

# 磷酸锰铁锂电池材料发展状况分析

钊现花

江苏电科环保有限公司

DOI:10.12238/eep.v7i12.2360

**[摘要]** 本文围绕磷酸锰铁锂电池材料展开,先是介绍其产生的背景情况,涵盖研发初衷等方面。接着阐述常见的合成方法,梳理其制备的不同路径。随后分析当前磷酸锰铁锂的市场情况,包括产业化进程及市场应用情况等内容。最后对其未来发展趋势进行展望,探讨在新能源等相关产业发展趋势下,磷酸锰铁锂可能迎来的机遇与挑战,旨在为相关从业者及关注者提供全面的参考信息。

**[关键词]** 磷酸锰铁; 发展优势; 技术分析

中图分类号: TM912 文献标识码: A

Analysis of the development status of lithium ferromanganese phosphate battery materials

Xianhua Zhao

Jiangsu Dianke Environmental Protection Co., LTD.

**[Abstract]** This paper focuses on the lithium iron phosphate battery material, first introducing the background of its generation, covering the original intention of research and development and other aspects. Then explain the common synthesis methods, and comb out the different paths of their preparation. Subsequently, the current market situation of lithium iron phosphate is analyzed, including the industrialization process and the market application situation. Finally, the future development trend is discussed, and the opportunities and challenges that lithium iron phosphate may face under the development trend of new energy and other related industries are discussed, aiming to provide comprehensive reference information for relevant practitioners and followers.

**[Key words]** ferromanganese phosphate; development advantage; technical analysis

## 引言

(1) 磷酸锰铁材料来源。目前锂离子正极材料钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂被广泛地研究。其中由GE课题组提出的磷酸铁锂具有原料来源丰富、价格低廉和循环稳定性等特点,被认为具有较好的发展前景的锂离子电池正极材料之一。但磷酸铁锂电池能量密度最高达161.27Wh/kg,但近几年并没有太大变化,主要是因为磷酸铁锂电池的使用电压只有3.2V,同时具有倍率性能的不足和电导率低的特点,故不能满足高能量动力电池的要求,这就限制了它的进一步发展。目前有两种方法提高比能量,例如寻找比容量较高的正极材料和提高材料的工作电压。相对于LiFePO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub>的循环稳定性较弱,但是它也具有独有的优点,比如成本低、材料成熟、自放电率低,使用电压较高(3.8V)等,因此磷酸锰铁材料有望打破瓶颈。

(2) 磷酸锰铁锂发展优势。磷酸锰铁锂相比三元材料具备更低的成本、更高的循环次数以及更稳定的结构。根据Wind数据披露,钴和镍的市场价格远高于锰元素,因此三元材料的成本会高于磷酸锰铁锂。另外磷酸锰铁锂的循环寿命高达2000次,而三

元材料的循环寿命仅在800次-2000次之间,差距较为明显。从结构来看,相比层状结构的三元材料,具有橄榄石结构的磷酸锰铁锂在充放电过程中会更加稳定,即使在充电的过程中锂离子全部脱出,也不会存在结构崩塌的问题。同时磷酸锰铁锂中P原子通过P-O强共价键形成PO<sub>4</sub>四面体,O原子很难从结构中脱出,这也使得磷酸锰铁锂具备很高的安全性和稳定性。

磷酸锰铁锂相比磷酸铁锂具备高电压、高能量密度以及更好的低温性能。磷酸锰铁锂和磷酸铁锂理论容量相同(170mAh/g)<sup>[1]</sup>,但磷酸铁锂的电压平台只有3.4V,而磷酸锰铁锂最高可达4.1V,且位于有机电解液体系的稳定电化学窗口,这也使磷酸锰铁锂具备更高的能量密度上限。而且当磷酸锰铁锂的实际容量与磷酸铁锂相同时,磷酸锰铁锂能量密度可以比磷酸铁锂提高15%。低温性能方面,以德方纳米的产品为例,其各类纳米磷酸铁锂产品在-20℃时容量保持率平均约在67%,但其磷酸锰铁锂在-20℃下容量保持率约为71%,与质量占比15%的三元材料混合时-20℃容量保持率可以达到74%左右。

目前,电池厂与正极厂希望能够从技术层面上进一步提升电池的能量密度。此前由于磷酸锰铁锂性能以及生产难度等问题

题沉寂了许久,但磷酸铁锂电池能量密度接近极值,以及锰铁锂电池技术不断突破等因素共振,多家厂商因其经济性又开始关注磷酸锰铁锂。

(3) 磷酸锰铁锂发展限制因素。LMFP作为LFP的“升级版”,虽继承了LFP低成本、高热稳定性、高安全性等优点,弥补了其能量密度低、低温稳定性较差等缺点,但LMFP也存在导电性能、倍率性能以及循环性能较差等问题<sup>[2]</sup>。

磷酸锰铁锂的结构特性决定了其导电性差和锂离子扩散速率低,进而影响其倍率性能。磷酸锰铁锂具有六方密堆结构<sup>[3,4]</sup>, $\text{FeO}_6$ 和 $\text{MnO}_6$ 位于八面体上,并通过 $\text{PO}_4$ 四面体交叉连接,不存在连续的 $\text{FeO}_6(\text{MnO}_6)$ 共棱八面体网络,这使得其导电性很差。同时 $\text{PO}_4$ 四面体位于 $\text{FeO}_6(\text{MnO}_6)$ 八面体之间,阻塞了锂离子扩散通道,限制其只能在一维通道中运动,导致锂离子扩散速率比较低,表现出较差的倍率性能。这些缺点导致磷酸锰铁锂无法完全发挥其电化学性能,也因此限制了其进一步的大规模应用。

(4) 磷酸锰铁锂改性技术分析。解决LMFP材料固有缺陷主要从两方面入手:一是合适的锰铁比例能够全面提升LMFP电化学性能。二是纳米化、掺杂、包覆等改性技术改善LMFP材料电化学性能<sup>[5]</sup>。

磷酸锰铁锂材料中锰铁比例的不同,会导致材料的电化学性能和物理形态的差异。随着锰离子占比的提升,电池的能量密度和电压都能得到相应提升,但是此时材料会出现大量的孔隙和缺陷,大量的缺陷和孔隙可能会延长锂离子的嵌入和迁出时间,故会降低离子迁移的速率。另一方面,铁含量提升能够带动锂电池导电性和倍率性能的提高,然而过多的铁元素掺杂会使磷酸锰铁锂电压提升效果有限,从而导致能量密度较磷酸铁锂优势不明显。目前对于最佳的锰铁比没有统一的定论,据反馈,锰铁比为4:6左右时具有较为理想的能量密度。

碳包覆、掺杂、纳米化等措施单一或协同作用可以针对磷酸铁锰锂的缺点进行性能改良。

碳包覆能有效提升材料导电性能和循环性能。将导电材料包覆在磷酸锰铁锂材料表面能够构建导电网络,增加材料的导电性能和电池的倍率性能。此外,碳包覆可以有效阻止磷酸锰锂颗粒进一步长大以及阻止电解液中HF对正极材料的侵蚀作用,提高正极材料的循环性能。选择合适的碳含量在碳包覆过程中较为重要,过高的碳含量会使材料的克容量大幅下降,过低的碳含量会影响材料的导电性能和电池的倍率性能。

离子掺杂是从晶格内部改变材料的导电性和离子扩散性能,掺杂离子可使晶格产生缺陷,并可抑制姜泰勒(John-Teller)效应,从而提高材料性能。目前来看,由于 $\text{Mg}^{2+}$ 的半径小于 $\text{Mn}$ 和 $\text{Fe}$ ,掺杂 $\text{Mg}^{2+}$ 的方法应用和研究最为广泛,此结构中 $\text{LiO}_6$ 八面体的 $\text{Li}-\text{O}$ 共价键键长变长,较大间隙有利于锂离子迁移,提升了材料的导电性能,也有利于材料容量的发挥。同时,镁离子大小介于二价和三价锰离子之间,可过渡二价锰到三价锰的转化,锰元素价态转换造成的结构坍塌问题可以得到缓解,材料结构变得更加稳固,锰溶出得到有效抑制。

纳米化通过机械球磨、控制煅烧温度等方法来减小材料晶体粒径,从而缩短锂离子扩散路径,锂离子迁移的效率得到提升,从而提升了材料的倍率性能。减小晶体粒径的同时,材料的比表面积得到提升,从而增大与电解液的接触界面,电极界面阻抗降低,从而电化学性能也得到相应的改善。

## 2 合成方法

近年来,磷酸锰铁锂电池正极材料合成方法研究颇多,有溶胶凝胶法、固相反应法、溶剂热法、喷雾干燥法和共沉淀法,研究者们采用不同的制备方法,制备出来的材料的性能及特点也存在较大的区别。

### 2.1 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法一般在常温条件下进行,反应条件温和,组分比例也比较容易控制,通过试验可以得到尺寸均一的材料,但此方法有个缺点,前驱体需要较长时间的退火过程,干燥过程比较复杂。Nguyen TTD等使用碳纳米管为碳源,采用溶胶凝胶法合成复合材料,在氮气氛围下进行退火。经过表征 $\text{LiFe}_{x}\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 材料颗粒尺寸随着x值增加而逐渐减小。其他研究者也用这种方式合成了相当性能的前驱体<sup>[6]</sup>。

### 2.2 固相反应法

固相反应法是将不同的原辅料按照一定比例混合均匀,之后在高温条件下长时间烧结合成所需的材料,最后得到的材料会存在颗粒尺寸较大、分布不均匀等问题。但这种制备的方法非常容易在工业生产过程中实施,所以会被工业中应用。<sup>[7]</sup>

### 2.3 溶剂热法

溶剂热中溶剂可以分为有机溶剂和无机溶剂,无机溶剂中,水作为溶剂最为常见。其基本原理都是一样的,将物料加入无机/有机溶剂后搅拌、混合在一起,在高温下反应一定时间。Yang Yang等用水热法制备了前驱体材料,通过性能和结构分析,用 $\text{Fe}^{3+}$ 部分取代 $\text{Mn}^{3+}$ 可以引起晶体局部结构上的几何变化,这与电化学性能的改善是有关系的。

### 2.4 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将液相混合充分反应均匀后,通过喷雾干燥机,将浆料进行造粒、干燥完毕得到前驱体,再进行烧结等处理得到球型材料,此方法适合大规模商业化生产<sup>[8]</sup>。

### 2.5 共沉淀法

共沉淀法可以得到颗粒为纳米级别、化学成分均一和粒径分布均匀的产品材料。Wenchao Yang等采用辅助共沉淀法制备了电池材料,该材料具有非常优异的大倍率性能,并且低温性能也表现较佳。

## 3 市场现状

### 3.1 磷酸锰铁锂产业化进程

LMFP作为LFP重要升级方向,众多锂电企业均已开始进行相关专利的研发及产线布局。目前磷酸锰铁锂相关专利数量逐年攀升,截至2022年4月,国内关于LMFP的相关专利数量为221项,对比以往相关专利申请数量增长迅速,根据申请日统计,2020年有30项,2021年有33项。

头部电池企业均布局有磷酸锰铁锂材料,宁德时代推出M3P新型磷酸盐系材料,中创新航提出OS高锰铁锂技术,比亚迪、国轩高科、亿纬锂能、孚能科技、欣旺达等也均储备有相关技术;正极材料厂商陆续加入锰铁锂推动产业化发展,德方纳米产业化进度较快,11万吨已于2022年9月正式投产,并新增规划建设年产33万吨新型磷酸盐系正极材料生产基地。容百科技、当升科技等也通过外延并购与自主研发推进锰铁锂的产业化进度。天能股份、星恒电源的锰铁锂产品陆续开始应用于两轮电动车。

### 3.2 市场应用情况

随着碳包覆、纳米化等改性技术的进步,磷酸锰铁锂电池续航及安全性良好的优势越发明显,产业化进程开始加速。目前拥有磷酸锰铁锂技术储备的厂商包括星恒电源、比亚迪、宁德时代、国轩高科等。大部分企业主要还是以投资布局和专利技术研发为主。而天能股份已经推出超能锰铁锂电池电动两轮车,能量密度高出磷酸铁锂电池17%,在低温-20°C下仍能有85%的容量保持率。光宇出行也在两轮车换电网点中布局并应用,推出了三个系列的磷酸锰铁锂电池,能量密度较市面上的其他电池提升30%,体积减小25%,重量减少30%。

磷酸锰铁锂电池的大范围应用尚在初期阶段,大众层面的普及程度暂时不高。这种新型电池的实际应用效果如何,是否能够达到理论效果,目前的用户反馈数据较少。从已投入两轮电动车市场应用的天能股份和光宇出行两家企业来看,天能股份协同推出的磷酸锰铁锂电池主要面向C端大众用户,调研用户反馈的难度较高;光宇出行的两轮车换电主要面向B端外卖骑手,用户相对比较集中,可以从换电网点和骑手反馈调研中一探磷酸锰铁锂电池的实际应用效果。从参与调研的人群反馈来看,超50%以上的用户表示光宇出行的电池实际续航在80-90KM之间;25.97%的用户表示续航里程在70-80KM之间;1.91%的用户表示续航可达90KM以上。

总体来看,磷酸锰铁锂的产品性能、能量密度等优势比较突出,产品盈利性较好,未来市场扩张可能达到极高的速度。例如江苏响水经济开发区3月5日消息称,总投资50亿元的年产20万吨磷酸锰铁锂正极材料项目已落户江苏盐城响水县。不仅光宇出行全方位布局了磷酸锰铁锂电池生产和应用,还将有更多汽车企业、电池企业乃至地方政府陆续入局,或将为电池行业的未来带来不一样的竞争格局。

### 4 结论与展望

磷酸锰铁锂复合性强,应用范围广,发展潜力大。按材料应用方式划分,它未来主要发展方向有两个:一是纯纯磷酸锰铁锂电池的产业化应用。磷酸锰铁锂电池相对于三元电池,安全性更高、成本优势更明显,相对于LFP磷酸铁锂,能量密度更高,因此会逐步或部分替代铁锂和中低镍三元材料,主要应用于储能市场和中低端动力市场。二是与其他材料复合使用,取长补短,提升材料整体性能。由于磷酸锰铁锂LMFP粒径小,可以嵌入到NCM、LCO等材料结构中构成新型材料,综合各自优势,全面提升材料性能。

### [参考文献]

- [1]黄勇平.高性能磷酸铁锰锂正极材料的制备及其性能研究[D].北京:钢铁研究总院,2015.
- [2]Morgan D,Vandervenr A.Li conductivity in  $LixMPo_4$  olivine materials electrochem[J].Solid State Lett,2014,7(7):A30–A32.
- [3]高美玲.磷酸铁锰锂正极材料研究[D].天津:天津师范大学,2022.
- [4]安立伟.磷酸铁锰锂材料的制备与性能研究[D].天津:河北工业大学,2019.
- [5]Prosini PP,Lisi M,Zane D,etal.Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO<sub>4</sub>[J].Solid State Ionics,2012,148(1–2):45–51.
- [6]Kim J K,Vijaya R,Zhu L,etal.Improving electrochemical properties of porous iron substituted lithium manganese phosphophosphate in additive addition electrolyte[J].J Power Source,2015,275:106–110.
- [7]Wang Zhaojun,Yuan Lixia,Zhang WX,etal.LiFe0.8Mn0.2PO<sub>4</sub>/C cathode material with high energy density for lithium-ion batteries[J].J Alloys and Compounds,2012,532(8):25–30.
- [8]Mi Yingying,Gao Ping,Liu Wen,etal.Carbon nanotube-loaded mesoporous LiFe0.6Mn0.4PO<sub>4</sub>/C microspheres as high performance cathodes for lithium-ion batteries[J].J Power Source,2014,267(3):459–468.

### 作者简介:

钊现花(1989--),女,汉族,河南周口人,硕士,职称:中级工程师,研究方向:应用化学。