

锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的固相法制备及性能研究

吕文俊¹ 张海朗^{1*} 李道荣^{2,3} 李倩倩³

(1.江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122;2.河南工业大学,郑州 450001;
3.河南华荣环保科技有限公司,郑州 450000)

摘要 采用高温固相法,以二氧化钛(TiO_2)和碳酸锂(Li_2CO_3)为原料,在空气气氛中 800°C 经一步高温煅烧条件下,制得尖晶石型钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)负极材料。通过测试结果确定最佳合成工艺条件为:原料中锂元素含量过量 5%(wt,质量分数),经 800°C 煅烧 10h 制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电化学性能最佳,在 0.1C 电流密度下,首次放电比容量达到 167.6mAh/g,经 50 次循环后容量保持率达到 99.1%,电化学性能明显高于优化之前。

关键词 锂离子电池,负极材料, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,固相法

Synthesis and property research of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as cathode material for lithium ionic battery

Lv Wenjun¹ Zhang Hailang¹ Li Daorong^{2,3} Li Qianqian³

(1.School of Chemical and Material Engineering,Jiangnan University,Wuxi 214122;
2.Henan University of Technology,Zhengzhou 450001;
3.Henan Huarong Environmental Protection Technology Co.,Ltd.,Zhengzhou 450000)

Abstract Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cathode materials were prepared by solid-state reaction using TiO_2 and Li_2CO_3 as the reactants and calcined at 800°C in atmosphere. The electrochemical test results showed that the most appropriate excessive amount of Li_2CO_3 was 5wt% and the optimal holding time was 10h. Under the optimal conditions, the initial discharge specific capacity of sample was as high as 167.6mAh/g at the current density of 0.1C, and the capacity retention was 99.1% after 50 cycles, which was sharply higher than the previous method.

Key words Li ionic battery, cathode material, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, solid state method

近年来,动力型锂离子电池的发展受到了越来越多的关注,尤其是将其应用于电动汽车(EVs)的动力电源和大规模智能电网的能量存储^[1-2]。然而,这也是对锂离子电池的安全性能、能量密度和循环性能等各方面性能提出了更加严格的要求。因此,开发具备环境友好、安全性高和性能优越的动力型锂离子电池负极材料成为研究的热点。

就主流商业化石墨类碳负极材料而言,其表面会形成固体电解质膜(SEI)会导致电池容量损失^[3-4];高倍率快速充电时又可能形成锂枝晶引发电池安全性问题,这些因素都大大限制了其在作为动力电源领域的应用。而尖晶石结构的钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)负极材料,作为一种“零应变”材料^[5-6],在充放电过程中结构非常稳定,循环性能优异,具有

非常平稳的充放电电压平台,几乎无电压滞后现象,而且价格低廉,不与电解液发生反应^[7-8]。相比其他负极材料, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的安全性能和循环性能都得到了大大提升,因此有望作为新一代的锂离子动力电池负极材料。

本研究采用一种简易的一步高温固相法制得尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料,并且详细探究了原料中的锂用量和煅烧过程中的保温时间对该材料的结构组成与电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料

碳酸锂(Li_2CO_3 ,粉末,分析纯)、金红石型二氧化钛(TiO_2 ,化学纯)、N-甲基吡咯烷酮(化学纯)、六

作者简介:吕文俊(1992-),男,硕士,主要从事锂离子电池材料的研究。

联系人:张海朗,男,教授,主要从事锂离子电池材料和纳米材料的研究。

氟磷酸锂(LiPF_6)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、乙烯碳酸酯(EC),国药集团化学试剂有限公司;导电剂乙炔黑(工业级),焦作鑫达化工有限公司;聚偏氟乙烯(工业级),上海三爱富新材料股份有限公司。

1.2 仪器

X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克公司;马弗炉(XL-100 型),上海意丰电炉有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;手套箱(GBL-1 型),长沙天创粉末技术有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;微型全方位行星式球磨机(F-P400E 型),湖南氟卡斯实验仪器有限公司;电池测试系统(CT2001A 型),武汉蓝电公司。

1.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备

按锂(Li):钛(Ti)的摩尔配合比为 0.8:1.0(Li 不过量)称取 Li_2CO_3 粉末和金红石型 TiO_2 ,加入适量去离子水作为分散剂,采用微型全方位行星式球磨机(F-P400E 型,湖南氟卡斯实验仪器有限公司)研磨成浆状,然后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)80℃烘干,将烘干后的粉末采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)以 5℃/min 升温至 800℃并保温 10h,自然冷却至室温,采用微型全方位行星式球磨机(F-P400E 型,湖南氟卡斯实验仪器有限公司)研磨充分后,即制得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

再分别以 Li:Ti 摩尔配合比为 0.824:1.0、0.840:1.0 和 0.864:1.0[即 Li 过量的用量分别为 3%(wt,质量分数,下同)、5%和 8%]按照上述方法制得三种不同配合比的样品。另外,在 Li 用量为 5%的条件下,按上述方法将煅烧保温时间调整为 8h 和 12h,制得两种不同煅烧保温时间的样品。

1.4 CR2032 型扣式电池的制备

称取样品材料、导电剂乙炔黑和聚偏氟乙烯按质量配合比为 80:12:8 混合均匀,加入溶剂 N-甲基吡咯烷酮采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌成浆状,均匀涂覆在铜箔上,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)80℃干燥 12h 后,冲压成圆形电极片,即制得工作电极,放置在氩气保护条件下的手套箱(GBL-1 型,长沙天创粉末技术有限公司)中,以金属 Li 片为对电极,聚丙烯微孔膜为隔膜,浓度 1mol/L 的 LiPF_6 :(DMC+EMC):EC(体积配合比为 1:1:1)为电解液,组装成 CR2032 型扣式电池。

1.5 样品测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品的晶体结构进行测试,扫描速率为 4°/min,扫描区间 10~90°。

将组装成的模拟扣式电池在 1.0~3.0V 电压条件下,采用电池测试系统(CT2001A 型,武汉蓝电公司)对电池进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 Li 用量对电化学性能的影响

不同 Li 用量对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首次放电比容量的影响见图 1。从图可以看出,不同 Li 用量制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首次放电比容量在 0.1C(1C=180mAh/g)的电流密度条件下,首次充放电曲线在 1.60V 和 1.55V 左右都显示出了非常平坦的充、放电电压平台,且平台电压差较小,说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有较好可逆程度^[9],随着 Li 用量的增加, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的首次放电比容量呈先增大后减小态势,Li 用量为 5%制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首次放电比容量为 167.6mAh/g,充放电效率达到 99.8%,明显高于其他三个样品。在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 放电曲线中,1.55V 处放电平台容量对应的是 $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ 两相转变过程,而 Li 用量的改变会影响尖晶石 TiO_2 结构中离子的化学环境,使得 Ti^{4+} 的能量贡献发生了变化^[10]。由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 本身电子结构决定了它属于典型的绝缘体,适当增加 Li 的用量不仅能够弥补高温下 Li 元素挥发而造成的损失,过量的 Li^+ 还能在进入 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶格中取代部分 Ti^{4+} ,有利于提升材料的导电性。而当锂用量过大条件下,会造成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中氧空位浓度增加,过高的氧空位浓度又会限制材料的循环容量^[11-16],使得放电比容量发生变化。

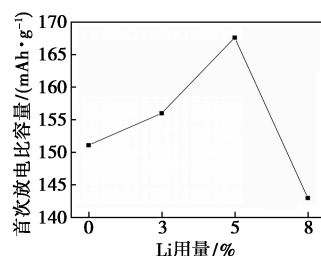


图 1 不同 Li 用量对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首次放电比容量的影响

在室温,充放电 50 次循环后条件下,不同 Li 用量对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 容量保持率的影响见图 2。从图可以看出,随着 Li 用量从 0% 增加到 8%, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的比容量保持率呈先增加后下降的态势,Li 用量为 5%制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的性能最佳,在充放电 50 次循

环后比容量仍然能够达到 166.1mAh/g, 容量保持率高达 99.1%。研究结果表明:Li 用量过低或过高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的性能都比较差, 这是因为当 Li 用量过低时, 会导致反应不完全, 存在过多的 TiO_2 杂质, 不仅会降低 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的纯度, 还会影响导电性, 因此 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的可逆容量和循环性能表现较差; 而当 Li 用量过多条件下, 又会有偏钛酸锂 (Li_2TiO_3) 杂质相生成, 同样会影响材料的电化学性能。由此可见, 对制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 而言, 选择合适的 Li 用量与 Ti 进行配合起着至关重要的作用。

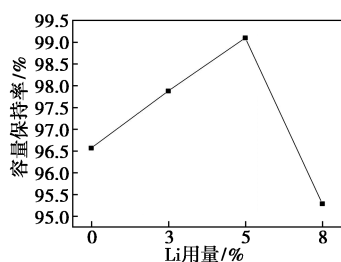


图 2 不同 Li 用量对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 容量保持率的影响

2.2 保温时间对电化学性能的影响

在室温, Li 用量为 5%, 800℃ 煅烧条件下, 不同保温时间 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出, 在 800℃ 煅烧过程中不同保温时间制得的 3 个 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的主要衍射峰与标准卡片 (PDF # 49—0207) 的衍射峰基本一致, 表明合成的 3 个样品均为尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料; 随着保温时间的增加, 3 个 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的衍射峰强度逐渐增加, 说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结晶度在不断提高; 在 800℃ 煅烧保温时间为 8h 条件下, 在 $2\theta = 27.401^\circ$ 处发现微弱的 TiO_2 杂质相, 这是由于反应时间较短, Li^+ 没有完全扩散到 TiO_2 材料内部, 以至于反应没有完全发生; 当保温时间为 10h 条件下, TiO_2 峰完全消失, 没有发现其他杂质峰, 为纯相的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 而当保温时间为 12h 条件下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在 $2\theta = 20.3^\circ$ 处又会出现微弱的 Li_2TiO_3 杂质峰, 这可能是由于长时间的高温煅烧, 少量 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉体发生分解所致^[17];

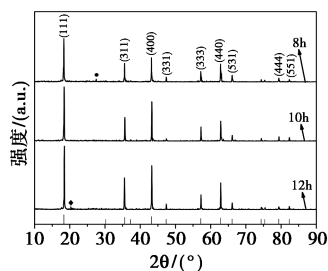


图 3 不同保温时间 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱图

(● TiO_2 峰; ◆ Li_2TiO_3 峰)

此外增加保温时间虽然能够增加材料的结晶度, 但也会使材料的颗粒尺寸增大, 并且会生成导电性差的 Li_2TiO_3 杂质, 反而影响材料的电化学性能, 煅烧过程保温时间为 10h 最合适。

在室温条件下, 不同保温时间制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能见表 1。从表 1 可知, 在室温条件下, 保温 8h、10h 制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在 1C 和 2C 下的放电比容量接近, 且明显好于 12h 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 具有更好的倍率性能, 而保温 10h 制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 无论在容量性能、循环性能, 还是倍率性能均为最佳。

表 1 不同保温时间制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能^①

保温时间/h	8	10	12
首次放电比容量(0.1C)/(mAh·g ⁻¹)			
充电	163.6	168.5	152.4
放电	162.1	167.6	150.4
效率/%	99.1	99.5	98.7
循环放电比容量(0.2C)/(mAh·g ⁻¹)			
1 次循环	159.9	167.6	150.4
50 次循环	157.7	166.1	146.0
保持率/%	98.6	99.1	97.7
倍率性能/(mAh·g ⁻¹)			
1C	119.3	129.5	92.5
3C	96.8	108.6	70.7
5C	76.3	92.4	50.9

注: ①在室温条件下。

3 结论

通过一步高温固相法合成了尖晶石型结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 并对合成过程中原料 Li 的最佳用量、煅烧的最佳保温时间进行了探索。研究结果表明, 固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的最优条件为: 在 Li 用量为 5% 时, 800℃ 煅烧 10h 制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 首次放电比容量达到 167.6mAh/g, 经 50 次循环后容量保持率达到 99.1%, 具有较优的电化学性能。经优化后的合成工艺具有方法简单、成本低廉的优点。

参考文献

- [1] Hall P J, Bain E J. Energy-storage technologies and electricity generation[J]. Energy Policy, 2008, 36(12): 4352-4355.
- [2] Tartaj P, Amarilla J M. Porous inorganic nanostructures with colloidal dimensions: synthesis and applications in electrochemical energy devices[J]. Chemical Communications, 2014, 50(17): 2077-2088.
- [3] Chen Y, Li X, Zhou X, et al. Hollow-tunneled graphitic carbon nanofibers through Ni-diffusion-induced graphitization as high-performance anode materials[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(8): 2689-2696.

(下转第 152 页)