

# 球形纳米晶 $\text{LiFePO}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备及电池研究

高 剑, 应皆荣, 姜长印, 万春荣

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

**摘要:** 分别通过“控制结晶”和“外凝胶”工艺合成了球形纳米晶  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  材料. 通过 XRD、SEM、比表面及电化学性能测试等分析手段表明, 合成的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  材料均为纳米一次粒子(晶粒)组成的球形二次粒子(颗粒), 具有较大的比表面积, 振实密度分别达到  $1.25$  和  $1.71\text{ g/cm}^3$ ;  $1\text{C}$  倍率下的首次放电比容量分别达到  $144.0$  和  $144.2\text{ mAh/g}$ , 并表现出优良的循环性能. 以  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  为正负极材料组成的  $1.8\text{ V}$  锂离子电池具有平稳的充放电电压平台和优异的循环性能.

**关键词:** 锂离子电池;  $\text{LiFePO}_4$ ;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 球形

**中图分类号:** TM912

**文献标识码:** A

## Preparation of Spherical Nanocrystal $\text{LiFePO}_4$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Investigation of the $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Cell

GAO Jian, YING Jie-Rong, JIANG Chang-Yin, WAN Chun-Rong

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

**Abstract:** The spherical nanocrystal  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  are synthesized *via* “controlled crystallization” and “outer gel” technics, respectively. XRD, SEM, BET testing and the determination of the electrochemical properties show that the  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  particles are spherical nanocrystals. The products exhibit great specific surface area. The tap-densities of spherical  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  powders are as high as  $1.25$  and  $1.71\text{ g/cm}^3$ , respectively. The initial discharge specific capacities of the  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  reach  $144.0$  and  $144.2\text{ mAh/g}$  at  $1\text{C}$  rate. The materials also exhibit excellent cycle performance. A  $1.8\text{ V}$  lithium-ion battery composed of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  shows a quite flat operating voltage of  $1.8\text{ V}$  with excellent cycleability.

**Key words:** lithium-ion battery;  $\text{LiFePO}_4$ ;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; spherical

对动力型锂离子电池来说, 正极材料的成本、循环性能、安全性十分重要. 初步研究表明<sup>[1]</sup>, 正交橄榄石结构的  $\text{LiFePO}_4$  正极材料原料廉价, 结构稳定, 安全性能极佳(O与P以强共价键牢固结合, 使材料很难析氧分解), 循环性能和热稳定性明显优于其它正极材料; 充电时与碳负极材料配合时的体积效应好; 与大多数电解液体系相容性好, 储存性能好; 无毒. 因此, 该材料可望成为动力型锂离子电池理想的正极材料.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料同样具有充放电电压平稳, 首次库仑效率高, 与电解液相容性好, 循环稳定性好等优点, 近几年来, 人们对高安全性锂离子电池的需求引发了对该材料研究的热潮<sup>[2]</sup>.

磷酸铁锂和钛酸锂材料的优点很突出, 但也存在

导电性和动力学性能较差, 堆积密度低的缺点, 制约了它们的实际应用. 当前, 人们的研究注意力集中在解决电导率低这一领域, 通常采取的措施有: 在  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  颗粒间掺入导电材料或在颗粒表面包覆导电材料以提高材料的电子电导率<sup>[3,4]</sup>; 进行离子掺杂以提高电导率<sup>[5-6]</sup>; 合成纳米尺寸的粉末颗粒以缩短  $\text{Li}^+$  的扩散距离<sup>[7-9]</sup>. 这些措施都取得了显著成效, 然而, 这两种材料堆积密度低的缺点一直受到人们的忽视和回避, 尚未得到有效解决. 研究和实际应用表明<sup>[10]</sup>, 球形产品不仅具有堆积密度高、体积比容量大等优点, 而且还具有优异的流动性、分散性和可加工性能, 有利于制作正极材料浆料和电极片的涂覆, 提高电极片质量.

钛酸锂负极材料除了在薄膜微型锂离子电池<sup>[11]</sup>的开发中引起人们的兴趣外,对其可能应用于动力电池(如:高功率混合动力车电池)和高安全领域电池也寄予希望<sup>[12]</sup>.  $\text{LiFePO}_4$  正极材料与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  负极材料可组成高安全性稳压电源,在军事、医学、航空航天等领域具有潜在的市场前景.

本工作通过颗粒的球形化来提高材料的堆积密度;通过在球形颗粒内部均匀掺碳及表面包碳来提高其导电性并抑制晶粒生长;采用独特的控制结晶工艺和“外凝胶”工艺制备球形  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ;并对  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  组成的电池进行了研究.

## 1 实验

### 1.1 高密度、高导电性磷酸铁锂和钛酸锂的结构设计

为了制备出具有高密度和高导电性的磷酸铁锂和钛酸锂材料,主要的结构设计思路为:(1)通过材料粉末颗粒的球形化来提高材料的堆积密度.(2)通过减小材料晶粒的大小,合成具有纳米尺寸的晶粒,尽量缩短  $\text{Li}^+$  的扩散距离,提高材料的锂离子电导率和材料利用率.(3)通过一次粒子(晶粒)纳米化、二次粒子(颗粒)球形化,并在球形颗粒内部掺入导电材料及表面包覆来同时提高材料的导电性和堆积密度.

### 1.2 球形前驱体的制备

采用控制结晶工艺制备球形掺碳磷酸铁前驱体.分别将配制的  $2\text{mol/L Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  与导电碳黑的混合悬浮溶液、 $2\text{mol/L H}_3\text{PO}_4$  溶液和  $3\text{mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液连续输入控制结晶反应器中,反应液在充满反应器后自然溢流排出.严格控制反应体系的温度、pH、搅拌强度、固液比和流体力学条件,使  $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  晶体均匀析出,同时使  $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  晶体的成核和生长速度保持合适的比例.在此条件下,从溶液中不断析出的  $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  即可经成核、长大、集聚和融合过程逐渐生长成大小合适的球形颗粒;分散于溶液中的导电碳黑在  $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  球形颗粒长大过程中被均匀地夹带于球形颗粒内部.用容器接收溢流出的反应液,经固液分离、洗涤、干燥后得到球形掺碳  $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  粉末,再将粉末在  $520^\circ\text{C}$  热处理  $4\text{h}$  后得到球形  $\text{FePO}_4/\text{C}$  前驱体.若原料液中不加入导电碳黑,则制备的前驱体为球形纯相  $\text{FePO}_4$  粉末.采用“外凝胶”工艺制备掺碳球形水合氧化钛前驱体<sup>[2]</sup>.

### 1.3 高密度、高导电性材料的合成

按化学计量比将球形  $\text{FePO}_4/\text{C}$  或纯相  $\text{FePO}_4$  前

驱体和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  充分混合均匀,并加入摩尔量为铁离子 2 倍的蔗糖,在氮气气氛下于  $800^\circ\text{C}$  热处理  $16\text{h}$ ,通过高温碳热还原反应,  $\text{Fe}^{3+}$  被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,得到完全由单分散球粒组成的掺碳或不掺碳  $\text{LiFePO}_4$  粉体.

同样通过与文献[2]相同的热处理方法合成完全由单分散球粒组成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体.

### 1.4 组装实验电池

将活性材料粉末、乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE)按质量比 8:1:1 的比例混合均匀,用压片机压成厚度约为  $0.6\text{mm}$  的薄片,裁剪成  $\phi 9\text{mm}$  的圆片后,在  $120^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内干燥  $24\text{h}$ . 半电池测试材料性能时,以制作的电极片为电池正极,以金属锂片为负极;全电池测试时,分别以  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  电极片为正负极.隔膜用 Celgard2400 微孔聚丙烯膜,电解液为  $1\text{mol/L LiPF}_6$  的 EC+DEC(1:1)溶液,在充满干燥氩气(湿度  $<5 \times 10^{-6}$ )的手套箱内组装成实验电池.

### 1.5 性能测试

用 X 射线衍射仪(D/max-rB,日本理学)对前驱体及  $\text{LiFePO}_4$  进行相分析;用扫描电镜(TSM6301F,日本电子)观察样品的微观形貌;用比表面测试仪(Builder SSA-4200)测定样品的比表面值;用 LAND 电池测试系统(武汉兰电电子有限公司)对实验电池进行恒流充放电循环测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

掺碳与不掺碳  $\text{LiFePO}_4$  粉末样品的 XRD 图谱如图 1 所示.从图中相分析结果可知,样品的主要衍射峰与标准谱图完全对应,说明在该制备工艺条件下的目标产物为  $\text{LiFePO}_4$ .通过计算,不掺碳黑样品的(020)晶面微晶尺寸为  $42.0\text{nm}$ ,掺碳后,(020)晶面微晶尺寸下降到  $38.4\text{nm}$ .可见,在球形颗粒内部掺入碳

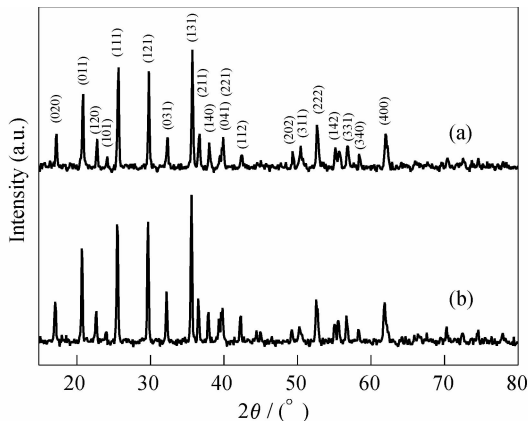


图1 掺碳与不掺碳  $\text{LiFePO}_4$  粉末的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{LiFePO}_4$  powders  
(a)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  powders; (b)  $\text{LiFePO}_4$  powders

后,晶粒尺寸明显减小. 晶粒尺寸的减小为  $\text{Li}^+$  的扩散提供了更短的通道,有助于电化学性能的改善.

## 2.2 SEM 形貌分析

掺碳球形  $\text{FePO}_4$  前驱体粉末及经过热处理后得到的掺碳  $\text{LiFePO}_4$  样品的扫描电镜图像分别如图 2 ((a) 和 (b)) 和图 3 ((a) 和 (b)) 所示.

由图 2 可见,掺碳球形  $\text{FePO}_4$  前驱体颗粒基本为球形或类球形,颗粒表面光滑,粒径在  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  之间,平均粒径为  $9 \mu\text{m}$  左右,前驱体粉末的振实密度为  $1.3 \text{g}/\text{cm}^3$ . 相比于前驱体粉末,经过热处理后得到的掺碳  $\text{LiFePO}_4$  产品颗粒也基本呈球形,粒径几乎没有变化;球体表面不再光滑,颗粒之间有散落的蔗糖裂解碳存在. 经测试,掺碳  $\text{LiFePO}_4$  样品的振实密度为  $1.25 \text{g}/\text{cm}^3$ ,因为颗粒间少量碳的残留,产品振实密度较前驱体有所下降,但仍高于采用传统固相反应法和溶胶-凝胶法制备的非球形产品的振实密度.

通过比表面测试可知,掺碳后球形  $\text{LiFePO}_4$  粉末的比表面积有了较大的提高. 相比于不掺碳时的  $8.32 \text{m}^2/\text{g}$ ,掺碳后样品的比表面积为  $44.68 \text{m}^2/\text{g}$ . 较大的比表面积有助于活性材料与电解液的充分接触,从而有助于锂离子在活性材料与电解液间的传输.

同样,采用“外凝胶”—热处理工艺合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  产品相比于不掺碳时,其比表面积由  $0.32 \text{m}^2/\text{g}$  增大到  $8.13 \text{m}^2/\text{g}$ .

## 2.3 电化学性能测试

图 4 为掺碳  $\text{LiFePO}_4$  样品在不同充放电倍率下的首次充放电曲线. 通过测试发现,碳黑在  $2.5 \sim 4.0 \text{V}$  之间具有很小的充放电容量,说明碳黑在此电压范围内几乎不能嵌入  $\text{Li}^+$ ,它只是为  $\text{Li}^+$  和电子进出  $\text{LiFePO}_4$  晶体提供通道. 由图 4 可见,当充放电倍率为  $0.05\text{C}$  时,掺碳  $\text{LiFePO}_4$  样品的首次放电比容量为  $167.8 \text{mAh}/\text{g}$ ,已基本接近理论容量;当充放电倍率为  $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$ 、 $3.0$ 、 $4.0\text{C}$  时,样品首次放电比容量分别为  $154.6$ 、 $144.0$ 、 $129.0$ 、 $117.0$  和  $101.0 \text{mAh}/\text{g}$ . 碳黑本身具有较好的导电性,另外,碳黑的掺入还抑制了  $\text{LiFePO}_4$  晶粒的生长,更小的晶粒尺寸缩短了  $\text{Li}^+$  的扩散路径,加上掺碳后比表面积增大,增大了活性材料与电解液的接触面积,从而有助于锂离子在活性材料与电解液间的传输. 所以掺碳后  $\text{LiFePO}_4$  材料的导电性已得到较大改善. 图 5 为掺碳  $\text{LiFePO}_4$  样品在不同充放电倍率下的循环性能曲线. 由图可见,依次在  $0.05$ 、 $0.50$  和  $1.0\text{C}$  倍率下经过 20 次充放电循环,以及在  $2.0$  和  $4.0\text{C}$  倍率下经过 5 次充放电循环,产品都保持了较高的容量保持率.

可见,实验制备出的掺碳  $\text{LiFePO}_4$  产品不仅具有较高的振实密度,而且还有较好的大电流充放电性能,实现了高密度与高导电性的结合. 以实验制备出

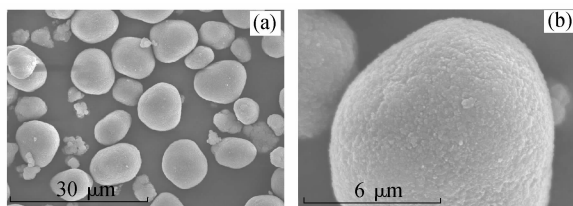


图 2 掺碳球形  $\text{FePO}_4$  前驱体粉末的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the spherical powders of  $\text{FePO}_4/\text{C}$  precursor

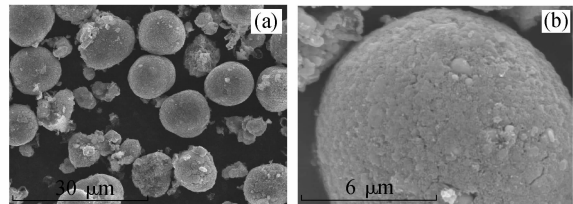


图 3 掺碳球形  $\text{LiFePO}_4$  粉末的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the spherical  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  powders

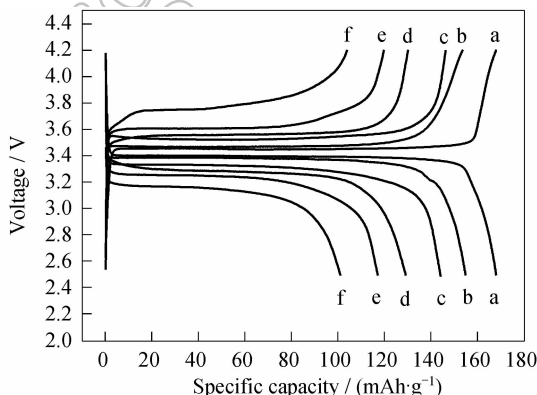


图 4 掺碳  $\text{LiFePO}_4$  样品在不同充放电倍率下的首次充放电曲线

Fig. 4 First charge-discharge curves of the  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  sample at different rates

(a)  $0.05\text{C}$ ; (b)  $0.5\text{C}$ ; (c)  $1.0\text{C}$ ; (d)  $2.0\text{C}$ ; (e)  $3.0\text{C}$ ; (f)  $4.0\text{C}$

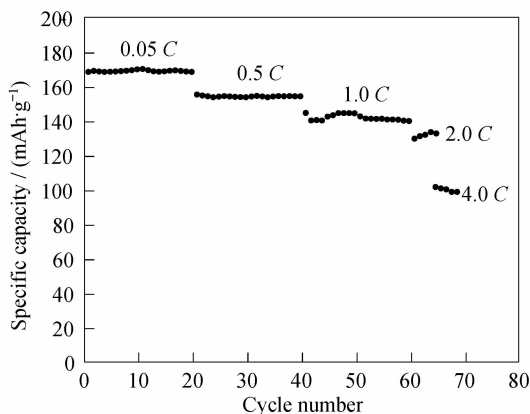


图 5 掺碳  $\text{LiFePO}_4$  样品在不同充放电倍率下的循环性能曲线

Fig. 5 Specific discharge capacity dependence on cycle number of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  sample at different rates

的球形掺碳  $\text{LiFePO}_4$  产品为正极材料,负极材料采用文献[2]制备的球形掺碳  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  产品,可组成  $\text{LiFePO}_4/$

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全电池. 本实验中, 全电池的负极稍过量, 因此电池的比容量是通过正极活性材料计算的.

图6为 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池活化后的首次充放电曲线. 由图可见,  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的放电电压为1.8V左右, 在充放电电流为0.2mA时(对应的电流密度为 $0.32\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $36.0\text{mA}/\text{g}$ ,  $\text{C}/3$ ), 电池的首次放电比容量为 $115\text{mAh}/\text{g}$ . 在充放电电流为1.0mA时(对应的电流密度为 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $180.0\text{mA}/\text{g}$ ,  $2.0\text{C}$ ), 电池的首次放电比容量为 $94\text{mAh}/\text{g}$ . 并且电池都表现出优良的充放电电压平台. 图7为 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的循环性能曲线. 由图可见, 在 $\text{C}/3$ 倍率下充放电时, 电池循环100次后的放电比容量约为 $100\text{mAh}/\text{g}$ ; 在 $2.0\text{C}$ 倍率下充放电时, 电池循环100次后放电比容量约为 $90\text{mAh}/\text{g}$ , 表现出较好的大电流充放电能力

力和循环性能.

### 3 结论

以硝酸铁、磷酸、氨水和导电碳黑为原料, 通过“控制结晶”工艺制备出掺碳球形前驱体, 与碳酸锂、蔗糖混合均匀后再通过一定的热处理制备了高密度、高导电性球形 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 正极材料; 以 $\text{TiCl}_4$ 和导电碳黑为原料, 通过“外凝胶”—热处理工艺制备了球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 负极材料. 两种产品颗粒均呈球形、流动性好; 两种粉末颗粒都是由纳米化的一次粒子(晶粒)和球形化的二次粒子(颗粒)组成, 具有较高的振实密度和较大的比表面积; 并且表现出优良的电化学性能,  $1\text{C}$ 倍率下的循环比容量分别达到140和 $130\text{mAh}/\text{g}$ . 分别以 $\text{LiFePO}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为正负极材料可组成单体1.8V锂离子电池, 该单体电池具有平稳的充放电电压平台和优异的大电流循环性能.

### 参考文献:

- [1] 卢俊彪, 张中太, 唐子龙, 等. 稀有金属材料与工程, 2004, **33**(7): 679-683.
- [2] Gao J, Ying J R, Jiang C Y, et al. *J. Power Sources*, 2007, **166**(1): 255-259.
- [3] Wang G X, Bewlay S L, Konstantinov K, et al. *Electrochimica Acta*, 2004, **50**(2-3): 443-447.
- [4] Christensen J, Srinivasan V, Newman J. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**(3): A560-A565.
- [5] Shi S Q, Liu L J, Ouyang C Y, et al. *Physical Review B*, 2003, **68**(19): Art. No. 195108.
- [6] Guerfi A, Charest P, Kinoshita K, et al. *J. Power Sources*, 2004, **126**(1-2): 163-168.
- [7] Amatucci G G, Badway F, Pasquier A D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**(8): A930-A939.
- [8] Liu H, Fu L J, Zhang H P, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, **9**(12): A529- A533.
- [9] Wang G J, Gao J, Fu L J, et al. *J. Power Sources*, 2007, **174**(2): 1109-1112.
- [10] 应皆荣, 高剑, 姜长印, 等(YING Jie-Rong, et al). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(2): 291-297.
- [11] Kanamura K, Akutagawa N, Dokko K. *J. Power Sources*, 2005, **146**(1-2): 86-89.
- [12] Christensen J, Srinivasan V, Newman J. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**(3): A560-A565.

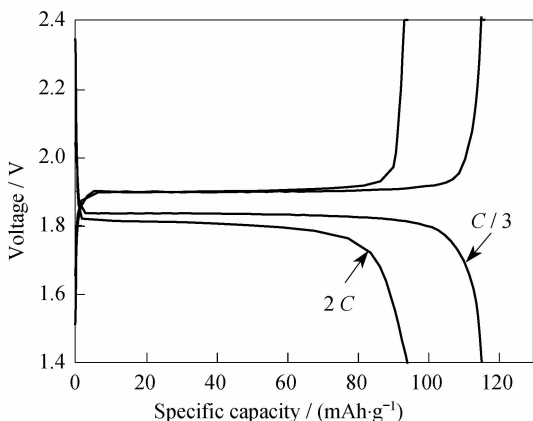


图6  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的首次充放电曲线

Fig. 6 First charge-discharge curves of the  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cell

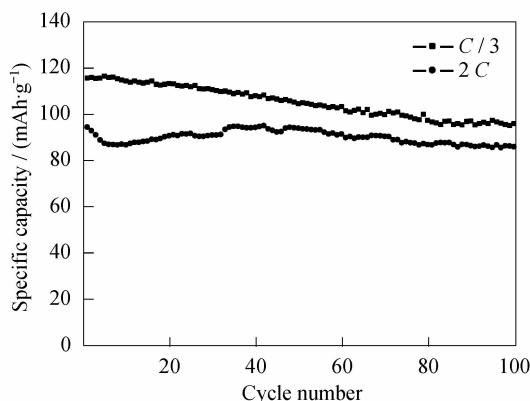


图7  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的循环性能曲线

Fig. 7 Specific discharge capacity dependence on cycle number of the  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cell