

文章编号:1673-9981(2011)04-0258-05

锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的性能研究*

王英¹, 唐仁衡¹, 肖方明¹, 肖志平^{1,2}, 李伟¹

1. 广东省工业技术研究院(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:以不同的锂源和钛源为原料,采用分段煅烧法制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极活性粉末材料,采用 SEM、粒度分析方法对所获得粉末的粒径特性进行了分析. 研究发现,用 Li_2CO_3 和微米级锐钛型 TiO_2 制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末粒径的形貌为细小的近球状,粉末充分分散,且呈正态分布. 对用该材料组装成的模拟电池,采用恒电流充放电、循环伏安及电化学阻抗法进行电化学性能测试,结果表明,材料具有良好的电化学性能,平台电压基本在 1.50~1.52 V 之间,以 0.2 C 充放电,放电容量可以达到 156.16 mA·h/g.

关键词:锂离子电池; 负极材料; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 性能

中图分类号: TM912.9; TM531

文献标识码: A

锂离子电池是上世纪末发展起来的具有优良性能的可充放电电池,在锂离子电池中负极材料起着举足轻重的作用^[1]. 在现有的锂离子电池负极材料中,尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料凭借其较好的电化学性能及安全性能,成为目前研究的热点^[2-5]. 本文作者前期对不同原料制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的反应过程进行了研究,同时考察了不同工艺下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的晶体结构,在优化工艺条件下以 Li_2CO_3 和微米级锐钛型 TiO_2 为原料,制备了单相面心立方尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[6]. 本文在前期研究基础上,用不同原料采用分段煅烧法制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒,并研究了颗粒形貌及粒度分布,同时采用循环伏安、电化学阻抗等方法对材料的电化学性能进行了研究.

1 试验部分

1.1 制备方法

试验所用的原料见参考文献^[6]. 首先称取一定量的锂盐与钛盐进行混合,锂盐需过量 15%,用以补偿在高温下 Li^+ 的挥发损失. 将混合后的原料放

入球磨罐中球磨混合 24 h,球料质量比为 3:1. 随后进行分段煅烧,先在 600 °C 下保温 8 h 后进行研磨,然后在 800 °C 下保温 2 h 后随炉冷却到室温,再研磨、筛分,最后得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料,即负极活性物质.

1.2 模拟电池制备

将制备的负极活性物质、导电乙炔黑(上海产,电池级)和聚偏聚乙炔 PVDF(上海产,电池级),按质量比 80:10:10 混合,以 N-甲-2-吡咯烷酮为溶剂,搅拌均匀制成浆料. 将浆料均匀涂敷于铝箔基体上,制成电极. 把湿电极放入真空干燥箱内,在 100 °C 下烘干,在干燥的真空手套箱(湿度小于 1%)中进行模拟电池的组装. 模拟电池采用两电极体系,正极为自制的电极,负极为金属锂片,电解液为 1 mol/L 的 LiPF_6 、碳酸乙烯酯 EC 和碳酸二甲酯 DMC(广州产,电池级),它们的体积比为 1:1:1,隔膜为 Celgard 2400 隔膜(美国产). 所组装的电池为 2016 型扣式模拟电池,经注液、真空静置、封口后搁置 24 h,以便进行电化学性能测试.

收稿日期:2011-08-14

* 基金项目:珠海市产学研合作专项资金(2010B050102036)

作者简介:王英(1971-),女,山西太原人,教授级高工,硕士.

1.3 材料性能表征

用日本产 JEOL JSM-5910 型扫描电镜分析仪,测试 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的颗粒形貌;用日本产 LA-900 型激光粒度测试仪,测试材料的粒度及粒度分布;用美国产 PARSTAT2273 型电化学综合测试仪,测试模拟电池的电化学性能。

2 结果及分析

2.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒形貌及粒度分布

图 1 为不同锂源、钛源的混合物经过分段煅烧合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒形貌图。从图 1 可以看出,以

Li_2CO_3 为锂源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒的分散性较好(图 1(a)和图 1(c)),颗粒大小分布均匀,颗粒表面光滑,无吸附,形貌近似球状。其中以 Li_2CO_3 为锂源、微米级 TiO_2 为钛源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒形貌及分散性最佳(图 1(c))。

在锂离子电池制备过程中,负极材料的物理性能对电极的制备、电池的电性能是非常重要的,如颗粒的形貌、颗粒的尺寸及分布状态等。对不同原料合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料粒度及粒度分布进行测试(图 2)。从图 2 可以看出,以分析纯 TiO_2 为钛源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 有很多峰,粒度分布较宽(图 2(a)和图 2(b));以微米级 TiO_2 为钛源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒度分布较窄(图 2(c)和图 2(d))。

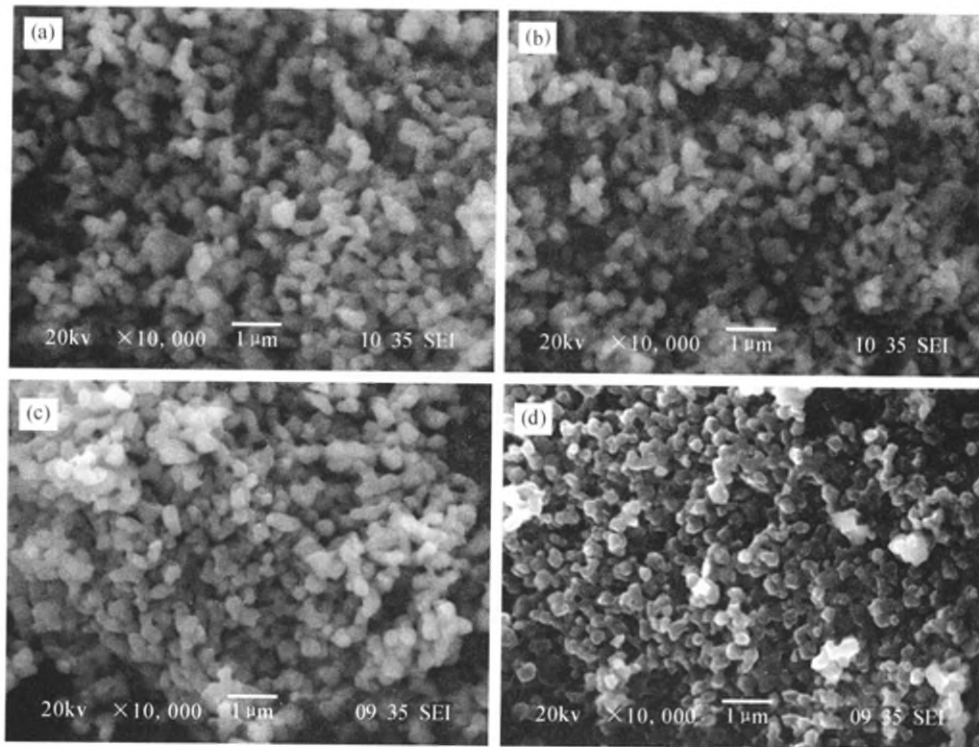


图 1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 SEM 图

(a) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ (分析纯); (b) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ (分析纯); (c) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ (微米级); (d) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ (微米级)

Fig. 1 SEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的粒径特征列于表 1。由表 1 可知,以 Li_2CO_3 为锂源、微米级 TiO_2 为钛源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒较细,平均粒径为 $1.9 \mu\text{m}$,且粉末粒

径呈正态分布。另外,经粒度测试仪得到的颗粒粒径明显大于 SEM 图中的颗粒粒径,表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末仍有一定的团聚,没有得到充分的分散。

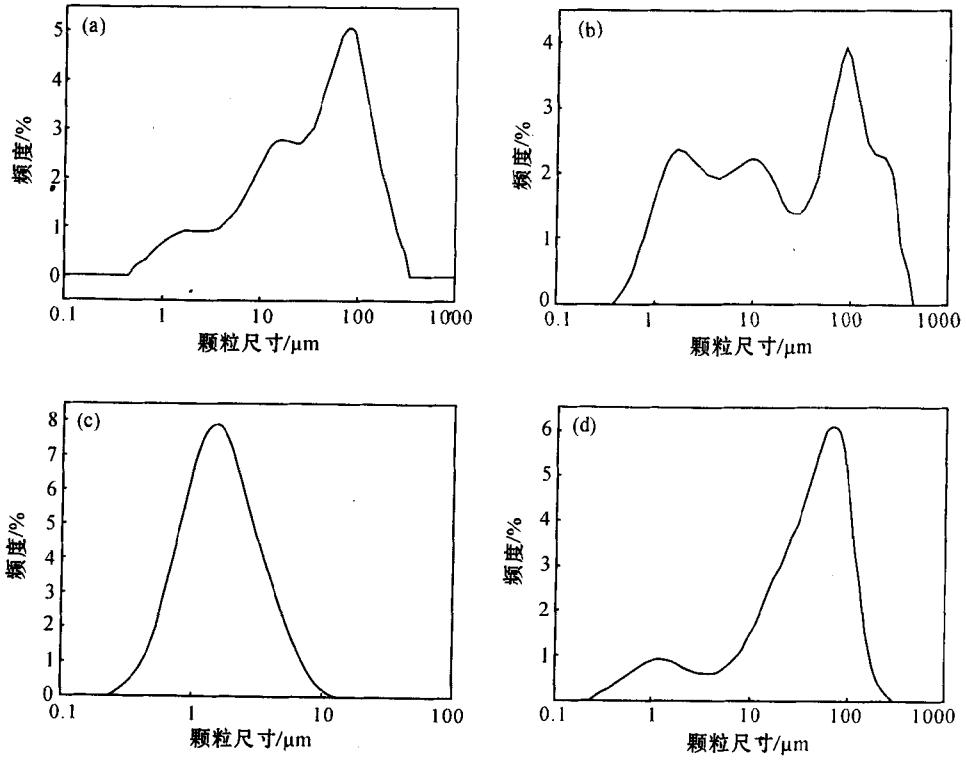


图2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的粒度分布图

(a) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ (分析纯); (b) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ (分析纯); (c) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ (微米级); (d) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ (微米级)

Fig.2 Particle size distribution of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

表1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的粒径特征

Table1 Particle sizes characteristics of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

原料	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	平均粒径/ μm
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ (分析纯)	18	1.4	168	56
$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ (分析纯)	37	3.1	129	53
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ (微米级)	1.5	0.6	3.8	1.9
$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ (微米级)	46	2.0	100	37

2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能

对用不同原料合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 组装成的模拟电池,进行电化学性能测试.以 0.2 C 充放电,放电曲线如图 3 所示.从图 3 可见,以微米级 TiO_2 为钛源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的放电容量较高,特别是以 Li_2CO_3 为锂源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料放电容量可以达到 $156.16 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,且电压平台的电化学性能很好,电压基本保持在 $1.50 \sim 1.52 \text{ V}$ 之间.这是由于所制备的材料颗粒细小,比表面积较大,可以与电解液得到充分接触,从而使锂离子扩散的路程缩短,扩散速度增大,因此表现出良好的电化学性能.

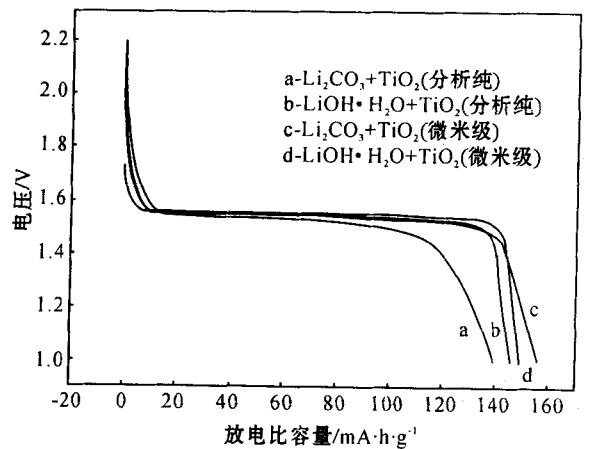


图3 0.2C 下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 放电曲线

Fig.3 The discharge curve of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode at 0.2C

2.3 循环伏安测试

对微米级 TiO_2 为钛源、 Li_2CO_3 为锂源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料进行循环伏安测试. 图4分别为在1, 2, 3, 5 和 10 mV/s 扫描速度下的循环伏安图. 从图4可以看出, 当反向扫描时, 在 1.2~1.5 V 之间均有一个还原峰, 对应着放电过程, 为锂离子的嵌入过程. 当正向扫描时, 在 1.9~2.2 V 之间均有一个氧化峰, 对应着充电过程, 为锂离子的脱嵌过程. 随着扫速速度的增大, 对应峰的电流值逐渐增大, 意

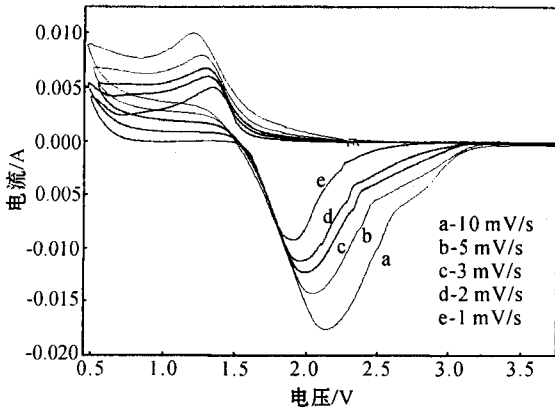


图4 不同扫描速度下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的循环伏安图
Fig. 4 Cyclic voltammograms of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes at various scan rates

味着电化学反应速度加快. 氧化峰和还原峰的电压差值也随着扫速速度的增大而增大, 可逆性变差. 这是由于随着扫描速度的增大, 界面上氧化还原反应的离子消耗速度大于溶液本体的离子扩散速度, 导致界面根本没有足够的离子来补充参与电化学反应^[7].

2.4 电化学阻抗测试

对微米级 TiO_2 为钛源、 Li_2CO_3 为锂源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料进行电化学阻抗测试, 其中振幅为 5 mV, 频率为 10 mHz~100 kHz. 图5为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学阻抗谱图.

从图5可以看出, 体系的电化学阻抗谱由两部分组成, 分别是高频区的两个半圆弧, 以及在低频区出现的一条斜线. 两个半圆的出现, 表明在金属锂电极表面形成了钝化膜. 这可能是由于在较高的电压下有机电解液发生氧化分解所造成的^[8]. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极高频区的半圆没有很好地与金属锂电极钝化膜半圆复合, 使得金属锂负极特征阻抗谱表现明显, 导致第二半圆的出现, 但这不会对锂离子的扩散造成影响. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料电子导电性较差, 仅为 10^{-9} s/cm, 总体阻抗较大. 此外, 有关锂离子在电极材料中扩散系数的具体计算将在以后的研究论文中加以描述.

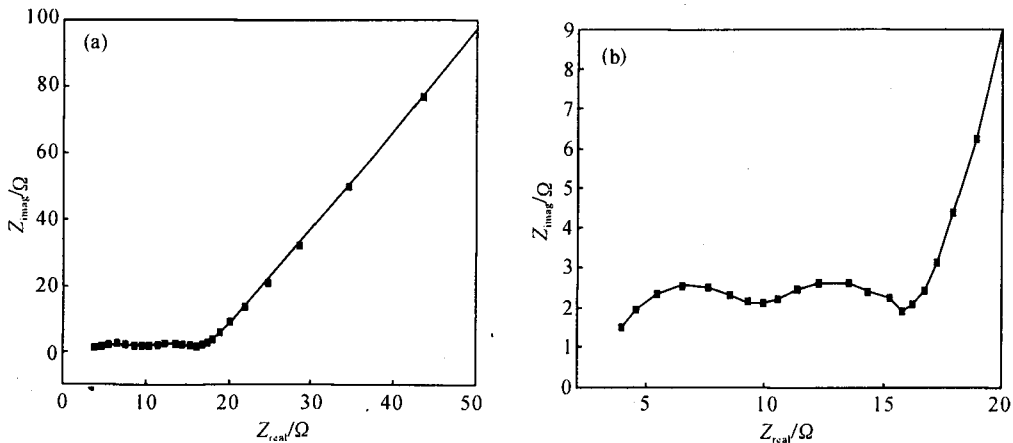


图5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学阻抗谱图
(a)为全谱图; (b)为高频区放大图

Fig. 5 The AC impedance spectra of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode
(a) full scale of the spectra; (b) enlarged image of high frequency area

3 结 论

(1)以 Li_2CO_3 为锂源、微米级锐钛型 TiO_2 为钛源,采用分段煅烧制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒较小,颗粒表面光滑,近似球状,具有完全正态的粒度分布。

(2)获得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料电压平台电化学性能很好,电压基本在 1.50~1.52 V 之间,0.2 C 放电容量可以达到 156.16 mA·h/g。

(3)随着扫速速度的增大,氧化峰和还原峰的电压差也随之增大,可逆性变差。体系的电化学阻抗谱由两部分组成,第二个半圆的出现,表明在金属锂负极表面已经形成钝化膜。

参考文献:

- [1] 牛少军,陈猛,金江敏,等. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池体系的性能研究[J]. 电子原件与材料,2007,26(7):49-52.
- [2] WU Le,KAN Surong,LU Shigang,et al. Effect of particle size and agglomeration of TiO_2 on synthesis and elec-

trochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2007,17:117-121.

- [3] LI Yue,ZHAO Hailei,TIAN Zhihong,et al. Heat treatment effect on electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Rare Metals,2008,27(2):165-169.
- [4] RAJA M W,MAHANTY S,KUNDU M,et al. Synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by a novel aqueous combustion technique[J]. Journal of Alloys and Compounds,2009,468:258-262.
- [5] OHZUKU T,UEDA A,YAMAMOTA N. Zero-strain insertion material of $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells[J]. J Electrochem Soc,1995,142(5):1431-1435.
- [6] 王英,唐仁衡,肖方明,等. 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[J]. 材料研究与应用,2010,4(4):292-296.
- [7] 徐宇虹,巩桂英,马萍.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.
- [8] 巩桂英,徐宇虹,马萍,等. $\text{AC}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 混合电容器的性能研究[J]. 电源技术,2007,31(5):409-413.

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

WANG Ying¹, TANG Renheng¹, XIAO Fangming¹, XIAO Zhiping^{1,2}, LI Wei¹

1. Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (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 anode active powder material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by two-step calcinations with different lithium source and titania source as the raw materials was analyzed by SEM and particle size analysis. It was found that $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles, which were synthesized by Li_2CO_3 and micrometer TiO_2 (anatase), presented small and near sphere shape, and were fully dispersed and normally distributed. The electrochemical performances of simulation cells made of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were investigated by constant current charge-discharge, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the material presented excellent electrochemical performance with voltage plateau retaining at 1.50-1.52 V, and its discharge capacity could reach 156.16 mA·h/g when the electrode was charged and discharged at 0.2 C.

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