

负极材料 $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ 的合成及其电化学性能

冯欣, 韩恩山, 朱令之

(河北工业大学化工学院应用化学系, 天津 300130)

摘要:以 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为 Mg^{2+} 和 Co^{2+} 的掺杂源, 以乙醇为溶剂, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ 作为络合剂, $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 作为原料, 利用溶胶-凝胶法制备复合掺杂 2 种金属的 $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ 材料, 并对其进行了 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、电化学阻抗 (EIS)、循环伏安 (CV)、激光粒度等测试。结果表明, 该法制备的样品具有良好的尖晶石型晶体结构以及较优的充放电性能。当 $x = 0.02$ 、 $y = 0.05$ 时, 在 1.0 ~ 2.5 V 内, 以 0.1 C 倍率循环时, $\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{4.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{12}$ 样品首次放电比容量高达 165.0 mAh/g, 比未掺杂 Mg^{2+} 和 Co^{2+} 时 (139.9 mAh/g) 提高了 17.9%。经过多次不同倍率的充放电循环后, 0.1 C 的放电比容量仍保持为 143.4 mAh/g, 且充放电效率始终维持在 99% 以上, 具备良好的电化学性能。

关键词: 锂离子电池负极材料; 掺杂; 溶胶-凝胶法; $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)07-0036-04

Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ as anode material

FENG Xin, HAN En-shan, ZHU Ling-zhi

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Sol-gel process is used to prepare $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ materials doped with two kinds of metals, using $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as doping source of Mg^{2+} and Co^{2+} , ethanol as solvent, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ as complexing agent, $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ as raw materials. The products are characterized by XRD, SEM, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), laser particle size analyzer, and so on. The results show that, the products prepared by sol-gel process have good spinel crystal structure and better charge and discharge properties. When x is 0.02, y is 0.02, the initial discharge specific capacity of $\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{4.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{12}$ can reach up to 165.0 mAh/g at the rate 0.1 C and within the discharge and charge range of 1.0 ~ 2.5 V. It is 17.9% larger than the materials not doped with Mg^{2+} and Co^{2+} (139.9 mAh/g). $\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{4.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{12}$ with 0.1 C of discharge specific capacity can keep 143.4 mAh/g after several cycles with different rates and the charge-discharge efficiency is still above 99%, which indicates it has good electrochemical performance.

Key words: lithium-ion battery anode material; doping; sol-gel method; $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$

尖晶石结构的钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是一种“零应变”插入材料^[1-4], 具有循环稳定性良好、安全性能高、锂离子扩散速率大、充放电平台平稳等优点, 成为锂离子动力电池较理想的负极材料。但是纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电导率低 (约 10^{-10} S/cm), 在大电流快速充放电循环时, 可逆容量衰减很快^[5], 成为影响其应用于实践的瓶颈。为提高材料的离子导电性和电子导电性, 可以通过金属离子的掺杂在一定程度上来弥补 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中锂离子导电性差的缺陷, 主要是在晶格内部代替 Li^+ 、 Ti^{4+} , 形成晶格缺陷, 提高其晶胞内锂离子扩散速率, 从而提高电导率。笔者主要采用溶胶-凝胶法, 在制备前驱体时复合掺杂 Mn、Co 2 种金属, 经过两步煅烧, 得到 $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}$ -

Co_yO_{12} 材料。考察了不同掺杂比例对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的结构以及电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料制备

按 $n(\text{Li}):n(\text{Ti}) = 0.84$ 称取 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 并且按照一定比例称取 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。将 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ 分别溶于乙醇溶液当中。在磁力搅拌器的搅拌下, 将 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ 缓慢滴加到 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 中, 然后将溶有 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和金属盐的乙醇溶液一起滴入, 继续搅拌至溶液澄清。80℃ 水浴下, 得到湿凝胶。将其在干燥箱中以 100℃ 的温度进行

收稿日期: 2011-03-25

作者简介: 冯欣 (1987-), 女, 硕士生, xinxinzuiguai@126.com; 韩恩山 (1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事二次电池电极材料方面的研究, 通讯联系人, eshan@hebut.edu.cn。

烘干,24 h 后得到疏松多孔的前驱体。再将前驱体充分研磨,置于马弗炉中于 700°C 预烧 12 h,随炉冷却至室温,二次研磨,然后再在 800°C 煅烧 16 h,冷却之后,制得称量比例为 $\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{4.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{4.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{4.98}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的样品,分别记作 LT1、LT2、LT3、LT。

1.2 电极的制备及模拟电池的组装

将制得的负极活性物质、导电剂乙炔黑、黏结剂聚偏氟乙烯按质量比 80:10:10 进行混合,NMP 作为分散剂,搅拌均匀,涂于铜箔上,在 100°C 下烘干后,于滚压机下压片,冲成直径为 10 mm 的圆片并称量制成电极。用金属锂片作对电极,Celgard 2400 为隔膜,1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (体积比 1:1:1) 为电解液,在通干燥空气(相对湿度 $\leq 4\%$) 的手套箱内组装成电池,电池组装完毕后静置 24 h,进行电化学性能测试。

1.3 样品的表征和电化学性能测试

1.3.1 XRD 分析

XRD 分析采用德国 buluke D8 Focus 全自动 X 射线衍射仪,对掺杂金属的 $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ 样品进行 XRD 测试,以表征其晶体结构。实验测试采用铜阳极 $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ 射线($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$),管压 40 kV,电流 40 mA,管流为 40 mA,升温速度 $12^\circ\text{C}/\text{min}$,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

1.3.2 激光粒度分析

本实验中采用英国马尔文公司的 MASTERSIZER 2000 型激光粒度仪,折光率 2.6,双蒸水介质湿法分散,超声波助分散。

1.3.3 电化学性能分析

使用武汉金诺电子有限公司 CT2001A 型电化学测试仪进行恒电流充放电测试,充放电电压范围为 1.0 ~ 2.5 V。采用上海辰华仪器有限公司的 CHI660C 电化学工作站对模拟电池进行电化学阻抗测试和循环伏安测试,循环伏安扫描速度为 0.1 mV/s,扫描范围为 0.9 ~ 2.6 V。

1.3.4 SEM 分析

采用日本电子公司 JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜对合成的样品进行形貌分析和表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

图 1 是合成样品的 XRD 谱图,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。从图 1 中可以看出,LT1、LT2、LT3、LT 样品基本上结晶比较完全,出现的特征衍射峰都与

PDF 标准卡片中 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的标准图谱(PDF #49-0207)基本一致(见图 2),说明样品的基体结构均为尖晶石结构,即同时引入 Mg 和 Co 2 种元素并未改变尖晶石型钛酸锂的晶体结构,样品中未出现其他杂质峰,说明掺杂元素已经全部进入尖晶石晶格当中。根据衍射峰计算得到产物的晶格参数 a 均为 0.83588 nm,晶格体积均为 0.5841 nm^3 。因为 Mg^{2+} 与 Li^+ 的半径非常相近, Mg^{2+} 取代 Li^+ ,实现了有效掺杂,镁掺杂后的效应是产生了一个更接近于导带低的载流子,从而提高了材料的导电性能。其次,也可能是因为 Mg^{2+} 捕获材料中的电子来补偿其正电荷缺陷,一方面使材料中电子的有效密度降低,另一方面提高了材料的空穴,有利于充放电过程中 Li^+ 的嵌入和脱出。 Co^{2+} 的离子半径为 0.053 nm, Ti^{4+} 离子的半径为 0.061 nm,两者的半径比较接近,符合掺杂的条件。其中 LT3 样品的衍射峰峰形更加尖锐,说明按照这种比例掺杂的样品的晶体结构更加完整,晶型生长良好。

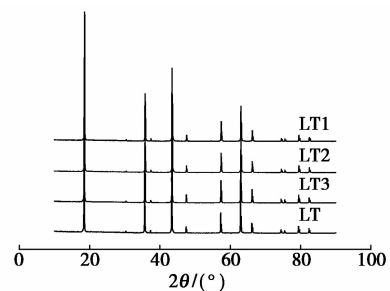


图 1 不同样品的 XRD 谱图

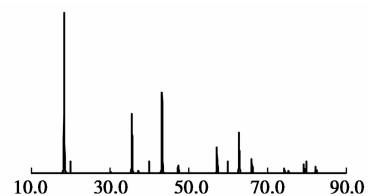


图 2 钛酸锂的 XRD 标准图(PDF-049-0207)

2.2 激光粒度分析

从表 1 中的数据可以得到,LT3 材料的中值粒径 D_{50} 最小,为 11.537 m,表明粒径大于和小于 11.537 m 的颗粒均占 50%。 D_{90} 表示粉体的粗端指标,表明粒径小于 46.796 m 的颗粒占 90%。结合 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 3 个指标可以看出,4 种样品的粒径少部分为纳米级,多部分为微米级。样品 LT3 比纯相 LT 的中值粒径和 D_{90} 指标更小,说明掺杂金属可以减小样品的粒径。

表 1 不同样品的粒度分布参数

样品名称	体积分数/%	径距	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	表面积平均粒径 $D[3,2]/\mu\text{m}$	体积平均粒径 $D[4,3]/\mu\text{m}$	一致性	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
LT1	0.0111	2.635	1.40	4.282	18.809	0.83	2.179	14.764	41.082
LT2	0.0133	2.857	1.57	3.830	19.289	0.90	1.656	14.641	43.482
LT3	0.0064	4.006	2.77	2.170	18.832	1.29	0.577	11.537	46.796
LT	0.0098	4.009	2.19	2.740	25.020	1.30	0.698	15.228	61.744

由于处理数据模型时使用的是等效粒径的概念,因此实际中考虑更多的是颗粒质量与其他因素的关系,而质量是颗粒直径的三次函数,所以在表 1 中,笔者选用体积平均粒径 $D[4,3]$ 来描述样品的平均粒径。根据表 1 中的数据可以看出,LT3 材料的 D_{10} 与 D_{50} 的数据数值较小,而且 LT1、LT2、LT3 样品的 D_{90} 和体积平均粒径 $D[4,3]$ 的数据均小于 LT 样品,说明掺杂金属的样品粒度更小,粒度分布范围较窄,均匀性较好。

2.3 半电池电化学性能测试

图 3 是 LT1、LT2、LT3、LT 4 种样品在 0.1 C 下首次充放电曲线。从图 3 中可以看出 LT3 材料的首次充放电比容量最高,分别为 165 mAh/g 和 151.5 mAh/g,脱锂效率为 92%,保持了良好的电化学性能。纯相 LT 样品首次放电比容量为 139 mAh/g,说明掺杂金属可以提高该材料的充放电比容量,但是掺杂量过少,不仅没有提高容量,反而使容量减少,这可能是由于 Mg^{2+} 取代了一部分 Li^+ 使得 Li^+/Li 电对减少,容量降低,而当掺杂 Co^{2+} 的量较少时,未能提高结构稳定性,掺杂金属获得的导电性的提高不能弥补结构稳定性以及 Li^+/Li 对减少引起的容量损失。

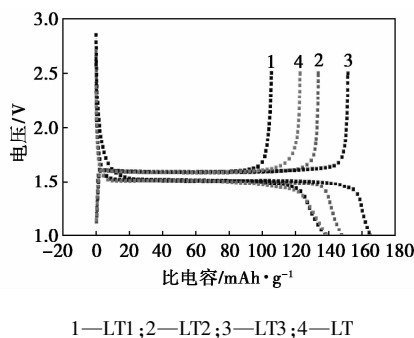


图 3 不同样品在 0.1 C 下首次充放电曲线

图 4 是 LT1、LT2、LT3、LT 4 种样品在不同倍率下放电比容量随循环次数变化的曲线。从图 4 中可以看出,LT3 样品在不同倍率下的放电比容量均为最高,0.1 C 时放电比容量为 165 mAh/g,0.2 C 时

为 141.5 mAh/g,0.5 C 时为 123 mAh/g,1 C 时为 104.4 mAh/g,2 C 时为 82.2 mAh/g,循环 50 次后再回到 0.1 C 进行充放电,放电容量回到 141.0 mAh/g 左右,容量保持率为 85%,说明 LT3 材料掺杂金属的比例最为适当,提高了材料的导电性能以及循环性能,而且保持了良好的结构稳定性,显示了钛酸锂材料“零应变”的特性。

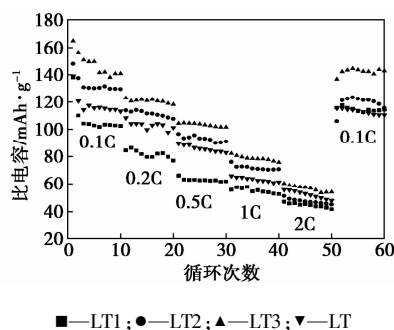


图 4 不同样品在不同倍率下放电比容量随循环次数变化曲线

图 5 是 LT1、LT2、LT3、LT 4 种样品充放电前的交流阻抗图谱,图 5 中显示 3 条曲线均由高频区的半圆和低频区的直线组成,高频区的半圆反映的是电解质/氧化物电极界面的电荷传输所引起的阻抗,低频区的直线则反映了锂离子在氧化物电极界面扩散所引起的 Warburg 阻抗。掺杂 2 种金属之后,LT1 和 LT3 的电荷转移阻抗值大幅度降低,4 个样品的 R_{ct} 分别为 330、790、350、600 Ω 左右,反应了掺杂

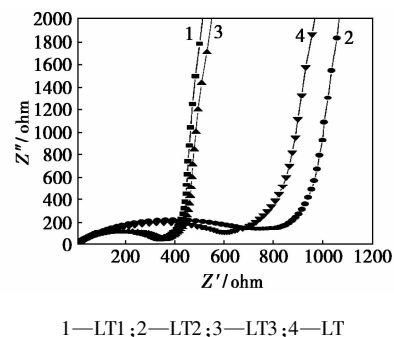


图 5 不同样品的电化学阻抗谱图

Mg^{2+} 和 Co^{2+} 后嵌锂过程的快速动力学机制,有利于克服充放电过程中的动力学限制,使材料活性颗粒中的嵌锂深度得到提高,而且可以降低颗粒表面与内部存在的 Li^+ 浓度差,从而降低电池极化,提高放电容量,改善循环性能。

图6是LT3样品充放电前后的循环伏安曲线,测量条件为室温,扫描速度为 0.1 mV/s ,扫描范围为 $0.9 \sim 2.6 \text{ V}$ 。从图6中可以看出,模拟电池活化前和活化后,在 $1.25 \sim 1.75 \text{ V}$ 之间都存在一对强的氧化-还原峰,分别对应 Li^+ 在材料中的嵌入和脱出过程,可逆性良好,具有较大峰电流值,能满足动力电池大电流放电的要求。还可看出,活化后氧化还原峰之间的电位差变小,即电极材料极化变小, Li^+ 嵌入和脱出的阻力变小,循环趋于稳定。但是,经过充放电循环后,氧化还原峰有轻微的宽化,这主要是由于长时间充放电使材料的结构发生轻微的变化造成的。电池的氧化峰面积略大于还原峰面积,说明其电极反应为一准可逆反应,存在一定的不可逆容量损失。

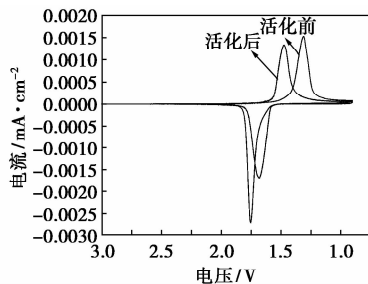
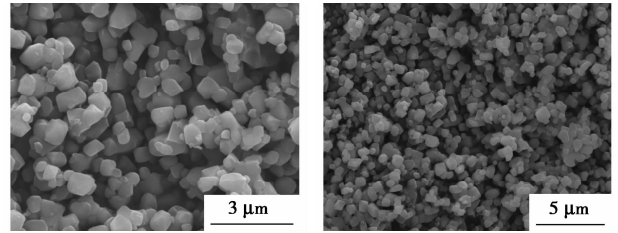


图6 $\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{4.98}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{12}$ 样品的循环伏安曲线

2.4 $\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{4.98}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{12}$ 样品的 SEM 形貌分析

图7是 $\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{4.98}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{12}$ 样品的 SEM 图。从图7中可以看出,样品的颗粒分散,大小均匀,表面光滑,说明用溶胶-凝胶法制备的同时掺杂 Mg、Co 2 种金属的样品具有良好的形貌特征。但是有少量团聚出现,这样造成该样品在 0.1 C 首次放电时,容量有 8% 的不可逆损失。而且在大倍率放电时,不能保持较高的放电容量。所以可以通过制备前驱体时减慢滴加速度,使钛酸丁酯和醋酸锂充分反应,更好地形成螯合物,并且在预烧前仔细研磨前驱体,来减少团聚现象的发生,提高材料的大倍率放电能力。



(a) 放大倍率为 20 000 (b) 放大倍率为 10 000

图7 $\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{4.98}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{12}$ 样品的 SEM 图

3 结语

(1) 采用溶胶-凝胶法制备了同时掺杂 Mg、Co 2 种金属的 $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ 样品,掺杂金属并没有引起尖晶石结构的变化,晶胞参数与标准谱图相吻合。

(2) 对 4 种样品进行激光粒度测试的结果表明,同时掺杂 2 种金属的 $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ 样品比纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料粒度更小,粒度分布范围窄,均匀性较好,颗粒大小比较均一。

(3) 通过充放电测试可以得到 $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{12}$ 中,当 $x=0.02$ 、 $y=0.05$ 时得到的 LT3 ($\text{Li}_{3.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{4.98}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{12}$) 样品在 0.1 C 首次充放电容量分别为 151.5 mAh/g 和 165.0 mAh/g ,比纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 提高了 17.9%,而且在经过 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1.0 、 2.0 C 之后回到 0.1 C 进行充放电测试时依然保持 143.4 mAh/g ,且充放电效率始终维持在 99% 以上,说明掺杂这 2 种金属提高了材料的循环性能以及充放电容量。

参考文献

- [1] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells[J]. *Electrochem Soc*, 1995, 142(5):1431-1435.
- [2] 唐致远, 阳晓霞, 陈玉红, 等. 钛酸锂电极材料的研究进展[J]. *电源技术*, 2007, 31(4):332-336.
- [3] Wang G X, Bradhurst D H, Dou S X, et al. Spinel $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ as an anode material for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 1999, 83:156-161.
- [4] Tsutomu O, Atsushi U. Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69:201-205.
- [5] Huang S H, Wen Z Y, Zhu X J, et al. Preparation and electrochemical performance of Ag doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Electrochem Comm*, 2004, (6):1093-1097. ■