

锂离子电池负极材料 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构和电化学性能

李 星^{1,2} 瞿美臻¹ 于作龙^{*,1}

(¹ 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用固相反应的方法制备了尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$)。通过 XRD、SEM、BET 等对制备材料进行了分析。结果表明, K 掺杂没有影响立方尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成, 同时也没有改变 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学反应过程。K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 小的颗粒粒径和比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 大的比表面积、孔容积。适量的 K 掺杂能够明显改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能, 尤其是倍率性能, 但是过多的 K 掺杂却不利于材料电化学性能的提高。研究表明, $\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 体现了相对较好的倍率性能和循环稳定性。0.5C 下, 首次放电比容量为 $161 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 3.0 和 5.0C 下, 容量保持分别为 138 和 121 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。3.0C 下, 200 次循环后容量保持为 $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 尖晶石型钛酸锂; 掺杂

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0233-07

Structural and Electrochemical Characteristics of $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for Lithium-Ion Batteries

LI Xing^{1,2} QU Mei-Zhen¹ YU Zuo-Long^{*,1}

(¹ Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(² Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and K-doped $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) were prepared by a solid state reaction. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and Brunau-Emmert-Teller (BET) were employed to characterize the synthesized materials. The results indicated that K-doping did not affect the synthesis of the cubic spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Furthermore, the K-doping did not change the electrochemical reaction process of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The K-doped $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) had smaller particle size, larger specific surface area and hole cubage than the pristine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ without K doping. An appropriate amount of K doping was favorable to the electrochemical performances, and in particular the rate capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. However, a high amount of Zr-doping was adverse. The research suggested that $\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ exhibited a relatively good rate capability and cycling stability. At the charge-discharge rate of 0.5C, 3.0C and 5.0C, its discharge capacities were 161, 138 and 121 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. After 200 cycles at 3.0C, its discharge capacity remained at $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: lithium-ion battery; anode material; spinel lithium titanate; doping

作为一种新型锂离子电池负极材料, 尖晶石型钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)^[1-4]以其独特的性能特点引起了人们

广泛关注, 被认为可能取代目前商品化碳材料的负极材料之一。该材料具有较高电位(1.55 V vs Li), 电

收稿日期: 2009-09-27。收修改稿日期: 2009-11-04。

国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(No.2006CB932703); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(No.KJCX2-YW-M01)资助。

*通讯联系人。E-mail: yzuolong@163.com

第一作者: 李 星, 男, 28 岁, 博士研究生; 研究方向: 锂离子电池负极材料及应用。

极在工作过程中不与常用电解液溶剂反应,避免了电池在苛刻环境下(高温、低温、高倍率等)工作时带来的安全隐患^[5]。另外,该材料为“零应变”电极材料,锂离子在其中嵌入和脱出过程中材料的晶体结构几乎不发生变化,理论上有无量长的循环寿命^[6-7]。因此作为储能和动力锂离子电池负极材料有着很大的研究价值和商业应用前景。尽管如此,由于该材料属于绝缘体材料,电子导电性能差,大倍率环境下工作时容量衰减迅速,严重制约了其在生产生活中的应用。为了提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电子导电性,获得较好的倍率性能,研究人员做了大量工作,并且取得了显著成果。这些工作主要包括制备小粒径 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[8-11];制备添加 Ag、Cu、C 等的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复合物^[12-15]和制备离子掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[16-20]。其中离子掺杂能提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 导电性能的原理是基于电荷补偿来实现的。研究发现, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的导电性随着 Ti^{3+} 的含量增加而增加,因此通过适量的不等价离子如 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 取代部分 Li^+ 的位置; Ta^{5+} 取代部分 Ti^{4+} 的位置和 Br^- 取代部分 O^{2-} 的位置都能造成电荷补偿增加 Ti^{3+} 的含量,从而提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的导电性能。根据文献报道,离子掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 往往具有较差的晶体结构,说明掺杂离子进入了晶胞中,造成晶格畸变。这个过程可能对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的颗粒大小和形貌造成了影响,而粒径大小是影响 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能尤其是倍率性能的主要因素。这主要是因为小粒径能够缩短 Li^+ 的迁移路径,同时提高电极活性物质与电解液的接触面积,电极在大电流环境下工作时能够保证 Li^+ 在电极活性物质中快速嵌入和脱出,从而提高了电极材料的倍率性能^[21-22]。因此,选择合适的掺杂离子,通过造成晶格畸变来制备小粒径 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可能是提高其倍率性能的一条合适途径。目前,离子掺杂改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 导电性能的研究很多,但是研究的重点是电荷补偿,而关于掺杂离子对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料颗粒大小影响的相关报道并不多。

本文考察了 K^+ 掺杂对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶体结构、粒径大小、形貌和电化学性能的影响,并对产生上述影响的原因作了科学的解释和推测,希望能为同行提供一定的参考。选择 K^+ 掺杂的原因是其与 Li^+ 处于同一主族,直径比 Li^+ 稍大,可以较容易取代 Li^+ 的位置,造成晶格畸变;同时 K^+ 与 Li^+ 具有相同价态,可以避免由于不等价离子掺杂造成电荷补偿的干扰。作为比较,本文同时考察了纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶体结构、粒径大小和电化学性能。

1 实验部分

1.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备

实验中用于制备纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 K^+ 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的原料 TiO_2 、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 KOH 均为分析纯。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 均采用固相反应制备。首先,把 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 KOH 的混合物分别溶解在二次去离子水中,形成稳定的溶液。然后,按照化学计量比在上述溶液中分别加入粉体 TiO_2 ,磁力搅拌均匀后,90℃蒸馏至干,研磨,得到均匀混合的粉状前驱体。前驱体在 800℃,空气氛围中煅烧 12 h 得到最终的产物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。其中, K 的掺杂量在 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中所占的比例 x 分别为 0.02、0.04 和 0.06。

1.2 电极片的制备、纽扣电池的组装及材料性能测试

电极混合物由活性物质 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、导电剂乙炔黑(AB)和粘结剂 LA-132 组成,三者 in 电极中所占的质量百分比为 85:10:5。电极片的制备按照如下步骤进行。首先,把导电乙炔黑均匀分散在粘结剂 LA-132 中。然后,加入活性物质,搅拌均匀后得到三者均匀混合的浆料。浆料用医用刮刀均匀的涂布在铝箔上,烘干后打成直径约为 1.2 cm 的圆片。电极片上活性物质的质量为 3.5 mg 左右。上述电极片使用前在真空烘箱中烘烤 16 h。纽扣电池由电极、隔膜和电解液组成。其中正极为上述制备的电极片,负极为金属锂片,隔膜为 Celgard 2400,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸二甲酯(DMC),EC、DEC 和 DMC 三者的体积比为 1:1:1。纽扣电池的组装在充满氩气的干燥手套箱中进行。

采用 X 射线衍射(XRD)表征材料的晶体结构。XRD 仪器为飞利浦 X' Pert Pro MPD DY1219, $\text{Cu K}\alpha$ 作为衍射源。扫描电子显微镜(SEM)观察材料的粒径大小和形貌。SEM 型号为 FEI INSPECT-F。BET 测试法表征材料的比表面积和孔容积。BET 仪器型号为 Builder SSA-4200。Solatron 1260 交流阻抗仪测试电极片的阻抗值,测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。循环伏安法的测试电压范围为 1~3 V,扫描速率为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,测试仪器型号为 Arbin MSTAT4+。电池测试采用恒流充放电的方法,在 25℃下进行,测试电压范围为 1~3 V。

2 结果与讨论

2.1 样品 XRD 分析

图 1 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品和 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 样品的 XRD 图。样品测试过程中由于 2θ 偏移所带来的误差由 Si 内标校正。参照纯相尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的标准 XRD 卡片 (PDF No. 26-1198), 从图 1 中可以观察到, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品与 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品具有几乎相同的相图且能与纯相尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的标准 XRD 卡片很好吻合。说明两者皆属于立方尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, K 掺杂没有影响尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成。另外, 从图 1 中还可以观察到, K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 样品的 2θ 有依次向低角度偏移的趋势。为显著起见, 所有样品 (111) 晶面所对应的峰位置被放大, 如图 2 所示。从图 2 中可以观察到, 随着掺杂量的增加, K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 样品的 2θ 向低角度偏移的趋势越来越显著。由布拉格

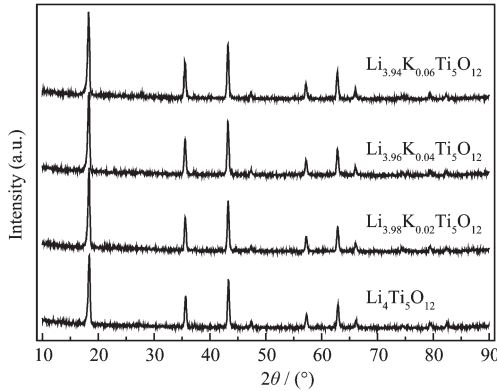


图 1 样品 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of synthesized $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) samples

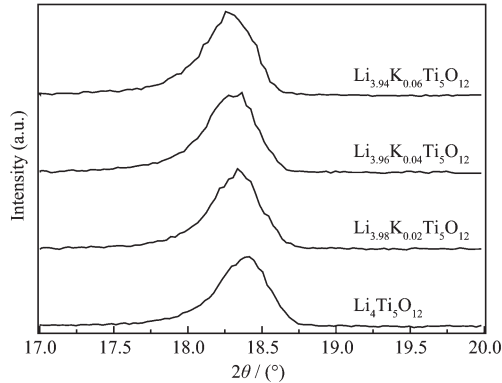


图 2 样品 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的 (111) 晶面所对应峰位置的放大图

Fig.2 Enlarged (111) peaks of synthesized $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) samples

方程: $2d\sin\theta=n\lambda$, 可知 d 有逐渐增大的趋势。说明掺杂 K 已经进入尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中 Li 的位置。因为 K 的离子半径 (0.133 nm) 比 Li (0.060 nm) 的大, 所以导致晶面间距 d 的增大。同时, 根据 Rietveld 方法计算出了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品和 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 样品的晶胞参数, 如表 1 所示。从表 1 中可以看到, 随着 K 掺杂量的增加, 样品的晶胞参数逐渐增大。更进一步说明掺杂 K 进入了尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶体结构中。

表 1 样品 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的晶胞参数
Table 1 Lattice parameters of synthesized $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) samples

Sample	Lattice parameter / nm
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	83.61
$\text{Li}_{3.98}\text{K}_{0.02}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	83.73
$\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	83.83
$\text{Li}_{3.94}\text{K}_{0.06}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	83.91

2.2 样品 SEM 与 BET 分析

图 3 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品和 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 样品的 SEM 图谱。从图 3 中可以看到, K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 样品的粒径明显小于没有 K 掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品, 且 K 掺杂样品的颗粒表面较之未掺杂样品的表面粗糙。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品和 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 样品的 BET 面积和孔容积如表 2 所示。从表 2

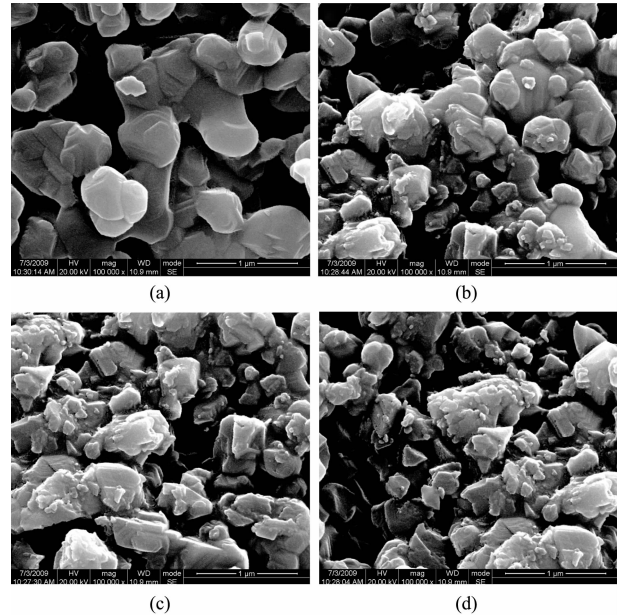


图 3 样品 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的 SEM 图
Fig.3 SEM images of $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) samples

表 2 样品 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的 BET 面积和孔容积

Table 2 BET surface area and hole cubage of synthesized $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$)

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Hole cubage / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	4.977	0.009 03
$\text{Li}_{3.98}\text{K}_{0.02}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	5.328	0.012 73
$\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	5.656	0.013 04
$\text{Li}_{3.94}\text{K}_{0.06}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	6.032	0.014 38

中可以看到, K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 样品的比表面积和孔容积明显大于没有 K 掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品, 且样品的比表面积和孔容积随着 K 掺杂量的增加而增加。造成上述现象的原因可能是: 掺杂的 K 进入到晶格结构中, 造成晶格畸变; 晶格畸变的产生阻碍了样品颗粒在热处理过程中的长大和团聚, 因此导致 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 样品的粒径明显小于没有 K 掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品、比表面积和孔容积明显大于没有 K 掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品。另外, 没有进入晶格结构中的 K, 在煅烧过程中会生成其相应的氧化物, 该氧化物也可能会阻碍材料颗粒的长大和团聚。K 的氧化物没有在 XRD 图中被检测出来可能是因其含量较少的缘故。

2.3 交流阻抗(AC)分析

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极和 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 电极的阻抗谱图如图 4 所示。电极测试均在一个稳定的电位(1.55 V vs Li^+/Li)下完成。从图 4 中可以观察到, 所有阻抗谱图都由以下几个部分组成: 高频区与实轴的交点, 高频区半圆, 中频区的半

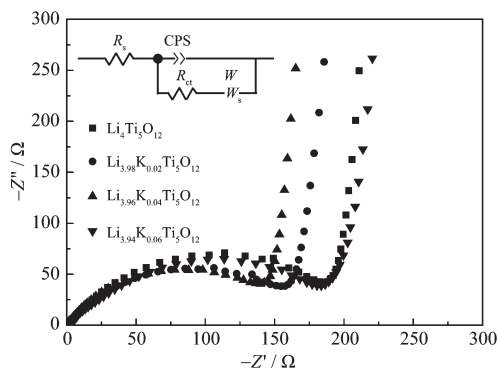


图 4 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 电极在 1.55 V (vs Li^+/Li) 的交流阻抗谱图

Fig.4 Ac impedance spectra of the $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) electrodes at the voltage of 1.55 V (vs Li^+/Li)

圆和低频区的直线组成。其中, 高频区与实轴的交点所截取的阻值为欧姆阻值, 包括电解液阻抗和电极阻抗; 高频区半圆代表 Li^+ 在正极表面形成的 SEI 膜中的迁移过程; 中频区半圆代表电荷传递过程; 低频区的直线代表 Li^+ 在电极材料中的扩散阻抗, 又叫韦伯阻抗^[23]。为了获得相应的参数, 在图 4 中引入了一个等效电路。其中, R_s 代表电解液阻抗, R_{ct} 代表电子传递阻抗, CPE 代表电双层电容, W 代表韦伯阻抗。图 4 中实轴所对应的阻值 Z_{re} 可由公式(1)表述。

$$Z_{re} = R_s + R_{ct} + \sigma_w \cdot \omega^{-0.5} \quad (1)$$

其中, σ_w 为韦伯阻抗系数, ω 代表角频率。 Z_{re} 与低频 $\omega^{-0.5}$ 的函数关系如图 5 所示。从图 5 中可以看到 Z_{re} 与低频 $\omega^{-0.5}$ 近似成直线关系, 直线的斜率为韦伯阻抗系数 σ_w 。将 σ_w 带入公式(2)可以求出 Li^+ 在电极材料中的扩散系数^[24-25]。

$$D = 0.5 \left(\frac{RT}{AF^2 \sigma_w C} \right)^2 \quad (2)$$

其中, R 为气体常数, T 为绝对温度, A 为电极片表面积, F 为法拉第常数, C 为 Li^+ 浓度。所得到的相关参数如表 3 所示。

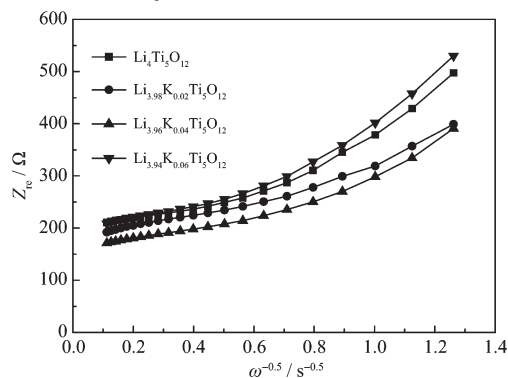


图 5 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 电极实轴阻值与低频区的函数关系

Fig.5 Relationship between real impedance with the low frequencies for the $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) electrodes

从表 3 中可以看到, 随着 K 掺杂量的增加, 材料的电子导电性能和离子导电性能呈现先增加后减弱的趋势。其中 $\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 体现出最好的电子和离子导电性能。说明, 当 $x=0.04$ 时是最佳掺杂量。另外, 从表 3 中还可以看到, 当掺杂量为 0.06 时, 材料的电子和离子导电性能反而不如未经过掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。说明, 当 K 掺杂量过多时不利于材料电子和离子导电性能的提高。认为产生上述现象的原因

表 3 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x=0, 0.02, 0.04, 0.06)$ 电极的阻抗参数Table 3 Impedance parameters of the $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x=0, 0.02, 0.04, 0.06)$ electrodes

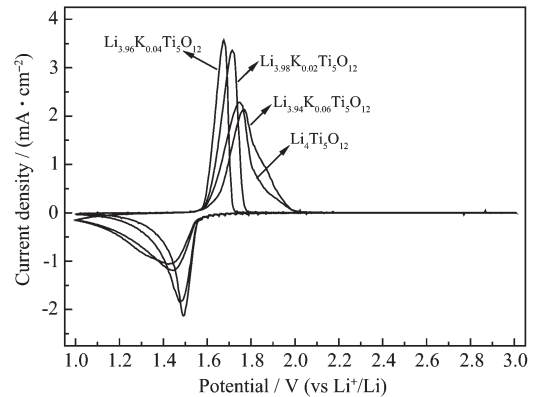
Sample	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	$\sigma_w / (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-0.5})$	$D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.399	70.70	29.56	1.642×10^{-11}
$\text{Li}_{3.98}\text{K}_{0.02}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.560	53.36	21.22	3.187×10^{-11}
$\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.915	36.72	20.72	3.342×10^{-11}
$\text{Li}_{3.94}\text{K}_{0.06}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.584	76.45	34.14	1.231×10^{-11}

是:K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有小的颗粒尺寸、大的比表面积和孔容积,缩短了 Li^+ 的迁移路径,增大了电极活性物质与电解液的接触面积,因此提高了材料的电子导电性能和离子导电性能。但是,由于 K 掺杂取代的是部分 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中 Li 的位置,可能会阻碍电极在电化学过程中 Li^+ 的迁移,因此当 K 掺杂量较少时有利于材料电子导电性能和离子导电性能的提高,而当 K 掺杂量较多时反而不利于材料电子导电性能和离子导电性能的提高。

2.4 循环伏安(CV)

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极和 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x=0.02, 0.04, 0.06)$ 电极的循环伏安谱图如图 6 所示。测试扫描速率为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描电压范围为 $1 \sim 3 \text{ V}$ 。从图 6 中可以看到,所有电极都表现出相似的氧化-还原峰,说明 K 的掺杂没有改变 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电化学反应过程。其中, $\text{Li}_{3.98}\text{K}_{0.02}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的氧化-还原峰较窄并且较尖锐,说明两电极具有较好的电子和离子导电性能。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{3.94}\text{K}_{0.06}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的氧化-还原峰较宽并且较扁平,说明两电极具有相对较差的电子和离子导电性能。 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x=0, 0.02, 0.04, 0.06)$ 电极氧化峰-还原峰之间的电势

差如表 4 所示。从表 4 中可以看到,以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极氧化峰-还原峰之间的电势差作为参照, $\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表现出最小的氧化峰-还原峰电势差,而 $\text{Li}_{3.94}\text{K}_{0.06}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表现出最大的氧化峰-还原峰电势差。说明,适量的 K 掺杂可以减小电极的极化,但是过多的掺杂反而不利于电极极化的减小。循环伏安法对样品测试所体现的趋势与交流阻抗法对样品测试所体现的趋势一致。

图 6 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x=0, 0.02, 0.04, 0.06)$ 电极的循环伏安谱图Fig.6 Cyclic voltammograms of the $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x=0, 0.02, 0.04, 0.06)$ electrodes表 4 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x=0, 0.02, 0.04, 0.06)$ 电极氧化-还原电位势差Table 4 Potential differences between anodic and cathodic peaks for the $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x=0, 0.02, 0.04, 0.06)$ electrodes

Sample	Anodic peak / V	Cathodic peak / V	Difference between anodic and cathodic peak / V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.745	1.450	0.295
$\text{Li}_{3.98}\text{K}_{0.02}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.713	1.477	0.236
$\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.677	1.491	0.186
$\text{Li}_{3.94}\text{K}_{0.06}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.767	1.423	0.344

2.5 充放电性能研究

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极和 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x=0.02, 0.04, 0.06)$ 电极在不同倍率下的循环性能如图 7 所示。从图中可以看到,没有 K 掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极在低倍率 0.5C 下表现出较高的放电容量和较好的循环性能。0.5C 下,其首次放电比容量为 $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。尽管如此,随着充放电倍率的增加,其放电比容量呈现迅速衰减的趋势。1.0C 时,其放电比容量保

持为 $139 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,3.0C 时,衰减为 $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,5.0C 时,其放电比容量仅为 $87 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与上述现象相反的是,K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}(x=0.02, 0.04, 0.06)$ 电极,如 $\text{Li}_{3.98}\text{K}_{0.02}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,在低倍率 0.5C 下表现出相对较小的放电容量,但是随着充放电倍率的增加,其放电比容量衰减较之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极小的多,表现出较好的倍率性能。 $\text{Li}_{3.98}\text{K}_{0.02}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极在 0.5C,1.0C,3.0C 和 5.0C 的放

电容量分别为 163, 142, 128, 111 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 161, 147, 138, 121 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。另外, 从图 7 所示的电极在不同倍率下的循环性能图中可以看到, $\text{Li}_{3.94}\text{K}_{0.06}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极表现出最差的放电比容量和倍率性能。其在 0.5C, 1.0C, 3.0C 和 5.0C 的放电比容量分别只有 157, 134, 97 和 80 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。上述结果表明, 适量的 K 掺杂虽然在一定程度上损害了材料的放电比容量, 但是却可以明显改善材料的倍率性能; 但是过多的 K 掺杂量不仅不利于材料倍率性能的提高, 还不利于材料容量的发挥。认为导致上述现象的原因是: K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 电极材料具有比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料小的粒径、大的比表面积和孔容积, 可以使 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料在电化学工作过程中缩短 Li^+ 的迁移路径, 增大与电解液的接触面积, 提高电子导电性能, 从而使材料的电化学性能尤其是倍率性能得到明显提高。但是, 由于 K 掺杂占据的是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中部分 Li 的位置, 可能会阻碍 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料在充放电过程中 Li^+ 的迁移, 因此过多的 K 掺杂反而不利于材料电化学性能的提高。综合图 7 所示 4 种电极的放电容量和倍率性能, $\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极体现出最好的电化学性能。因此认为, $x=0.04$ 时是最佳掺杂量。

图 8 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极和 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 电极经过上述倍率性能测试后回到 3.0C 下的循环性能测试。从图中可以看到, K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) 电极在经过 200 次充放电循环后容量衰减较小, 而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极则体现出较明显的容量衰减。说明 K 掺杂可以明显提高

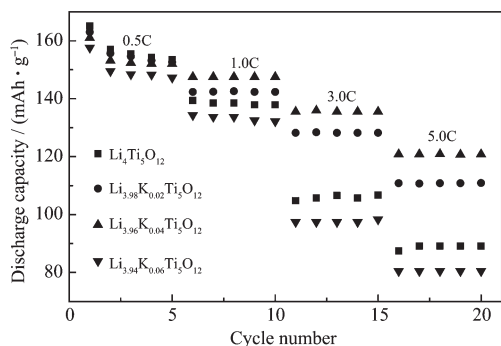


图 7 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 电极在不同倍率下的循环性能: 0.5C, 1~5; 1.0C, 6~10; 3.0C, 11~15; 5.0C, 16~20

Fig.7 Cyclic performance of the $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) electrodes at different rates: 1st~5th cycles at 0.5C, 6th~10th at 1.0C, 11th~15th at 3.0C, 16th~20th at 5.0C

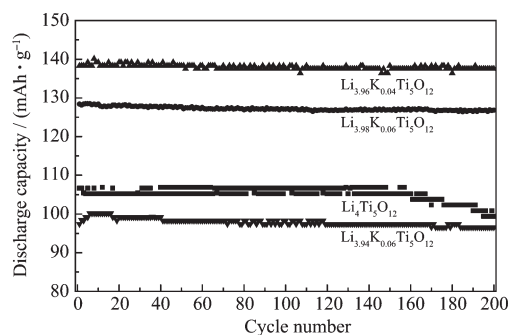


图 8 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 电极在 3.0C 下的循环性能

Fig.8 Cyclic performances of the $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) electrodes at 3.0C

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料循环性能。在所有电极中, $\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 体现了最好的循环性能, 3.0C 下, 其放电比容量为 138 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 200 次循环后放电比容量为 137 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 99.3%。

3 结 论

本文考察了 K 掺杂对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶体结构、粒径大小、形貌和电化学性能的影响。结果发现, K 掺杂能够阻碍材料颗粒在热处理过程中的长大和团聚, 使 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 小的颗粒粒径, 和比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 大的比表面积、孔容积。K 掺杂没有影响立方尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成, 同时也没有改变 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学反应过程。适量 K 掺杂在一定程度上会削弱 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 容量的发挥, 但是可以明显提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的倍率性能。这主要是因为 K 掺杂 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有小的颗粒粒径、大的比表面积和孔容积, 电化学反应过程中, 能够缩短 Li^+ 的迁移路径、增大与电解液的接触面积、提高电子导电性能。尽管如此, 过多的 K 掺杂反而不利于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能的提高。由于 K 掺杂占据的是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中部分 Li 的位置, 可能会阻碍 $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在充放电过程中 Li^+ 的迁移, 因此过多的 K 掺杂反而不利于材料离子和电子导电性能的提高。研究发现, K 的掺杂量为 $x=0.04$ 时, $\text{Li}_{3.96}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 体现出相对较好的倍率性能和循环稳定性。

参考文献:

- [1] Collbow K M, Dahn J R, Haering R R. *J. Power Sources*, **1989**, *26*:397-402
- [2] Zaghib K, Armand M, Gauthier M. *J. Electrochem. Soc.*,

- 1998,145:**3135-3140
- [3] Guerfi A, Sevigny S, Lagace M, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119-121:**88-94
- [4] LIU Dong-Qiang(刘东强), LAI Qiong-Yu(赖琼钰), HAO Yan-Jing(郝艳静), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004,20(7):**829-832
- [5] Wolfenstine J, Lee U, Allen J L. *J. Power Sources*, **2006**, **154:**287-289
- [6] Leonidov I A, Leonidova Q N, Perelyaeva L A, et al. *Phys. Solid State*, **2003,45(2):**2183-2186
- [7] Aldon L, Kubiak P, Womes M, et al. *Chem. Mater.*, **2004,16:** 5721-5726
- [8] Zaghib K, Simoneau M, Armand M, et al. *J. Power Sources*, **1999,81-82:**300-305
- [9] Guerfia A, Sévignya S, Lagacéa M, et al. *J. Power Sources*, **2003,119-121:**88-94
- [10] Nakahara K, Nakajima R, Matsushima T, et al. *J. Power Sources*, **2003,117:**131-136
- [11] Abe Y, Matsui E, Senna M. *J. Phys. Chem. Solids*, **2007,68** (5/6):681-686
- [12] Huang S H, Wen Z Y, Zhang J C, et al. *Solid State Ionics*, **2006,177:**851-855
- [13] Dominko R, Gaberscek M, Bele U, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007,27:**909-913
- [14] Liu H, Feng Y, Wang K, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, **69:**2037-2040
- [15] Yu H Y, Zhang X F, Jalbout A F, et al. *Electrochim. Acta*, **2008,53:**4200-4204
- [16] Chen C H, Vaughey T J, Jansen A N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001,148:**A102-A107
- [17] Zhao H L, Li Y, Zhu Z M, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53:**7079-7083
- [18] Wolfenstine J, Allen J L. *J. Power Sources*, **2008,180:**582-585
- [19] Qia Y L, Huang Y D, Jia D Z, et al. *Electrochim. Acta*, **2009,54:**4772-4776
- [20] Li X, Qu M Z, Yu Z L. *J. Alloys Compd.*, **2009,487:**12-17
- [21] Amatucci G G, Badway F, Pasquier A D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001,148(8):**A930-A939
- [22] Cheng L, Liu H J, Zhang J J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2006,153:**A1472-A1477
- [23] Shenouda A Y, Murali K R. *J. Power Sources*, **2008,176:** 335-339
- [24] Shenouda A Y, Liu H K. *J. Power Sources*, **2008,185:**1386-1391
- [25] Shenouda A Y, Liu H K. *J. Alloys Compd.*, **2009,477:**498-503