

锂离子电池用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -碳复合材料的制备与电化学性能

何则强^{*,1,2} 刘文萍¹ 熊利芝¹ 陈上¹ 吴显明¹ 樊绍兵¹

(¹ 吉首大学化学化工学院, 吉首 416000)

(² 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

关键词: 锂离子电池; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 负极; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O614.111; O614.47⁺1; TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)04-0733-05

Preparation and Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C Composite as Anode for Lithium Ion Batteries

HE Ze-Qiang^{*,1,2} LIU Wen-Ping¹ XIONG Li-Zhi¹ CHEN Shang¹ WU Xian-Ming¹ FAN Shao-Bing¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C composite was prepared by sol-gel method using ethyl alcohol as solvent, lithium acetate and tetrabutyl titanate as raw materials, and graphite as carbon source. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C composites were characterized by thermogravimetric (TG) analysis and differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical tests. Results show that $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C composite with 5% carbon containing can be obtained by annealing the precursor at 600 °C for 6 h in N_2 atmosphere. The composites can deliver a specific capacity of 167.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 99.0% and 105.1% of the capacity can be retained after discharged for 80 times at 0.1C and 2.0C, respectively. Compared with pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C composite shares larger discharge capacity, better cyclability and rate performance.

Key words: lithium ion batteries; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; anode; sol-gel method

0 引言

由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有优良的结构稳定性 (锂离子嵌入和脱出过程呈现“零应变”效应)^[1,2] 和安全性能 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相对 Li/Li^+ 电对的还原电位高达 1.5 V, 可以避免金属锂的沉积), 被认为是一种高功率锂离子电池和非对称混合电池的良好负极材料。但是, 由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子导电性和电子导电性很低, 导致其电流倍率性能差^[3-6]。为了克服这一缺陷, 人们采用许多方法, 包括溶胶-凝胶法、掺杂等以提高其倍

率性能^[1,2,7]。研究表明, 向 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中加入 Ag 作为电子导电剂可以有效地改善其高倍率性能^[8]。然而, 用 Ag 作为添加剂价格较贵, 因此能否找到新的廉价的导电添加剂是决定 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 能否得到广泛应用的关键因素之一。碳是一种很好的导电材料, 在锂离子电池中有着广泛的用途。如果将碳材料掺杂到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中, 碳材料的导电性一定程度上可以弥补 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电子导电性差的缺陷, 改善其性能。Guerfi 等^[9,10] 研究了碳黑、高比表面碳、石墨以及聚合物热解碳等对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构、形貌和电化学性能的影响,

收稿日期: 2006-11-20。收修改稿日期: 2007-01-25。

国家自然科学基金项目(No.20376086)、中国博士后科学基金项目(No.2005037700)和中南大学博士后科学基金项目(No.2004107)。

*通讯联系人。E-mail: csuhzq@163.com

第一作者: 何则强, 男, 32岁, 博士, 副教授; 研究方向: 能源材料与催化材料。

认为碳材料作为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的添加剂,至少有如下的作用:(1) 作为还原剂,促进本体粉末中的反应,加速锂离子在粒子之间的扩散;(2) 有助于抑制粒子的长大,并促进生成链状结构的小粒子团聚体;(3) 增加粒子与粒子之间的电接触,缓和由于粒子长大产生的内应力。因此,通过选择不同的碳材料作为添加剂,可以制备出性能优良的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。

本文采用简单的碳复合法在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面包覆一层碳材料以提高其倍率性能。

1 实验部分

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

将钛酸四丁酯溶解在无水乙醇中($V_{\text{钛酸四丁酯}}:V_{\text{无水乙醇}}=1:5$)。强烈搅拌下按化学计量加入醋酸锂的乙醇水溶液,得到黄色透明溶胶。将此溶胶在超声波分散和强烈搅拌下按照 $w_{\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}}:w_{\text{C}}=19:1$ 加入商业锂离子电池专用石墨,继续搅拌 2~3 h 得到黑色凝胶。将此凝胶于真空干燥箱经 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h 后即得到黑色干凝胶前驱体。前驱体在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气气氛中煅烧 2~6 h 得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合材料。

1.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合材料的表征

采用 METTLER TOLEDO 公司的 TGA/SD-TA851[®] 型热分析仪对干凝胶前驱体进行热分析。采用日本 Rigaku 型 X-射线粉末衍射仪对样品进行物相分析($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 40 kV , 100 mA , 步宽 0.02° , 扫描速度 $0.5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围(2θ)为 $10^\circ\sim 90^\circ$)。采用美国 Nicolet 公司的傅立叶变换红外光谱仪对样品进行红外光谱研究(波数: $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$; 分辨率: 0.3 cm^{-1})。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV Scanning Electron Microscope (SEM) 在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察,并对材料中的碳含量进行 EDS 能谱分析。

1.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合材料的电化学性能测试

将质量分数为 80% 的合成材料、10% 的乙炔黑和 10% 的聚偏氟乙烯(PVDF)溶解在溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成浆料。将浆料均匀涂在铜箔上,涂层的厚度约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。将涂好的电极片裁剪成面积为 1 cm^2 的工作电极,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h 备用。测试电池采用常规的扣式电池,以金属锂箔为对电极, $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 EC/DMC (体积比为 1:1)溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中装配而成。所有的电化学测试在电化学综合测试系统上完成。

2 结果与讨论

2.1 差热与热重分析

图 1 是干凝胶前驱体的热重和差热曲线图。由热重曲线图可知在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下有 7.44% 左右的失重,这主要是干凝胶前驱体表面吸附水挥发所致,这相对应于差热曲线上 $50\sim 96\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的吸热峰。当温度升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,热失重比较明显,可能是前驱体中醋酸锂的燃烧分解所引起,同时含钛有机物在高温下反应生成钛氧化物也造成前驱体质量减少。这部分失重对应于差热曲线上 $344\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $405\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的放热峰。 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右反应完全,对应的失重量为 42.59%,与理论失重值 44.36% 比较接近^[1]。由图中可以看出,热失重在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右结束,表明相关化合物已分解完毕。因此,可将干凝胶在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下分解即可得到所需产物。

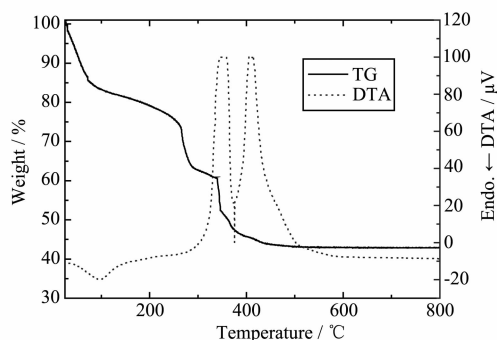


图 1 干凝胶前驱体的热重和差热曲线图

Fig.1 TG and DTA curves of dry gel precursor

2.2 X-射线衍射分析

图 2 是经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理不同时间得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合粉末的 X-射线衍射谱图。从图上看不到标识碳的衍射峰,可能是由于碳含量较少的缘故。所有谱线的衍射峰都与 JCPDS 标准卡片(No.26-

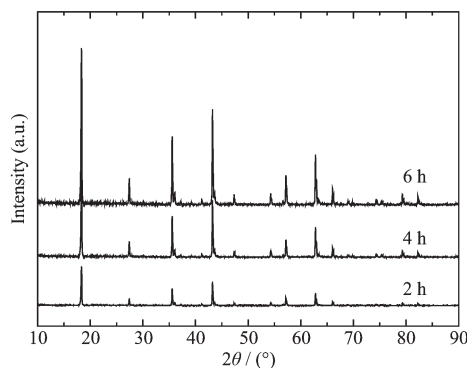


图 2 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理不同时间得到样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples calcinating at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for various time

1198)一致,表明合成的复合粉末中的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有面心立方的结构(空间群 $Fd\bar{3}m$),与文献报道一致^[2]。随着热处理时间的增加,各衍射峰的强度变得越来越大,峰形变得越来越尖锐,表明随着热处理时间的延长,复合粉末晶形逐渐完美,颗粒逐渐长大。

2.3 红外光谱分析

图3是600℃热处理不同时间得到样品的红外光谱图。所有谱图都在3500 cm^{-1} 左右出现O-H键的特征吸收峰,表明前躯体经焙烧一段时间后,还存在少量尚未反应完全的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 或还存在 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。图中1600 cm^{-1} 附近是 CO_3^{2-} 中C-O键的伸缩振动峰,经600℃烧结2h后,吸收峰比较弱,随着烧结时间的延长,C-O键的伸缩振动峰逐渐加强,说明在低温时,可能发生醋酸锂的燃烧,生成了 Li_2CO_3 ,随着烧结温度升高、烧结时间延长, Li_2CO_3 逐渐分解与钛结合成产物。从红外光谱图中还可以看出,600℃烧结2h时,Ti-O键的伸缩振动峰(460 cm^{-1} 和650 cm^{-1} 左右)比较弱,烧结时间越长,Ti-O键的伸缩振动峰的强度增大,600℃烧结6h达到最强,这表明焙烧时间由短到长,Ti-O键强度增大,产物稳定性更好。可见,制备稳定性好的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合材料应在较高温度下,较长时间加热。本文采用600℃烧结6h得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合材料作为锂离子电池负极材料,研究了其电化学性能。

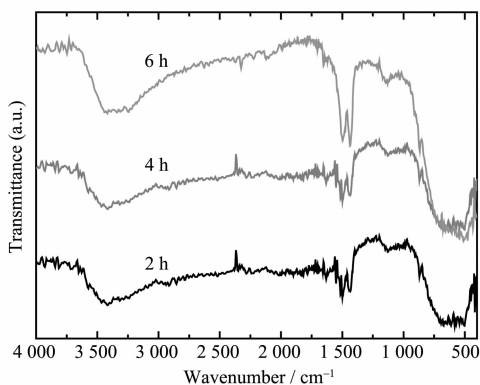


图3 600℃热处理不同时间得到样品的红外光谱图
Fig.3 IR spectra of samples calcinating at 600℃ for various time

2.4 扫描电镜分析

图4是600℃烧结6h得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合粉末和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的扫描电镜图。从图上可以看到, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末由形貌单一的粒子组成,而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合粉末则由两种形貌的粒子组成,一

种具有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的特征,而另一种则具有碳材料的片状特征。从图上可以看到, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末分散较好,而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合粉末颗粒之间有一定程度的团聚,说明在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中加入碳材料后促进了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合粉末颗粒之间的团聚^[10]。

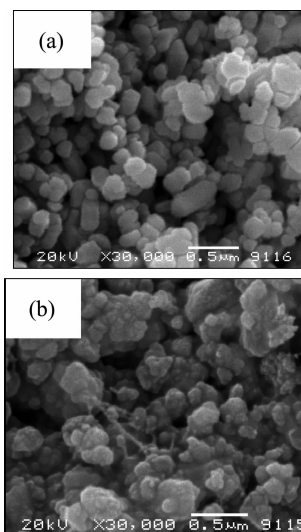


图4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(a)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合粉末(b)的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C composite (b) powders

2.5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合材料的电化学性能

图5是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(a)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合粉末(b)的充放电曲线,电流倍率为0.1C(16.8 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的可逆放电容量为146.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合粉末的可逆放电容量为167.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理论可逆容量(168 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)十分相近,可逆容量提高了13.8%。可逆容量的提高可能是由于在复合材料中碳的存在,增加了锂离子在嵌

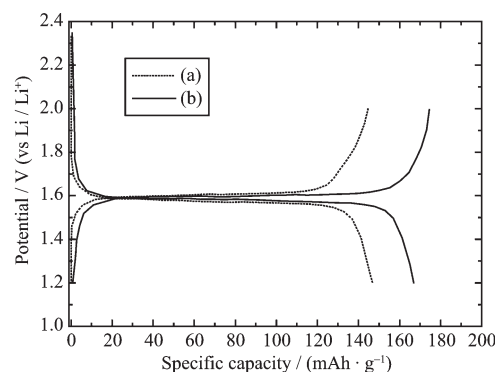


图5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(a)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C 复合粉末(b)的充放电曲线

Fig.5 Discharge and charge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -C composite (b) powders

入和脱出过程的扩散系数。

图6是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(a)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 复合粉末(b)的循环性能。经过80次循环后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的放电容量为 $142.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为97.3%;而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 复合粉末的放电容量为 $165.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率达到99.0%。很明显,由于碳的加入增加了材料的导电性,使得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的循环性能提高了。

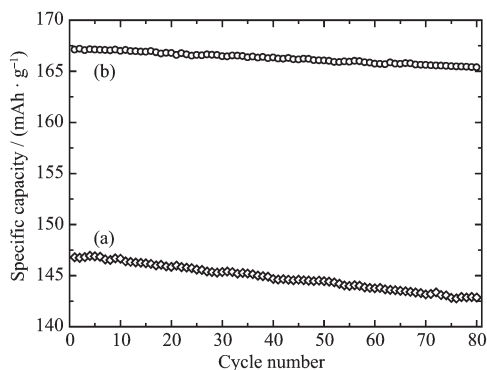


图6 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(a)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 复合粉末(b)的循环性能

Fig.6 Cyclability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ composite (b) powders

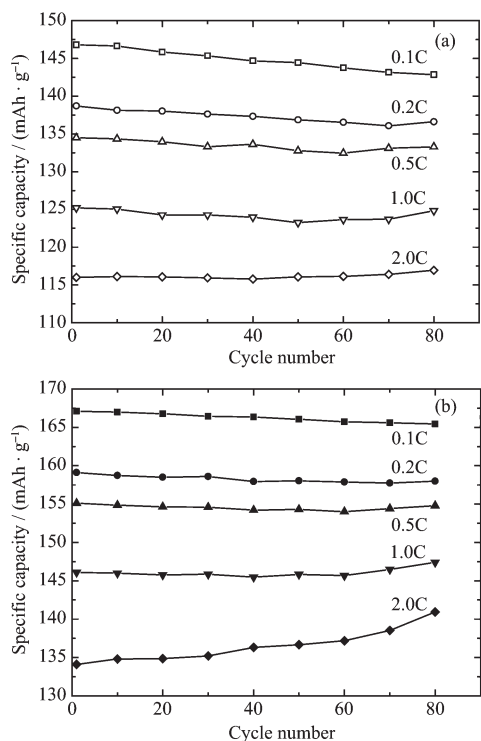


图7 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(a)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 复合粉末(b)的倍率性能

Fig.7 Rate performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ composite (b) powders

图7是不同倍率下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(a)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 复合粉末(b)循环性能曲线。随着放电倍率的增加,两种材料的可逆容量不断下降, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的可逆容量由0.1C时的 $146.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到2.0C时的 $116.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,保持率为79.6%;而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 的可逆容量由0.1C时的 $167.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到2.0C时的 $140.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,保持率为84.3%。可见, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 的倍率性能优于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。同时,由图还可以知道,较小的电流倍率虽可使电极保持较高的充电容量,但其容量保持率并没有得到改善。实验结果表明,随着电流倍率的增大,两种材料的循环稳定性都增大,采用较高的电流倍率可使电极的容量保持率维持在一个较高的水平。在我们的测试范围内,电流倍率为2.0C时 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 复合粉末电极的循环性能最好,80次循环后二者的容量保持率分别达到100.8%和105.1%。有趣的是,在高倍率放电时,两种材料的容量保持率都超过了100%,导致这种现象的原因正在研究中。

3 结论

采用无水乙醇为溶剂,醋酸锂与钛酸丁酯为原料,商业锂离子电池专用石墨为碳源制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 复合材料前驱体。前驱体经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气氛中煅烧6h可制得含碳量5%左右的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 复合材料。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 复合材料的可逆放电容量达到 $167.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;经80次循环后,0.1C放电时,容量保持率为99.0%;2.0C放电时,容量保持率达到105.1%。与纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ 复合材料具有更好的循环性能和倍率性能,是一种优良的锂离子电池负极材料。

参考文献:

- [1] Fu L J, Liu H, Wu Y P, et al. *Prog. Mater. Sci.*, **2005**,**50**:881~887
- [2] Wu Y P, Dai X B, Ma J Q, et al. *Lithium Ion Batteries-Practice and Application*. Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.
- [3] Amatucci G, Badway F, Pasquier A D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(8):A930~939
- [4] Singhal A, Skandan G, Amatucci G, et al. *J. Power Sources*, **2004**,**129**(1):38~44
- [5] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**:1431~1436
- [6] Prosini P P, Mancini R, Petrucci L, et al. *Solid State Ionics*,

- 2001,144:185~189
- [7] Kavan L, Prochazka J, Spitler T M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003,150**:A1000~1005
- [8] Huang S H, Wen Z Y, Zhu X J, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004,6**:1093~1097
- [9] Guerfi A, Charest P, Kinoshita K, et al. *Journal of Power Sources*, **2004,126**:163~168
- [10] Guerfi A, Sevigny S, Lagace M, et al. *Journal of Power Sources*, **2003,119~121**:88~94
- [11] LIU Dong-Qiang(刘东强), LAI Qiong-Yu(赖琼钰), HAO Yan-Jing(郝艳静), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004,24(7)**:829~832
- [12] Wang G X, Bradhurst D H, Dou S X, et al. *J. Power Sources*, **1999,83**:156~160

第三届全国实验室管理科学研讨会征文通知

由中国分析测试协会主办、《分析试验室》编辑部承办的“第三届全国实验室管理科学研讨会”定于2007年7月10~14日在青海省西宁市召开。

会议内容包括实验室管理科学、实验室认证认可、实验室比对、实验室信息管理系统(LIMS)、实验室仪器设备运行及考核、实验室技术人员培训等有关方面的学术研讨。会议将邀请有关专家做大会报告,欢迎全国各行业的实验室管理人员及实验室科研工作人员参加会议。

会议征文请在2007年5月31日前通过邮局邮寄、电子邮件发送到会议筹备组(3日内收到筹备组的回复邮件方为发送成功),并注明联系人、详细通信地址、联系电话、传真号码及E-mail地址。征文经专家审稿后部分录用征文可在《分析试验室》期刊上正式发表。

欲参加会议的各界人士,也请于2007年5月31日前与会议筹备组联系,以便继续为您寄发下一轮通知。

筹备组地址:100088 北京新外大街2号《分析试验室》编辑部实验室管理会议筹备组

电话:010-82241919,82013328;传真:010-82013328

E-mail:ana-info@263.net

联系人:孙臣良 田春霞

中国分析测试协会

2006.9.30