池、锰酸锂电池与磷酸铁锂电池(性能参数列于表 1)在这 5 个方面均各有优劣, 因而导致动力锂离子电池材料路线出现分歧. 例如: 比亚迪 e6 使用磷酸铁锂电池, 循环寿命较长(10 年), 但其模块能量密度一般低于 $110 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 以致于电动汽车续驶里程一般不足 200 公里; 日产聆风采用锰酸锂为主的动力锂离子电池, 价格相对便宜, 但其高温循环差引起的里程削减问题已日益凸显; 特斯拉电动汽车采用三元系正极材料电池, 虽然较高的能量密度使电动汽车具有超过 300 km 的续驶里程, 但价格偏高, 且工艺上对环境和技术要求很高. 此外, 三元系电池由于材料热稳定性较差, 存在较大的安全隐患. 综上, 考虑到高低温性能、循环寿命、价格和安全性等影响因素, 当前商业化的 3 种电池均不可能成为未来纯电动车的理想选择. 因此, 研究开发下一代具有更高能量密度、长寿命、廉价且安全的新型动力锂离子电池及其关键材料技术是发展电动汽车新兴产业的必然途径.

在目前所报道的一系列正极材料中, LiMnPO_4 正极材料具有 4.1 V 的高电位(如图 1 所示), 比 LiFePO_4 提高 0.7 V, 且处于现有电解液的稳定电化学窗口^[1]. 据相似的放电比容量和压实密度测算, LiMnPO_4 电池的能量密度较 LiFePO_4 提高约 20%, 达 $190 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 且 LiMnPO_4 价格更便宜. 与锰酸锂相比, LiMnPO_4 具有相近的工作电压, 但能量密度更高、高温循环寿命更长. 与三元材料相比, LiMnPO_4 具有相似的能量密度, 但更安全、价格更低. 因此, 磷酸锰锂正极材料的研究目前已成为锂电产业界的热点^[2-10].

1 磷酸锰锂正极材料的结构特性

LiMnPO_4 属于橄榄石型结构, 正交晶系, 空间群为 $Pnma$. 其晶胞参数为 $a = 1.04448 \text{ nm}$, $b = 0.61018 \text{ nm}$, $c = 0.47313 \text{ nm}$, 每个晶胞中有 4 个 LiMnPO_4 单元. 晶体骨架由 MnO_6 八面体及 PO_4 四面体组成. 如图 2 所示, Mn 占据共顶点八面体位置, P 占据四面体位置, Li 则占据共棱八面体位置, 并沿着 [010] 方向形成一维链状结构. 每个 MO_6 八面体通过公共角与 4 个 MO_6 八面体在 bc 晶面上相互连接, 形成 Z 字形的面. LiO_6 八面体沿 b 轴

表 1 锂离子电池正极材料的主要性能参数

Tab. 1 Main performance parameters of cathode materials for lithium ion batteries

Cathode material	LiMn ₂ O ₄	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiFePO ₄	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	LiMnPO ₄
Operating voltage/V	3.8	3.7	3.6	3.2	3.6	3.9
Cycling life	≥ 500	500 ~ 1000	≤ 1000	≥ 2000	≤ 1000	≥ 2000
Weight energy density/(Wh·kg ⁻¹)	380	518	640	480	576	600
Safety	Acceptable	Poor	Poor	Excellent	Poor	Excellent
Environmental friendliness	Acceptable	Poor	Poor	Excellent	Poor	Acceptable
Price	Lowest	Highest	High	Low	High	Low
Application	EV/HEV	3C	3C	EV/HEV	3C/EV	3C/EV/HEV

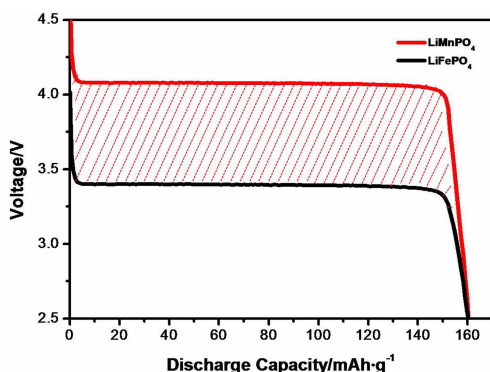


图 1 LiMnPO₄ 与 LiFePO₄ 的能量密度比较

Fig. 1 The comparison of energy density for LiMnPO₄ and LiFePO₄

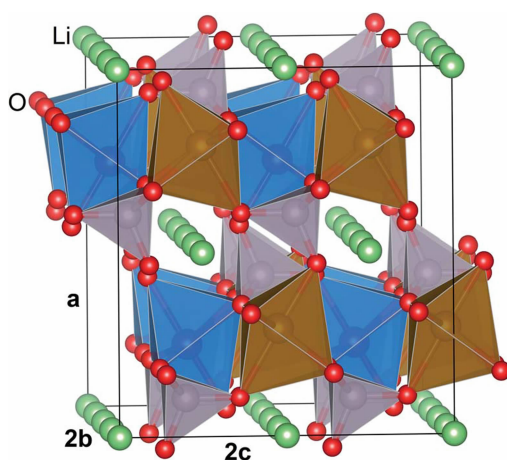


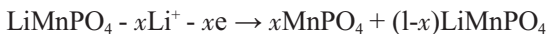
图 2 LiMnPO₄ 正极材料的晶体结构^[11]

Fig. 2 The crystal structure of LiMnPO₄ cathode material^[11]

方向共边，形成链状。1 个 PO₄ 四面体分别与 1 个 MnO₆ 八面体和 2 个 LiO₆ 八面体共边。Li⁺ 沿着 b 轴[010]方向进行一维扩散。LiMnPO₄ 中 P—O 共价键的强度要比 O—O 键高 5 倍，且键长更短，使得 PO₄ 四面体很稳定^[11-12]，在充放电过程中可以起到结构支撑的作用，从而使 LiMnPO₄ 具有优异的热力学和动力学稳定性。

LiMnPO₄ 正极材料理论上能够可逆地脱嵌 1 个 Li⁺，其充放电反应机理如下：

充电反应：



放电反应：



LiMnPO₄ 的充放电过程是在 LiMnPO₄ 和 MnPO₄ 之间进行的两相反应^[13]，充电过程中，Li⁺ 从 LiMnPO₄ 中脱出，同时失去 1 个电子，发生氧化反应，形成 MnPO₄；放电过程中，Li⁺ 嵌入到 MnPO₄ 的晶格中

形成 LiMnPO₄，同时 MnPO₄ 得到 1 个电子，发生还原反应。材料在充放电过程中产生的体积变化可弥补碳类负极材料在此过程中的体积效应，提高了 LiMnPO₄ 电池的安全性^[14]。

但是，合成稳定可逆充放电的 LiMnPO₄ 非常困难，主要是由于其本身结构的限制：1) LiMnPO₄ 中的 MnO₆ 八面体被聚阴离子 PO₄ 分隔，不能形成连续的 MnO₆ 网络结构，致使 LiMnPO₄ 晶体本身的电子导电率差；2) PO₄ 四面体结构稳定，使 Li⁺ 基本不可能穿过 PO₄ 四面体，减小了 Li⁺ 自由移动的体积，降低了锂离子的扩散速率；3) Fisher 等利用原子模拟技术研究了在 LiMPO₄ 中的缺陷，发现有小于 2% 的反位缺陷存在，即有少量的 Li 占据 M 位置，同时少量 M 占据 Li 的位置，少量的 Li、M 位置发生交换阻碍了 Li⁺ 的迁移，此缺陷的浓度受温度和合成条件的影响，低温合成更易形成反位缺

陷^[15-19]. 橄榄石本身的特征结构仅能使 Li^+ 进行一维扩散, 这些 Li/Mn 反位缺陷及杂质的存在会在一定程度上阻碍 Li^+ 的扩散.

此外, Dong 等^[20]研究了 $\text{LiMnPO}_4/\text{MnPO}_4$ 两相的界面应力, 发现 LiFePO_4 脱锂前后的体积变化为 6.8%, 而 LiMnPO_4 脱锂前后的体积变化高达 10%, 再加之由于脱锂相 MnPO_4 中 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应的存在致使局域晶格发生扭曲, 造成 LiMnPO_4 两相界面比 LiFePO_4 承受更大的压力, 减缓了 Li^+ 在两相界面处的移动. 研究还发现, $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面是平行于 b 方向, $\text{LiMnPO}_4/\text{MnPO}_4$ 界面则是垂直于 Li^+ 的一维扩散方向 $[010]$ 轴. 以上这些因素导致 LiMnPO_4 晶体本身的电子导电性和离子导电性很差. Yamada 等^[21]通过第一性原理对电子能级进行计算, 得出电子在 LiFePO_4 中发生跃迁的能隙为 0.3 eV, 具有半导体特征; 而在 LiMnPO_4 中发生跃迁的能隙则为 2 eV, 电子导电性极差, 几乎属于绝缘体. 在 300 °C 下测得 LiMnPO_4 的电子导电率仅为 $\sim 3 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而 LiFePO_4 在 25 °C 下的电子导电率就可达 $\sim 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[22]. 此外, LiMnPO_4 中锂离子扩散系数非常低^[13]. 这些原因严重阻碍了 LiMnPO_4 实用化进程, 尤其是大倍率充-放电性能受到很大限制, 很难满足实际应用需要. 然而, LiMnPO_4 具有的优势让很多科研工作者仍专注于该材料, 并借鉴 LiFePO_4 材料的成功经验对 LiMnPO_4 进行改性, 以此来提高 LiMnPO_4 的电化学性能^[23-24].

2 磷酸锰锂正极材料的改性研究

2.1 碳包覆

碳包覆已经广泛应用于 LiFePO_4 材料, 研究已表明表面包覆导电层是提高 LiFePO_4 材料导电性的一种简单有效的方法. 但由于 LiMnPO_4 的电子导电率比 LiFePO_4 低, 因此, 如何有效地进行碳包覆是实现 LiMnPO_4 电化学性能提高的重要途径. 碳源的加入方式、碳含量、碳包覆的均匀性和碳源的选择对制备高电化学活性的 LiMnPO_4 非常重要. 2002 年, Li 等^[25]最早报道了具有电化学活性的 LiMnPO_4 正极材料. 将 LiMnPO_4 与导电碳材料炭黑机械球磨, 得到碳包覆改性的 LiMnPO_4 正极材料, 其比容量达 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 研究发现, 机械球磨的方式可以实现粒间和表面的包覆, 但粒子表面往往难以完全被导电材料包覆, 很难实现材料的均匀包覆, 且与 LiFePO_4 相比, 在 LiMnPO_4 的颗粒

表面更不易沉积碳^[26-27]. 通常增加碳材料的量可提高电极材料的导电性, 但碳含量过高会降低材料的体积能量密度, 材料性能反而下降. Oh 等^[28]将 LiMnPO_4 分别与 10%、20%、30%和 40%的乙炔黑混合, 发现碳含量为 30%的 LiMnPO_4 颗粒表面均匀地包覆了一层碳, 有效地提高了材料的导电性, 并抑制了 HF 的侵蚀, 减小了 Mn 的溶解, 该材料比 20%和 40%的材料具有更好的放电比容量和倍率性能, 0.05C 和 2C 的放电比容量分别为 $158 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在常温 25 °C 和高温 55 °C 下进行 50 次循环后的容量保持率分别为 94.2%和 87.7%. 相比之下, 有机物分解产生的碳更能实现对磷酸锰锂颗粒的均匀包覆, 有利于构筑导电网络, 提高电子迁移速率, 且不同的有机碳源因热解产生的碳形态和石墨化程度不同对磷酸锰锂材料的改性作用也不同^[29-33]. Mizuno 等^[33]分别以抗坏血酸、蔗糖、聚氧乙烯和羧甲基纤维素对 LiMnPO_4 进行碳包覆, 发现聚氧乙烯很难转化成石墨碳, 石墨化程度最高的羧甲基纤维素包覆的 LiMnPO_4 材料具有最好的性能.

碳包覆的方式已多元化, 如溶剂热法、溶胶-凝胶法和化学气相法等等, 用于包覆的导电材料也颇受关注. 近几年, 石墨烯以其优异的导电性和独特的二维结构受到广泛关注, 并被应用于锂离子电池中. Wang 等^[34]先将 Fe 掺杂的 Mn_3O_4 纳米颗粒长在氧化石墨烯上, 再加 P 源和 Li 源成功合成了 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4/\text{rMGO}$ 材料, 其电导率比纯相 LiMnPO_4 提高 $10^{13} \sim 10^{14}$ 倍, 首次放电容量达 $155 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出稳定的循环性能与出色的倍率性能, 在 2C、20C、50C、100C 的放电比容量分别为 153、132、107 和 $65 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Qin 等^[35]将制备的薄纳米片状 LiMnPO_4 利用喷雾干燥的方法进行石墨烯改性, 如图 3 所示. LiMnPO_4/G 的颗粒表面被石墨烯片层包裹, 构筑了高效的三维导电网络, 实现电子的快速迁移. 与传统的单一热解碳相比, 该材料表现出较低的阻抗、优异的循环性能和倍率性能, 1C 充-放电循环 20 次后, LiMnPO_4/G 复合材料的衰减不足 5%, 特别是倍率提高至 2C 后, 该材料并没有明显的容量衰减, 而 LiMnPO_4/C 材料衰减较大, 分别衰减了 12%和 10%.

碳包覆可以显著提高材料的电子导电率, 还在一定程度上抑制颗粒长大而减小锂离子的扩散路径, 减小材料与电解液的副反应, 使材料具有好

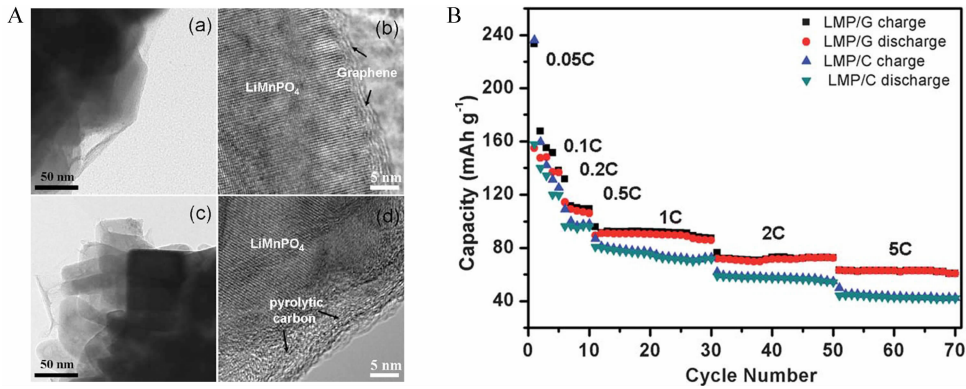


图 3 LiMnPO₄/G 与 LiMnPO₄/C 复合材料的 TEM, HRTEM 图像(A)及不同倍率下的循环性能(B)^[35]

Fig. 3 The TEM, HRTEM images (A) and cycling performance under various rates (B) of LiMnPO₄/G and LiMnPO₄/C composite materials^[35]

的循环性能、倍率性能和高的可逆容量等。一个好的导电包覆层如果其电子电导率高于离子，电子会分布在材料颗粒表面，与活性离子形成一个双电层，在提高材料电子导电性的同时，加速了 Li⁺ 的脱出。电极材料在充放电过程中涉及一系列复杂的化学和物理过程，若包覆层能够兼顾多种功能，在提供高电导性的同时亦能作为一种离子导电剂，那将更有意义，但在现有的包覆材料中很难找到这样一种材料。Zhou 等提出一种“混合包覆”，如图 4 所示。将 Li₃PO₄ 与碳混合均匀的包覆在活性材料表面，Li₃PO₄ 是一种好而稳定的 Li⁺ 导体，且能形成有效的 SEI 膜，这样的混合包覆层可能会同时提高电子电导率和离子扩散率^[36]。

2.2 离子掺杂

掺杂是另一种有效提高磷酸锰锂材料性能的

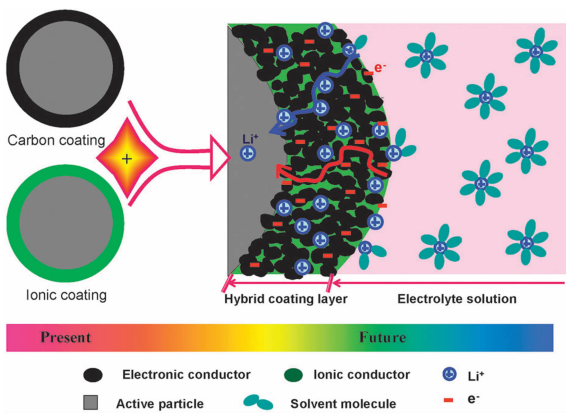


图 4 充放电过程中活性材料表面混合包覆层的示意图^[36]

Fig. 4 Schematic illustration of the “electronic and ionic hybridcoating layer” for the active electrode material during charge/discharge processes^[36]

方法。取代元素能够影响材料的晶粒尺寸和内部运输特性，并可抑制 Jahn-Teller 效应，提高磷酸锰锂的离子导电性和电子导电性。掺杂元素可取代 Li 位、Mn 位和 P 位，从大量的研究来看，Li 位和 P 位掺杂的研究比较少^[37-38]，且部分研究也已表明 Li 位掺杂虽然可以大幅度提高材料的电子电导率，但同时掺杂元素也会妨碍锂离子的扩散，从而导致材料整体电化学性能的下降，因此目前的研究主要还是集中在 Mn 位掺杂。现用于 Mn 位掺杂的元素主要有 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ti、Ca、Zr、V 等^[39-45]。一般掺杂都会降低材料的放电比容量，但如果掺杂元素本身具有电化学活性，则可避免因掺杂而导致的比容量降低，因此在这些掺杂元素里可优先考虑过渡金属。Co、Ni 这两种元素在磷酸盐体系中电化学活性较低，而磷酸钛锂体系虽然具有较高的电化学活性，但放电平台较低，一般只在 3 V 以下。相对于其他元素，Fe、V 掺杂在现有的电化学窗口内都具有良好的电化学活性，电压平台都在 3 V 以上，且其掺杂不会随着掺杂元素比例的增加而影响磷酸锰锂材料的放电比容量，因此 Fe、V 掺杂对磷酸锰锂电化学性能的影响值得深入研究。

目前，研究主要集中在 Fe 的掺杂^[45-49]。LiMnPO₄ 和 LiFePO₄ 同属橄榄石结构，Fe 和 Mn 能够以任意比互溶形成 LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ (0 < x < 1) 固溶体。Fe 掺杂量少，材料的性能不能很好地发挥，Fe 含量增加，则又会降低材料的能量密度，如何选择合适的 Fe 掺杂量是关键，这需要综合考虑材料的比容量和比能量密度。图 5A 中，黄色部分是由锰含量增加提高的能量密度，蓝色部分是由于放电比容量提高而增加的能量密度，从这两个区域的面积可

以清晰地看到蓝色区域的面积要远大于黄色区域面积.由此可见,提高材料的放电比容量远比增加锰含量提高能量密度要更显著,这也从另一方面说明,只有在保证足够高的放电比容量前提下,提高锰含量才是有意义的.

作者将比能量密度设为 Y , 放电比容量设为 X , 锰含量设为 a , 则图 5A 用方程式可以表示为: $Y = [3.4(1-a) + 4.1a]X$. 图 5B 将该方程的图示, 可以清楚地看到理论比能量密度、容量、锰含量三者之间的关系, 此图可给人们提供理论上的指导. 例如, 目前商用化磷酸铁锂的放电比容量一般在 $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 若需要提高能量密度达 15%, 即磷酸锰锂材料的比能量密度要达到 $625 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在相同的放电比容量下, 材料中锰的含量则必须在 0.70 以上. 一般而言, 铁的掺杂量越高, 越易获得具有高容量的磷酸锰锂. 此外, 磷酸锰锂的放电比容量还跟合成方法有关, 合成方法不同其放电比容量也会不同, 因此需要根据合成工艺具体选择铁的掺杂量,

但仅在保证磷酸锰锂高比容量的前提下, 降低铁掺杂量才是有意义的. 作者课题组^[48]采用溶剂热法掺杂不同含量的 Fe, 合成了一系列 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的样品, 并进行了结构、形貌及电化学性能表征. 由于 Fe^{2+} 的半径比 Mn^{2+} 的半径小, 因此随着 Fe 含量的增加, 样品的晶胞参数逐渐减小, 且 Fe 掺杂后的样品颗粒粒径减小. 如图 6 所示, 掺杂后样品的首次放电比容量明显增加, 倍率性能也得到提高, 在低倍率下, Fe 含量为 0.1 时表现了最大的比能量密度, Fe 含量为 0.5 时具有最高的首次放电比容量、最好的倍率性能和循环性能^[48]. 综上可见, 选择合适的铁掺杂含量需要根据电池的使用场合, 对于低倍率使用的电池而言, 可以选择低含量的铁掺杂 (≤ 0.2), 对于高倍率使用的电池, 可以选择高含量的铁掺杂 (≥ 0.35).

目前, V 掺杂对磷酸锰锂性能影响的研究还不是很多. 作者课题组^[50]从复合与掺杂两种角度合成

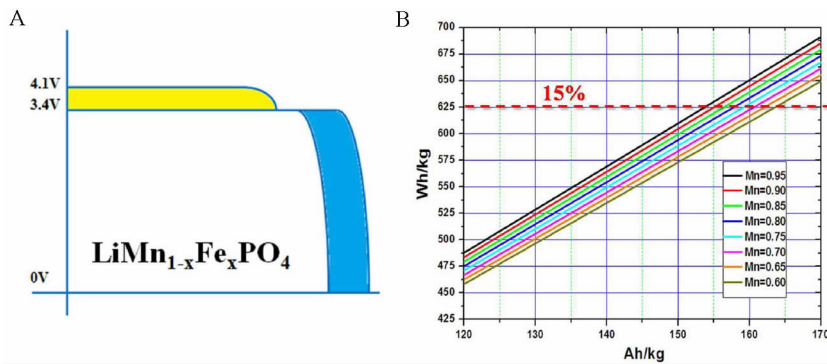


图 5 A. LiFePO_4 与 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 材料放电示意图; B. 放电比容量、铁掺杂量和能量密度三者之间的关系图

Fig. 5 A. The schematic discharging curves of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ and LiFePO_4 ; B. The relation schema among discharge specific capacity, Fe doping content and energy density

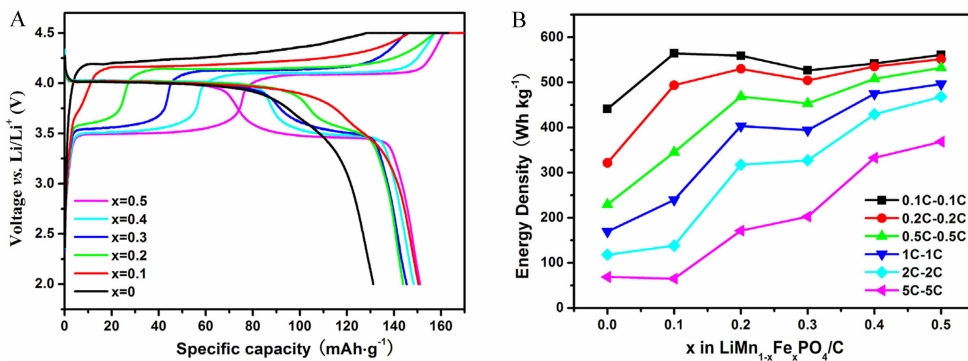


图 6 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 材料的首次充放电曲线(A)和不同倍率下的能量密度(B)^[48]

Fig. 6 The initial charge/discharge curves (A) and energy density at different rates (B) of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ^[48]

了一系列 $(1-x)\text{LiMnPO}_4 \cdot x\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料 (图 7), 测试表明 LiMnPO_4 与 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 存在着一定程度的互溶, 即少量的 Mn 与 V 分别掺杂到 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 LiMnPO_4 晶格中. V 在 LiMnPO_4 晶格中的溶解度有限, 因而大部分的 Mn 和 V 倾向于形成 LiMnPO_4 和 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 良好的导电性、特殊的三维网络结构及样品中部分的相互掺杂明显改善了复合材料中 Li^+ 的传输性质. 与纯相 LiMnPO_4 相比, 复合材料的放电比容量和倍率性能均有大幅度提高.

Gutierrez 等^[51]则单纯从掺杂的角度合成了 $\text{LiMn}_{1-3x/2}\text{V}_x\text{PO}_4$ 正极材料, 随着 V 含量增加, 材料的晶格体积减小. 温度对材料的合成有重要影响, 如图 8 所示, 温度在 $525\text{ }^\circ\text{C}$ 时合成的材料无杂相, 当进一步升高至 $575\text{ }^\circ\text{C}$ 时, XRD 图谱中开始出现 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 LiVP_2O_7 的衍射峰; 对在 $525\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的材料进行表征证明 V^{3+} 替代 Mn^{2+} 并产生空位, V 掺杂提高了首次放电比容量, 降低了电荷转移阻抗, 增大了锂离子扩散系数.

2.3 纳米化

一般而言, 如果材料的颗粒粒径大, 锂离子和电子的迁移路径就会增大, 其迁移速率会降低, 且通道易受阻塞. 材料纳米化能有效缩短 Li^+ 扩散路径, 同时减少晶体中的缺陷, 改善磷酸盐体系正极材料的性能. 已商用化的磷酸铁锂的粒径约为数百纳米, 而磷酸锰锂比磷酸铁锂的锂离子扩散系数更低, 需要进一步降低粒径, 因此如何获得更小颗粒的磷酸锰锂材料是获得优异电化学性能的关键, 研究者一直为这个目标而努力^[52-63].

Delacourt 研究小组^[52]利用直接沉淀法合成了粒径在 100 nm 左右的纯相 LiMnPO_4 材料, 结果表明, 纳米 LiMnPO_4 正极材料在 0.05C 放电其比容量可达 $70\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 较微米级别的高约 $35\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Drezen 等^[53]通过溶胶-凝胶法在不同热处理温度下得到了不同粒径大小的 LiMnPO_4 正极材料, 电化学测试显示, 颗粒粒径最小 (140 nm 左右) 的 LiMnPO_4 材料在 $\text{C}/10$ 下放电比容量最大, 达 $134\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Rangappa 等^[55]利用超临界乙醇法通过调节反应时

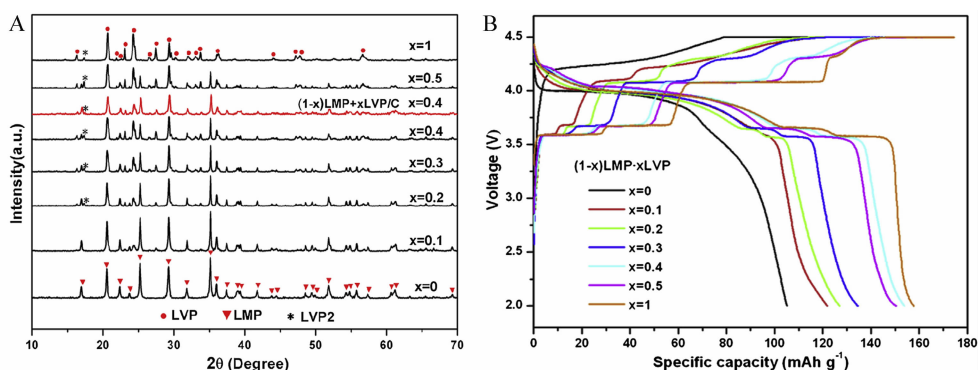


图 7 $(1-x)\text{LiMnPO}_4 \cdot x\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料的 XRD 图谱(A)及首次充放电曲线(B)^[50]

Fig. 7 The XRD patterns (A) and the initial charge-discharge curves (B) of $(1-x)\text{LiMnPO}_4 \cdot x\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite materials^[50]

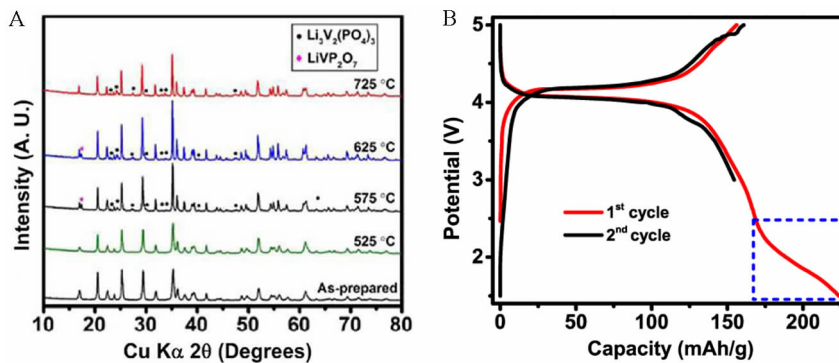


图 8 $\text{LiMn}_{0.70}\text{V}_{0.20}\square_{0.10}\text{PO}_4$ 的 XRD 图谱(A)及充放电曲线(B)^[51]

Fig. 8 The XRD patterns (A) and charge-discharge curves (B) of $\text{LiMn}_{0.70}\text{V}_{0.20}\square_{0.10}\text{PO}_4$ ^[51]

间、反应温度等条件制备出了颗粒粒径可控的 LiMnPO_4 纳米材料,其中粒径最小为 20 nm 的材料电化学性能最好.磷酸锰锂颗粒大小与放电容量的关系图如图 9 所示^[53-57],尽管磷酸锰锂的放电比容量除了跟粒度相关外,还和合成条件、合成方法等因素相关,但仍可看出放电比容量随粒径大小变化的一个大致趋势.据此,若要将磷酸锰锂的放电比容量提高到 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,则需要将颗粒尺寸控制在 100 nm 以下.可见磷酸锰锂材料的纳米化较碳包覆对提高磷酸锰锂正极材料的电化学性能更有效.

2.4 控制晶体形貌

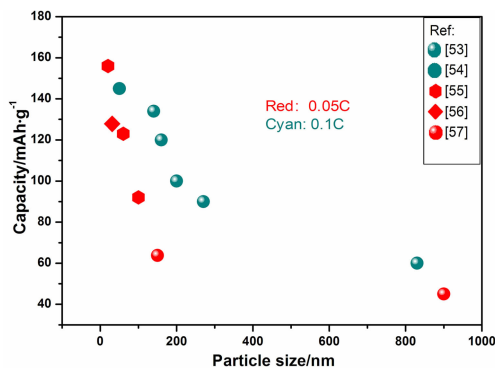


图9 不同颗粒大小 LiMnPO_4 的放电比容量^[53-57]

Fig. 9 Discharge capacities of LiMnPO_4 with different particle sizes^[53-57]

理论计算表明,空间群为 $Pnma$ 的橄榄石结构 LiMPO_4 中的 Li^+ 沿[010]、[001]和[010]方向扩散需要的迁移能是不同的. LiMnPO_4 和 LiFePO_4 在这 3 个方向上的迁移能分别为 0.62、2.83、2.26 和 0.55、2.89、3.36 eV,显然 Li^+ 沿[010]扩散要克服的迁移能是最小的.同时,研究表明 Li^+ 以波浪式扩散要比直线式克服的能垒小^[5]. Yamada^[64]等利用中子衍射测试也证实了 Li^+ 沿 b 轴方向进行一维曲线迁移.因此,在 LiMnPO_4 晶体中, Li^+ 沿[010]方向进行一维扩散^[65],可通过调控合成使样品在该方向上的厚度减小,缩短 Li^+ 的扩散路径,提高 Li^+ 的扩散速率,进而提升材料的性能.另外, Li^+ 的扩散是一个长程有序的过程,缺陷的存在很容易堵塞其通道^[66-71].形貌规则的 LiMnPO_4 材料通常结晶性较好、缺陷少,利于 Li^+ 与电子的快速迁移. Wang 等^[66]通过多元醇法成功得到了厚度在 30 nm 左右的 LiMnPO_4

纳米片,该纳米片最薄的方向为 LiMnPO_4 晶体的 [010]方向,非常有利于 Li^+ 的快速迁移,0.1C 容量达到 $141 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,1C 容量达到 $113 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,200 次循环后,容量保持率高达 95%. Rui 等^[67]采用液相剥离法和溶剂热法合成了[010]方向厚度约为 3 nm 的纳米片状 LiMnPO_4 材料,薄的片状结构保证了 Li^+ 的快速扩散,该材料发挥出高的放电比容量和突出的倍率性能,首次放电容量达 $157 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,5C 放电容量为 $119 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,10C 放电容量为 $95 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,20C 放电容量为 $63 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Barpanda 等^[68]通过离子热法调控 LiMnPO_4 的形貌,证实薄片状的材料具有最好的电化学性能.作者课题组^[35]通过溶剂热反应,在无惰性气氛限制及其它还原剂存在下,在 PEG400- H_2O 二元溶剂体系中调节反应体系的 pH 值合成了形貌可控、单分散的 LiMnPO_4 纳米晶.随着反应体系 pH 值不断升高, LiMnPO_4 材料的形貌从纳米棒变为较厚的纳米片(平均厚度约 50 nm),再到更薄的纳米片(厚度 20~30 nm).电化学性能测试表明, LiMnPO_4 薄纳米片具有最好的电化学性能,其次为厚纳米片(如图 10 所示).晶体三维尺寸上的差异造成了材料电化学性能的不同, LiMnPO_4 薄纳米片中 Li^+ 的扩散速率最快.另外,晶体 bc 面的尺寸越小,产生缺陷的几率越小,相边界的迁移就越快,材料的电化学性能也就越出色^[35].

3 磷酸锰锂正极材料的全电池研究

材料性能的优劣,是否能够应用在实际中,最终要将材料装配成全电池进行测试. Xia 等^[72]利用炭黑和葡萄糖作为碳源,并优化两者的比例、调控碳含量和球磨时间合成了 Fe 掺杂改性的磷酸锰锂材料,以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为负极测试 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 的性能.结果表明, $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全电池在 0.1、0.5 和 2C 倍率下的放电容量分别为 70、58 和 $40 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,0.1C 循环 200 次后容量保持率为 92%. Martha 研究团队^[73]将制备的磷酸锰锂材料进行了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMnPO}_4$ 全电池研究,如图 11 所示.0.05C 的首次放电容量为 $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,倍率为 2C 时,仍可获得 $95 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,0.5C 循环 300 次后没有大的衰减,并通过 DSC、TG-MS 等测试表明该全电池具有良好的安全性和热稳定性,显示出应用在负载平衡电池系统的可行性.虽然 Martha 等的研究有大幅度提高,但离实际应用仍有一定差距.

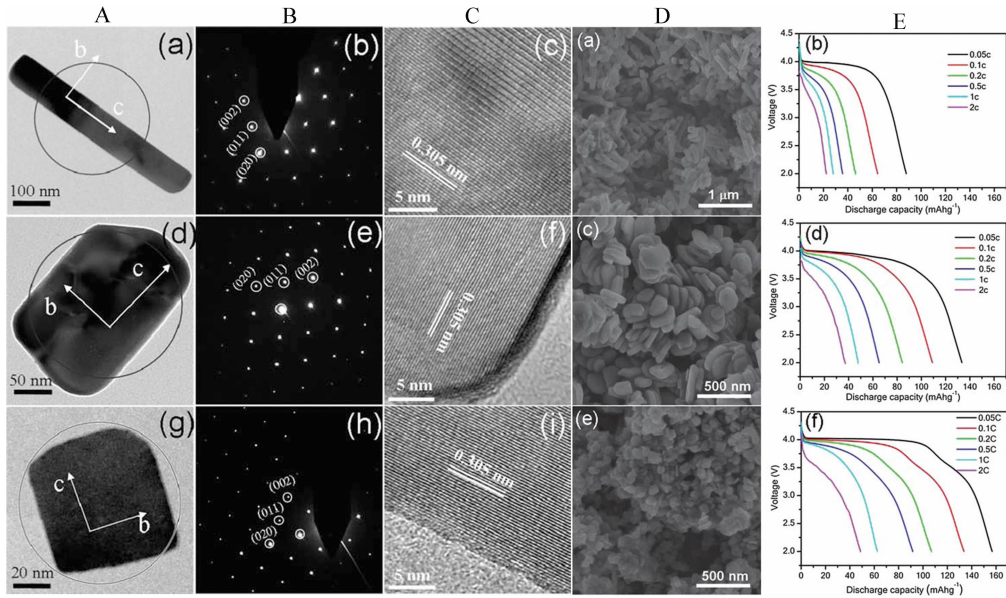


图 10 不同尺寸 LiMnPO_4 晶体的 TEM(A)、SAED(B)、HRTEM(C)及 SEM(D)图和电化学性能(E)^[35]
 Fig. 10 The TEM (A), SAED (B), HRTEM (C), SEM (D) images and electrochemical performances (E) of different sized LiMnPO_4 crystallites^[35]

近年来,中国科学院宁波材料技术与工程研究所动力锂电池工程实验室在磷酸锰锂正极材料的研发中取得了突破性进展,有望实现磷酸锰锂正极材料的工业生产以及实际应用.实验室在颗粒形貌控制、离子掺杂和导电复合等进行了大量的基础改性研究和工艺探索,最终利用碳包覆结合铁掺杂制备出了具有较高电化学活性的磷酸锰锂正极材料,平均粒径小于 50 nm,如图 12 所示,如今已搭建了批次百公斤级中试试验线,可制备出性能稳定的高性能磷酸锰锂正极材料.采用该磷酸锰锂正极材料装配扣式电池并进行测试,0.1C 的放电比容量达 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,1C 的放电比容量为 144

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 进一步采用该材料制作 18650 圆柱电池进行研究,其放电容量为 1100 mAh,放电电压为 3.9 V 左右,能量密度较磷酸铁锂电池提高约 20%. 该磷酸锰锂电池还具有出色的常温循环寿命、高倍率放电、低温性能和安全性能,如图 13 所示. 常温下 1C 充放电循环 2000 次后电池容量保持率约为 85%,60 °C 下 1C 充放电 650 次后容量保持率仍大于 80%. 40C 高倍率持续放电电池容量保持率为 1C 的 90%,-20 °C 下 0.2C 放电容量为常温的 97.6%,即使在 -40 °C 下电池容量仍可达到 61.5%. 此外,该电池顺利通过 3C ~ 10 V 过充和穿刺等安全测试实验,不爆炸、不燃烧、不冒烟,具有优异的

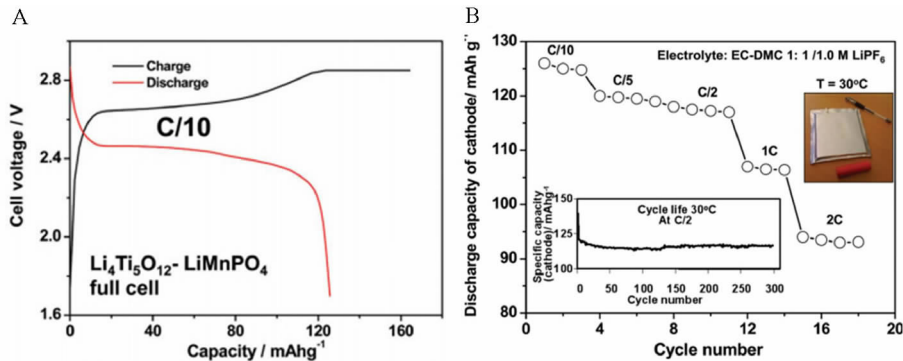


图 11 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMnPO}_4$ 扣式全电池(A)和软包全电池的电化学性能(B)^[73]
 Fig. 11 The electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMnPO}_4$ coin cell (A) and pouch cell (B)^[73]

安全性能.上述实验数据充分证明了该磷酸锰锂正极材料已具备了在动力和储能等领域应用和发展的可行性.该实验室还采用该材料成功试制 10 Ah 以上的大容量磷酸锰锂电池,其能量密度高达 $180 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

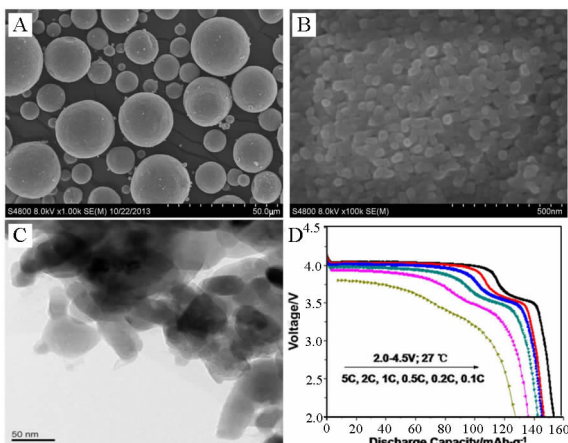


图 12 磷酸锰锂中试样品的 SEM (A ~ B. 不同放大倍率)、TEM (C) 图及扣式电池的倍率性能 (D)

Fig. 12 The SEM (A ~ B. different magnifications), TEM (C) images and rate capabilities (D) of LiMnPO_4 sample

为得到性能更好的锂电池正极材料,将不同的材料进行复合可使其在性能上取长补短,产生协同效应,从而使复合材料的综合性能优于原来的组成材料^[74].三菱 I-MIEV 纯电动汽车采用的是锰酸锂/三元动力电池,其电池能量密度达到 $110 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.日产聆风电动车采用先进的叠层式全固态电解质的锰酸锂/镍钴锂动力电池,单体电池能量密度为 $140 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,后者虽然能量密度比较高,但价格比较昂贵,且由于正极大部分采用不耐高温的锰酸锂和镍钴锂材料.据美国汽车媒体报道,聆风电动汽车难耐高温,电池电量损失严重.动力锂离子电池在安全性、功率密度、高温循环性,特别是在能量密度方面还面临很大挑战.单独使用磷酸锰锂所达到的续航里程相对来说也有限.磷酸锰锂的压实密度要低于三元材料,因此从电池的最终能量密度指标来看,磷酸锰锂仍逊于三元材料,但是可与三元材料混用复配,小颗粒的磷酸锰锂可以填充到大颗粒三元材料的空隙中,提高正极材料的体积密度,同时又能够达到较高的能量密度,而且能够提高循环性能、增加电池的安全

性,又可以降低成本,这可能是未来动力锂离子电池的重要发展方向.

中国科学院宁波材料技术与工程研究所动力电池工程实验室再次推进了磷酸锰锂的应用,采用所研发的磷酸锰锂材料与三元材料进行复配研究,测试结果表明这两种正极材料的复合使用可将电池的能量密度提高到 $200 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上,如图 14 所示.正极仅采用磷酸锰锂材料其电池的容量为 1.4 Ah,与三元材料复配后其电池容量提高到 1.7 Ah,而且复配后电池也表现出很好的循环性能,充分显示了磷酸锰锂在动力电池领域的应用前景.目前,国内公司如 ATL、中航锂电和合肥国轩已经在三元磷酸锰锂复合材料方面做了许多前期工作,其磷酸锰锂的复合量一般保持在 10% ~ 15% 左右,主要是希望通过添加少量的磷酸锰锂来提高三元电池的循环寿命和安全性能.同时,这种复合方法也具有提高电池在低 SOC 下的功率密度的作用,已被日本汤浅公司在三元 - 磷酸铁锂体系里所报道.

4 磷酸锰锂正极材料的专利分析

开发新型的锂离子电池技术,并形成独立自主的知识产权,才能更好地保证我国锂离子电池产业蓬勃发展.为了解磷酸锰锂的专利情况及进一步的申请布局,非常有必要对其进行专利分析.

国际上最早公开的关于磷酸盐作电池正极材料的专利有两个:第一个是 1996 年 Valence 公司申请的专利^[75],涉及含钒的磷酸盐;第二个是 1997 年美国德克萨斯州大学 Goodenough 及其合作者申请的磷酸盐专利^[76],后者是关于充电橄榄石结构磷酸铁锂正极材料的第一个明确的核心专利,但在其专利的实施例中提出磷酸锰锂几乎没有电化学活性,因此这个专利对磷酸锰锂材料是否具有专利权,值得进一步研究.日本的索尼公司是继德克萨斯州大学的磷酸盐专利之后对 LiMnPO_4 材料最早关注的公司之一,他们申请了一系列有关掺杂、碳包覆相关的专利^[77-80],为 LiMnPO_4 材料的实用化做了大量研究.

中国区域内专利类型和区域构成分析如图 15 所示,发明专利 101 件,实用新型 2 件,PCT 发明 18 件.由于不同专利类型的技术含金量不同,因此,通过此分析可以了解到中国区域的技术创新和发展情况.PCT 专利一定程度上可表明专利权人对中国市场的重视及专利技术的重要性.国外

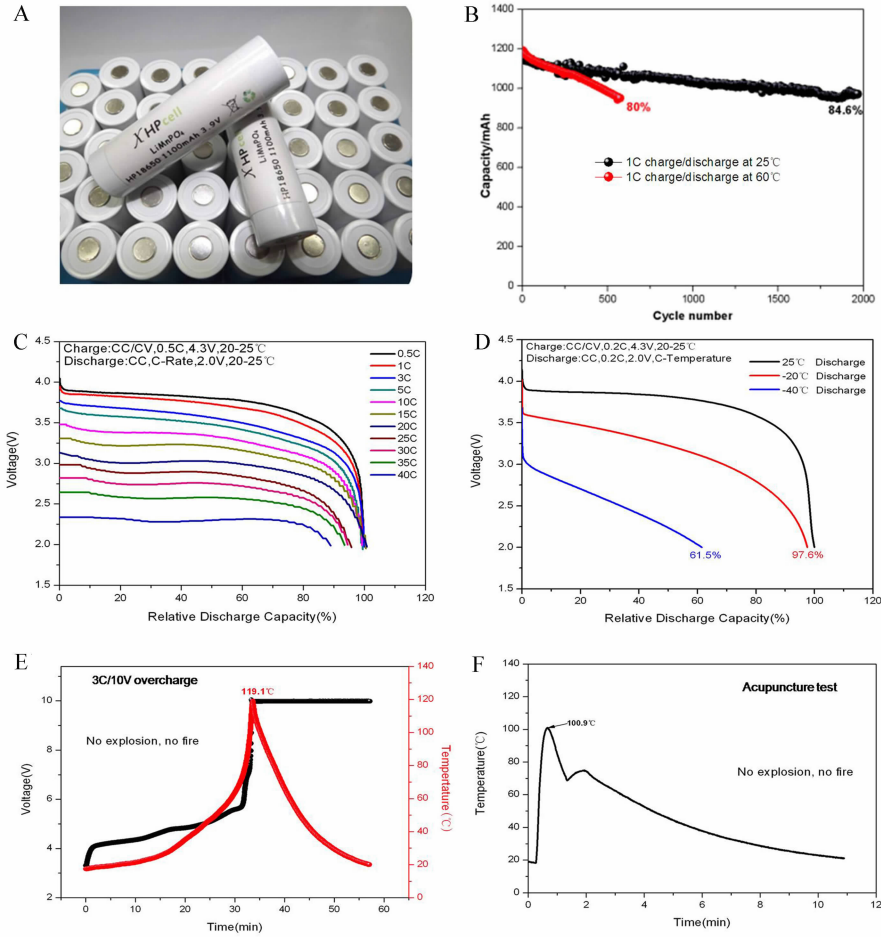


图 13 磷酸锰锂 18650 电池样品照片(A)、循环性能(B)、倍率性能(C)、低温性能(D)、过充(E)和针刺试验(F)

Fig. 13 The photograph (A), cycling performance (B), rate capability (C), low temperature performance (D), overcharge (E) and acupuncture (F) tests of LiMnPO₄ 18650 cell

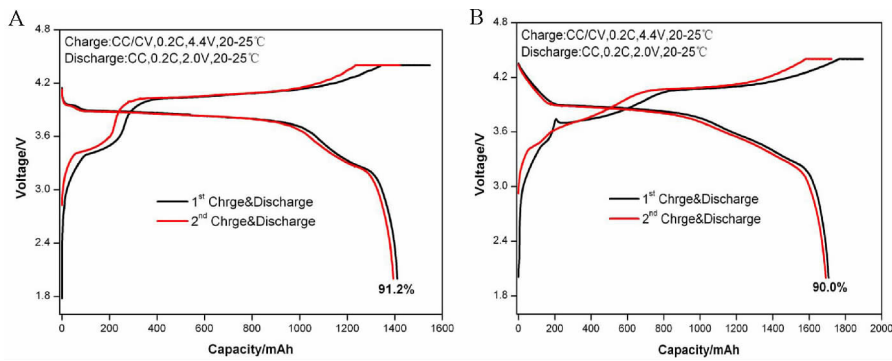


图 14 正极分别采用磷酸锰锂(A)及其与三元材料复合后(B)的充放电曲线

Fig. 14 The charge-discharge curves of LiMnPO₄ (A) and LiMnPO₄/ternary cathode materials (B)

企业尤其是日本企业，如日本丰田汽车公司^[81-83]、汤浅^[84]、日立制作所^[85]、关东电化工业^[86]等各大公司纷纷在中国布局了磷酸锰锂的相关专利. 在中国申请的专利中，如图 15B，中国专利申请占

72.65%，国外日本、法国、德国、加拿大等均有专利申请，其中日本数量最多，达 27 件，表明日本掌握着大量的核心技术，并非常重视中国的市场。

目前，主要围绕核心专利进行改进型专利的

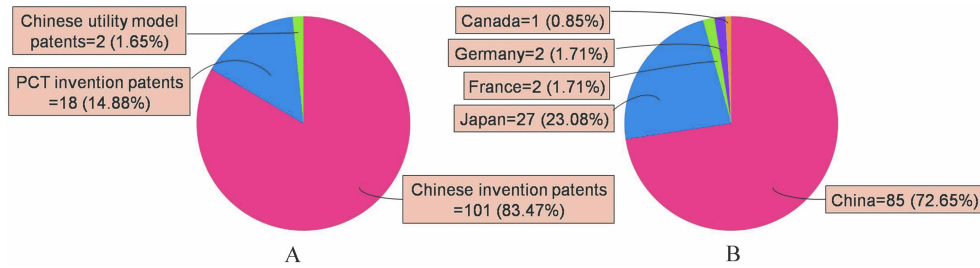


图 15 磷酸锰锂专利类型分析(A)及专利区域构成分析(B)

Fig. 15 The patent type analysis (A) and patent area composition analysis (B) of LiMnPO_4

申请,集中在元素掺杂、导电涂层涂覆、结构改进、纳米化及制备方法改进等方面.作者所在实验室在这些方面也进行了相关专利的申请^[87-92].未来在磷酸锰锂专利申请方面,可围绕导电率、能量密度、功率密度、振实密度、材料稳定性等提升方面以及前驱体、电池系统至应用方面进行专利网布局,特别是需要加强磷酸锰锂电池匹配的关键材料、电池结构设计、电池组合控制和磷酸锰锂电池应用方面的专利申请.

5 磷酸锰锂正极材料的商业化尝试

目前,磷酸锰锂材料仍处于研究阶段,全球范围内还没有实现规模量产的先例,这主要是由于尚未找到一种合适的解决材料电子电导率和锂离子扩散速率低的简便且易于大规模生产的方法.国际上磷酸锰锂材料的产业化研发主要以 HPL (High Power Lithium)公司和住友大阪水泥公司为代表,其中 HPL 公司的相关技术成果于 2009 年 11 月转让给陶氏化学公司,陶氏化学公司正积极推动磷酸锰锂正极材料的实用化进程.陶氏化学早期采用“多元醇”方法,即在高沸点的多元醇中加热前驱体材料,其材料 0.1C 放电比容量约是 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.日本住友大阪水泥公司使用水热法即在高温高压反应釜中制备材料,所得材料 0.1C 放电容量可达 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.上述合成方法虽能精确控制颗粒大小,但存在着工程放大的难题,难于实现产业化.国内磷酸铁锂正极材料企业也在加紧研发磷酸锰锂材料,包括比亚迪、北大先行、厦门钨业、天津斯特兰、深圳德方纳米和台湾宏瀚等.

6 展望

磷酸锰锂材料相对于磷酸铁锂,需要更小的纳米颗粒和更好的导电层控制(均匀性和导电率)才能充分发挥其电化学性能,这对磷酸锰锂正极材料的大规模制备提出了更大的挑战.另一方面,

纳米颗粒一般需要控制在 50 nm 左右,导致比表面积比较大,极易吸收空气中的水分,使材料在保存过程中出现表面结构劣化的问题,且在软包电池制作过程中由于极片或粉体中水分的存在,易出现软包电池胀气问题,因此在磷酸锰锂电池制作过程中对环境提出了新的要求.对于磷酸锰锂电池的制备工艺,虽然现在人们已经在纳米颗粒粉体制作成电池方面积累了丰富的经验,但是从几百纳米磷酸铁锂粉体到数十纳米磷酸锰锂粉体也需要一个重新探索的过程.

综上所述,单纯采用磷酸锰锂材料作为动力电池还需要在纳米粉体作为电极工艺上进行探索研究,而采用磷酸锰锂与其他材料复合如三元材料、锰酸锂或者 NCA 等正极材料,将会是近期最有可能实现应用的一个重要方向.未来,从正极材料的成本、安全性和循环性等方面综合考虑,再加上数十纳米级材料在电池中的工艺不断完善,复合正极材料中磷酸锰锂所占的比重也将进一步提高,从少量的磷酸锰锂添加到磷酸锰锂材料为主的动力电池将是未来的一个发展趋势.

参考文献(References):

- [1] Pivko M, Bele M, Tchernychova E, et al. Synthesis of nanometric LiMnPO_4 via a two-step technique[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(6): 1041-1047.
- [2] Doh C H, Kim D H, Kim H S, et al. Thermal and electrochemical behaviour of C/ Li_xCoO_2 cell during safety test[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(2): 881-885.
- [3] Liu Y J, Li X H, Guo H J, et al. Electrochemical performance and capacity fading reason of LiMn_2O_4 /graphite batteries stored at room temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 721-725.
- [4] Doi T, Inaba M, Tsuchiya H, et al. Electrochemical AFM study of LiMn_2O_4 thin film electrodes exposed to elevated

- temperatures[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(1): 539-545.
- [5] Mateyshina Yu G, Lafont U, Uvarov N F, et al. Physical and electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel synthesized by different methods[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, 45(5): 602-605.
- [6] Yabuuchi N, Makimura Y, Ohzuku T. Solid-state chemistry and electrochemistry of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2007, 154(4): A314-A321.
- [7] Wang X M(王希敏), Wang X Y(王先友), Luo X F(罗旭芳), et al. $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode materials of lithium-ion battery[J]. *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2006, 18(2):1720-1724.
- [8] Aravindan V, Gnanaraj J, Lee Y S, et al. LiMnPO_4 —A next generation cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(11): 3518-3539.
- [9] Zhou F, Cococcioni M, Kang K, et al. The Li intercalation potential of LiMPO_4 and LiMSiO_4 olivines with $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(11): 1144-1148.
- [10] Zhou F, Kang K, Maxisch T, et al. The electronic structure and band gap of LiFePO_4 and LiMnPO_4 [J]. *Solid State Communications*, 2004, 132(3/4): 181-186.
- [11] Shang S L, Wang Y, Mei Z G, et al. Lattice dynamics, thermodynamics, and bonding strength of lithium-ion battery materials LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$): A comparative first-principles study[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3): 1142-1149.
- [12] Chen J J, Vacchio M J, Wang S J, et al. The hydrothermal synthesis and characterization of olivines and related compounds for electrochemical applications [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 178(31/32): 1676-1693.
- [13] Yonemura M, Yamada A, Kanno R, et al. Comparative kinetic study of olivine Li_xMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn}$) [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(9): A1352-A1356.
- [14] Wan Y(万洋), Zheng Q J(郑莽佶), Lin D M(赁敦敏). Recent development of LiMnPO_4 as cathode materials of lithium-ion batteries[J]. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2014, 72(5): 537-551.
- [15] Fisher C, Prieto V, Islam M. Lithium battery materials LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$): Insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(18): 5907-5915.
- [16] Gardiner G, Islam M. Anti-site defects and ion migration in the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ mixed-metal cathode material [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 1242-1248.
- [17] Islam M, Driscoll D, Fisher C, et al. Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO_4 olivine-type battery material [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(20): 5085-5092.
- [18] Chen J, Vacchio M, Wang S, et al. The hydrothermal synthesis and characterization of olivines and related compounds for electrochemical applications[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 178(31/32): 1676-1693.
- [19] Whittingham M, Yanning S, Lutta S, et al. Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(33): 3362-3379.
- [20] Dong Y Z, Wang L, Zhang S L, et al. Two-phase interface in LiMnPO_4 nanoplates [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 215: 116-121.
- [21] Yamada A, Hosoya M, Chung S, et al. Olivine-type cathodes achievements and problems [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119-121: 232-238.
- [22] Delacourt C, Laffont L, Bouchet R, et al. Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn}$) electrode materials [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(5): A913-A921.
- [23] Yi H H(易惠华), Wu H X(吴海霞), Dai Y N(戴永年), et al. Research progresses on the improvement of the electrochemical performance of LiMnPO_4 as cathode for rechargeable lithium ion battery [J]. *Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*, 2012, 41: 295-300.
- [24] Li S S(李珊珊), Su Z(粟智), Zhang Y H(张艳慧). Progress on LiMnPO_4 positive materials for lithium-ion batteries [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室)*, 2012, 29(6): 3822-3829.
- [25] Li G, Azuma H, Tohda M. LiMnPO_4 as the cathode for lithium batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(6): A135-A137.
- [26] Oh S, Sun Y. Improving the electrochemical performance of $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$ - LiFePO_4 core-shell materials based on an investigation of carbon source effect [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 663-667.
- [27] Zaghbi K, Trudeau M, Guerfi A, et al. New advanced cathode material: LiMnPO_4 encapsulated with LiFePO_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 204: 177-181.
- [28] Oh S, Oh S, Yoon C, et al. High-performance carbon- LiMnPO_4 nanocomposite cathode for lithium batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(19): 3260-3265.
- [29] Dominko R, Bele M, Gaberscek M, et al. Porous olivine composites synthesized by sol-gel technique [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153(2): 274-280.
- [30] Wang Y R, Yang Y F, Yang Y B, et al. Enhanced electro-

- chemical performance of unique morphological LiMnPO_4/C cathode material prepared by solvothermal method [J]. *Solid State Communications*, 2010, 150(1/2): 81-85.
- [31] Wang Y, Yang Y, Yang Y, et al. Fabrication of microspherical LiMnPO_4 cathode material by a facile one-step solvothermal process[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(11): 2139-2142.
- [32] Murugan A V, Muraliganth T, Manthiram A. One-pot microwave-hydrothermal synthesis and characterization of carbon-coated LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, and Co}$) cathodes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156(2): A79-A83.
- [33] Mizuno Y, Kotobuki M, Munakata H, et al. Effect of carbon source on electrochemical performance of carbon coated LiMnPO_4 cathode[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2009, 117(11): 1225-1228.
- [34] Wang H L, Yang Y, Liang Y Y, et al. $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ nanorods grown on graphene sheets for ultrahigh-rate-performance lithium ion batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(32): 7364-7368.
- [35] Qin Z H, Zhou X F, Xia Y G, et al. Morphology controlled synthesis and modification of high-performance LiMnPO_4 cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(39): 21144-21153.
- [36] Li H Q, Zhou H S. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: Present and future[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(9): 1201-1217.
- [37] Clemens O, Haberkorn R, Springborg M, et al. On aliovalent substitution on the Li site in LiMPO_4 : An X-ray diffraction study of the systems $\text{LiMPO}_4\text{-M}_{1-x}\text{PO}_4$ ($= \text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$; $M = \text{Ni, Co, Fe, Mn}$)[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2014, 640(1): 173-183.
- [38] Hu C L, Yi H H, Wang F X, et al. Boron doping at P-site to improve electrochemical performance of LiMnPO_4 as cathode for lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 355-359.
- [39] Wang D, Ouyang C, Drézen T, et al. Improving the electrochemical activity of LiMnPO_4 via Mn-site substitution [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(2): A225-A229.
- [40] Hong J, Wang F, Graetz J, et al. $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$: A cathode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 3659-3663.
- [41] Fang H S, Yi H H, Hu C L, et al. Effect of Zn doping on the performance of LiMnPO_4 cathode for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 71: 266-269.
- [42] Shiratsuchi T, Okada S, Doi T, et al. Cathodic performance of $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M=\text{Ti, Mg and Zr}$) annealed in an inert atmosphere[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 3145-3151.
- [43] Lee J, Park M, Anass B, et al. Electrochemical lithiation and delithiation of LiMnPO_4 : Effect of cation substitution [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 4162-4169.
- [44] Yang G, Ni H, Liu H D, et al. The doping effect on the crystal structure and electrochemical properties of $\text{LiMn}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ ($M=\text{Mg, V, Fe, Co, Gd}$) [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 4747-4755.
- [45] Qin L F, Xia Y G, Cao H L, et al. Effects of Ti additive on the structure and electrochemical performance of LiMnPO_4 cathode material[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 123: 240-247.
- [46] Martha S, Grinblat J, Haik O, et al. $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$: An advanced cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, 48(45): 8559-8563.
- [47] Sun Y, Oh S, Park H, et al. Micrometer-sized, nanoporous, high-volumetric-capacity $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$ cathode material for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(43): 5050-5054.
- [48] Hu L J, Qiu B, Xia Y G, et al. Solvothermal synthesis of Fe-doping LiMnPO_4 nanomaterials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 246-252.
- [49] Wang L, Zhang L W, Li J J, et al. First-principles study of doping in LiMnPO_4 [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(4): 3362-3370.
- [50] Qin L F, Xia Y G, Qiu B, et al. Synthesis and electrochemical performances of $(1-x)\text{LiMnPO}_4 \cdot x\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 239: 144-150.
- [51] Gutierrez A, Qiao R, Wang L, et al. High-capacity, aliovalently doped olivine $\text{LiMn}_{1-x/2}\text{V}_x\text{PO}_4$ cathodes with out carbon coating[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(9): 3018-3026.
- [52] Delacourt C, Poizot P, Morcrette M, et al. One-step low-temperature route for the preparation of electrochemically active LiMnPO_4 powders [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(1): 93-99.
- [53] Drezen T, Kwon N, Bowen P, et al. Effect of particle size on LiMnPO_4 cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174: 949-953.
- [54] Kang B, Ceder G. Electrochemical performance of LiMnPO_4 synthesized with off-stoichiometry[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(7): A808-A811.
- [55] Rangappa D, Sone K, Zhou Y, et al. Size and shape controlled LiMnPO_4 nanocrystals by a supercritical ethanol

- process and their electrochemical properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(39): 15813-15818.
- [56] Zhao M, Fu Y, Xu N, et al. High performance LiMnPO_4/C prepared by a crystallite size control method[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(36): 15070-15077.
- [57] Ji H M, Yang G, Ni H, et al. General synthesis and morphology control of LiMnPO_4 nanocrystals via microwave-hydrothermal route[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(9): 3093-3100.
- [58] Guo H, Wu C Y, Xie J, et al. Controllable synthesis of high-performance LiMnPO_4 nanocrystals by a facile one-spot solvothermal process[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(27): 10581-10588.
- [59] Pieczonka N, Liu Z, Huq A, et al. Comparative study of LiMnPO_4/C cathodes synthesized by polyol and solid-state reaction methods for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 230: 122-129.
- [60] Choi D, Wang D, Bae I, et al. LiMnPO_4 nanoplate grown via solid-state reaction in molten hydrocarbon for Li-ion battery cathode[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2799-2805.
- [61] Dinh H C, Mho S I, Kang Y, et al. Large discharge capacities at high current rates for carbon-coated LiMnPO_4 nanocrystalline cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 189-195.
- [62] Ran L B, Liu X Y, Tang Q W, et al. Grinding aid-assisted preparation of high-performance carbon- LiMnPO_4 [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 14-20.
- [63] Kwon N H, Fromm K M. Enhanced electrochemical performance of < 30 nm thin LiMnPO_4 nanorods with a reduced amount of carbon as a cathode for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 69: 38-44.
- [64] Yamada A, Nishimura S, Koizumi H, et al. Intermediate phases in Li_xFePO_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 972: 257-264.
- [65] Amin R, Balaya P, Maier J. Anisotropy of electronic and ionic transport in LiFePO_4 single crystals[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, 10(1): A13-A16.
- [66] Wang D, Buqa H, Crouzet M, et al. High-performance, nano-structured LiMnPO_4 synthesized via a polyol method [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189: 624-628.
- [67] Rui X H, Zhao X X, Lu Z Y, et al. Olivine-type nanosheets for lithium ion battery cathodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5637-5646.
- [68] Barpanda P, Djellab K, Recham N, et al. Direct and modified ionothermal synthesis of LiMnPO_4 with tunable morphology for rechargeable Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27): 10143-10152.
- [69] Su J, Wei B Q, Rong J P, et al. A general solution-chemistry route to the synthesis LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, and Co}$) nanocrystals with [010] orientation for lithium ion batteries[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184: 2909-2919.
- [70] Wang F, Yang J, Gao P F, et al. Morphology regulation and carbon coating of LiMnPO_4 cathode material for enhanced electrochemical performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(23): 10258-10262.
- [71] Guo B B, Ruan H C, Zheng C, et al. Hierarchical LiFePO_4 with a controllable growth of the (010) facet for lithium-ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2788-2793.
- [72] Zou Q Q, Zhu G N, Xia Y Y. Preparation of carbon-coated $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ cathode material and its application in a novel battery with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 206: 222-229.
- [73] Martha S K, Haik O, Borgel V, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMnPO}_4$ lithium-ion battery systems for load leveling application [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(7): A790-A797.
- [74] Jia X P (贾旭平). The development prospects of lithium ion battery materials[J]. *Chinese Journal of Power Sources (电源技术)*, 2014, 138(5): 803-804.
- [75] Barker J, Saidi M, Saidi M Y, et al. Novel lithium-containing phosphate for use in lithium batteries-where intercalation and de-intercalation of lithium ions takes place at the lithium-containing phosphate electrode during the charge and discharge cycle: US, 5871866[P]. 2004-05-06.
- [76] Goodenough J B, Padhi A, Nanjundaswamy K S, et al. Cathode materials for rechargeable secondary lithium batteries-comprising transition metal compounds with ordered olivine or rhombohedral NASICON structure containing phosphate ions: US, 5910382[P]. 2010-03-11.
- [77] Li G, Yamada A, Li G H. Positive electrode active material for non-aqueous electrolyte cell contains manganese-based phosphoric compound having particular proportion of manganese: JP, 2001307732[P]. 2010-01-07.
- [78] Li G. Positive electrode material and cell comprising the same: JP, 2002151072[P]. 2010-05-05.
- [79] Goto S. Manufacture of positive electrode active material for non-aqueous electrolyte battery, involves mixing lithium phosphate, manganous phosphate and phosphates containing specific metals, and baking mixture at specific temperature: JP, 2004063270-A[P]. 2004-02-26.
- [80] Goto S. Anode active material for anode used in non-aqueous electrolyte battery, contains specific compound having olivine structure: JP, 2004063422-A[P]. 2004-02-26.
- [81] Yoshida J, Jyun Y, Jun Y. Positive electrode active material with olivine structure, for use in lithium secondary battery, comprises lithium (sodium, potassium or rubidium) manganese phosphate with larger inter-layer interval

- of manganese oxide layers: JP, 2009104970[P]. 2009-05-14.
- [82] Isono M, Drezen T, Exnar I, et al. Manufacture of lithium manganese phosphate involves obtaining added dispersion solution, adjusting pH of added dispersion solution, and synthesizing by reacting pH-adjusted dispersion solution by heating under pressure condition: JP, 2007119304 [P]. 2007-05-17.
- [83] Suzuki H, Otsuki K, Hirano M, et al. Active material, useful in lithium-ion secondary battery and as an electrode material for electrochemical devices e.g. metallic lithium secondary batteries and electrochemical capacitor, comprises crystallite of lithium manganese phosphate: JP, 2011009190-A[P]. 2010-12-02.
- [84] Kawamoto M, Tabuchi T, Inamasu N, et al. Active material used for positive electrode of lithium secondary battery for e.g. mobile telephone, comprises lithium-manganese phosphate in which portion of manganese contains cobalt-substituted compound in below specified amount: JP, 2010287450-A[P]. 2010-12-24.
- [85] Kono K, Toyama T. Positive electrode active material for lithium ion secondary battery, comprises lithium manganese phosphate aggregate containing secondary particles formed by adhering primary particles on lithium manganese phosphate: JP, 2010073520-A[P]. 2010-04-02.
- [86] Hieda H, Kihara N, Yanagita Y. Positive electrode active material for lithium ion secondary battery, comprises lithium manganese phosphate aggregate containing secondary particles formed by adhering primary particles on lithium manganese phosphate: JP, 2006318607-A [P]. 2006-11-24.
- [87] Xia Y G(夏永高), Liu Z P(刘兆平), Chen L P(陈立鹏), et al. A lithium manganese phosphate cathode material and its preparation method: CN, 201110271031.7 [P]. 2012-09-26.
- [88] Xia Y G(夏永高), Liu Z P(刘兆平), Chen L P(陈立鹏). A lithium ion battery cathode material, its preparation method, and lithium ion batteries: CN, 201210383549.4 [P]. 2013-01-02
- [89] Xia Y G(夏永高), Liu Z P(刘兆平), Chen L P(陈立鹏). A preparation method of lithium ion battery cathode material: CN, 201210134119.9[P]. 2012-09-12.
- [90] Liu Z P(刘兆平), Xia Y G(夏永高), Chen L P(陈立鹏). Lithium ion battery cathode material and its preparation method: CN, 201210551815.X[P]. 2013-03-20.
- [91] Liu Z P(刘兆平), Xia Y G(夏永高), Chen L P(陈立鹏). A lithium manganese phosphate cathode material and its preparation method: CN, 201210473364.2[P]. 2013-02-13.
- [92] Liu Z P(刘兆平), Xia Y G(夏永高), Chen L P(陈立鹏). A preparation method of lithium ion battery cathode material: CN, 201210556657.7[P]. 2013-04-03.

Research Status and Application Prospects of LiMnPO_4 as A New Generation Cathode Material for Lithium-Ion Batteries

QIN Lai-fen, XIA Yong-gao*, CHEN Li-peng, HU Hua-sheng, XIAO Feng, LIU Zhao-ping*
(Advanced Li-ion Battery Engineering Lab, Ningbo Institute of Materials Technology Engineering (NIMTE),
Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China)

Abstract: Olivine-structured lithium manganese phosphate (LiMnPO_4) has the following advantages: excellent thermal stability, low cost, high safety and environmental benignity. Importantly, the theoretical energy density of LiMnPO_4 is about 20% higher than that of commercialized LiFePO_4 due to its higher Li^+ intercalation potential of 4.1 V (vs. Li^+/Li). Moreover, the high operating voltage of LiMnPO_4 is compatible with present non-aqueous organic electrolytes of lithium-ion batteries. Therefore, LiMnPO_4 is considered as a next generation cathode material for lithium-ion batteries. However, LiMnPO_4 suffers from poor electronic conductivity and low lithium diffusivity, resulting in its low discharge capacity and poor rate capability. And these intrinsic disadvantages hinder LiMnPO_4 from its practical applications in lithium-ion batteries. In this paper, recent researches in the modifications including carbon coating, ion doping, nanoization and crystalline morphological controlling, full cells, patent situation and commercial progress are reviewed. The prospects of its future development are also predicted. Particularly, the experimental data by Advanced Li-ion Battery Engineering Lab fully proves that LiMnPO_4 has the feasibility of applying in lithium batteries of HEVs or EVs. LiMnPO_4 composite such as LiMnPO_4 /ternary cathode materials could be most likely to be realized in the near future.

Key words: lithium-ion batteries; high-energy density; lithium manganese phosphate; cathode material