

文章编号:1673-9981(2012)03-0170-04

尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料固相合成工艺研究*

王英,肖志平,肖方明,唐仁衡,李伟

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

摘要:通过对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料固相合成工艺参数的研究,确定了最佳的分段固相合成工艺条件.结果表明:原料经 650°C 煅烧 8 h,然后再经 900°C 煅烧 2 h 后,得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料具有单一的尖晶石结构,且材料的颗粒尺寸较小;材料具有良好的电化学性能,其中以 0.2 C 充放电,放电比容量可以达到 $165.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$;以 0.2 C 充电,以不同倍率(0.5C, 1C, 3C 及 5C)放电,其放电比容量随放电倍率的增加,降低的幅度较大,其中 5C 放电比容量为 0.5C 的 63.78%.

关键词:锂离子电池;负极材料; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 固相合成工艺

中图分类号: TM912.9; TM531

文献标识码: A

近年来, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为锂离子电池负极材料受到国内较为广泛地关注.目前,对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的研究主要集中在制备工艺,改性研究等方面. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的制备工艺有高温固相法^[1-3],溶胶-凝胶法^[4-7]等.溶胶-凝胶法工艺较复杂,合成成本较高,不适合规模化生产,而高温固相法虽然工艺简单,但由于需要长时间高温煅烧,颗粒的大小、形貌不易控制,直接影响材料的电化学性能.因此,我们对高温固相法进行改进,提出采用分段煅烧固相合成工艺来制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料,该工艺是将原料先进行一次低温较长时间的煅烧,然后再进行二次较高温度较短时间的煅烧,这样不但可以降低能耗,而且能较好地控制颗粒粒径大小,获得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料具有良好的电化学性能.本文主要对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 分段煅烧固相合成工艺进行较为详细的研究.

1 试验部分

1.1 原料及制备方法

试验所用的原料:分析纯 Li_2CO_3 ($w(\text{Li}_2\text{CO}_3) \geq 97.0\%$),天津市大茂化学试剂厂生产;锐钛型 TiO_2 ,

($w(\text{TiO}_2) \geq 99.0\%$), $D_{50}=0.6\sim 0.8 \mu\text{m}$,上海江沪实业有限公司生产.

首先称取一定量的 Li_2CO_3 与 TiO_2 进行混合,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,先在低温保温一段时间,然后在较高温度保温一段时间后,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.

1.2 模拟电池制备

将制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料、导电乙炔黑(上海产,电池级)和聚偏聚乙烯 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,烘干后,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 2032 型扣式模拟电池,经注液、封口、真空静置后搁置 24 h,以便进行电化学性能测试.

收稿日期:2012-08-01

*基金项目:广州市重大科技专项计划(2010U1-D00171)

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

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;采用日本 JSM-6510 型扫描电镜分析仪,测试 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的颗粒形貌;采用武汉金诺电子有限公司生产的恒流充放电测试仪测试模拟电池的 electrochemical 性能。

2 结果及讨论

2.1 低温段的工艺参数

从文献[8]的微米级 TiO_2 与 Li_2CO_3 反应的 TG-DSC 曲线可以看出,煅烧时 Li_2CO_3 的失重阶段主要在 $498 \sim 651^\circ\text{C}$,之后物料基本不再失重,表明 Li_2CO_3 已经分解完毕。当温度超过 651°C 后,主要反应为 Li_2O 与 TiO_2 的进一步反应并向其它物相转变的过程。故我们将低温段温度定为 650°C ,并对该温度下的原料反应时间以及产物的物相进行研究与分析。图 1 为在不同反应时间 (6 h, 8 h, 12 h 及 16 h) 合成产物的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,所有产物中均只含有 TiO_2 和 Li_2TiO_3 两种物相,并没有出现尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等其它物相,表明在此温度下尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 尚未形成。温度较低时,产物物相中含有较多的锐钛型 TiO_2 杂相,而富锂相 Li_2TiO_3 则相对较少;当反应时间为 8 h 或 12 h 时,富锂相 Li_2TiO_3 有所增加,且两种物相的含量基本接近。因此,低温段的工艺参数为: $650^\circ\text{C} \times 8\text{ h}$ 。

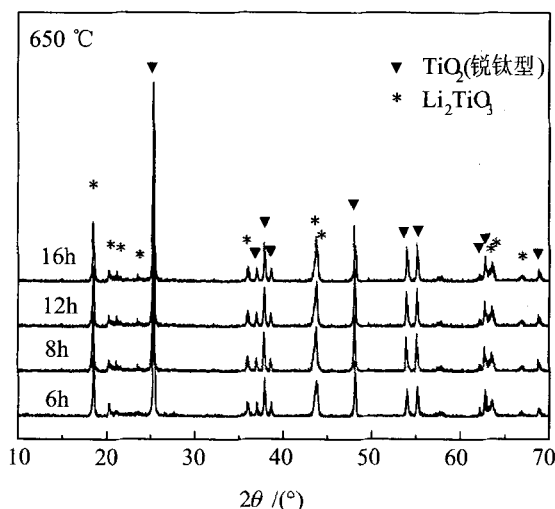


图 1 低温段不同反应时间产物的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the reactions at low temperature in different times

2.2 高温段的工艺参数

2.2.1 反应温度对材料性能的影响

图 2 为在高温段不同温度下材料的 XRD 衍射图谱。从图 2 可以看出,当反应温度分别为 750°C 和 800°C 时,所得材料除了尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之外,还残留了未反应完全的杂相。当反应温度达到或超过 850°C 时,合成的材料与标准图谱 (PDF#49-05207) 一致,为单一尖晶石相的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。同时, (111) 主峰表现尖锐,显示材料的结晶度较好。

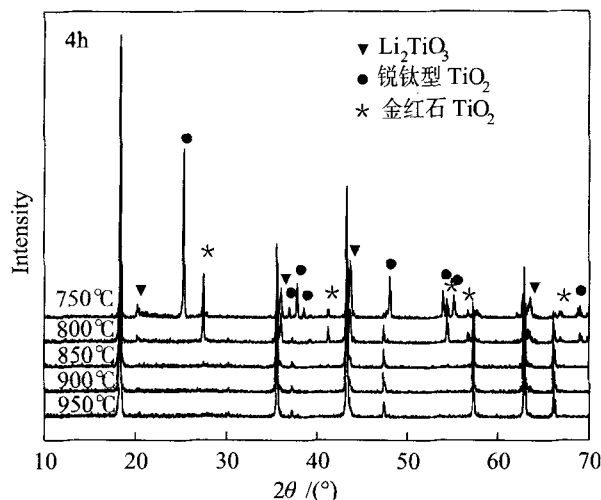


图 2 高温段不同温度下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at high temperature

图 3 为在 850°C 、 900°C 和 950°C 下产物的 SEM 图。从图 3 可以看出,在 850°C 和 900°C 下所得材料的颗粒尺寸比 950°C 下的颗粒尺寸相对细小,颗粒形貌也较好。

图 4 为在高温段不同温度下合成的材料的 0.2C 放电曲线。从图 4 可以看出,当温度低于 950°C 时,随着温度的升高,材料的放电比容量不断增大,其中在 900°C 下合成的材料的放电比容量达到 $157.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;当温度达到 950°C 时,材料的放电比容量反而下降。温度较低时,由于产物中存在未完全反应的杂相,它们不具有储锂能力,故实际参加电极反应的活性物质不够多,导致放电比容量不高。但温度过高时,材料颗粒变大 (见图 3(c)), 锂离子的固相扩散路径变长,使其扩散受到限制,造成材料的电化学容量下降。因此,在高温段适宜的反应温度为 900°C 。

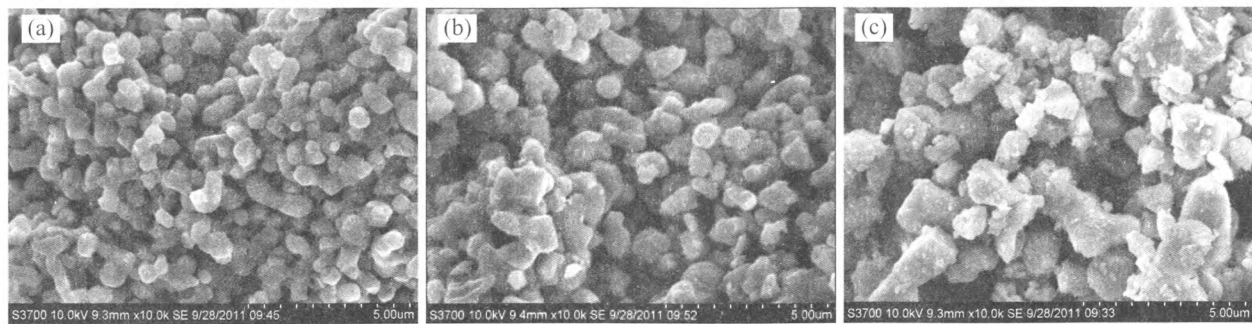


图3 高温段不同温度下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的SEM图
(a)650 °C/8 h+850 °C/4 h;(b)650 °C/8 h+900 °C/4 h;(c)650 °C/8 h+950 °C/4 h

Fig.3 SEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at high temperature

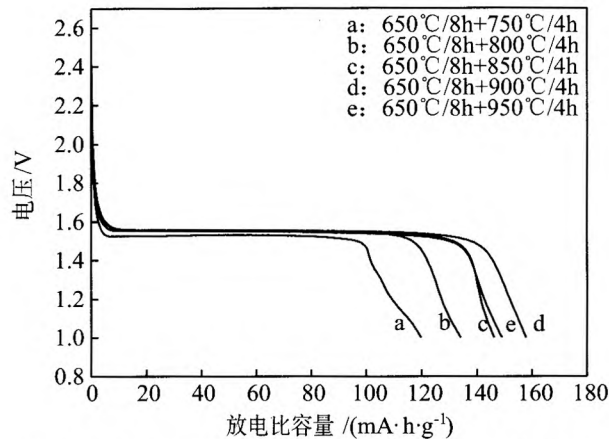


图4 高温段不同温度合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在0.2C放电曲线
Fig.4 The discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes at 0.2C

2.2.2 反应时间对材料性能的影响

图5为在900 °C下,不同反应时间合成的材料的放电曲线.从图5可以看出,反应时间为2 h的材料放电比容量最高,反应4 h的材料略低于6 h材料的放电比容量(160 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$).反应时间的延长有利

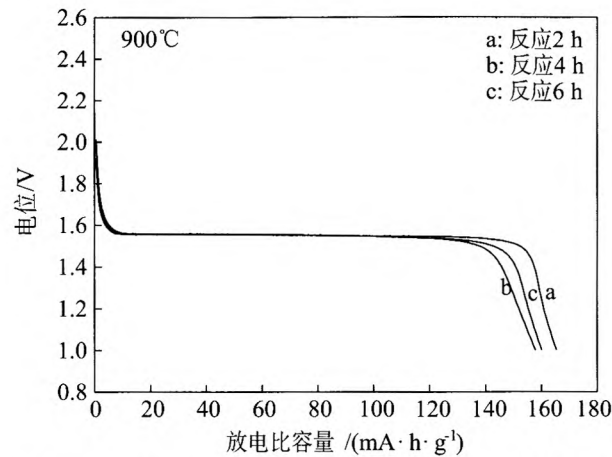


图5 高温段不同反应时间合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 0.2C放电曲线
Fig.5 The discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes at 0.2C

于提高材料的结晶度,但同时会使得材料的颗粒尺寸增大.结晶度和颗粒尺寸对材料的电化学性能产生互为相反的作用.试验结果表明,经过2 h煅烧的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结晶已经较为完整,另外,经测试,此时材料的平均粒径最小,仅为1.2 μm .

综上所述,分段煅烧固相合成工艺的最佳条件为650 °C $\times$ 8 h和900 °C $\times$ 2 h,在此工艺条件下合成的材料的0.2C放电比容量达到165.4 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$.

2.3 倍率放电性能

在最佳工艺条件下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的倍率放电性能如图6所示.从图6可以看出,随着放电倍率的增加,放电比容量相应降低,在0.5C,1C,3C及5C下的放电比容量分别为153.8 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,146.1 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,117.8 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 和98.1 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,其中5C放电比容量为0.5C的63.78%.当电流较大时,锂离子的扩散成为电极反应的控制步骤,由于锂离子未能及时参与电极反应,严重的浓差极化导致材料的电化学容量降低.此外,由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电子导电性较差,在高倍率放电时,电子无法及时导入与脱出,由电子富集所产生的极化效应也会导致材料的电化学性能变差.

3 结 论

在最佳分段煅烧固相合成工艺条件下(650 °C/8 h+900 °C/2 h),可以获得具有单一尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料,且材料颗粒尺寸较小,颗粒形貌较好; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料以0.2 C充放电时,其放电比容量可以达到165.4 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$;以0.2 C充电,分别以0.5C,1C,3C及5C放电,随着放电倍率的增加,材料的放电比容量降低幅度较大,其中5C放电比容量为

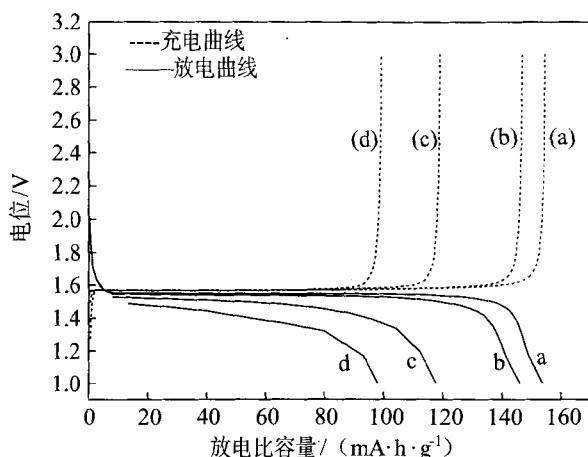


图6 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的充放电曲线
(充电: 0.2C; 放电 a: 0.5C, b: 1C, c: 3C, d: 5C)

Fig.6 The charge/discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes

0.5C 的 63.78%。

随着国家战略性新兴产业的发展,新能源汽车及风能、太阳能可再生能源等领域对钛酸锂动力电池、钛酸锂储能电池的需求将会不断地增加,因此, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料具有良好的应用前景。为使 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料得到更好地应用,在制备工艺不断优化基础上,还需要进一步通过表面包覆、金属掺杂来改善材料的大倍率放电性能。

参考文献:

[1] 韩恩山,张俊平,朱令之,等. 高温固相法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负

极材料及电化学性能研究[J]. 电源技术, 2011, 35(6): 656-659.

[2] CHOU Kuo-Chih, QIU Weihua, WU Ke, et al. Kinetics of synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ through solid-solid reaction [J]. Rare Metals, 2006, 25(5): 399-406.

[3] WANG Zhiguo(王志国), PENG Wenjie(彭文杰), WANG Zhixing(王志兴), et al. Preparation and characterization of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material from industrial titanyl sulfate solution[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2010, 20: s271-s274.

[4] 冯欣,韩恩山,朱令之,等. 负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的改性及其电化学性能的研究[J]. 电源技术, 2012, 36(3): 317-320.

[5] 龙晚妹,王先友,王雁生,等. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的溶胶-凝胶合成及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 656-662.

[6] WANG Jin, LIU Xiaomin, HUI Yang, et al. Characterization and electrochemical properties of carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a citric acid sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 712-718.

[7] SHEN Chengmin, ZHANG Xiaogang, ZHOU Yingke, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by sol-gel method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 78: 437-441.

[8] 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.

Study on solid-state reaction technology of spinel material of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

WANG Ying, XIAO Zhiping, XIAO Fangming, TANG Renheng, LI Wei

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals),
Guangzhou 510650, China

Abstract: The parameters of solid-state reaction technology on synthesizing $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were studied in this paper, and optimum two-step technology condition were determined. It was found that $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materials had perfect spinel structure and small size particles, which were synthesized at 650°C for 8h and then calcined at 900°C for 2h. The excellent electrochemical performances were obtained. when the electrode was charged and discharged at 0.2 C, its discharge capacity could reach $165.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. Moreover, the electrodes were charged at the same rate, but those were discharged at different discharge rates (0.5C, 1C, 3C, 5C), respectively. With increasing the rate, theirs discharge capacity would be decreased hardly, and the discharge capacity at 5C was 63.78% of that at 0.5C.

Key words: lithium batteries; anode materials; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; solid-state reaction technology