

文章编号:1673-9981(2010)04-0292-05

锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备工艺研究

王英¹, 唐仁衡¹, 肖方明¹, 肖志平^{1,2}

(1. 广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东 广州 510650; 2. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要:本文主要研究了不同锂源、钛源制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的反应过程,同时对不同制备工艺合成材料的晶体结构进行分析。研究表明:采用 Li_2CO_3 和微米级锐钛型 TiO_2 制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为单一相的面心立方尖晶石结构,煅烧工艺条件为 600 °C 保温 8 h,研磨后,800 °C 保温 2 h,该条件还有待于材料电性能测试结果的进一步验证。

关键词:锂离子电池; 负极材料; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 制备
中图分类号: TM912.9; TM531

文献标识码: A

与现有锂离子电池用碳负极材料相比,尖晶石型钛酸锂具有在充放电过程中骨架结构几乎不发生变化,锂离子扩散系数较大,同时其嵌锂电位高,不易引起金属锂析出等特点,因而具有更好的电化学性能和安全性^[1],近年来受到国内外研究人员的广泛关注。目前,日本对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的研究处于国际领先水平,批量化生产以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为负极材料的锂离子电池在保证安全的前提下,反复快速充电,寿命可以达到 10 年以上;美国宣布研究开发出采用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和锰酸锂为电极材料的混合动力车电池。我国对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的研究起步比较早,主要集中在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的制备工艺^[2-4]、改性^[5-6]等方面。最近,国内有关企业的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料已经形成一定的生产能力,相关钛酸锂动力电池也在研究开发之中。但是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料制备工艺、与之相配套的正极材料和电解液等几方面仍然存在不少问题,导致国产 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及钛酸锂电池尚未进入完全实用化阶段。本文主要对不同原料制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的反应过程进行了研究,并考察了不同制备工艺下的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的晶体结构。

1 试 验

1.1 原 料

试验采用的锂源为分析纯 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (纯度大于 90%) 和分析纯 Li_2CO_3 (纯度大于 97%); 钛源为分析纯 TiO_2 (纯度大于 99%) 和微米级锐钛型 TiO_2 (纯度 99%, 平均粒径 0.6~0.8 μm , 上海某厂生产)。

1.2 方 法

按一定量称取锂盐与钛盐混合均匀,锂盐过量 15%,用以补偿 Li^+ 在高温下的挥发损失。将混合物放入球磨罐,球料比 3:1,混合 24 h。(1)分段煅烧:先在 600 °C 下保温 8 h,研磨后,再在 800 °C 下保温 2 h;(2)一次煅烧:在不同的温度、不同的时间一次煅烧而成。

1.3 测 试

采用日本理学 RINT-1100 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 测试 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶体结构;采用 NETZSCH STA 409 进行 TG-DSC 分析,温度范围为室温至 1200 °C,升温速率为 10 °C/min。

2 反应过程

固定钛源为分析纯 TiO_2 ,分别与 Li_2CO_3 和

收稿日期:2010-10-22

作者简介:王英(1971—),女,山西太原人,教授级高工,硕士。

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合均匀后,进行热重和差热分析,见图1。从图1可以看出,锂源为 Li_2CO_3 反应过程中 $469 \sim 745\text{ }^\circ\text{C}$ 为主要失重阶段,实际失重为 17.2%,而通过化学反应方程式 $2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 5\text{TiO}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2 + 2\text{CO}_2$ 计算出的理论失重为 16.1%,因此,接近理论值。在 DSC 曲线上有一吸热峰,对应于 Li_2CO_3 的分解和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的形成。温度高于 $745.0\text{ }^\circ\text{C}$ 后,体系基本没有失重,但有热量放出,为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶化阶段。锂源为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应过程中的 DSC 曲线初期有一个吸热峰, TG 曲线显示这一阶段失重为 12.8%,为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱离结晶水过程。从 $136.0\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $698\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, DSC 曲线有一明显放热峰,相应失重为 3.46%。整个过程总失重量为 16.3%。而 $4\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{TiO}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 理论失重量为 19%,因此,接近理论值。高于 $772\text{ }^\circ\text{C}$,体系基本没有失重。无论采用哪种锂源, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 基本在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右合成,之后为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶型转变过程。

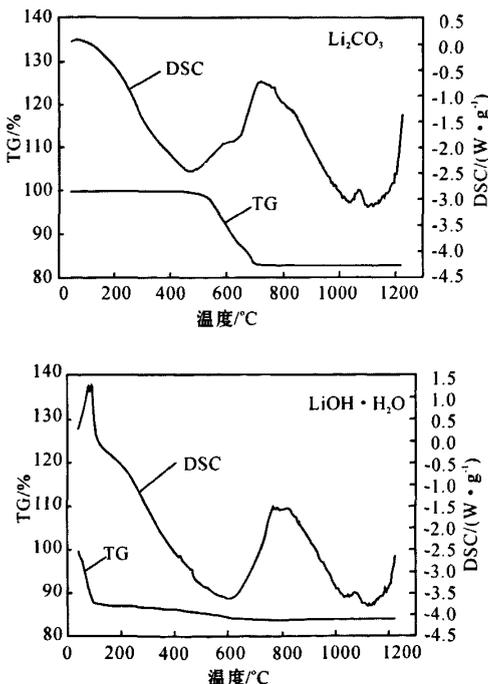


图1 不同锂源合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 TG-DSC 曲线

固定钛源为微米级 TiO_2 ,分别与 Li_2CO_3 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合均匀后,进行热重和差热分析,见图2。锂源为 Li_2CO_3 反应过程中 $498 \sim 651\text{ }^\circ\text{C}$ 为主

要失重阶段,实际失重为 19.57%,略大于钛源为分析纯 TiO_2 的失重量。在 DSC 相应曲线上有一吸热峰。与图1不同的是,在 $651 \sim 722\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,体系不再失重,但出现一个吸热峰。同样锂源为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应过程中在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $728\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, DSC 曲线出现 3 个吸热峰,相应失重为 6.3%。整个过程总失重量为 19.07%。而 $4\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{TiO}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 理论失重量为 19%,因此,与理论值一致。以微米级 TiO_2 为钛源时,无论采用哪种锂源, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成温度都降低了。

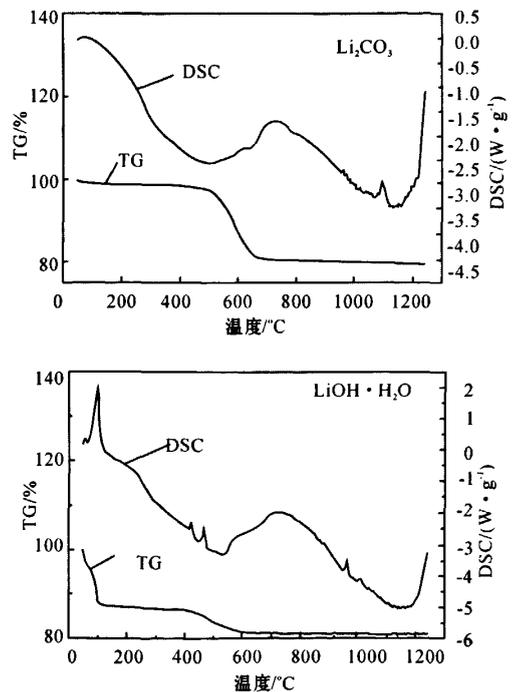


图2 不同锂源合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 TG-DSC 曲线

3 分段煅烧工艺

将上述四种不同锂源、钛源的混合物经过分段煅烧,发现以 Li_2CO_3 为锂源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉体较疏松,易研磨,可能与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相比 Li_2CO_3 的熔点低,产物较粗有关。合成的粉体材料过 0.048 mm 筛网后,经 XRD 分析,见图3。对照标准谱(PDF # 49-05207)来看,四种混合物合成的产物均为面心立方尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,其中 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为

锂源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在 2θ 为 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间有 TiO_2 杂质峰, 为 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 较低的温度下生成的 Li_2O 升华造成 TiO_2 剩余. 以 Li_2CO_3 和微米级 TiO_2 合成的材料基本没有杂相, 为单一相尖晶石结构的

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 结晶度较高. 固相反应主要受扩散过程控制, 低温煅烧过程可以减少粉体团聚, 使物料反应充分. 再次研磨能细化颗粒, 增大颗粒反应的表面积, 提高反应速率.

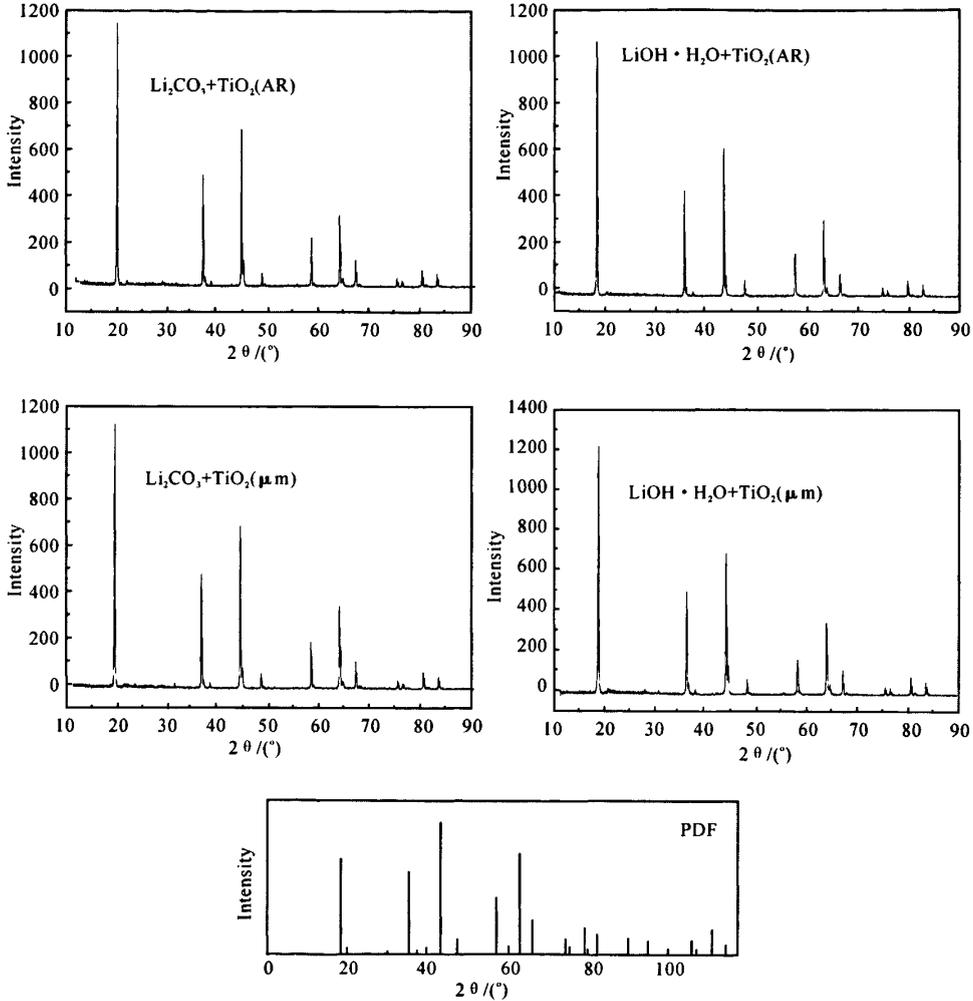


图3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 X 射线衍射图

4 一次煅烧工艺

将 Li_2CO_3 与微米级 TiO_2 的混合物采用一次煅烧工艺合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 研究不同煅烧温度和煅烧时间制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉体晶体结构. 见图 4. 从图 4a 可看出, 当煅烧温度为 750°C 时, 保温 14 h 后, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料已经合成, 有少许杂相. 当温度达到

800°C 时, 材料的衍射峰峰强度增大, 特别是第一个特征峰(111)最高, 表明晶型逐渐趋于完整, 结晶度较好. 高于 850°C 时, 材料的衍射峰峰强度反而下降, 峰型变宽, 结晶度下降, 见图 5a. 从图 4b 可看出, 在 800°C 下, 当煅烧时间低于 6 h 时, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料基本合成. 随着温度的升高, 特征峰(111)略向小角度方向偏移, 峰逐渐尖锐, 见图 5b, 表明晶体逐步完成晶格的局部规整. 当煅烧时间达到 14 h 时,

材料的结晶度较好.但在 2θ 为 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间仍有 TiO_2 杂质峰,反应尚未完全,还需要延长反应时间.

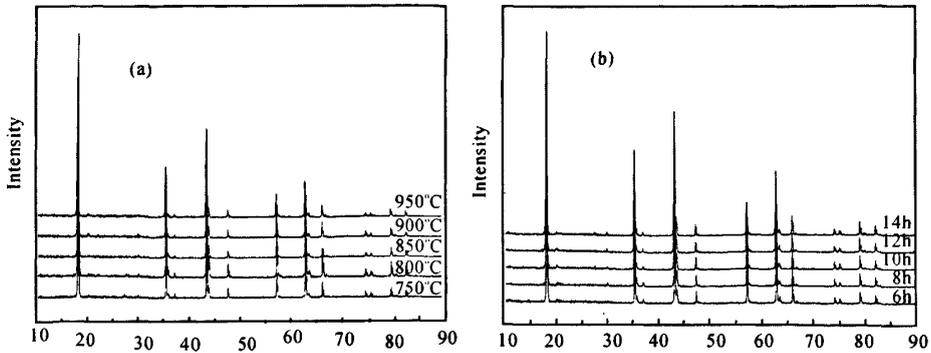


图4 不同温度、时间下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ X射线衍射图
(a)14 h; (b)800 °C

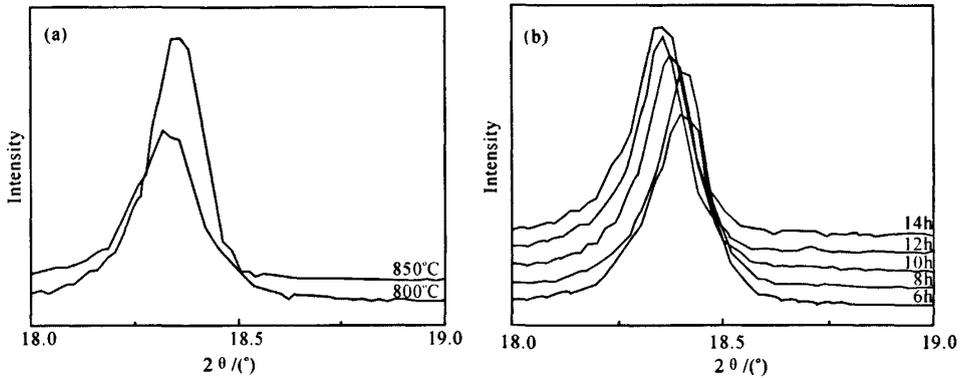


图5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 特征峰(111)的位置变化
(a)14 h; (b)800 °C

5 结论

(1)不同锂源、钛源制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的反应过程表明:在 800°C 左右,混合物基本合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料.采用微米级锐钛型 TiO_2 为钛源时,无论采用哪种锂源, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成温度均降低;

(2)混合物采用分段煅烧合成的产物经 XRD 分析表明:所得产物均为具有面立方尖晶结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,其中以 Li_2CO_3 和微米级 TiO_2 为锂源和钛源合成的材料为单一相结构,结晶度较高.优于一次煅烧工艺合成产物;煅烧工艺条件为 600°C 保温 8 h,研磨后, 800°C 保温 2 h.该条件还有待于材料电性能测试结果的进一步验证.

参考文献:

- [1] 唐致远,武鹏,杨景雁,等.电极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的研究进展[J]. 电池,2007,37(1):73-75.
- [2] 苏岳峰,吴峰,陈朝峰.纳米晶 TiO_2 合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成及其嵌锂行为[J]. 物理化学学报,2004,20(7):707-711.
- [3] 阮艳丽,唐致远,彭庆文.尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料的合成与电化学性能研究[J]. 无机材料学报,2006,21(7):873-879.
- [4] 高剑,姜长印,应皆荣,等.锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成及性能研究[J]. 无机材料学报,2007,21(1):176-180.
- [5] 徐宇虹,巩桂英,马萍,等. C 改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的性能研究[J]. 电源技术,2007,31(5):389-392.
- [6] SUN Y K, JUNG D J, LEE Y S, et al. Synthesis and elec-

trochemical characterization of spinel $\text{Li} [\text{Li}_{(1-x)/3} \text{Cr}_x \text{Ti}_{(5-2x)/3}] \text{O}_4$ anode materials[J]. *J Power Sources*, 2004, 125(2):242-245.

Study on preparation of anode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium batteries

WANG Ying¹, TANG Ren-heng¹, XIAO Fang-ming¹, XIAO Zhi-ping^{1,2}

(1. *Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China*; 2. *School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China*)

Abstract: The reaction process of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared from different lithium and titanium sources was investigated, and the crystal structures of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthesized by different methods were analyzed. The results show that $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ had a single phase with face-centred lattice spinel-framework structure, prepared from Li_2CO_3 and micrometer TiO_2 (anatase). The proper calcination conditions was 600°C for 8h, followed by 800°C for 2h. Grinding must be done between the two calcinations. But this needed to be further confirmed from the materials electrochemical data.

Key words: lithium batteries; anode materials; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; preparation