

钒钛材料与应用

机械力辅助固相法合成钛酸锂

孙震宇 彭 成 马少博 韩 庆

(东北大学冶金学院 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:以二氧化钛为钛源,碳酸锂为锂源,应用机械力辅助固相法一步合成钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)材料。使用 TGA-DSC、XRD、SEM、粒度分析等手段,对产物的物相、形貌、粒度、电化学性能进行表征,将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品制成 2032 纽扣电池,通过充放电测试研究了首次库伦效率及充放电循环性能。结果表明:在机械力辅助下 750 °C 反应 3.5 h 可制得纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,粒径分布均匀,主要集中在 0.6~2.5 μm ,首次循环放电比容量为 152.02 mAh/g,经过 20 次充放电循环,容量保持率为 96.5%。

关键词:钛酸锂;锂离子电池;机械力;固相法;放电比容量

中图分类号:TF823 ,TM911 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2019)03-0034-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.03.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by Mechanical Force-assisted Solid-state Method

Sun Zhenyu ,Peng Cheng ,Ma Shaobo ,Han Qing

(School of Metallurgy ,Northeastern University ,Shenyang 110819 ,Liaoning ,China)

Abstract: Lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) samples were synthesized via mechanical force-assisted solid phase route using titanium dioxide and lithium carbonate as the initial titanium source and lithium source , respectively. The phase structure , morphology , particle size and electrochemical properties of the prepared $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were investigated respectively by TGA-DSC , XRD , SEM , granulometer and lithium battery tester. 2032 button batteries were prepared using the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples , and the cycle performance and rate performance were studied. The results show that pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ can be synthesized via mechanical force-assisted solid phase route at 750 °C for 3.5 h , with the uniform particle size of 0.6~2.5 μm , the initial discharge specific capacity of 152.02 mAh/g and 96.5% of the capacity retention rate after 20 times of charge-discharge cycle.

Key words: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, lithium ion battery , mechanical force , solid-state method , discharge specific capacity

0 引言

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为锂离子电池负极材料在嵌锂/脱锂过程中晶胞常数和体积变化率均小于1% ,具有结

构稳定、长寿命、高安全性等优点 ,在动力及储能领域受到广泛关注^[1-4]。目前 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备方法主要有固相法、溶胶凝胶法、水热法、静电纺丝法、微波法、熔盐法、模板法、喷雾热解法等^[5-8]。

收稿日期:2019-04-22

作者简介:孙震宇(1997—)男,山东淄博人,本科生,研究方向:锂离子电池负极材料制备及改性。E-mail: szysdjn@163.com; 通讯作者:韩庆(1975—)男,辽宁沈阳人,教授,研究方向:稀有金属(钒、钛、稀土)熔盐电化学、储能材料。E-mail: han-q@NEUM@163.com。

固相合成法通常是将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 Li_2CO_3 和 TiO_2 等原料通过球磨过程进行长时间的研磨使物料混合均匀,然后在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上固相烧结制得。因工艺流程简单,固相合成法在工业生产中得到了广泛的应用,但同时也存在工艺时间长、能耗高、产物颗粒不均匀、易团聚等缺点^[9-11]。孟伟巍^[12]等以二氧化钛、碳酸锂为原料,采用纯固相法合成钛酸锂,考察了反应温度、锂钛比、焙烧时间等因素对固相合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的影响规律,经试验研究,在反应温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 8 h 、 $\text{Li}/\text{Ti}=0.9$ 的条件下得到性能良好的产物。

笔者在固相法合成钛酸锂的工艺条件基础上加以改进,采用实验室自主研发的高温能量球磨机,在高温烧结的同时对反应体系施加机械力作用。由化学反应热力学原理可知,材料制备反应过程的 ΔG 主要取决于材料制备过程中化学反应过程的外界条件,如温度、压力、原料粉的物理性能(平均粒径、比表面、分散状态、反应活性等)。这些外界条件可以在材料制备过程中进行改变。在机械力辅助固相合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的过程中,相较于静态固相烧结,增加了球磨的机械力作用,在机械力作用下,使反应物活性提高,反应得到强化,反应速度加快,这种活化状态并不完全是粒度减小引起的,而是有一部分机械能以晶格畸变、位错等缺陷形式转变为化学能储存起来,使物质处于一种高能活性状态,大大提高固相反应的动力,从而可以在更短时间、更低温度的条件下制得纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。研究采用 XRD、SEM、粒度分析、电池充放电测试等方法,对材料的物相、形貌和性能进行了表征。

1 试验部分

1.1 试验试剂及设备

试验试剂:二氧化钛(500 nm,分析纯)、碳酸锂(分析纯)。

试验设备:高温能量球磨机(图1)、X射线衍射仪、扫描隧道显微镜、马尔文 2000 粒度分析仪、新威电池测试系统。

1.2 试验方法及结果

按照 $n(\text{Li})/n(\text{Ti})=0.82$ 称取 Li_2CO_3 和 TiO_2 ,按照球料比 10:1,将耐热钢研磨球和反应物一起置于耐热钢球磨罐中,运行球磨,并分别在温度 700 、 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行反应,保温时间分别为 3、3.5、4 h,保温结束后待罐体自然冷却,取出物料进行物相、形貌分析以及电化学性能测试。

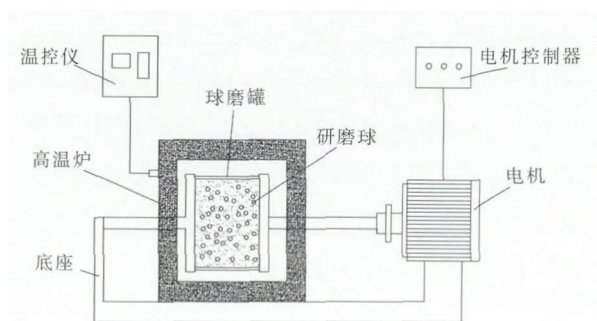


图1 高温能量球磨机示意

Fig.1 Sketch map of high temperature energy ball mill

1.3 产物性能的表征

采用 TGA-DSC 表征钛酸锂固相合成过程;采用 X 射线衍射仪分析产物物相组成;采用扫描隧道显微镜表征产物形貌;将反应所得产物作为活性物质,Super P 作为导电剂,PVDF 作为粘结剂,N-甲基吡咯烷酮作为分散剂,按照活性物质:导电剂:粘结剂=8:1:1 进行调浆,涂覆于单面光铜箔上,在真空干燥箱内 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘干 24 h ,以金属锂为对电极,在高纯氩气气氛的手套箱内组装成 2032 纽扣电池,静置 10 h 后采用新威电池测试系统在 0.1 C 倍率下进行充放电测试,电化学窗口为 $1.0\sim 2.5\text{ V}$ (vs Li^+/Li)。

2 结果与讨论

2.1 Li_2CO_3 和 TiO_2 反应过程分析

图2是以混合均匀的 Li_2CO_3 和 TiO_2 ($n(\text{Li})/n(\text{Ti})=0.82$) 于空气气氛下在 $25\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度测得的 TG-DTA 曲线。

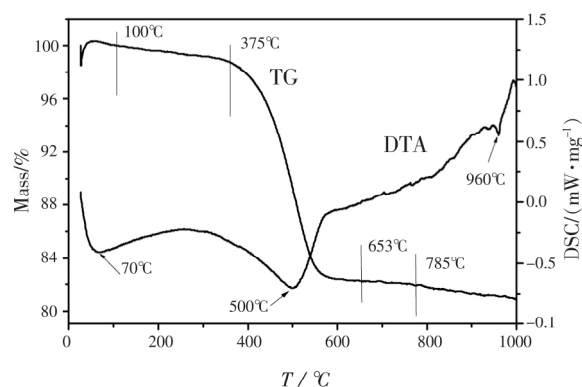


图2 高温固相合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 TG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTA curve for synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by high temperature solid phase method

25~100 ℃ 原料失去吸附水,相应地 DSC 曲线上产生吸热峰; 375~653 ℃ 存在一个快速失重过程,500 ℃ 在 DSC 曲线上有明显的吸热峰,对应 Li_2CO_3 热分解生成 Li_2O 和 CO_2 ,并形成中间产物 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[13]; 653~785 ℃ 时质量稳定,对应 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 不断晶化的过程,785~1 000 ℃ 缓慢失重,而 960 ℃ 时存在明显吸热,此时可能有少量的锂盐挥发。

2.2 产物物相及形貌分析

根据 TG-DTA 曲线可知,将 Li_2CO_3 和 TiO_2 进行静态固相烧结在 653~785 ℃ 生成钛酸锂,因此分别在 700、750 ℃ 温度下进行机械力辅助固相烧结,保温时间为 4 h,将所得样品进行 XRD 分析(图 3)可知:700 ℃ 球磨合成的产物虽然具有尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的特征衍射峰,但是有少量的 Li_2TiO_3 杂质,表明此温度偏低,部分生成的 Li_2TiO_3 未和 TiO_2 反应,故出现了富锂相 Li_2TiO_3 ; 750 ℃ 球磨合成的产物的特征衍射峰与尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的标准图谱

完全吻合,峰型尖锐,无杂质峰,说明此温度条件下合成了结晶度良好的纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。

为考察反应时间对于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料颗粒形貌的影响,使用 SEM 和粒度分析仪对样品进行分析,如图 4 所示。

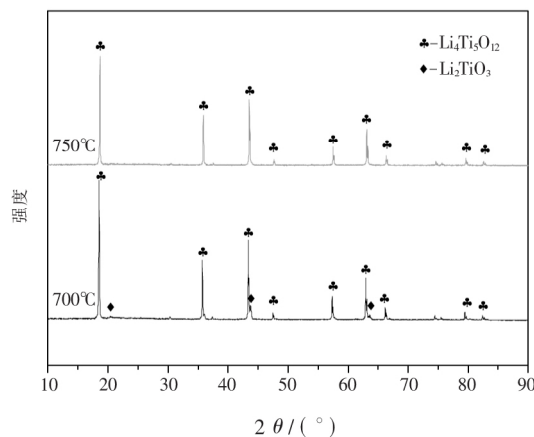


图 3 不同温度所得样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of samples synthesized at different temperatures

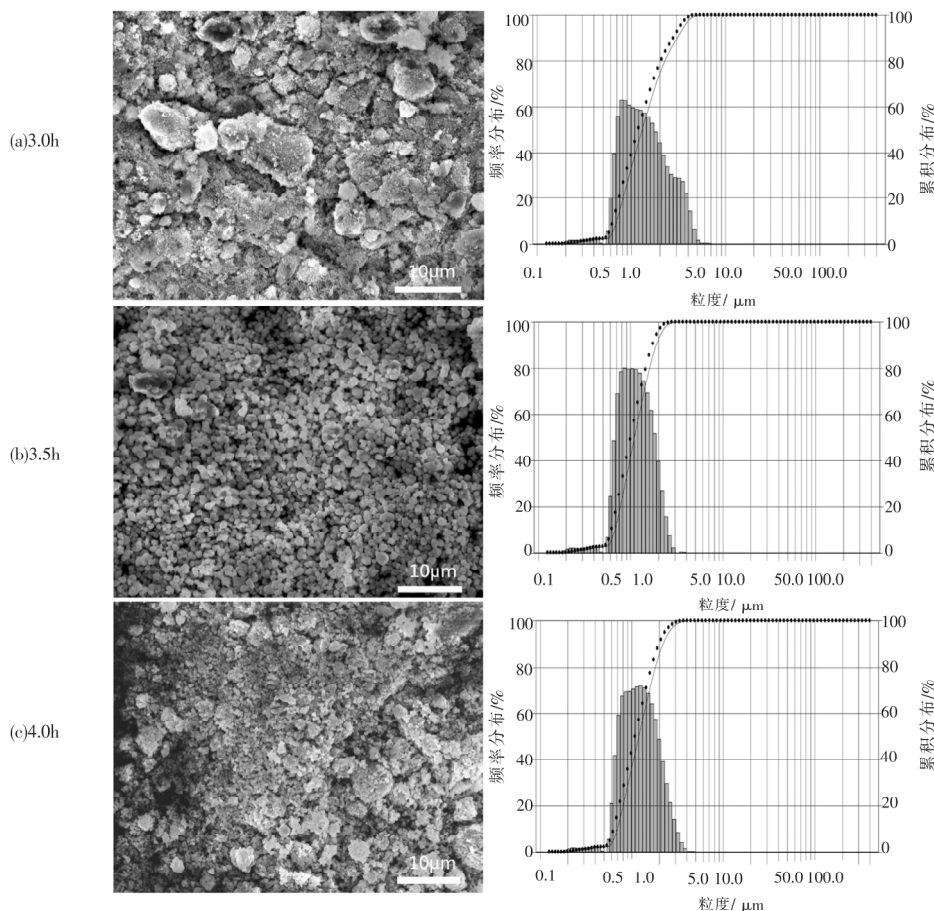


图 4 不同球磨时间合成的样品的 SEM 形貌及粒度分布

Fig.4 SEM and particle size distribution of samples synthesized at different milling time

球磨 3 h 合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料存在明显的大颗粒,由于球磨时间短,球磨介质产生的机械作用未能使全部产物颗粒细化、均一,粒度分析显示颗粒粒径主要集中在 $0.6\sim 4.0\ \mu\text{m}$ 。球磨 3.5 h 时,颗粒在机械力的作用下研磨、破碎,生成粒径分布均匀的细小颗粒,形貌较为规则,频率分布图窄而高,颗粒粒径主要集中在 $0.6\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 。球磨 4 h 时,同时存在过小颗粒和二次团聚颗粒,频率分布图略显宽化,粒径主要集中在 $0.6\sim 3.0\ \mu\text{m}$,这是由于球磨时间延长,使部分粉体颗粒过度细化,高温下融化,进而出现团聚现象^[14]。

2.3 机械力辅助固相法合成钛酸锂材料的充放电测试

将不同反应时间制得的钛酸锂样品组装成纽扣电池进行充放电测试,结果见图 5、6。

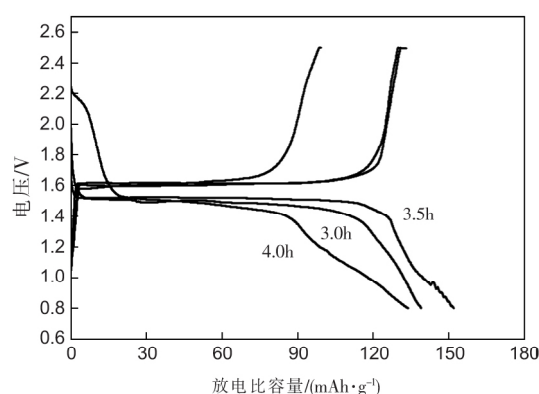


图5 不同球磨时间合成的样品(750 °C)首循环充放电曲线(0.1 C)

Fig.5 The initial charge-discharge cycle curves of samples synthesized at 750 °C for different reaction time (0.1 C)

由图 5 可知球磨时间 3 h 所得样品,由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的平均粒径比较大,且分布不均匀,不利于 Li^+ 在晶格中的扩散,所以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电化学性能较差;球磨时间 4 h 所得样品,材料粒径范围宽,其中小颗粒使 Li^+ 容易扩散,而大颗粒在充放电过程中使颗粒表面和内部存在浓度梯度,产生极化

作用,不利于充放电反应的平稳进行^[5]。球磨 3.5 h 合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料具有良好的颗粒形貌和合适的粒度分布,有最佳的电化学性能,首次放电比容量为 152.02 mAh/g,经过 20 次充放电循环,放电比容量为 146.70 mAh/g,容量保持率为 96.5%。

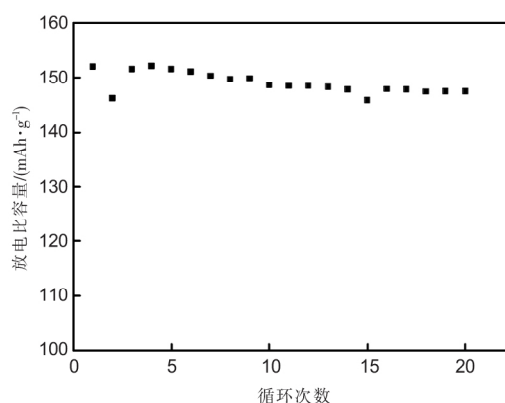


图6 750 °C 球磨 3.5 h 合成样品的循环性能(0.1 C)

Fig.6 The cycle performance of samples synthesized at 750 °C for 3.5 h (0.1 C)

3 结论

1) 在 25~785 °C 范围内,钛酸锂的合成反应分为三个步骤:原料的脱水、偏钛酸锂的生成、钛酸锂的生成,温度过高会发生锂盐挥发,造成原料损失。

2) 在机械力辅助固相合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的过程中,相较于静态固相烧结,增加了球磨的机械力作用,能够在反应过程中不断增大反应物的比表面,大大提高了固相反应的动力,从而可以在 750 °C 下反应 3.5 h 制得纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,相比于普通固相烧结工艺,降低了反应温度,显著缩短了反应时间。将其制成纽扣电池进行充放电测试,首次放电比容量为 152.02 mAh/g,经过 20 次充放电循环,放电比容量为 146.70 mAh/g,容量保持率为 96.5%。

3) 机械力辅助固相反应时间过长会导致颗粒过细,发生颗粒熔化及二次团聚,产物颗粒粒度分布均匀性变差。

参考文献

- [1] Fergus J W.Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J].Journal of Power Sources 2010,195(4):939-954.
- [2] Li Wang, Liu Jiali, Zhou Lan.Dynamic and frontier of modifications of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material[J].Iron Steel Vanadium Titanium 2018,39(4):11-16.
(李旺,刘佳丽,周兰.国内外钛酸锂负极材料改性研究动态与前沿[J].钢铁钒钛 2018,39(4):11-16.)
- [3] Li Wenliang, Li Xiaobing, Li Xinhai.Progress in the modification of lithium titanate negative electrode materials[J].Power Tech-

- nology 2015 39 (9) : 1993–1996.
(李文良 , 李小兵 , 李新海. 钛酸锂负极材料的改性研究进展 [J]. 电源技术 2015 39 (9) : 1993–1996.)
- [4] Li Xing , Qu Meizhen. Research progress of improving the rate capability and tap density of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. Power Technology , 2008 32(6) : 409–412.
(李星 , 瞿美臻. 提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 高倍率性能和振实密度的研究进展 [J]. 电源技术 2008 32(6) : 409–412.)
- [5] Zhu Xiping , He Yanbing. Research progress in improving the rate performance of lithium titanate anode materials [J]. Application of Chemical Industry 2012 41 (5) : 884–890.
(朱希平 , 贺艳兵. 提高钛酸锂负极材料倍率性能的研究进展 [J]. 应用化工 , 2012 , 41 (5) : 884–890.)
- [6] Mei Tianqing , He Limin , Yu Guangnan *et al.* Synthesis and electrochemical performance of spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium secondary batteries [J]. Materials Reports 2011 8: 45–48.
(梅天庆 , 贺利敏 , 鱼光楠 , 等. 锂离子电池负极材料球形钛酸锂的合成及性能 [J]. 材料导报 2011 8: 45–48.)
- [7] Yu Xiaolin , Wu Xianming , Li Yehua *et al.* Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by high-temperature solid-state method [J]. Guangdong Chemical Industry 2017 44(7) : 61–63.
(于小林 , 吴显明 , 李叶华 , 等. 高温固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及其电化学性能研究 [J]. 广东化工 2017 44(7) : 61–63.)
- [8] Li Wenpeng , Wang Lijuan , Wang Song. Microwave preparation of lithium zinc titanate anode for lithium ion battery and electrochemical performance [J]. Journal of Nanyang Normal University 2017(12) : 17–21.
(李文鹏 , 王利娟 , 王松. 微波法制备锂离子电池负极材料钛酸锂锌及电化学性能 [J]. 南阳师范学院学报 2017(12) : 17–21.)
- [9] Mei Jie , Zhu Yu , Zhu Yanrong *et al.* Synthesis and fast charge-discharge performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheet anode materials [J]. Nonferrous Metals Engineering 2017 7(2) : 6–9.
(梅洁 , 朱宇 , 朱彦荣 , 等. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片负极材料的合成及其快速充放电性能 [J]. 有色金属工程 2017 7(2) : 6–9.)
- [10] Zhang Y , Zhang Y , Huang L *et al.* Hierarchical carambola-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 composites as advanced anode materials for lithium-ion batteries [J]. Electro Chemica Acta 2016 , 195: 124–133.
- [11] Hoshida T , Zheng Y , Hou J , *et al.* A flexible lithium-ion fiber battery by regularly stacking two-dimensional titanium oxide-nanosheets hybridized with reduced graphene oxide [J]. Nano Lett. 2017 , 17 (6) : 35–43.
- [12] Meng Weiwei , Xu Yongjun , Yan Beilei. Research on the properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materials by solid phase synthesis [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2018 39(4) : 63–69.
(孟伟巍 , 徐用军 , 闫蓓蕾. 固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料及性能研究 [J]. 钢铁钒钛 2018 39(4) : 63–69.)
- [13] Zhao B , Ran R , Liu M *et al.* A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives [J]. Materials Science & Engineering Reports 2015 98: 1–71.
- [14] Ji Junhong , Qin Guoqiang , Qi Manfu *et al.* Research progress in preparation and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials [J]. Battery Industry 2017 21(5) : 45–49.
(季俊红 , 秦国强 , 齐满富 , 等. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的制备及应用研究进展 [J]. 电池工业 2017 21(5) : 45–49.)

编辑 杨冬梅

攀钢研究院发明专利助力纯钛无缝管开发

5月6日获悉,攀钢研究院开发的“一种纯钛无缝管斜轧穿孔的方法”,获得国家知识产权局颁发的发明专利证书。该专利技术已经在攀钢有关单位实施,显著提高了纯钛无缝管成材率,降低了生产成本。

为了解决国内纯钛无缝管生产成材率低、成本高的现状,攀钢研究院钛金属技术研究所开展了大量创新性研究工作。通过对国内外同类纯钛无缝管产品的多维度比较,发现现有热轧穿孔纯钛无缝管生产技术易导致废品率增加。经过大量试验研究,最终确定了一种全新的纯钛无缝管斜轧穿孔方法。该方法应用于生产后,减少了钛管缺陷,提高了成材率,降低了生产成本。同时,应用此方法,能够在包含斜轧穿孔机的热轧机组进行穿孔、定减径,从而在一条生产工艺线上直接生产出高精度的纯钛无缝管。

<http://www.pzhsteel.com.cn/NewsCenter/readnews.aspx?NewsID=020607745>