

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合电极材料的制备及性能研究

马光强 程 敏

(攀枝花学院,攀枝花 617000)

摘 要 以偏钛酸、碳酸锂和葡萄糖为原料,采用高温固相法制得炭包裹钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$)复合材料,采用 X-射线衍射和扫描电子显微镜对制得的产物进行表征,最后将制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料组装成 CR2016 扣式电池,并对锂离子电池的性能进行测试。结果表明,锂钛摩尔配合比在 1.00:0.86~1.00:0.90 范围内,煅烧温度 800℃,煅烧 8h,葡萄糖加入量为 10%(wt,质量分数),电流倍率分别为 0.1C 和 5C 条件下,比容量分别达到 168mAh/g 和 128mAh/g,制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料的电学性能良好。

关键词 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, 充放电, 制备

Experiment and performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ compound material

Ma Guangqiang Cheng Min

(Panzhihua University, Panzhihua 617000)

Abstract Using metatitanic acid and lithium carbonate as raw materials, lithium ion battery cathode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ was prepared by high-temperature solid method. The effects of molar ratio of Li to Ti, reaction temperature and reaction time were investigated respectively. The prepared lithium titanate was characterized by XRD and SEM for the structure and morphology and the battery performance through assembling CR2016 lithium ion button battery was tested. Results showed that $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ can be obtained when the molar ratio of Li to Ti was in the range of 1.00:0.86 to 1.00:0.90, the glucose added 10wt%, and the reaction temperature 800℃ after 8h reaction. The products had good electrical properties. Under the current rate of 0.1C and 5C, the specific capacity reached 168mAh/g and 128mAh/g respectively.

Key words $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, charge/discharge, performance

尖晶石型钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)是一种新型的锂离子电池负极材料,在锂离子脱嵌过程中无体积变化,具备超长的循环寿命、出色的安全性能和低温可工作等优点,在锂离子电池领域的应用潜力被普遍看好。采用高温固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 已在国内外初步实现规模化生产,但明显的缺点一是采用高纯二氧化钛(TiO_2)为原料,合成成本较高;二是 TiO_2 化学活性较差,合成煅烧温度较高,造成锂源挥发^[1-2]。此外,合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法还有液相溶胶-凝胶法^[3-4]和水热离子交换法^[5-7],这 2 种方法合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒径小,比表面积大,电化学性能较固相法更优,但由于工艺复杂,合成条件难以精密控制,产品一致性较差。本研究以低成本高活性的工业偏钛酸为原料、混合碳酸锂和葡萄糖后,采用高温固相法制得炭包裹钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$)复合材料,并探究 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料的电学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸锂、葡萄糖,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;偏钛酸(工业纯),攀枝花市钛都化工有限公司;乙炔黑、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、聚偏氟乙烯(PVDF),国药集团化学试剂有限公司。

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;真空管式炉(BTF-1500C 型),安徽贝意克设备技术有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;手套箱(SUPER 型),米开罗那有限公司;X 射线衍射仪(XRD,DX-2700 型),丹东浩元分析仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,SNE-3000 型),日本东芝株式会社;高精度电池测试系统(BTS-5V5mA 型),深圳新威尔电子有限公司。

基金项目:四川省应用基础项目(2015JY0130)

作者简介:马光强(1977-),男,硕士,教授,主要从事钛基电极材料的制备与应用研究。

1.2 样品的制备

按一定锂(Li)钛(Ti)摩尔配合比称取偏钛酸和碳酸锂,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)将偏钛酸和碳酸锂充分研磨,混合均匀后,再采用真空管式炉(BTF-1500C型,安徽贝意克设备技术有限公司)在一定温度下煅烧适宜的时间,即制得粉末状的尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

称取制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末,加入 10% (wt, 质量分数,下同)葡萄糖,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)将其充分研磨,混合均匀后,再采用真空管式炉(BTF-1500C型,安徽贝意克设备技术有限公司)800℃煅烧 2~3h,即制得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料。

1.3 电池的组装

称取 8 份制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料与 1 份乙炔黑,1 份 PVDF 混合后,加入固体总量约 5% (wt,质量分数,下同)的 NMP 溶剂,略微搅拌后,将浆料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)将其充分研磨 1h 后,得到黑色浆状物。用刮刀将黑色浆状物均匀涂抹在铝箔上,制成的活性物质材料涂层自然晾干 2h,然后采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)120℃真空干燥 12h。采用手套箱(SUPER型,米开罗那有限公司)在水氧指标均小于 0.1×10^{-6} 条件下,根据标准扣式电池组装流程组装制得 CR2016 纽扣电池。

1.4 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,DX-2700型,丹东浩元分析仪器有限公司)对样品的物相、碳含量进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,SNE-3000型,日本东芝株式会社)对样品的形貌进行观察。采用高精度电池测试系统(BTS-5V5mA型,深圳新威尔电子有限公司)对扣式电池性能进行测试,测试电压为 1~3V,电流倍率为 0.1C 和 5C。

2 结果与讨论

2.1 锂钛摩尔配合比对合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的影响

锂盐在高温煅烧时,存在一定的挥发现象,所以锂源的量应适当过量。为了探究最佳锂钛的摩尔配合比,考察了锂(Li):钛(Ti)的摩尔配合比为 1.00:0.83、1.00:0.86、1.00:0.90、1.00:1.00,煅烧温度为 800℃,煅烧时间为 8h 条件下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,在 Li:Ti 的摩尔配合比为 1.00:0.83 条件下,制得的

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的 XRD 谱图中出现了 TiO_2 杂峰,说明反应时 Li 源不足,这主要是由于 Li_2CO_3 加热分解为 Li_2O ,而 Li_2O 是易挥发的碱金属氧化物,煅烧过程中挥发导致 Li 源不足造成的;在 Li:Ti 的摩尔配合比为 1.00:1.00 条件下,出现了化合物 Li_2TiO_3 杂质的特征峰,说明此时 Li 源已过量生成了多锂化合物;在 Li:Ti 的摩尔配合比为 1.00:0.86、1.00:0.90 条件下,制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的衍射峰与(PDF#26—1198)标准卡片的衍射峰一一对应,表明 Li:Ti 的摩尔配合比在 1.00:0.86~1.00:0.90 范围合成的样品为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

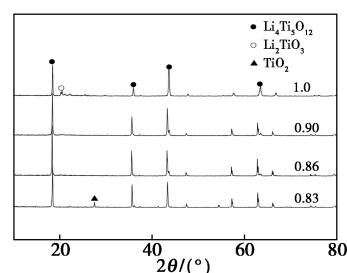


图 1 Li:Ti 不同摩尔配合比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的 XRD 谱图

2.2 煅烧温度对合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的影响

采用高温固相法反应,其煅烧温度是影响材料性能的关键因素之一。当温度过低,对离子的迁移和晶格的重组不利,但温度过高又会造成颗粒的板结,影响电化学性能,此外还会加剧 Li_2O 的挥发,容易生成缺锂化合物,其中碳酸锂完全分解至少需要 800℃。因此,选择合适的反应温度对尖晶石型钛酸锂的合成十分重要。根据前面研究结果,采用 Li:Ti 的摩尔配合比为 1.00:0.86,煅烧时间为 8h 条件下,考察了煅烧温度分别为 650℃、700℃、750℃、800℃ 条件下对合成结果的影响。煅烧温度不同合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,在煅烧温度为 650℃、700℃ 条件下,所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱图有明显的 TiO_2 杂峰,这表明在 650~700℃ 温度范围内有的未分解的 Li_2CO_3 ,造成 Li_2O 不能完全扩散到 TiO_2 内部,从而出现了 TiO_2 的杂峰;在温度为 750℃ 条件下虽然也有 TiO_2 杂峰,但是杂峰强度明显削弱;在煅烧温度为

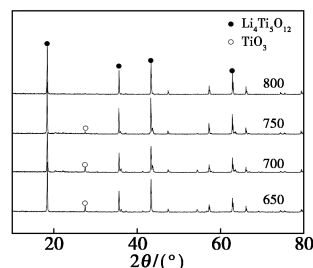


图 2 煅烧温度不同合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱图

800℃条件下,可以制得典型的尖晶石钛酸锂,这表明在 800℃条件下可以使 Li_2CO_3 完全分解,故升高温度有利于合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,但根据 Izquierdo^[8] 的研究发现,尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 超过 1015℃ 就会发生分解,同时考虑到高温会加重钛酸锂样品的团聚,影响其电学性能,所以煅烧温度应选择在 800℃,不需要再升高温度。

2.3 煅烧时间对合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的影响

为考察煅烧时间对合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 性能的影响,在 Li:Ti 的摩尔配合比为 1.00:0.86,煅烧温度为 800℃条件下,分别反应 6h、8h、10h,以研究煅烧时间对材料结构的影响。煅烧时间不同合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,在温度为 800℃,煅烧时间 6h 条件下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 有较弱的 TiO_2 杂峰,煅烧反应时间 8h, XRD 谱图呈现了纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 特征,说明煅烧时间需要 8h 才能彻底完成。综合能耗与效率方面的考虑,温度 800℃煅烧 8h 较为适宜。

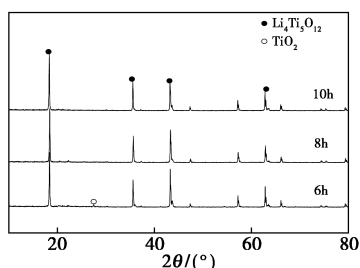


图 3 煅烧时间不同合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱图

2.4 SEM 分析

在葡萄糖掺杂量为 10% (wt, 质量分数, 下同) 条件下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的 SEM 图见图 4。从图可以看出, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 颗粒较为分散, 颗粒大小大致相同, 粒径 2~5 μm, 颗粒间有少量的熔并现象。

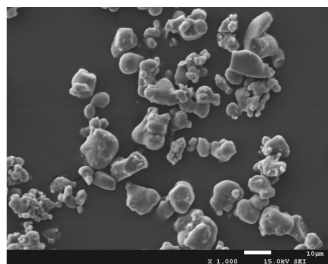


图 4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的 SEM 图

2.5 恒流充、放电性能分析

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的首次充放电曲线见图 5。从图可以看出, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的放电平台为 1.57V, 平台平坦, 这与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理论电位相符合^[9-10], 在 0.1C 低倍率条件下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 比容量为 168mAh/g, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 比容量为 162mAh/g, 两者

性能接近; 但在 5C 高倍率充放电条件下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的优势明显, 其比容量为 128mAh/g, 大幅度领先于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 78mAh/g, 充分说明将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 碳包裹改性后, 大大改善了其高倍率性能不佳的缺点。

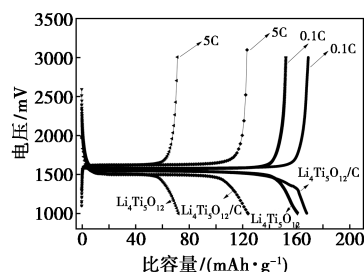


图 5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的首次充放电曲线图

3 结论

(1) 以工业偏钛酸为原料, 采用高温固相合成法, 控制锂钛摩尔配合比在 1.00:0.86~1.00:0.90 之间, 煅烧温度为 800℃, 煅烧时间为 8h, 葡萄糖加入量为 10% 条件下, 可制得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料。

(2) 在上述条件下制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, 粒径 2~5 μm, 将其作为负极材料组装为电池, 在 0.1 倍率充放电条件下, 比容量达到 168mAh/g; 在 5C 倍率充放电条件下, 比容量达到 128mAh/g, 具有较好的电化学性能。

参考文献

- [1] 于海英, 王垒, 梁晓丽, 等. 石墨掺杂钛酸锂负极材料的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(2): 111-115.
- [2] 王丹, 张春明, 张瑶, 等. 高能球磨辅助固相法合成电池材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. 电池技术与设计, 2013, 37(9): 132-136.
- [3] 麦发任, 吴显明, 陈上, 等. 尖晶石钛酸锂的三乙醇胺辅助溶胶-凝胶法合成及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(1): 122-125.
- [4] 王凤武, 朱传高, 方文彦, 等. 溶胶-凝胶法合成锂离子电池负极材料及其性能[J]. 吉林大学学报, 2007, 37(6): 1332-1335.
- [5] Kanamura K, Chiba T, Dokko K, et al. Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spherical particles for rechargeable lithium batteries[J]. J Euro Ceram Soc, 2006, 45(26): 577-581.
- [6] 唐定国, 刘针邑. 直接水热法合成钛酸锂[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2009, 28(4): 9-12.
- [7] 王雁生, 王先友, 安红芳, 等. 水热法合成尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2366-2371.
- [8] Izquierdo G, West A R. Phase equilibria in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ [J]. Materials Research Bulletin, 1980, 15(11): 1655-1660.
- [9] 付成波, 郑育英, 黄慧民, 等. 钛酸锂电极材料的合成及改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(10): 18-22.
- [10] 王保峰, 曹杰, 刘宇, 等. 锂离子电池负极材料钛酸锂的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(22): 140-144.

收稿日期: 2017-08-07

修稿日期: 2018-09-05