

Research on Lithium Titanate Materials for Lithium-Ion Batteries

Yixin Wang Hongyan Bian

Henan Xintaihang Power Co., Ltd., Xinxiang, Henan, 453000, China

Abstract

This paper discusses the preparation and modification of lithium titanate materials for lithium ion batteries. Through the study of various electrochemical properties of pure phase spinel lithium titanate and modified lithium titanate materials, explore its calcination temperature, calcination time, ball milling process parameters and different lithium under high-temperature solid-phase synthesis the influence of the source on the performance of lithium titanate materials, and the influence of doping and compounding methods on the chemical properties of lithium titanate were investigated, and the silicon/carbon composite anode materials were studied.

Keywords

lithium-ion batteries; lithium titanate materials; preparation and modification; research on silicon/carbon composite anode materials

锂离子电池钛酸锂材料的研究

王义新 卞鸿彦

河南新太行电源股份有限公司, 中国·河南 新乡 453000

摘要

论文探讨锂离子电池钛酸锂材料的制备与改性。通过纯相尖晶石型的钛酸锂以及改性的钛酸锂材料各项电化学性能进行研究, 探究其在高温固相合成法下的煅烧温度、煅烧时间、球磨工艺参数以及不同的锂源对于钛酸锂材料性能的影响, 并考察掺杂和复合两种方式对钛酸锂化学性能的影响并对基于硅/碳复合负极材料进行了研究。

关键词

锂离子电池; 钛酸锂材料; 制备与改性; 硅/碳复合负极材料研究

1 引言

锂离子电池在各种电器设备中有着非常广泛的用途。通常锂离子电池的负极材料都以碳材料为主, 但是因为这种材料首次不可逆容量较大, 其使用过程中容易发生危险事故, 所以目前在锂离子负极材料的研究上大多都朝着稳定、安全的性能进行, 而钛酸锂就是一种很理想的锂离子负极材料, 论文即针对该材料进行阐述。

2 钛酸锂材料合成制备技术

目前钛酸锂材料的合成方法主要是高温固相合成法和溶胶-凝胶合成法两种。

【基金项目】国家重点研发计划资助(项目编号: 2017YFB1201005-15)。

2.1 高温固相合成法

高温固相法制备钛酸锂时, 先将 Li 源和 Ti 源一起进行球磨混合, 并在干燥后进行煅烧, 最后通过高能球磨来得到钛酸锂产品^[1]。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法制备钛酸锂的过程是: 钛酸正丁酯异丙醇/乙酸锂/丙醇/乙酸——澄清溶液——老化 3H——白色凝胶——干燥得到钛酸锂前驱体——烧结后得到产品。

3 钛酸锂性能研究

3.1 钛酸锂材料电化学性能测试方法

因为钛酸锂为固体粉末材料, 所以可以通过 X 射线衍射、SEM、TEM、粒度分析、光谱分析等方法来对粉体材料的表征进行研究, 分析其元素构成和晶体结构。而对于其电化学

性能可以通过交流阻抗、循环伏安、充放电循环测试等方式来对其放电容量、循环性能和电阻率等参数进行研究。

3.2 煅烧工艺对性能的影响

通过固相反应得到的钛酸锂材料性能受到煅烧工艺的影响较大。当温度过低的时候,原料的反应可能不充分,使得产物不纯。而温度过高时,产物可能会分解,造成纯度降低的情况。通过正交试验可以得到,在 950℃ 下提高温度可以促进产品的晶粒生长完全,首次放电比容量也会相应增加,而在 950℃ 以上其比容量会迅速缩减。煅烧时间也是同理,短时间的烧结会有利于产生高倍率电流充放电的小颗粒产物,而长时间煅烧则会影响晶粒的生长,容量会衰减^[2]。

3.3 球磨工艺对性能的影响

球磨工艺在混料过程中造成的撞击能够促进原料颗粒能够被磨细,并保证原料之间可以充分混合,这两种影响对于后续反应十分有利。目前,在球磨工艺中存在的主要问题就在于分散剂类型和球磨时间。不同的分散剂所表现的效果自然也不同;在球磨实践上,因为球磨效率的限制,球磨到了一定时间就不会再有更加明显的混合程度了,一般来说 12h 是球磨的最佳时间。

3.4 粒度对性能的影响

通过激光粒度分析仪可以有效地对钛酸锂材料粒度进行研究。在对上述过程中高温固相反应得到的钛酸锂进行粒度分析时,需要设置一份实验组,该组分设置为再经过一次球磨处理之后的钛酸锂材料,可以得到通过球磨的钛酸锂材料粒度分布要宽于未经过研磨的钛酸锂材料,并且其颗粒度明显减小了,其更有利于电化学反应,所以经过球磨的钛酸锂材料将具有更好的性能^[3]。

3.5 电化学性能分析

对钛酸锂进行处理,制作成实验半电池,并且通过电池测试系统对其充放电性能进行测试。测试获得的曲线具有较为明显的平台特征,其对称性较高,所以可以得到其具有非常好的循环可逆性的结论,事实上在实际的应用中,这也是钛酸锂的主要特征。另外,在嵌入锂离子后,钛酸锂的结构变化虽然不大,但是却更加稳定,其充放电循环效率也更高。

4 复合改性对于钛酸锂性能的影响

因为纯钛酸锂的充放电比容量比理论值低,循环性能也

不足,所以需要对其进行改性,目前通过复合改性方式加强钛酸锂的性能。

4.1 Ag 复合钛酸锂负极材料制备

Ag 复合钛酸锂负极材料的制备与掺杂型不同,其分为两步来进行。第一步就是通过上述工艺来合成出纯度较高的钛酸锂材料,第二步则是将得到的纯钛酸锂材料进行 4 等分,并将 4 份不同质量的硝酸银投入钛酸锂中,并分别进行球磨 12h 和加入去离子水的工序。在完成这两步后则进行预烧和煅烧流程,其过程与掺杂型相似,只是其预烧温度在 80℃,而煅烧温度在 450℃,保温时间是 4h。在冷却到室温后则是将得到的 Ag 复合钛酸锂进行球磨,并装入干燥器。硝酸银改性钛酸锂还可以通过掺杂得到钛酸锂负极材料,其也具有较好的性能,但是相对于 Ag 复合钛酸锂负极材料而言并没有优势。另外,还有一种氧化锡材料也可以通过复合改性来制备改性钛酸锂材料,其在 0.5C 倍率的电流下首次放电比容量甚至可以达到 442mAh/g,说明通过这种方式改性的钛酸锂材料具备非常好的倍率性能。

4.2 碳包覆钛酸锂复合材料

碳包覆钛酸锂复合材料的制备过程经历配料、混料、干燥、研磨、煅烧、研磨、碳包覆钛酸锂、性能测试等多个流程。在制备过程中可以发现,当 Li_2CO_3 过量 3% 时,将会生成纯相的钛酸锂材料;当 Li_2CO_3 没有过量时,其产物中还包含有一些二氧化钛杂相;而当 Li_2CO_3 超过 5% 时,其合成产物中含有一部分的 Li_2TiO_3 杂相。当通过研究可得到纯相碳包覆钛酸锂复合材料具有最好的恒流充放电循环性能,其首次放电比容量达到了 161.1mAh/g,首次库伦效率达到 98.3%,经过 70 次的循环充放电后可逆比容量依然高达 156.6mAh/g,保持率也达到了 98.9%,可以说其电化学性能十分优秀。在这种情况下培养出的复合材料倍率性能也十分优秀,在 0.5C 倍率下的首次放电比容量达到了 136.6mAh/g,并且经过 0.5C、1C、1.5C、2C 和 5C 的大电流经过 50 次充放电之后再次恢复到 0.5C,其放电比容量可以恢复到 132.2mAh/g,容量回复率高达 96.8%,可以说其倍率性能十分优秀。

4.3 基于硅 / 碳复合负极材料研究

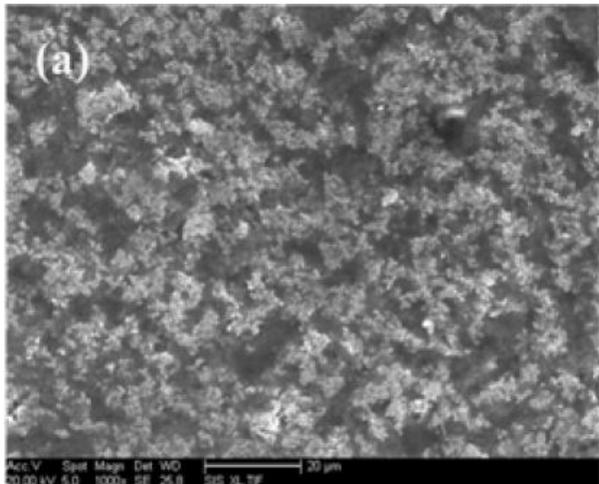
4.3.1 硅 / 碳材料失效机理研究

硅材料是最有前景的负极材料之一,且电池不可逆的容量损失、循环性能、安全性能等都高度依赖 SEI 膜的质量。

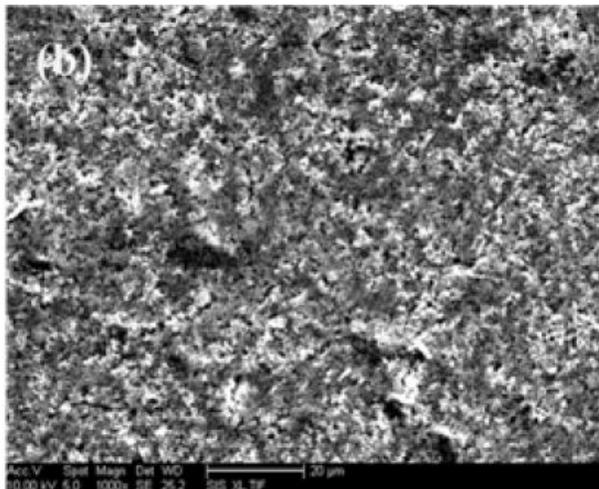
有效的 SEI 膜是良好的锂离子导体、电子绝缘体，能阻止电解液进一步还原。

硅负极 SEI 膜的形成与常规的碳负极材料电化学行为不同，半电池体系硅负极的 SEI 膜在较低的电压下生成。在硅碳负极体系中，碳负极表面成膜后硅负极表面成膜，主要原因还在于晶体结构的差异导致电解液在硅负极表面得电子更困难。

我们使用 SEM、TEM 研究了 Si 负极材料充放电过程中的微观结构变化。



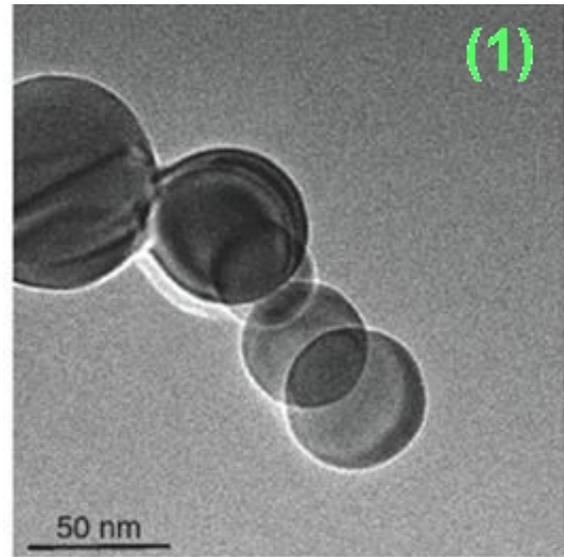
(a) 充放电



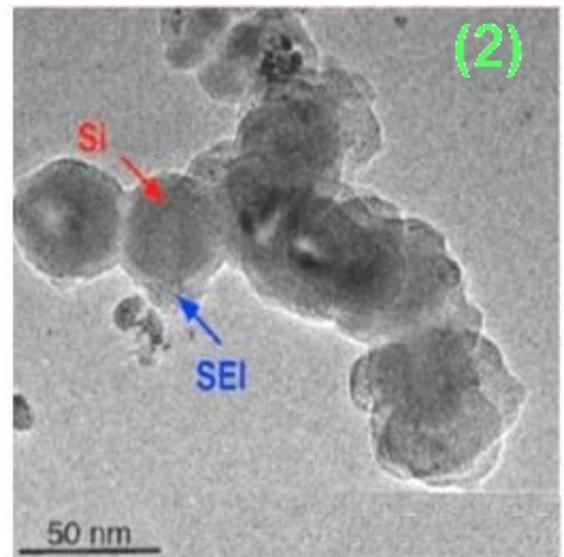
(b) 充电后

图 1 Si 负极材料充放电过程中的微观结构变化

如图 1 所示，是负极成型后未做充放电 (a) 以及充电后 (b) 硅负极表面状态的 SEM 照片。经过首次充电后，硅表面结构发生明显不可逆的形貌变化。极片表面出现了大量白色的絮状物质，这与石墨 SEI 膜研究的现象一致，表明电极表面形成了 SEI 膜。



(a) 循环前的硅负极材料 TEM 图



(b) 循环一圈后的硅负极材料 TEM 图

图 2 循环前后的硅负极材料 TEM 图

图 2 (a) 是硅负极材料 TEM 图，可看出循环前球形硅颗粒结构规整，轮廓完整。图 2 (b) 是循环一圈后硅负极 TEM 图，可以看出循环后硅表面粗糙，表面明显有覆盖物，而且结构遭到破坏，有粉化现象。

通过 comsol 软件，我们对 Si 材料的充放电过程进行了仿真模拟。利用有限元仿真，结果表明，如果在充放电过程中，电极厚度、孔率、导电性不发生变化，那么将不会引起电极性能的变化。

4.3.2 采用仿真方法研究硅 / 碳材料充放电过程

我们采用 comsol 软件，对 Si 材料的充放电过程进行了模拟仿真。其中，仿真采用一维模型。

Si 材料参数设置如下:

Property	Variable	Value	Unit
Density	rho	1500	kg/m ³
Diffusion coefficient	D_iso ; D _{ii} = D _{iso} , D _{ij} = 0	1e-12	m ² /s
Equilibrium potential	Eeq	Eeq_int1(soc)	V
Temperature derivative of equilibrium potential	dEeqdT	0	V/K
Reference concentration	cEeqref	278000	mol/m ³
soc	soc	c/cEeqref	1
Maximum electrode state-of-charge	socmax	1	1
Minimum electrode state-of-charge	socmin	0	1

通过防止模拟,可以优化电极设计参数,使电极参数(孔率、厚度、电导率等)控制到合理范围。

4.3.3 硅 / 碳材料电极制备工艺优化研究

我们利用 DOE (正交试验)设计,对电极的工艺、配方进行了进一步的优化设计。

主要考虑的因素有:电极导电剂含量,粘结剂种类,电解液添加剂因素。

采用正交试验 (DOE)方法,结果评估因素为电池容量、内阻、荷电保持、容量恢复、1C/1C 循环 100 次容量保持率等。

共试验 9 种电池,正交试验表及试验结果如下:

	导电剂	粘结剂	电解液添加剂
1	3%	PVDF	1MLiPF6/EC+EMC+DMC+FEC
2	3%	CMC+SBR	1MLiPF6/EC+EMC+DMC
3	5%	PVDF	1MLiPF6/EC+EMC+DMC
4	5%	CMC+SBR	1MLiPF6/EC+EMC+DMC+FEC

	1	2	3	1
电池容量 (Ah)	12.21	12.23	12.1	12.15
内阻 (mΩ)	1.5	1.3	1.1	1
荷电保持	94.2%	95.1%	95.2%	94.7%
容量恢复	98.5%	99.1%	98.9%	98.8%
1C/1C 循环 100 次容量保持率	97.1%	97.5%	98.2%	99.7%

以上结果显示,在电极配方中增加导电剂含量,使用水性粘合剂 CMC+SBR,以及在电解液中添加 FEC,对电池的容量保持有利,无不良影响。

4.4 电池产品设计与研制情况

4.4.1 使用钛酸锂负极材料锂离子电池的研制

采用 comsol 仿真软件,将材料和电池制作过程的主要参

数作为设计参数,进行仿真计算。在保证钛酸锂电池倍率放电性能(3-5C)的同时,通过调整参数,获得能量密度最大值。

通过仿真计算,钛酸锂电池正极采用具有高安全与高容量的高镍多元素 NCM 材料,在合理的设计参数得到优化后,电池能量密度提升至 110Wh/kg,且可以保证 5C 的充放电性能。对电池进行测试,电池循环寿命 10000 次,容量保持 81.8%,满足循环寿命项目要求,如表 1 所示。

表 1 研制的钛酸锂软包电池技术参数

项目	参数
电池型号	ITP7070162-8400mAh
额定容量	8400mAh
标称电压	2.35V
尺寸(厚度 * 宽 * 高) mm	7.2mm*70 mm *162 mm
质量 (g)	172
能量密度 (Wh/kg)	115
循环寿命 (次)	> 10000

4.4.2 电池安全性测试

电池按照 GB/T31485-2015,经过过充、过放、挤压、针刺的安全性测试,不起火,不爆炸。安全性有很大的改善。

5 结语

论文介绍了钛酸锂的制备工艺,探究各因素对钛酸锂性能的影响,研究了硝酸银复合改性法和碳包覆复合材料对于钛酸锂材料性能的影响,指出通过复合改性法后钛酸锂所具备的优势。通过对改善硅 / 碳材料稳定性的电极制备方法进行了研究,掌握了硅 / 碳材料电极制备方法,对钛酸锂电池进行了仿真设计优化,电池能量密度提升至 110Wh/kg,且可以保证 5C 的放电性能。电池循环寿命 10000 次,容量保持 81.8%,满足轨道交通循环寿命要求。

参考文献

- [1] 李夕阳. 钛酸锂制备及掺杂改性的研究 [D]. 贵阳:贵州大学,2019.
- [2] 郭敏. 锂离子电池负极材料钛酸锂的掺杂改性研究 [D]. 广州:华南理工大学,2016.
- [3] 王浩. 锂离子电池负极材料钛酸锂的制备改性及其应用 [D]. 天津:天津大学,2013.