

2008-08-28

Electrochemical Properties of Sub-micron Li₄Ti₅O₁₂ Powders

Chen-shu DU

Hua-bin YANG

Zuo-xiang ZHOU

Meng-tao WU

Lai-he HUANG

Ning XU

Recommended Citation

Chen-shu DU, Hua-bin YANG, Zuo-xiang ZHOU, Meng-tao WU, Lai-he HUANG, Ning XU. Electrochemical Properties of Sub-micron Li₄Ti₅O₁₂ Powders[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(3): 238-242.

DOI: 10.61558/2993-074X.1898

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

亚微米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电化学性能研究杜晨树¹, 杨化滨^{1*}, 周作祥¹, 吴孟涛², 黄来和², 徐 宁²

(1. 南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071;

2. 天津巴莫科技股份有限公司, 天津 300384)

摘要: 应用改进固相合成法制备亚微米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子电池材料. X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和激光粒度分析分别显示: 物相单一且粒度均匀, D_{50} 为 $0.886\mu\text{m}$, 属于亚微米级材料. 合适的粒度和分布使得该材料展示出优良的电化学性能, 以其装配的半电池中, 0.1C 首次放电容量为 165mAh/g , 5C 时放电容量可达 107mAh/g , 10C 时仍可达到 54mAh/g .

关键词: 钛酸锂; 固相合成; 亚微米; 倍率性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

采用电动车辆取代燃油车辆是解决城市环境污染的最佳选择, 其中锂离子动力电池引起了研究者的广泛关注. 为了满足电动车辆对车载锂离子动力电池的要求, 研制安全性高、倍率性能好且长寿命的负极材料是其热点和难点.

目前, 商业化的锂离子电池负极主要采用碳材料, 但其在应用上仍存在一些弊端: 一是过充电时易析出锂枝晶, 造成电池短路; 二是易形成 SEI 膜而导致首次充放电效率较低, 不可逆容量较大; 三是碳材料的平台电压较低 (接近于金属锂), 并且容易引起电解液的分解^[1]. 与碳材料相比, 尖晶石型的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有明显的优势: 它为零应变材料, 循环性能好; 放电电压平稳, 而且电解液不致发生分解; 可高倍率充放电等^[2-4]. 钛酸锂的电势比纯金属锂的高, 作为锂离子电池负极材料, 可与 5V 或 4.5V 的正极材料组成 3.5V 或 3V 的锂离子二次电池. 此外, 它还可以用作正极, 与金属锂或锂合金负极组成 1.5V 级锂二次电池^[5-8].

粒度分布是影响电化学性能的一个主要因素, 研究表明该材料物化指标与制备方法有直接关系. 目前常用的合成方法主要有固相法和溶胶凝胶法. 虽然溶胶凝胶法能够得到纳米级颗粒, 但制作成本高、步骤繁琐, 工艺周期长, 不利于规模化生

产^[9-11]. 而固相合成法工艺简单、容易操作、适合大规模生产^[12-15], 存在的问题是经高温反应的产物因颗粒生长不均匀, 会造成粒度偏大而且分布宽.

本文应用改进固相合成法制备了亚微米级的钛酸锂粉末材料. 相对于微米级的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 而言, 该材料具有优良的倍率性能, 可望用作锂离子动力电池的一种理想负极材料.

1 实验部分

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

按化学计量比将锐钛型 TiO_2 (天津巴莫科技股份有限公司, 纯度 $\geq 99.5\%$), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (四川阿坝锂业公司, 纯度 $\geq 99\%$) 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (天津北方天医化学试剂厂, 纯度 $\geq 99\%$) 一同盛入行星式球磨机 (南京大学仪器厂) 的陶瓷球磨罐中球磨混合. 混合均匀后置于马弗炉中 650°C 预烧 5h 冷却后球磨粉碎; 然后将粉碎后的混合物再次置于马弗炉中, 在 800°C 下煅烧 4h 冷却后再次球磨粉碎, 即可得到亚微米级目标产物.

1.2 样品物化性能表征

制备材料的物相使用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪表征, $\text{CuK}\alpha$ 射线, 加速电压 40kV , 电流 30mA , 扫速 $8^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$. 样品的

粒度分布使用 MASTERSIZER 2000 马尔文激光粒度分析仪检测. Philips XL-30 型场发射扫描电子显微镜观测样品的表现形貌.

1.3 电化学性能测试

将制备的亚微米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末材料、乙炔炭黑导电剂和 PVdF 粘结剂 (溶于 NMP 中) 按质量比 90:5:5 混合, 然后将混匀的浆料均匀地涂敷于铜箔上, 80°C 下真空干燥 24 h 经对滚机滚压, 制成研究电极. 以金属锂片为对电极, 1mol/L LiPF_6 的 EC/DMC (体积比为 1:1) 溶液为电解液, Celgard-2400 为隔膜, 在手套箱中组装成 2032 型扣式电池. 作为对比, 另取微米级粉末材料 (天津巴莫科技股份有限公司) 以同样方式制成电极, 并组装成另一 2032 型扣式电池. 上述扣式电池经静置 24 h 后, 均使用武汉兰电 (LAND CT2001A) 电池测试系统分别作循环性能测试和倍率性能测试. 充、放电电压范围: $3.0 \sim 1.2\text{V}$, 倍率性能: 电流密度分别为 ($8.25\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) (0.05C)、($16.5\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) (0.1C)、($33.0\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) (0.2C)、($82.5\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) (0.5C)、($165\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) (1C)、($330\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) (2C)、($825\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) (5C) 和 ($1650\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) (10C). 实验温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 物化性能

图 1 为亚微米和微米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 图谱. 如图可见, 二者之间无明显差异. 由本工作制得的亚微米粉末材料物相单一, 各衍射峰均与尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 标准卡片 (JCPDS49-207) 相吻合, 未发现其他相, 表明该材料包含较纯的尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相, 且峰形窄而尖, 即样品晶形较好.

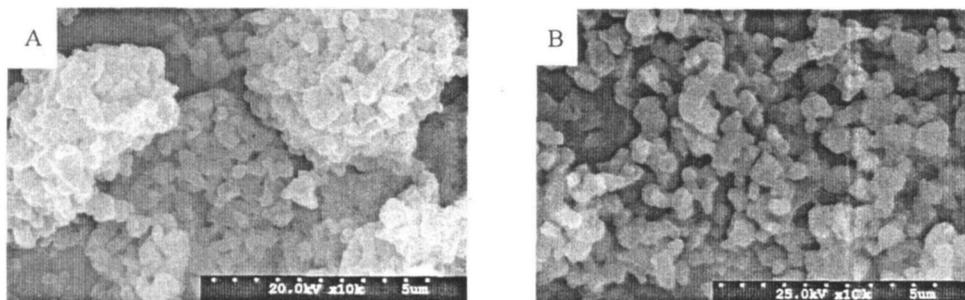


图 2 微米级 (A) 和亚微米级 (B) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the micrometric (A) and sub-micrometric (B) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders.

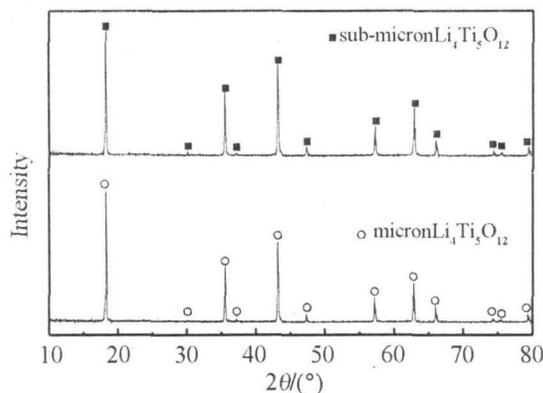


图 1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders

图 2 为亚微米和微米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末材料的 SEM 照片. 如图, 微米级粉末材料的颗粒 (A) 形貌不很规则且大小不均, 并可清晰地看到每一个大颗粒都是由 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 左右的小颗粒团聚而成. 而对亚微米级材料 (B), 则其颗粒呈砾石状, 大小分布均匀, 表面光滑, 粒径在 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 之间.

图 3 示出亚微米和微米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的粒度分布. 可以看出, 微米级材料 (A) 的 $D_{10} = 3.314\mu\text{m}$, $D_{50} = 9.735\mu\text{m}$, $D_{90} = 26.090\mu\text{m}$. 粒度尺寸呈正态分布, 颗粒大小从 $0.3\mu\text{m}$ 延至 $100\mu\text{m}$, 但大部分集中在 $10\mu\text{m}$ 左右, 并于 $0.3\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 处出现一个小馒头峰, 与图 3B 所示的粒度分布曲线的峰位置比较接近. 该现象说明上述产品的一次颗粒实际为 $0.3 \sim 1.0\mu\text{m}$ 左右的亚微米材料. 在经历高温固相反应的时候绝大多数的一次颗粒生长成 $10\mu\text{m}$ 左右的微米级颗粒, 只有一小部分仍保持了亚微米级的小颗粒. 如将微米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材

料的团聚粒再予粉碎,可得到亚微米的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. 从图 3B可以看出,粉末材料粒度呈正态分布,与微米级(图 3A)材料相比,分布较窄,大都集中于 $0.2\sim 3\mu\text{m}$ 之间. 从图 3B可知, $D_{10}=0.421\mu\text{m}$, $D_{50}=0.886\mu\text{m}$, $D_{90}=1.859\mu\text{m}$, 即材料属于亚微米级粉末.

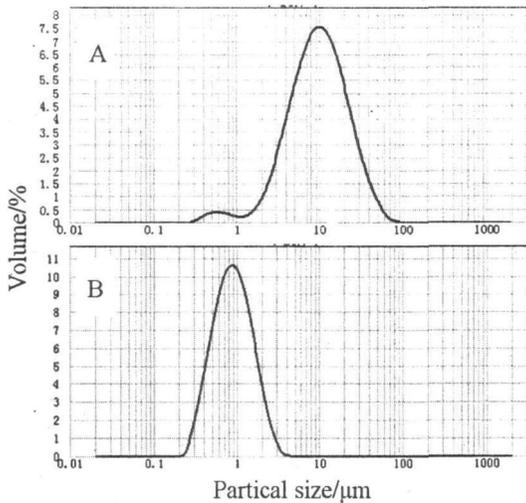


图 3 微米级 (A)和亚微米级 (B) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的粒度分布曲线

Fig.3 Partical size distribution of the micrometric (A) and submicrometric (B) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒的粒径越小, Li^+ 的固相扩散路径越短, 脱嵌过程相对就越容易. 有效地控制 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的粒子尺寸, 是改善、提高 Li^+ 扩散能力及其电化学性能之重要途径.

2.2 电化学性能

图 4 为亚微米与微米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在半电池中不同倍率下放电的循环性能比较. 如图可见, 对 1C 以下较低倍率的充放电, 两种粒度的材料容量差别不大. 但当充放电电流密度高于 1C 时, 亚微米级材料的优越性就体现出来. 如 2C 充放电时亚微米材料和微米材料容量分别为 134 mAh/g 和 129 mAh/g , 5C 时依次为 107 mAh/g 和 95 mAh/g , 10C 时各为 54 mAh/g 和 50 mAh/g . 在这 3 种倍率下, 放电容量前者比后者分别高出 5、12 和 4 mAh/g . 原因即在于前者的颗粒小, 与电解液的接触面积大, 极化小, 因而即使在高倍率下也具有较好的倍率性能.

从图 4 还可看出, 当半电池 10C 倍率下经多次

循环后, 再让它恢复到 1C 倍率下循环时, 其放电容量仍维持在 148 mAh/g 左右, 且在随后的 100 周循环过程中不衰减. 显然, 该电极材料确具有良好的循环性能.

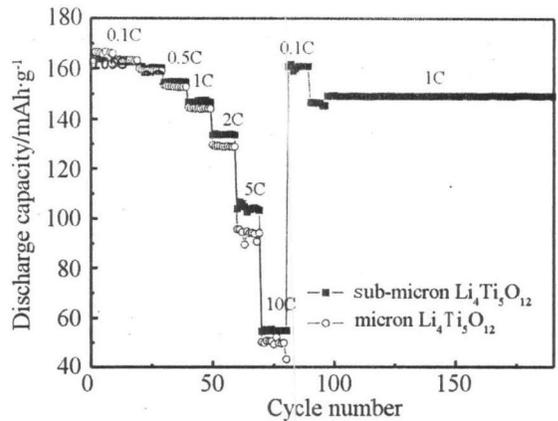


图 4 半电池中亚微米和微米级的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料在不同倍率和循环周数的容量比较

Fig.4 Discharge capacities as a function of cycle number of submicrometric and micrometric $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders in half cells at different rates

图 5 分别为亚微米和微米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的倍率放电性能曲线. 如图, 随着电流密度的增大, 两种材料的平台电压和放电容量均有所降低. 但从亚微米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料看, 当充放电倍率 $\leq 1\text{C}$ 时, 放电平台电压变化不明显, 电压平台分别为 1.56 V (0.1C) 和 1.52 V (1C). 而在 5C 和 10C 的倍率下, 平台电压明显降低, 分别为 1.45 V (5C) 和 1.42 V (10C). 从 0.1C 到 10C 平台电压只下降了 0.14

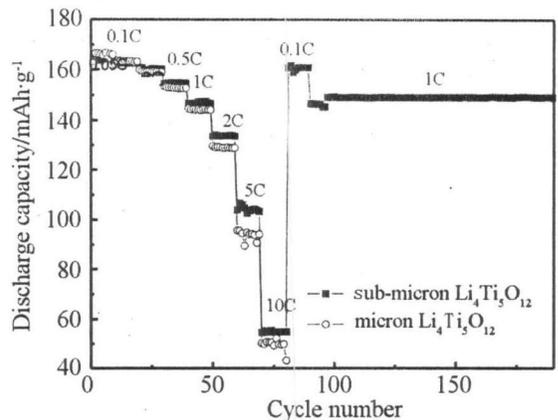


图 5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的倍率放电性能曲线

Fig.5 Discharge curves of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders in half cells at different rates

V. 而对微米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 则 0.1C 时放电电压平台为 1.56 V, 1C 时为 1.52 V, 5C 时平台电压为 1.47 V. 但在 10C 倍率下电压平台降到 1.28 V, 从 0.1C 到 10C 平台电压下降了 0.28 V, 下降程度明显大于亚微米材料. 二者之间的差别主要仍是亚微米级材料粒度更小的缘故.

3 结 论

由改进的固相合成法制备的亚微米级锂离子电池材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 其产物物相单一, 粒度分布均匀, D50 为 $0.886\mu\text{m}$. 理想的粒度分布使得该材料表现出良好的电化学循环性能和倍率性能: 在 1C 的充放电倍率下, 100 周之内容量不衰减, 恒定在 148mAh/g ; 0.1C 下的放电容量为 165mAh/g ; 5C 时容量为 107mAh/g 为 0.1C 的 65%; 10C 时容量仍维持在 0.1C 的 32.7% 以上, 且平台电压下降不明显, 较普通的微米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 性能有所提高. 该材料优良的倍率性能使其可望用作锂离子动力电池的一种理想负极材料.

参考文献 (References):

- [1] Prossini P B, Mancini R, Petrucci L, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode in all-solid-state plastic lithium-ion batteries for low-power applications [J]. *Solid State Ionics* 2001, 144, 185-192.
- [2] Yao X L, Xie S, Chen C H, et al. Comparisons of graphite and spinel $\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_4$ as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta* 2005, 50, 4076-4081.
- [3] Hao Y J, Lai Q Y, Liu D Q, et al. Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery [J]. *Materials Chemistry and Physics* 2005, 94, 382-387.
- [4] Hao Y J, Lai Q Y, Xu Z H, et al. Synthesis by TEA sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery [J]. *Solid State Ionics* 2005, 176, 1201-1206.
- [5] Zaghbi K, Simoneau M, Amund M, et al. Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for Lithium ion polymer rechargeable batteries [J]. *J Power Sources* 1999, 81-82, 300-305.
- [6] Guerfi A, Sevigny S, Lagace M, et al. Nano-particle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel as electrode for electrochemical generators [J]. *J Power Sources* 2003, 119-121, 88-94.
- [7] Wen Z Y, Gu Z H, Huang S H, et al. Research on spray-dried lithium titanate as electrode materials for lithium ion batteries [J]. *J Power Sources* 2005, 146, 670-673.
- [8] Guerfi A, Charest P, Kinoshita K, et al. Nano electronically conductive titanium spinel as lithium ion storage negative electrode [J]. *J Power Sources* 2004, 126, 163-168.
- [9] Jiang C H, Ichihara M, Honma I, et al. Effect of particle dispersion on high rate performance of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode [J]. *Electrochimica Acta* 2007, 52, 6470-6475.
- [10] Yang J W (杨建文), Zhong H (钟晖), Zhong H Y (钟海云), et al. Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared with amorphous TiO_2 [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering (in Chinese)* 2005, 5(2), 170-174.
- [11] Bach S, Pereira Ramos J P, Baffier N. Electrochemical properties of sol-gel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *J Power Sources* 1999, 81-82, 273-276.
- [12] Nakahara K, Nakajima R, Matsushima T, et al. 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]. *J Power Sources* 2003, 117, 131-136.
- [13] Allen J L, Jow T R, Wolfenstine J. Low temperature performance of nanophase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *J Power Sources* 2006, 159, 1340-1345.
- [14] Kostlanova T, Dedecek J, Krtil P. The effect of the inner particle structure on the electronic structure of the nano-crystalline Li-Ti-O spinels [J]. *Electrochimica Acta* 2007, 52, 1847-1856.
- [15] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T. Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Electrochemistry Communications* 2005, 7, 894-899.

Electrochemical Properties of Submicron LiTiO_{12} Powders

DU Chen-shu¹, YANG Hua-bin^{1*}, ZHOU Zuo-xiang¹, WU Meng-tao²,
HUANG Lai-he², XU Ning²

(1. Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Tianjin B&M Science Technology Joint-Stock Co LTD, Tianjin 300384, China)

Abstract: The submicrometric LiTiO_{12} powder material was successfully prepared through an improved solid-state synthesis process. The results of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and laser particle size distribution analysis showed that only a single spinel phase and a normal distribution pattern with the average size (D_{50}) of $0.886\mu\text{m}$ could be observed. Due to the suitable particle size distribution, the LiTiO_{12} powders showed a promising electrochemical performance. At the discharge current densities of 0.1C (16.5 mAh/g) and 5C, the discharge capacities reached 165 mAh/g and 107 mAh/g respectively. Even at 10C, it still reached 54 mAh/g.

Key words: lithium titanate; solid-state synthesis method; submicrometer; high rate performance