

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 复合材料的制备及电化学性能

蒋志军¹ 刘开宇^{*,1} 陈云扬¹ 苏 耿² 赵立姣¹

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 为前驱体, 化学沉积与热分解结合合成锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 。采用 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、恒流充放电、循环伏安和电化学阻抗方法表征样品的结构、形貌和电化学性能。结果表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面包覆的 Cu 与 C 提高了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料的导电率, 其循环性能和倍率性能得到有效地改善。在 0.5C、1C 和 3C 倍率下, 经过 50 次充放电循环, 放电比容量分别为 168.2、160、140.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其容量保持率分别为 88.7%、84.4%、71.2%。电化学阻抗测试表明, 表面包覆的 Cu 与 C 使其电荷转移阻抗大幅度减少。

关键词: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$; 锂离子电池; 表面包覆

中图分类号: 614.111; O614.47+1; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)02-0239-06

Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ Composite Electrode Material

JIANG Zhi-Jun¹ LIU Kai-Yu^{*,1} CHEN Yun-Yang¹ SU Geng² ZHAO Li-Jiao¹

(¹ College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(² State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ composite as anode material for lithium-ion batteries was synthesized by chemical deposition combined with thermal decomposition of a mixture of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The structure, morphology and electrochemical performance of samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), galvanostatic charge-discharge test, cyclic voltammeter (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that surface coating of Cu and C on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particle improved its electronic conductivity and therefore enhanced the performance of the circulation and rate capability. The discharge capacity of the composite were 168.2, 160 and 140.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.5C, 1C and 3C rate after 50 cycles, and the corresponding capacity retention were 88.7%, 84.4% and 71.2%, respectively. EIS test proved that surface coating of Cu and C on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particle could decrease its charge transfer resistance greatly.

Key words: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$; Li-ion batteries; surface coating

尖晶石钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)作为锂离子电池负极材料以其独特的性能吸引了众多研究者^[1-5]。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理论嵌锂电位较正(1.55 V, vs Li/Li^+),这可以避免SEI膜及锂枝晶的生成^[6];在充放电时,伴随锂离子的脱出和嵌入,晶体结构保持高度的稳定性,体积

变化小于1%,被称为“零应变”材料^[7];这些特性使得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有更好电化学性能和安全性。与目前商品化的碳材料如石墨、中间相碳微球(MCMB)等相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 更适合作为动力型锂离子电池负极材料^[8]。

收稿日期:2010-06-27。收修改稿日期:2010-10-29。

国家自然科学基金(No.21071153;20976198),湖南省科技计划重点项目(No.2008GK2008),中南大学研究生学位论文创新基金(No.1114-713360010)资助。

*通讯联系人。E-mail: kaiyuliu@263.net, Tel: 13548590751

然而, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是一种绝缘体材料(电导率小于 $10^{-13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[9], 导致其大电流倍率性能差。为提高材料的电子导电性, 人们进行了大量的研究^[10-15], 目前研究主要集中在掺杂^[16-19]和表面修饰^[20-23]。Ji 等^[18]采用金属 Mg 对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 进行掺杂; Huang 等^[20]在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面化学沉积一层铜, 合成出了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Cu}$ 复合材料, 都在很大程度上提高了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的倍率性能。最近, Wang 等^[21]在 TiO_2 颗粒表面包覆一层聚苯胺做为前驱体, 固相合成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料; 王蔚等^[22]以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 为前驱体, 与 AgNO_3 混合煅烧合成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 复合材料, 都使其电化学性能获得了很大改善, 也为这类材料的包覆手段提供了新的思路。

本文以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 为前驱体, 化学沉积与热分解法相结合成功制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 复合材料, 采用 XRD 和 SEM 对材料进行了表征, 并研究了包覆材料对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料的制备

所使用的化学药品均为分析纯。按化学计量比准确称取锐钛型 TiO_2 粉末和 Li_2CO_3 (考虑到高温下锂的挥发, 使锂源过量 5wt%) 粉末, 以乙醇为分散剂, 装入玛瑙罐中进行球磨混料 20 h 后 80 °C 干燥 12 h, 取出用刚玉舟盛放入管式炉进行煅烧。在空气气氛中, 先以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 750 °C 恒温预烧 4 h, 再以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 850 °C 恒温 20 h, 反应完成后随炉冷却至室温。取出样品研细放入干燥器备用, 所得样品为白色粉末。

按照 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 Cu 质量比为 99:1 的比例, 分别称取上述合成的 4 g $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 0.127 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 先用 50 mL 的去离子水溶解 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在电磁搅拌下倒入称量好的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 再加入 2 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 恒温 70 °C, 继续搅拌 8 h 后冷却静置, 倒去上层清液, 120 °C 干燥 12 h 后即得前驱体。前驱体在 400 °C 的氩气中煅烧 4 h 得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 复合材料。

1.2 材料的物相表征

采用 Simens D-500X 射线衍射仪进行 XRD 测试。Cu 靶 $K\alpha_1$ 线, 石墨单色器, 电压为 36 kV, 电流为 30 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 波长 $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ 。采用 JSM-6610 扫描电镜

(管电压 30 kV) 对样品形貌进行观察。

1.3 电极制备

以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 按 80:10:10 的质量比分别称取自制的粉体、导电剂乙炔黑、粘接剂聚偏氟乙烯(PVDF), 制成浆料后在铝箔上涂片, 120 °C 下真空干燥 12 h, 将涂好的电极片用冲子冲出直径 10 mm 的圆片, 制成工作电极。

1.4 材料的电化学性能测试

以所制备的电极作为正极, 金属锂(纯度 >99.9%, 天津中能锂业有限公司) 为对电极, 微孔聚丙烯膜(celgard2400)为隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC) ($V_{\text{EC}}:V_{\text{DMC}}=1:1$) 溶液(深圳新宙邦科技股份有限公司), 在干燥、充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 型纽扣电池。

采用 Land 电池测试系统(武汉金诺电子公司)进行恒流充放电测试, 充放电截止电压分别为 2.5 和 0.8 V。采用 PARSTAT2273 型电化学综合测试系统(美国 Princeton 公司)进行循环伏安和电化学阻抗测试, EIS 频率范围为 10 mHz~100 kHz, 振幅为 5 mV; 所有测试均在 298 K 下进行。

2 结果与讨论

2.1 材料的物理表征

2.1.1 材料的 XRD 分析

图 1 分别给出了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 试样的 XRD 图, 从图中可以看出, 试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 的衍射峰与 JCPDS 卡片(No.26-1198)衍射峰吻合, 表现为 $2\theta=8.37^\circ$ 、 35.60° 、 43.27° 、 47.38° 、 57.23° 、 62.86° 、 66.09° 时出现的几个强的特征峰, 说明产物的主相均是具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 此外, 从图上看不到标识碳的衍射峰, 这是由于碳含量较少的缘故; 考虑到试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 是在氩气气氛中合成的, 且煅烧的温度较低,

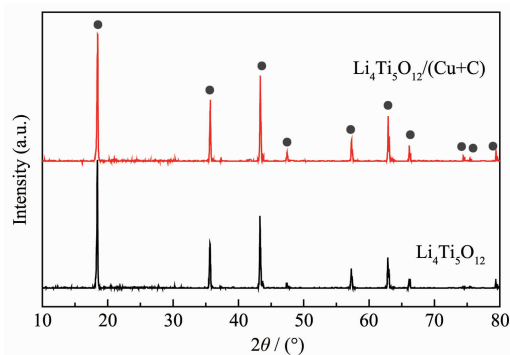


图 1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$

但 XRD 图(b)中没有观察到 Cu 单质的特征峰,这是由于 Cu 单质的特征峰与那些 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的特征峰叠加及其含量很低^[13]。

2.1.2 材料的形貌分析

图 2 是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 试样的扫描

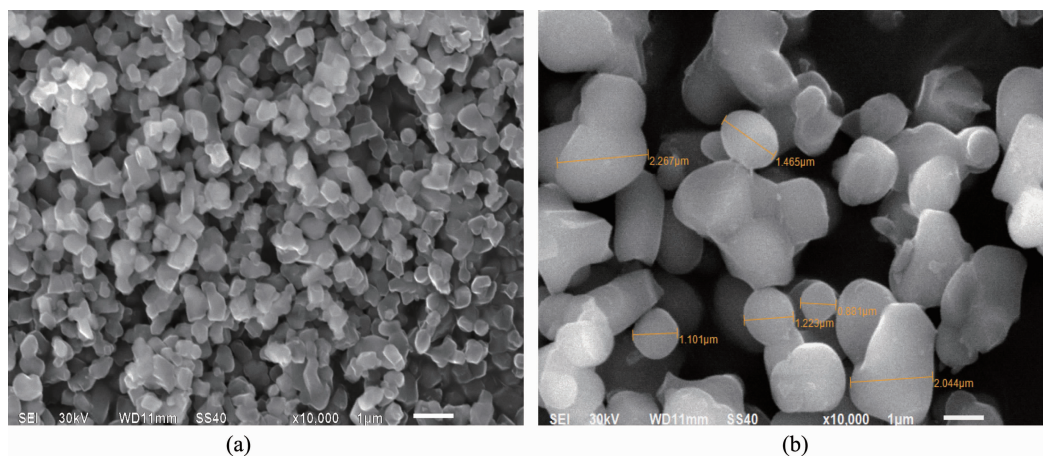


图 2 (a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和(b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of (a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$

2.2 电化学性能表征

2.2.1 恒流充放电测试

图 3 是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 复合材料的纽扣电池在 2.5~0.8 V 电压范围内,0.1 C 倍率下的首次充放电曲线。从图我们可知两种材料的放电曲线都在 1.55 V 左右都有一个非常明显的平台,对应于电极活性物质正常的可逆反应^[24],即电极活性物质由尖晶石型 $\text{Li}_{43}\text{Ti}_{53}\text{O}_4$ 转化为岩盐型 $\text{Li}_{75}\text{Ti}_{53}\text{O}_4$ 。此外, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 复合材料的放电曲线平台较长,其首次放电比容量为 $189.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而未包覆

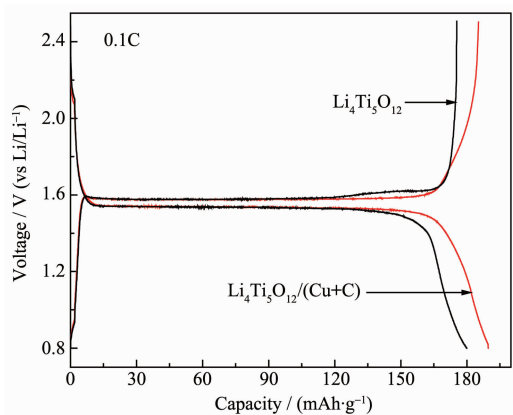


图 3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线

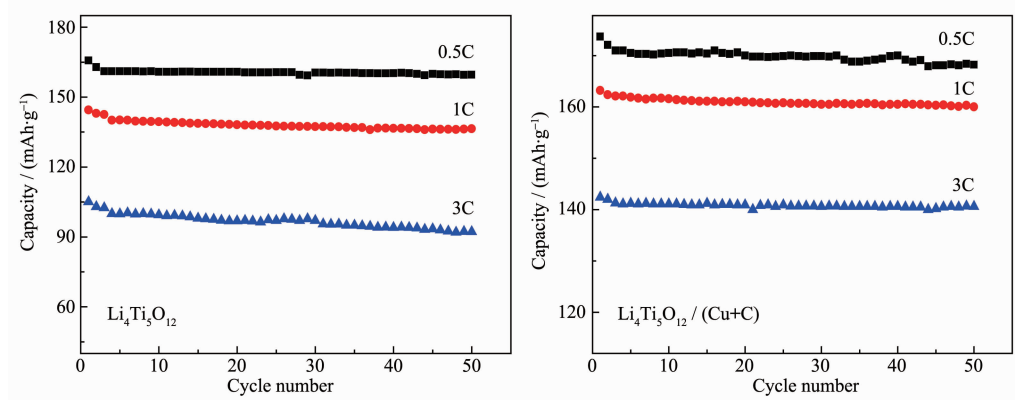
Fig.3 Initial discharge-charge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ at 0.1C rate

电镜图。从图上可以看出, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 由形貌单一的粒子组成,颗粒大小一致,分散性较好,平均粒径为 $0.5 \mu\text{m}$,而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 颗粒粒径稍有增长,颗粒菱角较为光滑,粉末颗粒之间有一定程度的团聚,粒径在 $0.5\sim 2.5 \mu\text{m}$ 之间。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料的首次放电比容量为 $179.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这主要归因于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 颗粒表面的导电物质 Cu 和 C,Cu 与 C 的存在有利于增加颗粒之间电子的传导速率而从而提高材料电导率,进而减小材料电极极化程度,提高活性物质的脱/嵌锂深度。

图 4 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 在 0.5C、1C 和 3C 倍率下的循环放电容量曲线。由图 4 分析可得,随着放电倍率的增加, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的放电比容量由 0.5C 的 $165.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 3C 的 $92.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,保持率为 55.6%;而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 的放电比容量由 0.5C 的 $173.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 3C 的 $140.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,保持率为 80.9%;同时, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 电极材料在 0.5C、1C 和 3C 倍率下循环 50 次后,容量保持率分别为 88.7%、84.4%及 71.2%,其放电比容量分别为 168.2、160、140.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,较 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的放电比容量分别提高了 8.6、23.6、47.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见,包覆材料中的导电物质 Cu 与 C 使 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的倍率性能和循环性能得到了很大的提高,表明 Cu 与 C 的包覆改善了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电化学性能,减少了电池的极化作用。

从改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能角度出发,提高材料的电导率可以改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的充放电性能,Wang 等^[20]已证实,碳表面包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可以形成导电网络,进而提高材料的电导率;另外,Huang 等^[20]通过

图 4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 在不同倍率下的循环性能曲线Fig.4 Cycle performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ at 0.5C, 1C and 3C rate

电镀法在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒材料表面镀上一层铜,显著改善了材料的倍率性能,本文在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面同时包覆 Cu 与 C,也提高了材料的倍率性能,且合成工艺较为简单可控。

2.2.2 循环伏安测试

图 5 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 的循环伏安图。扫描速度为 $0.6 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电位范围为 $2.5 \sim 0.8 \text{ V}$ 。从图中可以看出,在 1.4 和 1.7 V 附近出现了一对明显的还原/氧化峰,对应锂离子在正极 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的嵌入和脱嵌,即纽扣电池的放电和充电过程;此外,试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 的峰电位差 ΔE_p 较 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的小,峰面积明显增大,表明 Cu 与 C 的共同包覆增加了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的整体电导率,使 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学反应的极化程度减小,从而改善其可逆性。这与前述的充放电测试结果相一致。

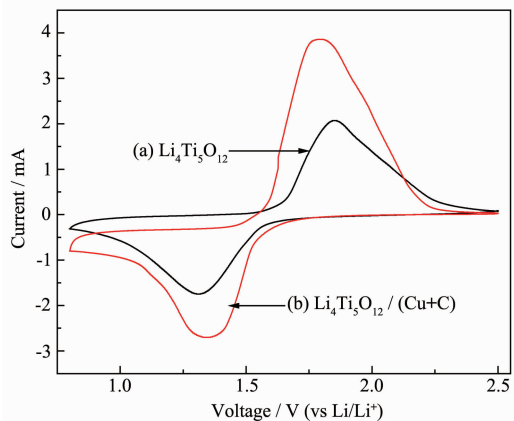
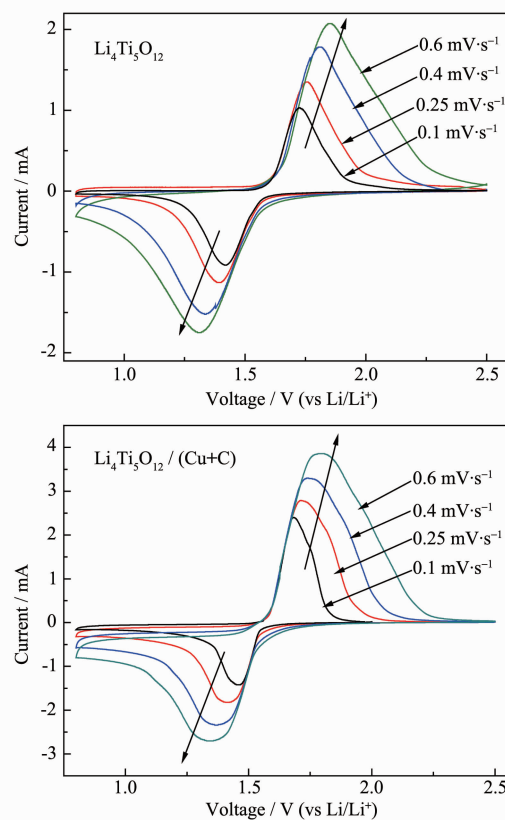
图 5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 在扫描速度为 $0.6 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线Fig.5 CV curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ at scanning rate of $0.6 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 6 考察了试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 在不同扫速下的循环伏安特性。由图可见,在该电极

中,随着扫描速率的增大,峰电位差 ΔE_p 也随之变大,同时峰电流也增大,氧化峰和还原峰电位分别向正、负方向偏移,表明电化学极化随扫描速率增加而增大。从图 6 还可以看出,电极的电化学反应都不是完全可逆反应,因为氧化/还原峰电位差 ΔE_p 都大于 59 mV 。但从图形表现上看,氧化峰、还原峰

图 6 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 在不同扫描速度下的循环伏安曲线Fig.6 CV curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ at different scanning rates of 0.1, 0.25, 0.4 and $0.6 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

2 个峰形状比较对称,也不是完全不可逆的。对氧化峰峰值电流 i_p 与扫描速率 v 的方根之比作图,如图 7 所示。可以看出,峰值电流随扫描速率 v 的增大而增大。因此, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 材料电极的电化学反应都属于准可逆过程。

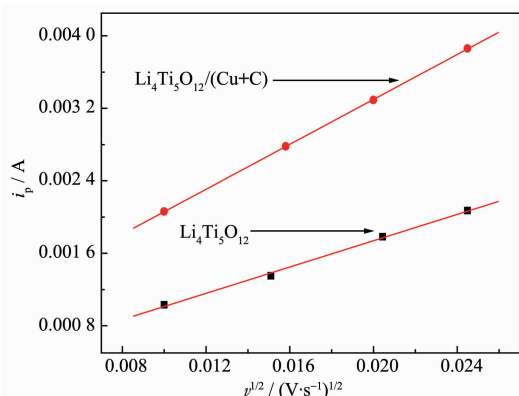


图 7 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 电极氧化峰值电流与扫描速率的方根之比

Fig.7 Anodic peak current for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ electrode of i_p vs $v^{1/2}$ of scan rate

对于准可逆体系,峰电流和扫速平方根有^[25]:

$$i_p = 0.4958nFA C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \left(\frac{\alpha n_\alpha F}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$T=298\text{ K}$ 时,

$$i_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n_\alpha)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

其中, i_p 为电位扫描峰值电流 (A); $n=1$, A 为电极面积 (cm^2), C_0 为锂离子嵌出前后离子浓度差 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), 在 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5\text{O}_4$ 中每个晶胞中有 8 个锂离子, 晶胞体积为 $5.843 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$, 则晶胞中锂离子的浓度为 $C=0.02274 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, 循环电位在 1.5 V 左右 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5\text{O}_4$ 中嵌入一个锂离子形成 $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_5\text{O}_4$, 而晶胞体积基本不变^[26], 得 $C_1=0.04548 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, 而 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5\text{O}_4$ 与 $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_5\text{O}_4$ 相互间是可逆的^[24], 因此 $C_0=0.02274 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; v 为峰电位扫描速率 ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$), D_0 为反应的扩散系数, α 为电子转移系数, n_α 为速率决定步骤中的电子转移数。

若 αn_α 等于 0.5, 对 i_p 和 $v^{1/2}$ 进行线性拟合, 相应数值代入式 (2), 由此可得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 材料电极的锂离子扩散系数 D_0 分别为 4.3×10^{-10} 、 $1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 材料电极的 D_0 有所提高, 表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面的包覆材料 Cu 与 C 并没有阻碍锂离子的迁移。

2.2.3 电化学阻抗测试

图 8 是各试样组装成纽扣电池在 0.1C 倍率下循环 3 次后测试的交流阻抗谱, 测试的开路电压为

1.54 V。从图 8 及其内嵌图可以观察到, 电化学阻抗谱图由高、中频区的一个半圆弧和低频区接近 45° 的一条直线组成。可以明显看出, 两种材料在同一电压范围具有相似的阻抗特征。高、中频区的半圆弧对应于电荷转移阻抗和电极/溶液界面的双电层电容; 它与横轴 Z' 的交点表示的是溶液的本体电阻; 低频区接近 45° 的直线代表 Warburg 阻抗, 这是由 Li^+ 在电极材料中的扩散引起的^[27]。从图中可以清楚的看到, 试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 的半圆弧远小于未包覆的, 说明 Cu 与 C 的包覆可以大幅度减小 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电荷转移阻抗, 即降低电极反应过程的阻力。结合充放电测试结果, 由此看出, Cu 与 C 的包覆可提高材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的导电率, 最终改善材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能。

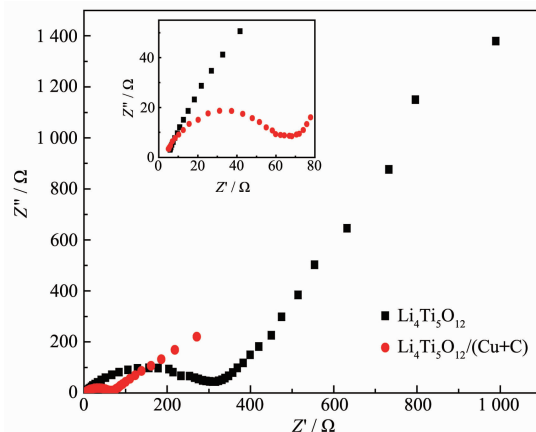


图 8 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 电极的电化学阻抗谱图

Fig.8 EIS of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ electrodes

3 结 论

以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 为前驱体, 采用化学沉积与热分解相结合的方法, 制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 复合材料。恒电流充放电结果表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 复合电极材料具有更好的循环性能和倍率性能, 在 0.5C、1C 及 3C 倍率下, 经过 50 次充放电循环, 容量保持率分别为 88.7%、84.4% 及 71.2%, 其放电比容量分别为 168.2、160、140.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 较 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的放电比容量分别提高了 8.6、23.6、47.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。电化学阻抗结果表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 复合材料具有较低的电荷转移阻抗。

参考文献:

- [1] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N, et al. *J. Power Sources*, **1995**, *54*(1):99-102

- [2] Panero S, Reale P, Ronci F, Scrisati B, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**,**3**(5):845-847
- [3] Ouyang C Y, Zhong Z Y, Lei M S. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**(1):1107-1112
- [4] Shu J. *J. Solid State Electrochem.*, **2009**,**13**(10):1535-1539
- [5] Tao Y, Rui C, Ke W, et al. *Ceram. Int.*, **2009**,**35**(5):1757-1768
- [6] Prosini P P, Mancini R, Petrucci L, et al. *Solid State Ionics*, **2001**,**144**(1/2):185-192
- [7] Wang D, Xu H Y, Gu M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**,**11**(1):50-53
- [8] Yao X L, Xie S, Chen C H, et al. *Electrochimica. Acta*, **2005**,**50**(20):4076-4081
- [9] Chen C H, Vaughey J T, Jansen A N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(1):A102-A104
- [10] Huang S H, Wen Z Y, Zhu X J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**(7):A1301-A1305
- [11] HE Ze-Qiang(何则强), LIU Wen-Ping(刘文萍), XIONG Li-Zhi(熊利芝), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(4):733-737
- [12] SU Yue-Feng(苏岳锋), WU Feng(吴锋), ZANG Ge(臧戈), et al. *Chinese J. Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(6):1002-1006
- [13] DU Chen-shu(杜晨树), YANG Hua-bin(杨化滨), ZHOU Zuo-Xiang(周作祥), et al. *Chin. J. Electrochem. (Dian Huaxue)*, **2008**,**14**(3):238-242
- [14] Tang Y F, Yang L, Qiu Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**(33):5980-5984
- [15] Kang X H, Utsunomiya H, Achiha T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157**(4):A437-A442
- [16] Qi Y L, Huang Y D, Jia D Z, et al. *Electrochimica. Acta*, **2009**,**54**(21):4772-4776
- [17] Capsoni D, Bini M, Massarotti V, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(45):19664-19671
- [18] Ji S Z, Zhang J Y, Wang W W, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2010**,**123**(2/3):510-515
- [19] LI Xing(李星), QU Mei-Zhen(瞿关臻), YU Zuo-Long(于作龙). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(2):233-239
- [20] Huang S H, Wen Z Y, Lin B, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**,**457**(1/2):400-403
- [21] Wang Y G, Liu H M, Wang K X, et al. *J. Chem. Mater.*, **2009**,**19**(37):6789-6795
- [22] WANG Wei(王蔚), CAO Gao-Shao(曹高劭), YE Jing-Ya(叶静雅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(12):2151-2155
- [23] Cai R, Yu X, Liu X Q, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**(24):8244-8250
- [24] Shen L F, Yuan C Z, Luo H J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**(33):6998-7004
- [25] Milne N A, Maria S K, Luca V. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(30):12983-12995
- [26] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**(5):1431-1435
- [27] Huang J J, Jiang Z Y. *Electrochimica. Acta*, **2008**,**53**(26):7756-7759