

2000-08-28

The Study on Lithiated Titanium Composite Oxides as Negative Electrode for Lithium-Ion Battery

Xiao-yan YANG

Shou-nan HUA

Shu-yong ZHANG

Recommended Citation

Xiao-yan YANG, Shou-nan HUA, Shu-yong ZHANG. The Study on Lithiated Titanium Composite Oxides as Negative Electrode for Lithium-Ion Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(3): 350-356.

DOI: 10.61558/2993-074X.1397

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss3/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2000)03-0350-07

锂钛复合氧化物锂离子电池负极材料的研究

杨晓燕^a, 华寿南^{*}, 张树永

(山东大学化学系, 山东 济南 250100)

摘要: 采用3种化学方法合成锂钛复合氧化物. 应用X-射线衍射分析对其结构进行表征以及电化学性能测试, 结果表明: 由 Li_2CO_3 、 TiO_2 高温合成的锂钛复合氧化物为尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极在1.5 V左右有一放电平台, 充放电可逆性良好, 即充电电压平台与此接近, 且电极的比容量较大, 循环性能良好. 以 $0.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 充放电时, 首次放电容量可达 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 可逆比容量为 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经多次充放电循环后, 其结构仍保持稳定. 试验电池测试表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可选作 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 锂离子电池的负极材料.

关键词: 锂钛复合氧化物, 锂离子电池, 负极材料

中图分类号: TM 911.1, O 646.54

文献标识码: A

目前锂离子电池的负极材料大多采用各种嵌锂碳材料. 不同类型的碳材料具有不同的结构, 不同的原材料和处理方法对碳电极性能的影响很大. 碳电极的电位与金属锂的电位很接近, 当电池过充电时, 碳电极表面易析出金属锂, 会形成枝晶而引起短路; 温度过高时易引起热失控等. 因此, 寻找能在比碳负极电位稍正的电位下嵌入锂, 廉价易得、安全可靠和高比容量的新的负极材料是很有意义的课题. 我们在研究过渡金属钒氧化物、铁钠复合氧化物的基础上^[1~3], 认识到有可能将低电位过渡金属氧化物及复合氧化物作为锂离子电池的负极材料. 非碳锂离子电池负极材料的研究已引起不少科研工作者的兴趣^[4~8].

本文对锂钛复合氧化物制备方法及其电极性能的影响进行了探讨, 并获得了具有良好电极性能的尖晶石型化合物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. 比较详细讨论了该化合物的电化学性能、在不同电解液中的充放电行为、以及充放电过程中结构的稳定性等问题.

1 实验

1.1 锂钛复合氧化物的合成

用3种方法合成锂钛复合氧化物 LiTiO :

1) 将一定计量的 TiO_2 、 Li_2CO_3 , 外加8%过量的 Li_2CO_3 , (弥补 Li_2CO_3 在高温下的损失), 混合均匀, 在玛瑙研钵内研细, 移入坩埚, 放入高温炉内, 在空气氛中加热至1000, 保持26 h

收稿日期: 2000-01-12

* 通讯联系人. ^a 现在地址: 青岛化工学院 应化系 青岛 266042

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(Y97B02025)

后,自然冷却至室温.取出样品研细,放入干燥器备用.该样品记作 Li TiO-A.

合成反应: $5\text{TiO}_2 + 2\text{Li}_2\text{CO}_3$

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 2\text{CO}_2$

2) 将一定化学计量的 TiO_2 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合,研细,移入坩埚,放在高温炉内,空气氛中加热至 700°C ,保持 24 h 后,自然冷却至室温,取出,研细放在干燥器内备用.所得样品记作 Li TiO-B.

合成反应: $4\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{TiO}_2$

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$

3) 用热合成方法制备样品虽过程简单,但是需要高温,所用时间较长,利用溶胶-凝胶法^[9],有温度低,样品晶粒小等优点.设计的合成路线见图 1. 所得产物记作 Li TiO-C.

1.2 电解质溶液

电解质溶液有: $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 -PC、 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 -PC + DME、 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiAsF_6 -PC、 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiAsF_6 -PC + DME 等. 制备方法见文献[1~3].

1.3 电极制备及电池装配

将锂钛复合氧化物(或 LiCoO_2)、乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)按 8:1:1 质量比混合均匀,压制在镍网上,制成研究电极,试验电池的装配同文献[1~3].

1.4 电池测试及仪器

用 AMEL 型恒电流仪,以及改制的 XWC-100 自动平衡记录仪进行电池恒电流限压充放电. 循环伏安实验所用仪器为 HDV-1 型信号发生器, HDV-7 型恒电位仪, PE286/1 数字电压表及 3086 型 X-Y 记录仪. 电池测试在常温下进行. X-射线衍射分析用于样品结构的表征以及充放电后样品结构变化的测试,仪器为 D/Max-1-AX 衍射仪(使用 Cu/K

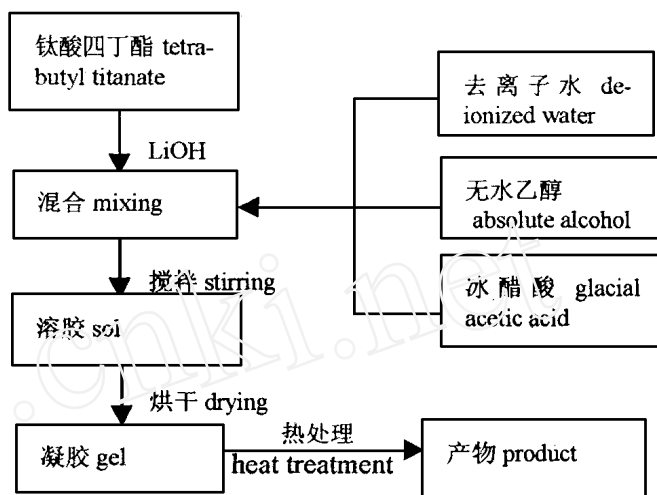


图 1 溶胶-凝胶法合成锂钛复合氧化物的路线框图

Fig. 1 The synthesis route of lithiated titanium composite oxides by sol-gel process

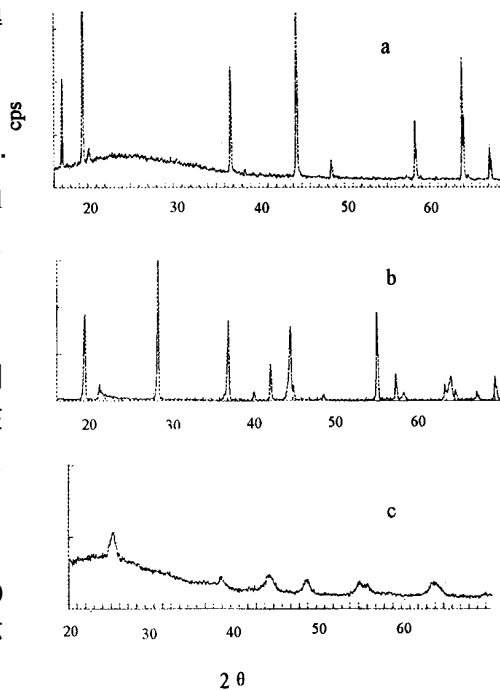


图 2 锂钛复合氧化物样品的 X-射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the lithiated titanium composite oxide samples
a) LiTiO-A, b) LiTiO-B, c) LiTiO-C

线).

2 结果与讨论

2.1 锂钛复合氧化物的合成及结构表征

将样品烘干研细后进行 X-射线衍射分析, 所得图谱如图 2. 其中图 a, b 结果与文献[7]报道的基本一致, 说明 LiTiO-A 和 LiTiO-B 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构. 结核查, 图 c 样品 LiTiO-C 主要是锐钛矿型的 TiO_2 . 这可能是由于由 $\text{Li}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 形成的 TiO_2 颗粒表面带正电荷, 而 Li^+ 也带正电荷, 两者之间存在很大斥力, 故 TiO_2 与 Li^+ 难于结合生成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 化合物. 目前, 文献中尚未见利用溶胶-凝胶法成功合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的报道, 这种方法的研究还有待进一步进行.

2.2 锂钛复合氧化物嵌锂行为研究

将所得样品 LiTiO-A 、 LiTiO-B 、 LiTiO-C 分别与乙炔黑、PTFE 按 8:1:1 的比例混合, 压片, 制成电极, 与压有锂片的电极组装成实验电池. 电解质溶液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAsF}_6\text{-PC}$. 电池的开路电压为 3.0 V 左右. 在 0.20 ~ 2.3 V 电压范围内, 以 $0.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度充放电, 结果如图 3.

从图 3 可以看出 LiTiO-A 的电极性能优于 LiTiO-B 和 LiTiO-C , 虽然以 LiTiO-C 作电极活性物质的电池, 其首次容量相当大, 但随后的充放电容量却很小. 说明用高温合成的尖晶石型化合物 LiTiO-A ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 电极性能较好. 从 LiTiO-A ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 首次放电曲线中可以看出, 在其开路电压到 1.6 V 之间容量很小, 约占总放电容量的 2.0%, 而在 1.5 V 左右具有一很长的电压平台, 占总放电容量的 30.4%, 在 0.8 ~ 0.2 V 之间为一平滑的倾斜直线. 在随后的充电曲线中, 1.6 V 左右出现一很长的充电电压平台. 首次充放电效率为 40%.

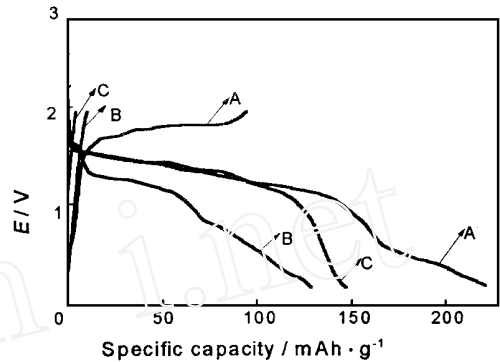


图 3 $\text{Li}|1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAsF}_6\text{-PC}|$ 锂钛复合氧化物电池的充放电曲线

Fig. 3 Charge-discharge curves of $\text{Li}|1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAsF}_6\text{-PC}|$ lithiated titanium composite oxides cell
A) $\text{Li}/\text{LiTiO-A}$, B) LiTiO-B , C) LiTiO-C , $i_c = i_d = 0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

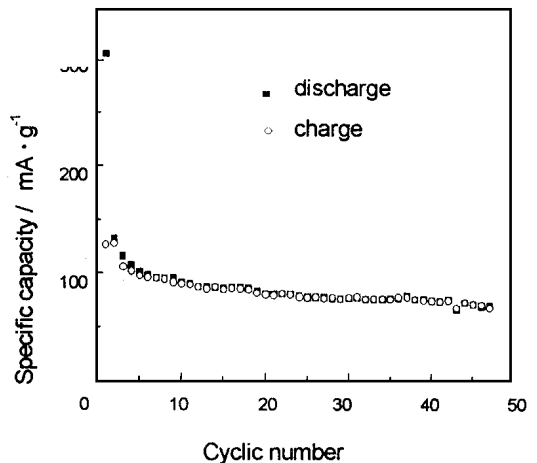


图 4 $\text{Li}|1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC}| \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的循环容量曲线, $i_c = i_d = 0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig. 4 Charge-discharge curves of $\text{Li}|1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC}| \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cell

Li | 1 mol · L⁻¹ LiClO₄-PC | LiTiO-A (Li₄Ti₅O₁₂) 实验电池充放电循环结果见图 4, 电压范围 2.3 ~ 0.2 V, $i_c = i_d = 0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 随着充放电的进行, 0.8 ~ 0.2 V 电压范围的容量逐渐减少, 电池的充放电重复性变好, 效率接近 100%, 但其充、放电容量均小于首次放电容量. 首次充放电不可逆容量损失, 可能是由以下原因引起: 一是由电解质溶液的还原分解引起的, 当电池放电至 0.8 V 左右时, 溶剂有可能发生不可逆还原分解反应, 生成碳酸烷基锂及丙烯气体, 并在电极表面形成 SEI 膜; 当电压低于 1.5 V 时, LiClO₄ 可能发生分解, 生成 Li₂O 和氯酸盐, 影响了电池的容量及循环寿命; 另外, 锂离子在 Li₄Ti₅O₁₂ 中不可逆脱嵌等因素都会引起容量损失.

2.3 循环伏安研究

图 5 给出了 Li | 1 mol · L⁻¹ LiClO₄-PC |

LiTiO-A (Li₄Ti₅O₁₂) 实验电池循环伏安扫描结果, 扫速 $\nu = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电压范围 0 ~ 3 V, 图中所注数字为循环次数. 从图中可以看出, 对第一次循环, 其阴极过程在 1.5 V 左右出现一还原峰, 对应着该电池首次放电过程于 1.5 V 左右出现的电压平台, 这是锂在 Li₄Ti₅O₁₂ 的嵌入过程. 当负扫描至 0.8 V 后, 扫描曲线过程比较复杂, 我们认为这与电解液的还原分解和表面膜的形成等因素有关. 再者, 其阳极过程, 于 1.8 V 左右出现一阳极峰, 与电池充电过程出现的电压平台相对应, 即锂从 Li₄Ti₅O₁₂ 的脱嵌过程. 从图中还可以看出, 电池在前几次扫描中, 阴极峰面积大于阳极峰面积, 说明其阴极过程存在不可逆容量损失. 随着扫描次数的增加, 这种差别越来越小, 说明电池的充放电效率接近 100%, 表明 Li₄Ti₅O₁₂ 电极具有良好的循环性能.

2.4 X-射线衍射研究

为研究 Li₄Ti₅O₁₂ 电极材料嵌锂过程的结构变化, 分别对不同嵌锂程度的 Li₄Ti₅O₁₂ 及其不同嵌锂量的 Li/Li₄Ti₅O₁₂ 电池在 0.30 mA · cm⁻² 下的首次放电过程, 和不同循环次数放电后的 Li₄Ti₅O₁₂ 电极材料进行了 X-射线衍射分析, 比较 Li₄Ti₅O₁₂ 电极材料嵌锂和未嵌锂状态下的 X-射线衍射图谱, 可以发现锂的嵌入对衍射图谱没有重大影响, 衍射峰的位置和相对强度基本没有变化, 说明 Li₄Ti₅O₁₂ 材料的骨架结构基本是稳定的, 嵌锂过程不发生收缩或膨胀, 故称作零应变材料^[7], Li₄Ti₅O₁₂ 是一种良好的嵌锂材料, 适宜作固态高分子锂离子电池的电极材料^[8].

2.5 电解质溶液对 Li₄Ti₅O₁₂ 电极性能的影响

在下述四种电解质溶液中测定 Li₄Ti₅O₁₂ 电极充放电行为: 1 mol · L⁻¹ LiClO₄-PC(a)、1 mol ·

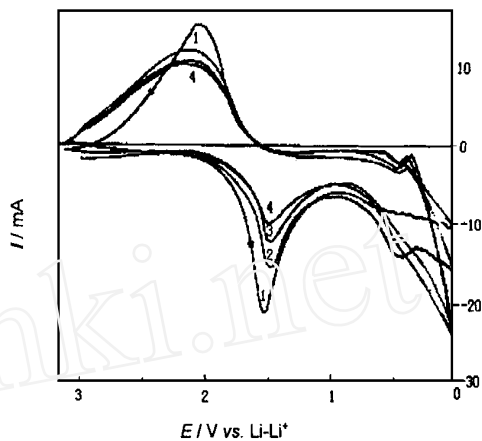


图 5 Li₄Ti₅O₁₂ 电极的循环伏安图

Fig. 5 Typical cyclic voltammograms of Li₄Ti₅O₁₂ electrode, Scan rate: $\nu = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

$\text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC} + \text{DME}(\text{b})$ 、 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiAsF}_6\text{-PC}(\text{c})$ 和 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiAsF}_6\text{-PC} + \text{DME}(\text{d})$, 实验结果如图 6 所示. 从图中可以看出, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ 电解液的电化学相容性最好. 虽然在 PC 中加入 DME 能降低溶媒的粘度, 增加电子的施主性, 但结果表明, 使用 PC + DME 混合溶剂不如 PC 溶剂时的循环性能好. 电解液对电极性能影响很大, 这与首次放电过程在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极上形成的表面膜有关, 表面膜与溶剂的性质有关. 而表面膜的存在对电池的循环性能, 安全性能等有重要的作用.

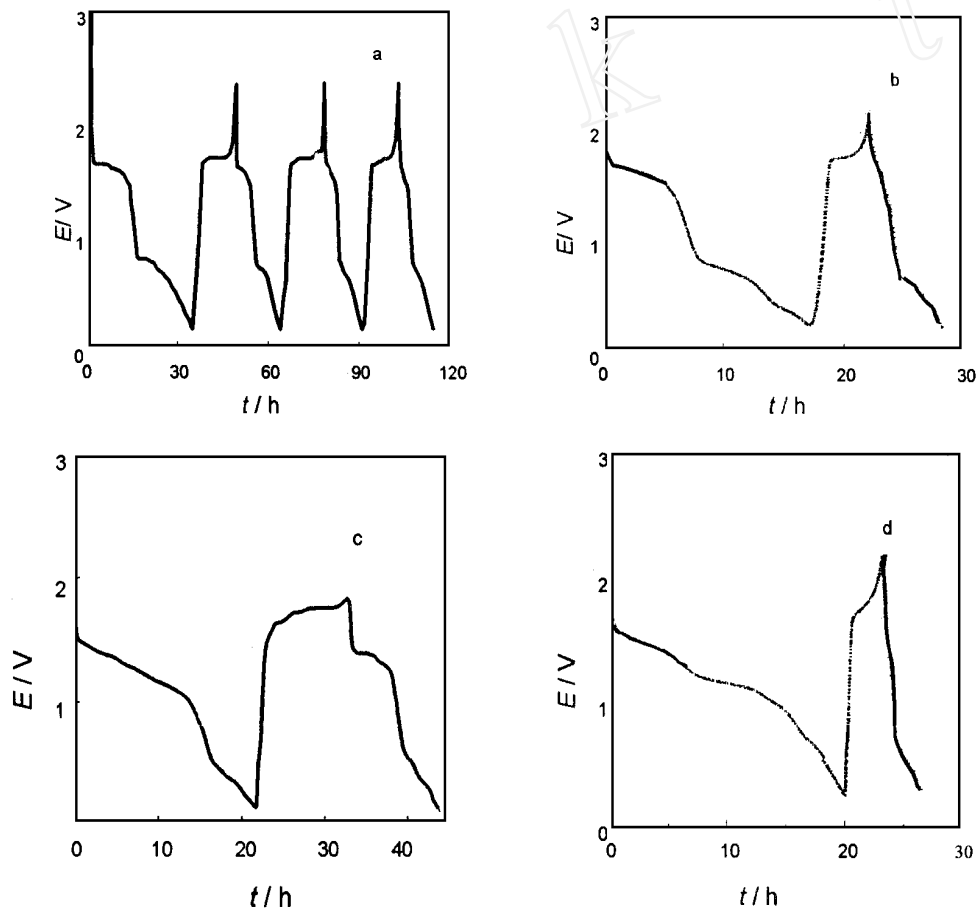


图 6 不同电解液中 $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的充放电曲线

Fig. 6 Charge-discharge curves of $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells with different electrolytes

$i_c = i_d = 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$, (a) $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC}$, (b) $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC} + \text{DME}$,

(c) $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiAsF}_6\text{-PC}$, (d) $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiAsF}_6\text{-PC} + \text{DME}$

2.6 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 锂离子电池充放电测试

图 7 给出 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 试验电池 (装有锂参比电极) 充放电过程电池电压随时间变化曲线 (a) 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极电位随时间变化曲线 (b). 由图看出, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极电位变化是引起

电池电压变化的主要原因。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 电池在 2.8 ~ 2.2 V 间的放电曲线是斜线, 便于电池容量的检测, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 电池循环性能良好, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 化合物是一种性能较好的材料, 可以选作锂离子电池的负极材料。

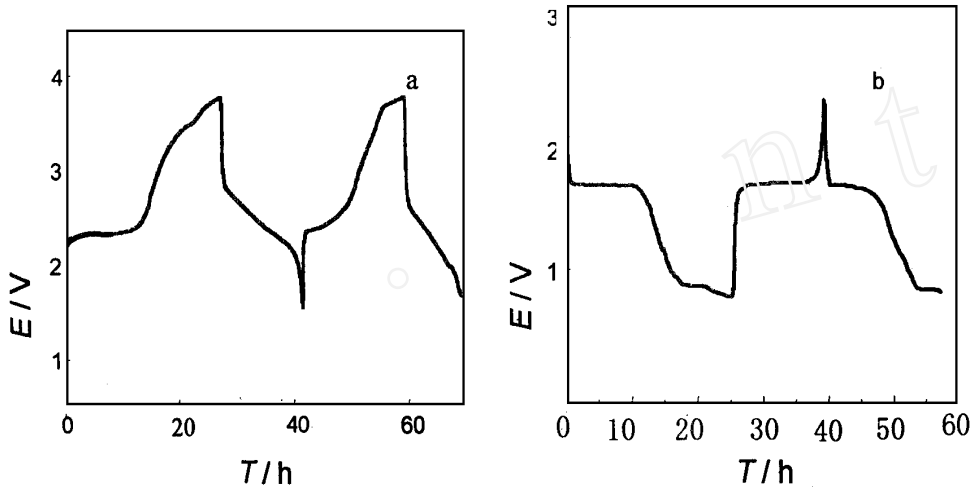


图7 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC}/\text{LiCoO}_2$ 试验电池充放电曲线(a)及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极电位(相对于锂电极)变化曲线

Fig.7 Charge-discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC}/\text{LiCoO}_2$ lithium-ion battery and potential curve of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode

a) charge-discharge curves of the battery, $i_c = i_d = 0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

b) potential curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs. lithium electrode

The Study on Lithiated Titanium Composite Oxides as Negative Electrode for Lithium-Ion Battery

YANG Xiao-yan, HUA Shou-nan^{*}, ZHANG Shu-yong
(Dept. of Chem., Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Lithiated titanium composite oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were prepared from Li_2CO_3 and TiO_2 . The XRD results of this composite oxides indicated that the compound had a spinel structure. The electrochemical behavior of lithiated titanium composite oxides was examined. The re-

sults showed that this material had an excellent cyclic capability and reversibility for lithium insertion, and had high specific capacity: the initial discharge capacity was $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, and the reversible capacity was $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. The discharge plateau (about 1.5 V) and the charge plateau (about 1.6 V) were very close on the voltage curves. X-ray diffraction results showed that the base structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ did not change during the insertion process of lithium into the material. This material was stable for lithium insertion and extraction. The charge and the discharge results of tentative lithium-ion battery $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} | 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC} | \text{LiCoO}_2$ indicated that $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was a candidate material of negative electrode for lithium-ion batteries.

Key words: Lithiated titanium composite oxide, Lithium-ion battery, Negative electrode material

References:

- [1] Hua Shouan, Zhong Guolun, Jiang Nengzuo. Electrochemical behaviour of vanadium bronze cathode in a secondary lithium battery[J]. J. Power Sources, 1996, 63:93.
- [2] Hua Shouan, Cao Gaoping, Cui Yuezhi. Sodium ferrite as a high-capacity negative electrode for lithium-ion batteries[J]. J. Power Sources, 1998, 76:112.
- [3] Hua Shouan, Cao Gaoping, Yang Xiaoyan, et al. Study on the composite oxide $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ as negative electrode for lithium ion batteries [J](in Chinese). Chin.J. Power Sources, 1999, 23(1):2.
- [4] Abraham K M, Pasquariello D M, Willstaedt E B. Preparation and characterization of some lithium insertion anodes for secondary lithium batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(3):743.
- [5] Courtney I A, Dahn J R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(6):2 045.
- [6] Ferg E, Gummow R J, de Kock A, et al. Spinel anodes for lithium-ion batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(11):L147.
- [7] Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, Norihiro Yamamoto. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells[J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(5):1 431.
- [8] Zaghbi K, Armand M, Gauthier M. Electrochemistry of anodes in solid-state Li-ion polymer batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(9):3 135.
- [9] Yun Wu, Lili Hu, Zhonghong Jiang, Qi Ke. Study on electrochemical properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ films prepared by sol-gel process[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(5):1 728.