

二步煅烧法制备高振实密度钛酸锂负极材料

郭志红, 李 劼, 张治安, 赖延清

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 Li_2CO_3 和纳米 TiO_2 为原料, 通过二步煅烧固相反应法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料。研究前驱体球磨以及球磨时间对合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品振实密度和电化学性能的影响。借助 XRD、SEM、振实密度仪和充放电测试仪、电化学综合测试仪表征 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的物理性能和电化学性能。结果表明: 球磨工艺能够提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的纯度, 并有效提高其振实密度和电化学性能; 球磨时间为 2 h 时, 所得材料的振实密度达 1.70 g/cm^3 , 0.1C 首次放电比容量为 $174 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 5C 放电比容量达 $124.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

关键词: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 负极材料; 振实密度; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标志码: A

Preparation of high tap-density $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material with two-step calcination process

GUO Zhi-hong, LI Jie, ZHANG Zhi-an, LAI Yan-qing

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials were prepared by solid-state reactions with two-step calcination process using Li_2CO_3 and nano- TiO_2 as raw materials. The effects of ball-milling process and milling time on the performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were investigated. The physical properties and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were characterized by XRD, SEM, tap density dosimeter, charge-discharge tester and electrochemical workstation, respectively. The results show that ball-milling process can enhance the purity of products and obviously improve the tap-density and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. When the milling time is 2 h, the tap-density of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is 1.70 g/cm^3 . The initial discharge specific capacity at a current density of 0.1C is $174 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, and $124.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at 5C .

Key words: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; anode material; tap-density; electrochemical performance

商品化的锂离子动力电池负极材料主要是各种嵌锂碳材料^[1]。嵌锂碳材料容易与电解液反应形成表面钝化膜, 导致电解液消耗和首次库伦效率较低; 析出锂枝晶, 导致电池短路, 引起安全问题。尖晶石钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)的工作电位较高($1.55 \text{ V vs Li/Li}^+$), 不与常用电解液发生反应, 热稳定性好, 具有较好的安全性, 而且在锂离子嵌入脱出过程中体积变化很小, 是一种零应变材料, 具有较长的循环寿命^[2]。因此, 钛

酸锂作为锂离子动力电池理想的负极材料有着巨大的研究价值和商业应用前景。

目前, 钛酸锂存在的主要问题有^[3]: 材料电导率偏低导致首次库伦效率较低, 高倍率放电容量衰减较快, 而高倍率特性是决定其是否能获得商业化应用的关键因素之一; 材料振实密度较低导致电池的比能量较低, 限制了其在便携式电源中的应用。因此, 提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的高倍率性能和振实密度成为目前人们

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2007BAE12B01)

收稿日期: 2011-07-26; 修订日期: 2012-02-26

通信作者: 张治安, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830649; E-mail: zza75@163.com

关注的课题之一。

尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的主要合成方法有固相法和溶胶-凝胶法。GAO 等^[4]通过内凝胶法制备出振实密度高达 1.64 g/cm^3 , 平均颗粒大小为 $4 \mu\text{m}$ 的球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒, 但此法无法很好地兼顾电化学性能。GAO 等^[3]对该方法进行了进一步改进, 采用外凝胶法, 得到振实密度高达 1.80 g/cm^3 的球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。在制备过程中加入导电炭黑, 于氮气中煅烧, 获得具有较好电化学性能的球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 材料, 其振实密度仍然高达 1.71 g/cm^3 。虽然溶胶-凝胶法能够实现高导电性与高振实密度相统一的材料制备, 但工艺流程复杂、难以控制。固相法因操作简单、成本低、适宜工业化生产而在电极材料制备过程中被广泛采用^[5]。固相法需要较高的煅烧温度和较长的煅烧时间, 并且容易造成颗粒团聚和晶粒长大, 影响其电化学性能。因此, 选择合适的原料, 优化煅烧工艺, 获得颗粒粒径小、分散均匀的钛酸锂材料, 缩短离子扩散路径, 对优化钛酸锂材料的电化学性能是非常必要的。目前, 提高材料振实密度的主要方法是制备球形或类球形材料^[6], 球形材料表面光滑、流动性好有助于提高材料的振实密度。影响材料振实密度的另一个重要因素是材料的粒度分布。而高能球磨法处理原料混合物有助于提高反应速率, 改善材料的粒度分布^[7-10]。因此, 采用高能球磨处理中间产物, 增加中间产物的活化能, 优化材料的粒度分布成为获得理想 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的方法之一。

本文作者采用二步煅烧固相烧结法, 通过低温预烧获得前驱体材料, 然后对前驱体进行高能球磨活化、机械破碎, 探讨了高能球磨工艺和球磨时间对钛酸锂材料结构、形貌和电化学性能的影响。

1 实验

1.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的制备

按照 Li 与 Ti 摩尔比为 0.816:1 称取 Li_2CO_3 (纯度 99.5%) 和 TiO_2 (粒径 100 nm), 混合混匀, 充分干燥后在马弗炉中低温 (650°C) 预烧 8 h, 自然冷却得到前驱体 A。将前驱体 A 分为 6 等份, 用无水乙醇作为分散剂, 分别球磨不同时间 0、1、2、3、4 和 5 h, 充分干燥, 将干燥后的样品 $\text{B}_i (i=0\sim5)$ 置于 800°C 高温下煅烧 10 h, 随炉冷却得到产物 C: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

1.2 合成材料的物理化学性能表征

采用 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司生产) 对合成

的材料进行物相分析, 以 $\text{Cu K}\alpha$ 靶作为辐射源, 电压 40 kV, 电流 50 mA, 步宽为 0.02° , 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 衍射角的扫描范围为 $10^\circ\sim85^\circ$ 。用扫描电子显微镜观察材料的表面形貌 (JSM-5600LV, JELO 公司生产)。用 FZS4-4B 型振实密度测试仪 (钢铁研究总院) 测定材料的振实密度。

1.3 电池的制作及电化学性能测试

用 2025 型扣式电池测试材料的电化学性能。制作步骤为: 将合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、乙炔黑 (电池级)、PVDF (聚偏二氟乙烯, 电池级) 按质量比 8:1:1 混合并研磨均匀, 加入适量 NMP (N-甲基吡咯烷酮, 99.9%) 研磨均匀, 涂覆在铜箔上, 于 120°C 真空干燥 12 h 后, 裁成面积为 0.785 cm^2 的工作电极。用金属锂片作为对电极, Celgard 2300 微孔聚丙烯膜为隔膜, 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比为 1:1:1) 为电解液, 组装成 2025 型扣式电池。在常温下用 LAND 电池测试仪测试样品的充放电性能和倍率性能, 充放电电压测试范围为 1.0~3.0 V。用电化学综合测试系统 (PAR 2273) 测试电池的阻抗特性。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 所示为前驱体经过球磨不同时间后在 800°C 下煅烧 10 h 所得产物的 XRD 谱。与标准图谱 (JCPDS 卡 49-0207) 对照表明, 前驱体没有经过球磨的产物中含有少量的 TiO_2 , 而经过球磨 1~5 h 获得的产物均为纯尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备反应分为如

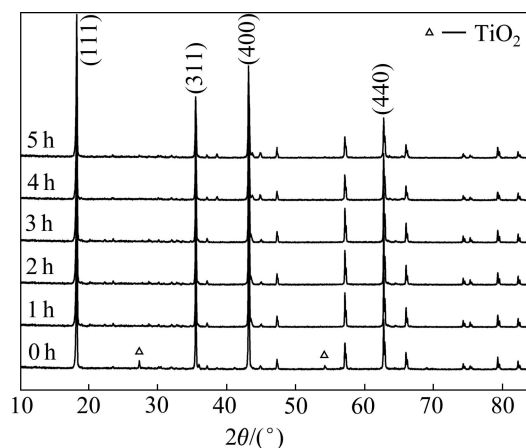


图 1 前驱体经不同时间球磨所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthesized by precursor ball milled for different times

下两个阶段: 1) 低温条件下 Li_2CO_3 与 TiO_2 反应, Li^+ 扩散至 TiO_2 附近与 $\text{Ti}-\text{O}$ 键结合形成富锂化合物 Li_2TiO_3 ^[1]; 2) 高温条件下 Li_2TiO_3 进一步与 TiO_2 反应生成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。低温预烧反应生成的 Li_2TiO_3 包裹在 TiO_2 表面, 阻碍了 Li_2CO_3 与 TiO_2 的进一步反应, 导致最终产物中部分杂相 TiO_2 的出现。球磨处理低温预烧反应生成的前驱体, 可以破碎第一步反应生成的大颗粒, 暴露出被包裹的 TiO_2 , 产生新的反应界面, 促进 Li_2TiO_3 与 TiO_2 的进一步反应, 提高产物的纯度。同时, 对前驱体进行球磨处理, 可以增强前驱体的活化能, 提高前驱体材料的反应活性, 进一步促进 Li_2TiO_3 与 TiO_2 的反应, 提高产物的纯度。

2.2 形貌分析

前驱体经过球磨不同时间所得样品的形貌如图 2

所示, 前驱体没有经过球磨处理的产物粒径较大。前驱体经过球磨之后, 所得材料的粒径明显减小, 而且随着球磨时间的延长, 粒度越来越小, 说明球磨是减小材料粒径的一个有效方式^[7]。球磨时间为 2 h 时, 所得材料比其他条件下所得样品的分布均匀。但是球磨时间大于 3 h 时材料明显出现团聚现象, 并且球磨时间的延长, 团聚现象变得严重。因为球磨时间越长, 前驱体所获得的活化能越高, 导致后续反应团聚的加剧。

表 1 所列为前驱体球磨不同时间所得材料的振实密度。由表 1 可知: 前驱体没有球磨时所得样品的振实密度为 0.96 g/cm^3 , 与 GAO 等^[3]测得的振实密度数据结果类似。随着球磨时间的延长, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的振实密度先增大后减小。前驱体球磨 2 h 时, 所得材料的振实密度获得最大值 1.70 g/cm^3 , 结合 SEM 测试结果

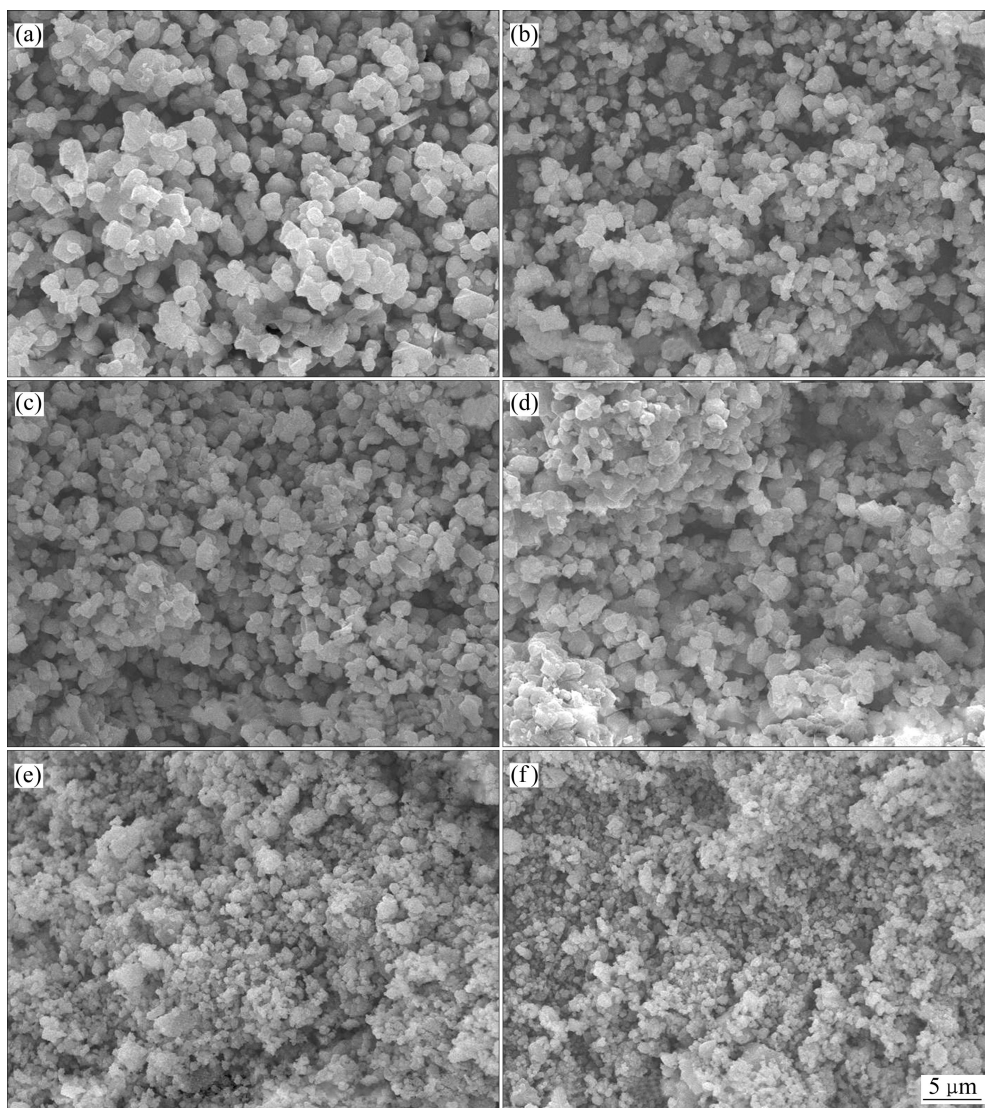


图 2 不同球磨时间所得样品的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of samples ball-milled for different times: (a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 3 h; (e) 4 h; (f) 5 h

可知,这与球磨 2 h 时材料颗粒分散效果最好,且具有类球体的形貌是密切相关的。类球体材料的颗粒表面光滑,流动性好,导致振实密度较高。随着球磨时间的延长,团聚现象越来越严重,导致材料的流动性变差,进而振实密度减小。这与 GAO 等^[4]的研究结果是一致的。

表 1 前驱体经球磨不同时间所得样品的振实密度

Table 1 Tap density of different samples ball-milled for different times

Ball-milling time/h	Tap density/(g·cm ⁻³)
0	0.96
1	1.25
2	1.70
3	1.65
4	1.38
5	1.22

2.3 电化学性能

图 3 所示为前驱体球磨不同时间所得材料组装的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ 半电池在 0.1C 时的充放电曲线。前驱体球磨 2 h 所得的样品充放电比容量最大,放电比容量为 174 mA·h/g;而未经球磨的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的容量发挥性能较差,比球磨 2 h 时材料容量发挥性能约低 10%。随着球磨时间的延长,不同材料的电池充放电容量先增大后减小。说明减小颗粒直径有利于缩短锂离子的迁移路径,提高材料的电化学性能^[12]。球磨时间大于 2 h 材料的容量发挥性能降低,因为团聚的出现增大了锂离子的扩散迁移阻力,限制了材料的容量发挥。因此,均匀的粒度分布是获得材料优良电化学性能的必要条件。

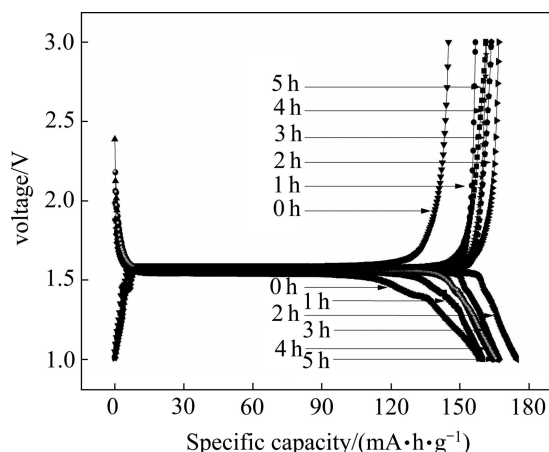


图 3 前驱体中间球磨不同时间所得材料 0.1C 充放电曲线

Fig. 3 Initial charge and discharge curves of samples ball-milled for different times at 0.1C

图 4 所示为前驱体球磨不同时间所得材料的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ 半电池 5C 倍率充放电曲线。从图中可以明显看出,随着球磨时间的延长大倍率条件下材料的容量发挥性能先增大后减小。用球磨 2 h 时所得材料组装的电池倍率充放电性能最佳,放电比容量为 124.2 mA·h/g。而前驱体没有经球磨时制备的材料放电比容量仅为球磨时间为 2 h 所得材料放电比容量的 48%,球磨不同时间所得材料容量发挥之间的差距明显增大。材料粒径减小可以增大材料的比表面积,从而增加电极材料与电解液的接触面积,增加反应界面,改善材料的大电流充放电性能。同时,较小的粒径和比较均匀的粒度分布有利于制备表面光滑的电极。均匀光滑的电极表面可以有效减小因电极表面粗糙而引起的电极极化,从而改善电池的充放电性能和倍率性能。但是团聚的出现阻碍了锂离子的迁移,不利于材料高倍率特性的发挥。

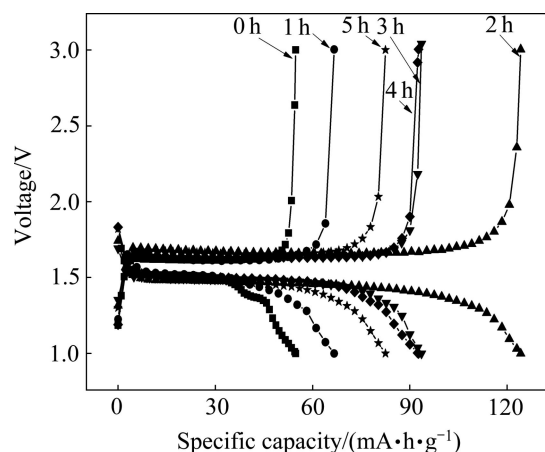


图 4 前驱体球磨不同时间所得样品 5C 倍率充放电曲线

Fig. 4 Initial charge and discharge curves of samples ball-milled for different times at 5C

图 5 所示为前驱体球磨不同时间所得材料半电池的交流阻抗图谱和等效拟合电路。从图 5 可以看出,钛酸锂半电池的 Nyquist 曲线由两部分组成:高频区的半圆和低频区的斜线。高频区的半圆是发生在电解液/电极界面的电荷转移过程引起的电荷转移阻抗和电极/电解液界面的双电层电容,高频区半圆与横轴的截距表示溶液阻抗,低频区的斜线则是锂离子在电极活性物质中扩散引起的 Warburg 阻抗^[13]。等效电路中 R_s 和 R_{ct} 分别表示溶液阻抗和电荷转移阻抗, CPE 是包含由粗糙电极表面引起的双电层电容的恒相位角元件, Z_w 代表锂离子在固态活性物质中的扩散引起的 Warburg 阻抗。各部分阻抗的拟合结果列于表 2 中。阻抗的分析结果表明,随着前驱体球磨时间的延长,

R_{ct} 先减小后增大, 其中, 球磨时间为 2 h 时所得材料的 R_{ct} 最小为 196.9 Ω 。结合图 2 和 4 可以推断以分布均匀、粒径较小的材料制备的电极表面比较光滑, 因粗糙的电极表面而产生的极化电位较低, 因而电荷转移阻抗较小。结合图 3 和 4 可以看出, R_{ct} 的变化规律与电化学性能测试结果是一致的。这表明电荷转移阻抗减小有利于克服充放电过程中的动力学限制, 使活性颗粒的嵌脱锂深度得到提高, 从而有利于提高材料的容量发挥性能和倍率性能^[14]。

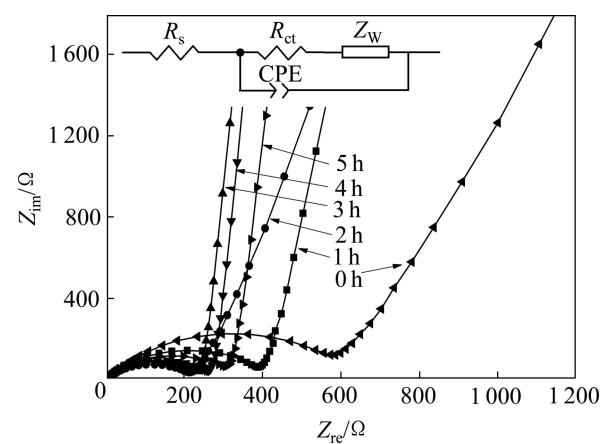


图 5 前驱体中间球磨不同时间 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ 半电池的 EIS 曲线

Fig. 5 Nyquist plots of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes for their precursors ball-milled for different times

表 2 前驱体球磨不同时间 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ 半电池各部分阻抗的拟合结果

Table 2 EIS simulation parameters of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ half cells		
t/h	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
0	7.33	581.0
1	4.91	381.6
2	6.12	196.9
3	3.10	236.0
4	4.88	252.8
5	4.76	292.1

3 结论

1) 通过对低温预烧所得的前驱体进行球磨处理的第二步煅烧法制备高振实密度的纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。球磨时间对所得材料的物理性能和电化学性能有明显影响。随着球磨时间的延长, 材料的粒度先减小后增

大。球磨时间为 2 h 时, 所得材料的粒度分布最均匀, 且粒径较小; 球磨时间大于 2 h 时, 所得材料明显出现团聚结块现象。将前驱体球磨 2 h 所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料因为均匀的分布和良好的流动性而具有最大的振实密度, 达 1.70 g/cm^3 。球磨时间为 2 h 时, 用所得材料组装的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ 半电池表现出良好的电化学性能, 0.1C 首次放电比容量为 174 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 接近理论比容量 175 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 5C 时放电比容量为 124.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。

2) 均匀的粒度分布有利于降低电极的极化电位, 进而减小电荷转移阻抗, 提高电池的充放电性能和倍率性能。材料粒径的减小缩短了锂离子的扩散路径, 有利于提高锂离子的扩散性能, 进一步改善电池的充放电性能。

REFERENCES

[1] YAO X L, XIE S, CHEN C H, WANG Q S, SUN J H, LI Y L, LU S X. Comparisons of graphite and spinel $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 4076–4081.

[2] NAKAHARA K, NAKAJIMA R, MATSUSHIMA T, MAJIMA H. Preparation of particulate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 117: 131–136.

[3] GAO Jian, YING Jie-rong, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong, High-density spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode material with good rate capability for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166: 255–259.

[4] GAO Jian, JIANG Chang-yin, YING Jie-rong. Preparation and characterization of high-density spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 155(2): 364–367.

[5] 方杰, 王志兴, 李新海, 胡维, 郭华军, 彭文杰, 伍凌. 烧结温度和时间对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19 (12): 2179–2185.

FANG Jie, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, HU Wei, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, WU Ling. Effect of sintering temperature and time on electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19 (12): 2179–2185.

[6] YING Jie-rong, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong. Preparation and characterization of high-density spherical LiCoO_2 cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 129: 264–269.

[7] WANG Gui-xin, XU Jing-jing, WEN Ming, CAI Rui, RAN Ran, SHAO Zong-ping. Influence of high-energy ball milling of precursor on the morphology and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ball-milling time[J]. *Solid State Ionics*, 2008,

- 179(21/26): 946–950.
- [8] ARBAIN R, OTHMAN M, PALANIANDY S. Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24: 1–9.
- [9] YAN Guo-feng, FANG Hai-sheng, ZHAO Hui-juan, LI Guang-she, YANG Yong, LI Li-ping. Ball milling-assisted sol-gel route to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its electrochemical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470: 544–547.
- [10] SIVAKKUMAR S R, ADRIYAN S M, PANDOLFO A G. Effect of ball-milling on the rate and cycle-life performance of graphite as negative electrodes in lithium-ion capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 9700–9706.
- [11] ABE Y, MATSUI E, SENNA M. Preparation of phase pure and well-crystallized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles by precision control of starting mixture and calcining at lowest possible temperatures[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68: 681–686.
- [12] GUERFI A, CHAREST P, KINOSHITA T, PERRIER M, ZAGHIB K. Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium ion storage negative electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 126: 163–168.
- [13] LI Xing, QU Mei-zhen, HUAI Yong-jian, YU Zuo-long. Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon/carbon nano-tubes for lithium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 2978–2982.
- [14] YANG Liu-xiang, GAO Liu-jun. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C composite electrode material synthesized involving conductive carbon precursor for Li-ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 485: 93–97.

(编辑 龙怀中)