

不同钛源制备钛酸锂负极材料 及其性能研究

蒋鑫玉, 马光强*, 朱琴枚, 田从学

(攀枝花学院生物与化学工程学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:通过高温固相法制备球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料, 探究了采用不同钛源所制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的性能差异。通过 XRD、SEM 对制备的材料进行结构及形貌的表征, 同时将合成的材料进行电化学测试。结果表明, 分别以纳米 $\text{TiO}_2(\text{P40})$ 、工业 H_2TiO_3 、含铁工业 H_2TiO_3 为钛源制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料 t-LTO、h-LTO、f-LTO 在较低倍率 0.2 C 下的放电比容量分别为 170.0、156.3、150.7 mAh/g, 在较高倍率 5 C 下的放电比容量分别为 91.9、93.0、26.7 mAh/g。在 1 C 下充放电循环 100 次后容量保持率分别为 97.4%、97.3%、94.6%。以纳米 TiO_2 及工业 H_2TiO_3 为钛源制备得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有较好的电化学性能, 因此可用较为纯净的工业 H_2TiO_3 为钛源代替价格高昂的 TiO_2 制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料。

关键词:锂离子电池; 负极材料; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 高温固相法; 钛源

中图分类号: TF823, TM911

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)04-0073-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.04.011

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation and properties of lithium titanate anode materials with different titanium sources

Jiang Xinyu, Ma Guangqiang*, Zhu Qinmei, Tian Congxue

(School of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials were prepared by high temperature solid phase method, and the effects of different titanium sources on the properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials were investigated. The structure and morphology of the prepared materials were characterized by XRD and SEM, and the synthesized materials were tested by electrochemical method. The results show that the discharge specific capacities of t-LTO, h-LTO and f-LTO prepared with nano $\text{TiO}_2(\text{P40})$, industrial H_2TiO_3 and industrial H_2TiO_3 containing iron are 170.0, 156.3 and 150.7 mAh/g at lower charge/discharge rate of 0.2 C, respectively. And the discharge specific capacities at the higher rate of 5 C are 91.9, 93.0 and 26.7 mAh/g, respectively. After 100 cycles of charging and discharging at 1 C, the capacity retention rates are 97.4%, 97.3% and 94.6%, respectively. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared with nano TiO_2 and industrial H_2TiO_3 has good electrochemical performance, so relatively pure industrial H_2TiO_3 can be used as a sub-

收稿日期: 2022-08-26

基金项目: 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金项目(编号: LYJ1908)。

作者简介: 马光强, 1977 年出生, 男, 四川泸县人, 硕士, 教授, 通讯作者, 主要研究方向为钒钛新能源材料, E-mail: magq3218@163.com。

stitute for expensive TiO_2 to prepare $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials.

Key words: lithium ion battery, anode materials, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, high temperature solid phase method, titanium sources

0 引言

在过去的几十年间,锂离子电池得到飞速发展,以满足日益增长的能源需求。目前锂离子电池的性能主要受电极材料控制,商业上常用的石墨负极材料面临着在充放电过程中形成锂枝晶、循环寿命短等致命缺点^[1-3]。因此,在探索先进的大功率电极材料方面科学家们付出了很大的努力。

尖晶石结构的钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)可以有效地规避这些问题,因为其具有稳定的嵌锂/脱锂电压平台(1.55 V),不会析出锂枝晶,且在充放电过程中体积几乎不变,因此被称为“零应变”材料^[4-5]。钛酸锂的制备方法主要包括高温固相法^[6-7],溶胶凝胶法^[8-9],水热法^[10-11]等。通常采用水热法及溶胶凝胶法对原料的要求较高,而高温固相法对原料的要求较低,并且适用于工业化生产。

目前工业上常采用纳米二氧化钛及有机钛盐作为钛源制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料^[12-13],其研究目的主要在于提高其电化学性能,而纳米二氧化钛及有机钛盐价格较为昂贵,因此需要寻求一种可代替且价格相对较低的钛基原料来制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。工业偏钛酸(H_2TiO_3)具有较高的反应活性,比表面积大等优点,但工业 H_2TiO_3 所含杂质较多。因此笔者以纳米 $\text{TiO}_2(\text{P40})$ 、工业 H_2TiO_3 、含铁工业 H_2TiO_3 为钛源,采用喷雾干燥辅助高温固相法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料,重点探究不同钛源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的表面结构及电化学性能。

1 试验

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

按锂钛化学计量比称取不同的钛源,如纳米 $\text{TiO}_2(\text{P40})$ 、工业 H_2TiO_3 及一定的锂源 Li_2CO_3 ,将称取好后的原料放入球磨罐中,球料比为 15 : 1,固液比 1 : 1,转速为 400 r/min,球磨 2 h,将球磨后的物料配制成浆料比为 20% 的溶液,进行喷雾干燥。喷雾干燥的进风温度为 200 ℃,蠕动泵转速为 24 r/min。干燥后将其转移至刚玉坩埚中,置于高温马弗炉中,

800 ℃ 保温 8 h,制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 分别记为 t-LTO、h-LTO。而含铁工业 H_2TiO_3 含 Fe 量约为 0.1%,直接在空气中与碳酸锂煅烧无法获得纯相的钛酸锂,因此采用稻壳碳填埋的方式进行高温煅烧。球磨与喷雾干燥工序流程和参数与前段完全一致。将喷雾干燥后的前驱体放入 10 mL 的坩埚中,再将其置于 120 mL 的大坩埚,中间用稻壳炭填埋以隔绝氧气。将填埋好的前驱体置于马弗炉中,先 500 ℃ 预煅烧 1 h,再 800 ℃ 煅烧 8 h,制得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,记为 f-LTO。

1.2 表征测试

使用 X-射线衍射仪(XRD, Bruker DX-2700)来表征所制备材料的晶体结构和物相组成。采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8220)对样品的形貌进行检测分析。

1.3 电化学测试

将活性物质、乙炔黑、聚偏氟乙烯按质量比 8 : 1 : 1 混合后溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中,搅拌 30 min 后,用 90 μm 的刮刀将浆料均匀的涂在双面包碳的铜箔上,再将其转移至 80 ℃ 的真空干燥箱中,干燥 24 h。干燥结束后,将样品裁成 15.8 mm 的小圆片,转移至充满氩气的手套箱中。锂片作为阳极,1 M LiPF_6 碳酸乙烯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)/碳酸甲酯(EMC)溶液(体积比 1:1:1)混合作为电解质,微孔聚丙烯(Celgard 2400)作为隔膜,组装成 CR2032 电池。采用电池测试仪对组装的电池进行速率和循环测试。在室温下工作电压为 1.0 ~ 2.5 V,在电流密度为 0.2 ~ 10 C 下,对恒流充放电测试进行了表征。在电化学工作站 CHI760E 进行其他电化学测试。

2 结果分析与讨论

2.1 不同钛源制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构及形貌特征

图 1 为 t-LTO、h-LTO 及 f-LTO 样品的 XRD 谱,结果显示以不同钛源合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中均出现尖锐的衍射峰,与标准卡片 PDF#49-0207 相比都没有明显的杂质峰,说明合成了纯相的 LTO。

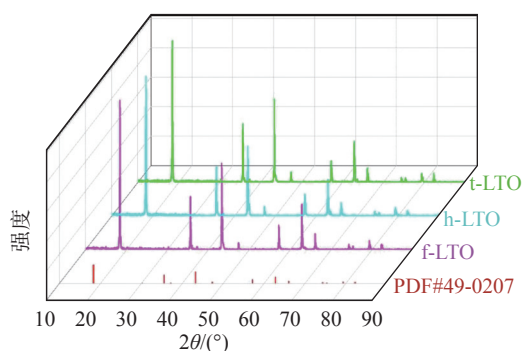
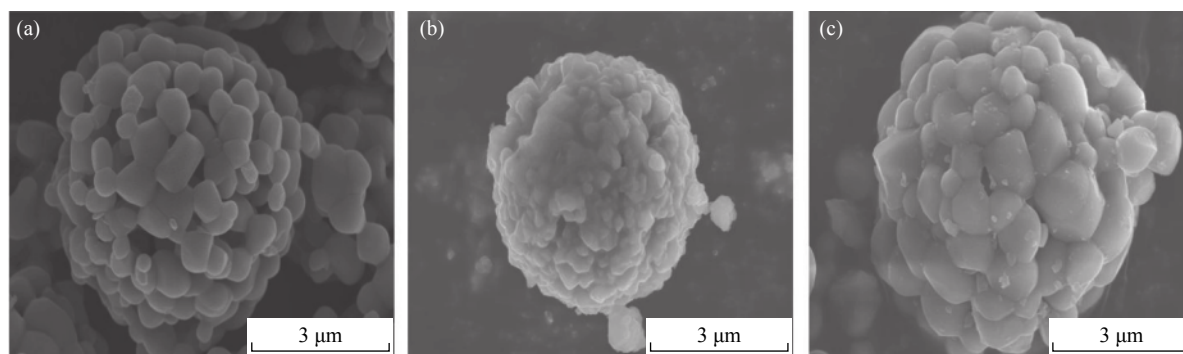


图1 t-LTO、h-LTO及f-LTO的XRD衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of t-LTO, h-LTO and f-LTO



(a) t-LTO; (b) h-LTO; (c) f-LTO

图2 不同钛源制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 微球的 SEM 形貌
Fig. 2 SEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres prepared with different titanium sources

2.2 不同钛源制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能

图3(a)为 t-LTO、h-LTO、f-LTO 三种样品的倍率性能。从图3(a)可以看出,在 0.2 ~ 10 C 下, t-LTO 的比容量分别为 170.0、164.2、154.6、134.7、91.9、58.7 mAh/g, 重新回到 0.2 C 后比容量为 169.3 mAh/g, 容量保持率为 99.6%。h-LTO 在 0.2 ~ 10 C 下的放电比容量为 156.3、150.3、141.5、124.9、93.0、61.5 mAh/g, 回到 0.2 C 后容量保持率为 98.0%。相较之下,样品 f-LTO 在 0.2 ~ 10 C 下的放电比容量分别为 150.7、111.2、78.4、50.7、26.7、17.1 mAh/g, 回到 0.2 C 后比容量为 146.9 mAh/g, 容量保持率为 97.5%。由此可见样品 t-LTO 在低倍率下具有较高的放电比容量,但在大倍率 5、10 C 下, t-LTO 和 h-LTO 两种样品的放电比容量相差不大,而 f-LTO 的倍率性能则明显较差。图3(b)为三种样品在 1 C 下的循环性能曲线。t-LTO、h-LTO、f-LTO 三种样品在 1 C 下经过 100 次循环后容量衰减率分别为 2.6、2.7、5.4 个百分点。这是因为 t-LTO 和 h-LTO 两种样品经过高温煅烧后所形成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒粒径都在 3 ~ 4 μm , 且表面都较为粗糙,比表面积较大,而含铁工业 H_2TiO_3

图2为三种样品的 SEM 形貌,从图2可以看出,三种样品经过喷雾干燥后都基本呈现球状,表面都较为光滑。样品 t-LTO 的一次颗粒较小,且形成的二次球状颗粒表面存在较多孔隙。而样品 h-LTO 通过煅烧后表面粗糙但表面孔径较少。样品 f-LTO 的一次颗粒较大,经过煅烧后则明显出现团聚现象。

中存在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,经过高温煅烧后造成样品 f-LTO 二次颗粒团聚明显,颗粒尺寸偏大,有研究表明形貌及粒径对其电化学性能影响较大^[14]。

图3(c)为 t-LTO、h-LTO、f-LTO 三种样品的循环伏安曲线。从图中可以看出,三种样品在 1.55 V 左右,均出现较为明显的氧化还原峰。但三种样品的氧化还原峰几乎不对称,经过计算得到 t-LTO、h-LTO、f-LTO 三种样品的氧化还原电极电势差分别为 0.232、0.234、0.247 V, 因此 t-LTO、h-LTO 两种样品的极化率较小,而 f-LTO 的极化现象较为明显,造成其在大倍率下电化学性能较差。通过电化学阻抗进一步分析三种样品的电化学性能,通过 Z-view 软件进行等效电路图的仿真,结果如图3(d)所示。从图中可以看出,三种样品的高频区为半圆,低频区为一条斜线, t-LTO、h-LTO、f-LTO 三种样品采用 Z-view 软件拟合后电荷转移电阻 (R_{ct}) 值分别为 14.0、30.3、53.2 Ω 。电荷转移电阻越小,电荷转移越容易,对锂离子的扩散越有利,因此,以 TiO_2 和 H_2TiO_3 为钛源制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有较强的锂离子扩散速率,但在高倍率下极化现象的发生影响了其电化学性能。

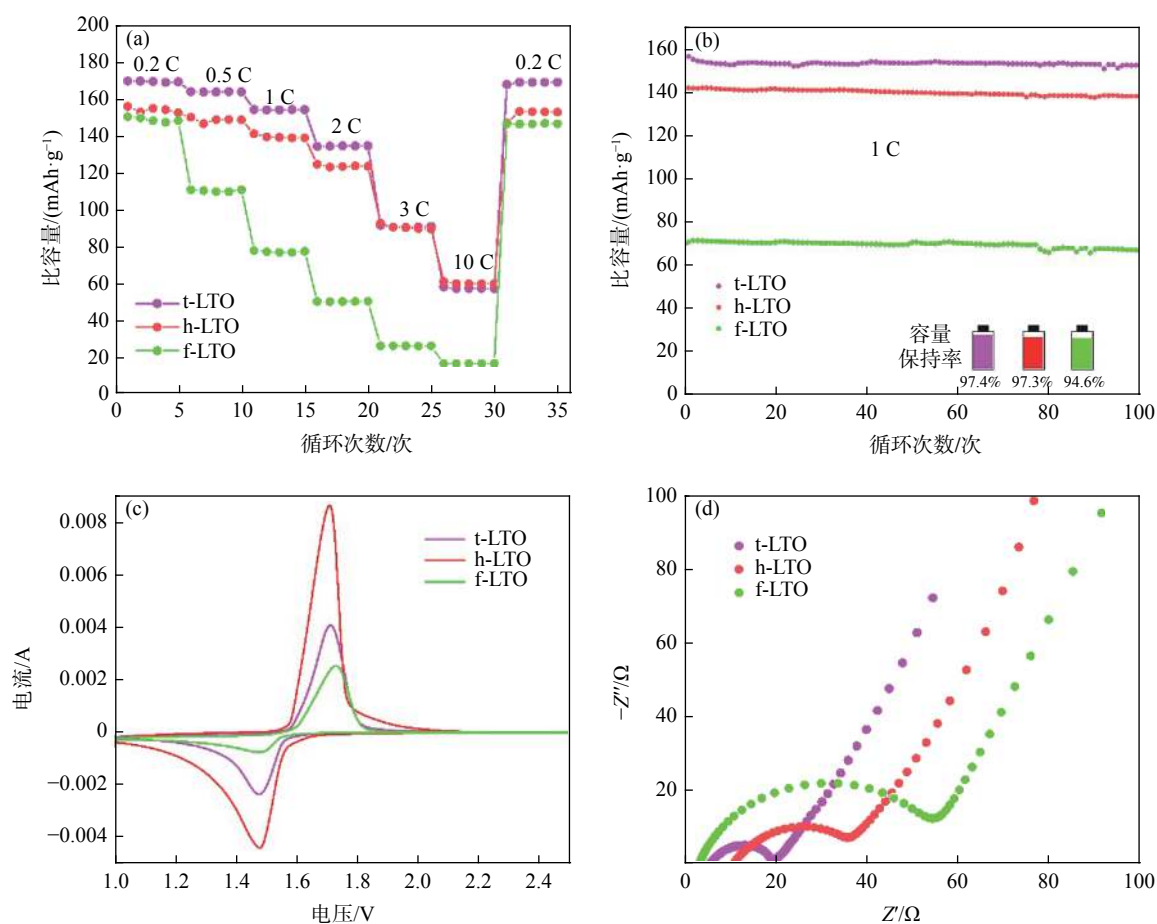


图3 (a)t-LTO、h-LTO 和 f-LTO 在不同速率下的倍率性能; (b) t-LTO、h-LTO 和 f-LTO 在 1 C 下的循环性能; (c) t-LTO、h-LTO 和 f-LTO 在 0.5 mV/s 下的 CV 曲线; (d) t-LTO、h-LTO 和 f-LTO 的 EIS 曲线

Fig. 3 (a) Magnification performance diagrams of t-LTO, h-LTO and f-LTO at different rates, (b) Cycle performance diagrams of t-LTO, h-LTO and f-LTO at 1 C, (c) CV curves of t-LTO, h-LTO and f-LTO at 0.5 mV/s and (d) EIS curves of t-LTO, h-LTO and f-LTO

3 结论与展望

通过高温固相法制备纯相的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料,研究了不同钛源对所制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 性能的影响。经过综合分析可得到如下结论:

1)工业 H_2TiO_3 原料与纳米 TiO_2 原料所制备得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 综合性能较为接近,可用相对廉价的

工业 H_2TiO_3 替代纳米 TiO_2 。

2)工业 H_2TiO_3 中的 Fe 杂质对制备纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 影响较大,其性能显著下降,必须充分洗涤,方可作为合格原料。

3)采用三种不同钛源直接制备纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料,总体性能并无优势,必须进一步通过改性、包覆等手段提高性能。

参考文献

- [1] Li Chunxiao. Research progress of anode materials for lithium ion batteries[J]. Advanced Materials Industry, 2017, (9): 27-33.
(李春晓. 锂离子电池负极材料研究进展[J]. 新材料产业, 2017, (9): 27-33.)
- [2] Li Wang, Liu Jiali. Preparation and electrode formulations of lithium titanate[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(2): 50-54.
(李旺, 刘佳丽. 钛酸锂材料的制备及电极配方研究[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(2): 50-54.)
- [3] Shi Ying, Wen Lei, Wu Minjie, et al. Applications of the carbon materials on lithium titanium oxide as anode for lithium ion

- batteries[J]. Progress In Chemistry, 2017, 29(1): 149–161.
(石颖, 闻雷, 吴敏杰, 等. 碳材料在钛酸锂负极材料中的应用[J]. 化学进展, 2017, 29(1): 149–161.)
- [4] 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.)
- [5] Meng Weiwei. Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite and its application to anode material of high rate lithium-ion battery[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(3): 52–56, 77.
(孟伟巍. 改性钛酸锂复合材料作为高倍率锂离子电池负极材料研究[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(3): 52–56, 77.)
- [6] Ma Guangqiang. Lithium ion battery cathode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by high-temperature solid method using metatitanic acid[J]. Electronic Components and Materials, 2016, 35(3): 19–21.
(马光强. 偏钛酸高温固相法制备锂离子电池负极材料尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. 电子元件与材料, 2016, 35(3): 19–21.)
- [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] Liu Wei, Zhang Ni, Bai Yang, *et al.* Synthesis of lithium-ion battery anode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by the microwave assisted sol-gel method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(12): 2279–2283.
(刘微, 张妮, 白阳, 等. 微波辅助溶胶-凝胶法合成锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(12): 2279–2283.)
- [9] Lian Tianrou, Lu Yuxiao, Wu Bing, *et al.* Preparation and transport property of nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(3): 59–66.
(廉恬柔, 卢玉晓, 吴冰, 等. 纳米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的制备及其输运特性[J]. 材料工程, 2021, 49(3): 59–66.)
- [10] You Yahua, Zhang Yang, Li Xueliang, *et al.* Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material[J]. Metallic Functional Materials, 2013, 20(3): 28–31.
(尤亚华, 张杨, 李学良, 等. 水热法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料及其电化学性能[J]. 金属功能材料, 2013, 20(3): 28–31.)
- [11] Yu Xiaolin, Wu Xianming, Ding Xinxiong, *et al.* Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets by hydrothermal method[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(2): 83–86.
(于小林, 吴显明, 丁心雄, 等. 水热法制备纳米片钛酸锂及其性质研究[J]. 现代化工, 2018, 38(2): 83–86.)
- [12] Lv Jing, Zuo Yuxiang, Huang Bing, *et al.* Synthesis and properties of lithium titanate anode material prepared by different sizes of titanium dioxide[J]. Chemical Engineer, 2016, 30(7): 84–85.
(吕婧, 左玉香, 黄兵, 等. 不同粒径的纳米二氧化钛合成钛酸锂负极材料[J]. 化学工程师, 2016, 30(7): 84–85.)
- [13] Zhou Ru. Preparation and modification of lithium titanate[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2020.
(周若. 钛酸锂的制备及改性研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2020.)
- [14] Yuan T, Tan Z, Ma C, *et al.* Challenges of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium - ion battery industrial applications[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(12): 1601625.

编辑 杨冬梅

承德钒钛公司转炉提钒模型化生产取得重大突破

(2023年7月6日消息)日前,承德钒钛公司“150 t转炉提钒精准控制模型开发”项目正式投入运行,标志着承德钒钛转炉提钒领域模型化生产实现重大突破,为后续炼钢及其他工序模型化生产的建立奠定了坚实基础。

摘自 https://www.chengde.gov.cn/art/2023/7/6/art_360_940482.html