

基于碳纳米管宏观膜集流体的高比容量及高电化学稳定性钛酸锂负极

戴海花, 李凯瑞, 代正昆, 郑小燕, 王勇龙, 黎业生

(江西理工大学 材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 通过预先将钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) 材料组装的电池进行预充电脱锂 (活化) 的方式改变其结构, 增强嵌锂能力, 制备出高比容量 LTO; 随后以碳纳米管宏观膜 (CMF) 为集流体, 替代金属箔集流体改善活性物质与集流体的结合界面, 提高其电化学稳定性, 最终得到具有高比容量及高稳定性的 LTO 电极。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和电化学测试等对 LTO 材料进行表征。结果表明: 经过预脱锂活化后的 LTO 可容纳锂离子的空位增加, 晶面间距明显增大, 经测试其在 1 C 倍率能发挥 $192.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 比正常的 LTO 材料提高约 $30 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 引入的 CMF 集流体能增强与活性材料的结合力, 减小其在大电流下产生的接触阻抗, 使其在 5 C 倍率下仍具有 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 表现出优异的倍率性能。

关键词: 锂离子电池; 钛酸锂; 碳纳米管; 集流体

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1781-06

近年来, 锂离子电池作为新一代清洁、可再生能源深受人们的青睐。除了便携式设备的广泛应用外, 锂离子电池因其在能量密度、功率密度和循环寿命方面的优异性能而被公认为包括电动汽车和储能系统在内的众多电气应用中的最优电源选择^[1,2]。

目前, 商业化的锂离子电池虽能够在一定程度上满足中小型电子设备的需求, 但其大型设备的应用及普及仍然存在诸多问题。锂离子电池普遍使用的负极材料主要是石墨, 虽然石墨具有较高的比容量及稳定性, 但石墨负极放电平台电压接近于锂离子的沉积电位, 锂金属容易在其表面沉积, 从而影响锂离子的扩散速度及石墨的导电性, 大大地损害电池的电化学性能^[3,4]。以上问题大大地制约了石墨负极在动力电池中的发展及应用。

尖晶石结构的钛酸锂(LTO)材料具有较高的脱嵌锂电位平台、优异的循环稳定性以及较高的安全性能^[5-8], 被认为是一种非常有潜力的锂离子电池负极材料, 在锂离子电池中具有巨大的发展潜力。因此, 开发一种具有高比容量及高倍率性能的 LTO 负极材料是至关重要的。为了获得更好的电化学性能, 利用掺杂^[9,10]与表面改性^[11]等手段可以有效地提高 LTO 材料本身的电化学性能, 改善其循环稳定性和倍率性能。除了改善 LTO 材料本身之外, 如何改善活性材料与集流体之间的接触

对倍率性能也是至关重要的。近年来, 利用碳基底负载活性材料取代传统金属电极的研究越来越多^[12-15], 将具有优异导电性的碳质材料 (碳纳米管^[16-21], 石墨烯^[22,23]等)用于锂离子电池中可有效地克服电子和离子传输限制, 从而提升电池的高倍率性能。

然而, 如何同时解决 LTO 材料比容量低、倍率性能差、锂离子扩散速度慢、体积能量密度低等问题仍然是一个挑战。本实验研发了一款基于碳纳米管宏观膜 (CMF) 的高比容量及高倍率性能的 LTO 负极, 通过改变 LTO 材料的结构, 预先将 LTO 进行脱锂, 使其能提供更多的 Li^+ 存储点位, 从而活化 LTO 材料, 提升 LTO 的可逆比容量。利用高导电性及 3D 多孔网络的 CMF 作为活性材料集流体, 改善材料与集流体的结合界面, 制备出超高比容量及稳定性的 LTO 负极。

1 实验

1.1 CMF 集流体的制备

本实验采用化学气相沉积法 (CVD) 在高温管式炉中制备碳纳米管宏观膜连续体 (CMF)^[24]。将体积比 10:90 正己烷和甲醇的混合溶液用作碳源, 二茂铁用作催化剂 ($20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), 噻吩作为生长促进剂 ($3 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$)。以 Ar 气作为载气, 将混合溶液缓慢注入石英管内, 流速控制在 $600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 石英管内

收稿日期: 2020-07-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51861009); 江西省教育厅科技重点项目 (GJJ160596)

作者简介: 戴海花, 女, 1998 年生, 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000, 电话: 0797-8312422, E-mail: 109761280@qq.com

径 45 mm, 在高温管式炉内生成 CNTs, 随后 Ar 气将 CNTs 从管式炉吹出, 在高温炉外收集 CNTs 连续体。通过自组装的收集装置收集 CNTs 连续体, 大量的 CNTs 连续体均匀地铺展在收集装置上, 待收集一定量管束后, 方可制备出厚度及质量均匀的 CMF。

1.2 LTO 电极的制备

将 LTO(贝特瑞、LTO-2S)、聚偏氟乙烯(PVDF)、导电碳黑(Super-P)按 80:13:7 的质量比与 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合(固溶比为 26%), 放入行星式球磨机中球磨 9 h, 得到负极浆料, 借助小型自动涂布机将负极浆料均匀涂抹于平铺的 CMF 及 Cu 箔上, 得到 CMF-LTO 及 Cu-LTO 极片。将涂覆完毕后的极片放置于通风烘箱中干燥 50 min, 干燥结束后对极片进行对辊, 将微卷曲的极片压平放置于真空干燥箱内保存。在制备纽扣电池需要用时从真空干燥箱中取出使用。

1.3 LTO 电池的组装及性能测试

分别以 CMF-LTO 及 Cu-LTO 极片作为工作电极(正极), 锂片为参比电极(负极), 在充满 Ar 气的纽扣手套箱(德国 MBRAUN MB-10-G, H₂O 控制在 1 μL/L 以下)中组装成纽扣半电池(CR2032), 电解液由 LiPF₆(锂盐)与有机溶剂(EC、DMC 及 DEC)组成, 浓度为 1 mol/L 的 LiPF₆ 溶液, 其中有机溶剂 EC:DMC:DEC=1:1:1(体积比)。电池组装完后静置 24 h 以上, 待电解液渗透电池各组分后开始进行测试。将电池置于电性能测试柜上进行充放电性能、倍率性能及循环性能测试, 电池测试电压区间(1.0~2.0 V), 倍率性能的电流密度在 0.1~10 C(1 C=170 mA·g⁻¹)的范围内。利用荷兰八通道电化学工作站进行循环伏安(CV)测试并且扫描速率为 0.1 mV/s。利用上海辰华电化学工作站(CHI660E)进行交流阻抗(EIS)测试, 测试频率为 0.01~100 000 Hz, 振幅 5 mV。

1.4 材料表征

采用粉末 X 射线衍射(XRD; PANalytical, 荷兰)仪器分析充放电过程中 LTO 材料的物相组成及结构变化。XRD 衍射仪的靶材为 Cu 靶, 扫描范围 10°~80°, 扫描时间为 20 min。通过场发射扫描电子显微镜(S4800 FESEM, 日本)观察 CMF-LTO 及 Cu-LTO 极片的微观形貌, 通过断面测试进一步观察集流体与活性材料的结合界面。

2 结果与讨论

2.1 Cu-LTO/Li 电化学性能分析

通过进一步活化 LTO 材料, 提升 LTO 材料在恒定的充放电区间所发挥的比容量。本实验将原始的

LTO 材料进行预充电处理, 再将其作为活性电极探究其电化学性能。将 Cu-LTO/Li 半电池进行充放电测试, 充放电区间 2.0~1 V, 测试电流密度为 16 mA·g⁻¹。具体测试方法: 对照组电池进行先充电再放电, 实验组电池先放电再充电。图 1a, 1b 是 Cu-LTO/Li 半电池在不同程序下的首次充放电曲线及循环性能数据图。从图 1a 可知, Cu-LTO/Li 半电池先充电后放电所发挥出的比容量要高于先放后充体系的半电池, Cu-LTO/Li(先充后放)首次放电比容量高达 192.7 mAh·g⁻¹, Cu-LTO/Li(先放后充)首次放电比容量仅有 162.9 mAh·g⁻¹, 先充后放体系的电池比容量要比先放后充体系的电池多发挥约 30 mAh·g⁻¹。结果表明, 首次对 Cu-LTO/Li 电池充电可活化 Cu-LTO 电极, 使其发挥出更高的比容量。图 1b 是 Cu-LTO/Li 半电池的循环性能曲线, 图中循环性能曲线比较平稳, 经 100 次循环测试后, 2 类电池的比容量保持率都高达 96%以上, 表明 Cu-LTO 电极经活化后保持稳定的电化学性能。以上结果表明, 将 Cu-LTO 电极活化可充分发挥 LTO 材料的比容量, 获得高比容量的 Cu-LTO 电极, 且活化后的 Cu-LTO 电极依旧具有良好的电化学性能稳定性。

2.2 LTO 结构分析

将制备的 LTO 半电池分别置于不同工步下进行测试, 分别是先充(只对其进行充电, LTO 脱锂), 先充后放(先充电再放电), 先放(只对其进行放电, LTO 嵌锂), 先放后充(先放电后充电), 将完成所

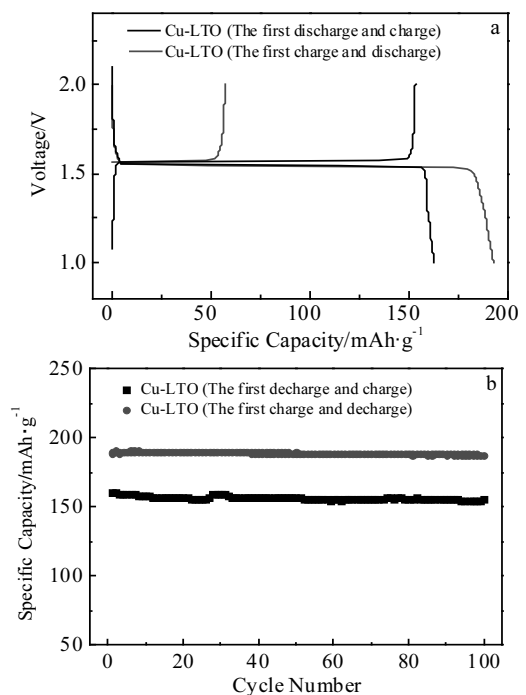


图 1 Cu-LTO/Li 半电池的首次充放电曲线及循环性能曲线
Fig. 1 First charge and discharge curves (a) and cycle performance curves (b) of Cu-LTO/Li half-cell

设工步的电池在充满氩气的手套箱中拆开，并取出 LTO 电极片，在 60 °C 干燥 2 h 后进行 XRD 测试。

图 2 是 Cu-LTO 电极在历经不同活化工步后 LTO 材料的 XRD 图谱。图 2a 是 4 种不同状态下的 LTO 的 XRD 图谱，分别为原始 LTO，预先充电的 LTO (LTO-充)，预先放电的 LTO (LTO-放) 及预先充电再放电的 LTO (LTO-充放)。图 2b, 2c 是图 2a 中的 (311) 及 (400) 晶面的放大图。从图 2 中可以发现，原始的 LTO 材料在该晶面上的衍射角基本与尖晶石 LTO 在同一个角度，而 LTO (先充)，LTO (先放) 及 LTO (先充后放) 电极材料在该晶面上的衍射角与尖晶石 LTO 衍射角的位置有一定的偏移。

LTO (先充) 材料在 (311) 及 (400) 晶面的衍射角向右偏移，我们归结于 LTO 材料在充电过程中会脱出部分的锂离子，从而使 LTO 晶胞体积缩小，晶面间距(*d*)变小，根据布拉格公式：

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{1}$$

可推算出晶面的衍射角 θ 增大，衍射峰向右偏移。其中，*d* 为晶面间距， θ 为入射线，反射线与反射晶面之间的夹角， λ 为波长，*n* 为反射级数。LTO (先放) 及 LTO (先充后放) 电极材料在 (311) 及 (400) 晶面的衍射峰向左偏移，这是由于 LTO 材料在放电过程中会嵌入部分的锂离子，从而使其 LTO 晶胞体积变大，晶面间距变大，导致该晶面的衍射角变小向左偏移。而 LTO (先充后放) 电极材料与 LTO (先放) 过程类似，但该电极材料有部分锂离子先脱出，随后放电过程中会嵌入更多的锂离子。因此，LTO (先充后放) 的放电比容量要高于 LTO (先放) 电极材料的放电比容量，如图 1 所示。

2.3 Cu-LTO 与 CMF-LTO 电极形貌比较

锂离子电池中电极集流体与活性材料的接触问题是决定电池优异性能的重要因素。图 3a, 3b 是 CMF-LTO 及 Cu-LTO 极片断面的 SEM 形貌。如图 3a 所示，LTO 材料位于上层，CMF 集流体位于底层，LTO 在微观下尺寸为 350~500 nm，CMF 是由大量的 CNTs 管束形成，与活性材料 LTO 结合紧密而不出现任何缝隙。图 3b 是 LTO 材料位于 Cu 集流体上，图中箭头所指是 LTO 材料与 Cu 集流体之间的缝隙，活性材料与集流体分离。以上结果表明与传统的金属集流体 Cu 相比，具有多孔结构的 CMF 集流体更有利于与活性材料结合，材料与集流体粘结紧密有利于提升电子传输能力，降低电池的极化内阻，提高电池的电化学性能。

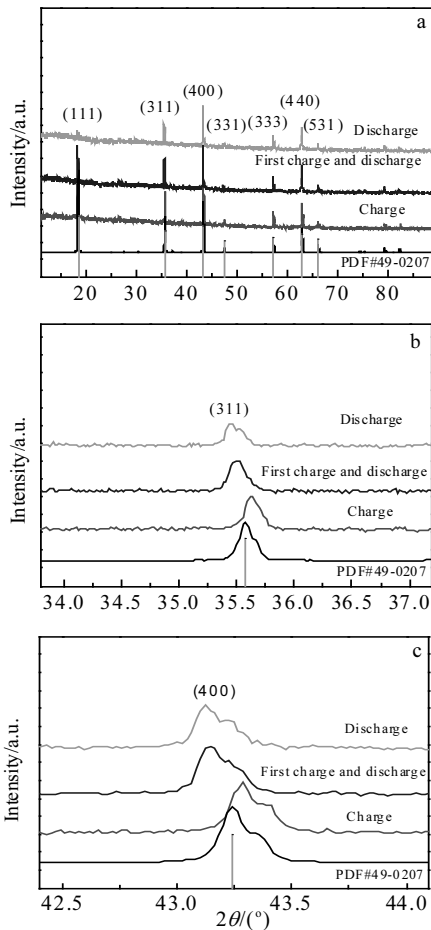


图 2 Cu-LTO 电极在首次不同充放电状态下的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Cu-LTO electrode under different first charge and discharge conditions (a), partial enlargement of (311) crystal plane (b) and (400) crystal plane (c)

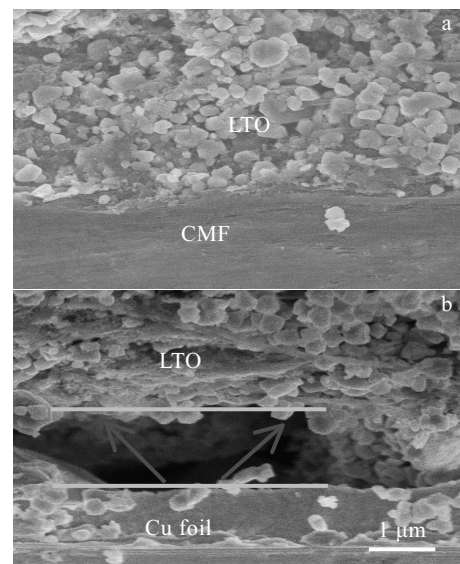


图 3 CMF-LTO 及 Cu-LTO 极片的 SEM 断面形貌
Fig.3 SEM cross-section morphologies of CMF-LTO electrode (a) and Cu-LTO electrode (b)

2.4 Cu-LTO 与 CMF-LTO 电极电化学性能比较

在相同工步下对 CMF-LTO/Li 半电池进行充放电测试。图 4a, 4b 是 CMF-LTO/Li 半电池在不同工步程序下的首次充放电曲线及循环性能数据图。从图 4a 可知, CMF-LTO/Li 先充后放所发挥出的比容量要高于先放后充体系的半电池, CMF-LTO/Li (充放) 首次放电比容量高达 $194.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, CMF-LTO/Li (放充) 首次放电比容量仅有 $169.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 先充后放体系的电池比容量要比先放后充体系的电池多发挥约 $25 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 4b 是 CMF-LTO/Li 半电池的循环性能曲线, 图中循环性能曲线比较平稳, 经 100 次循环测试后, 2 类电池的比容量保持率都高达 98% 以上。

电池的倍率性能测试是对电池在不同工作电流时其放电能力的比较, 通过容量的保持率来表征其倍率性能的好坏。2 类电池在不同倍率下循环性能如图 5a、5b 所示, 随着测试倍率的增加 (0.5, 1, 2, 3, 5 C), 电池的比容量有略微衰减, 当倍率回到 0.5 C 时, 其比容量也会相应的回升, 表明 2 类电池具有良好的倍率性能。通过对比在高倍率 (5 C) 下电池的放电比容量保持率可发现, CMF-LTO/Li 半电池在 5 C 时, 仍具有 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 其放电比容量保持率为 79.6%, 要明显高于 Cu-LTO/Li 半电池在 5 C 时其放电比容量保持率 (73.2%); 倍率性能提升的主要原

因是 CMF 的多孔特性与活性材料结合较为紧密, 接触阻值较小, 有利于电子的传输。

结果表明以 CMF 作为集流体制备的 CMF-LTO/Li 半电池的电化学性能要远高于 Cu-LTO/Li 半电池, 该电池不仅具有超高的放电比容量, 还具有良好的电化学稳定性及倍率性能。CMF-LTO/Li 半电池的电化学性能要优于 Cu-LTO/Li 半电池, 主要原因在于该类电池阻值比传统金属类电池小。

为了进一步证实 CMF-LTO/Li 半电池的阻值要小于 Cu-LTO/Li 半电池, 分别对 2 类电池进行 CV 扫描及 EIS 测试, 其测试结果如图 6a, 6b 所示。CV 测试主要是观察该材料发生氧化还原反应过程, 了解电池内部锂离子脱出与嵌入电位。CV 测试也可以通过判断氧化还原反应电位之间的差值大小来体现电池的内部极化程度。图 6a 是 2 类电池在同样的扫描速率 (0.5 mV/s) 下测试的 CV 数据图, 从图中可清晰地观察到 CMF-LTO/Li 半电池的极化程度要远小于 Cu-LTO/Li 半电池。CMF-LTO/Li 半电池的氧化峰电位与还原峰电位之间的差值为 0.235 V, 而 Cu-LTO/Li 半电池的氧化峰电位与还原峰电位之间的差值为 0.44 V, 该极化电压明显高于 CMF-LTO/Li 半电池的极化电压, 说明 Cu-LTO/Li 半电池阻值明显较 CMF-LTO/Li 大。

EIS 测试主要分析电池各部分的阻抗情况, EIS 数据图可直观地反映电池的阻值大小。分别对 CMF-

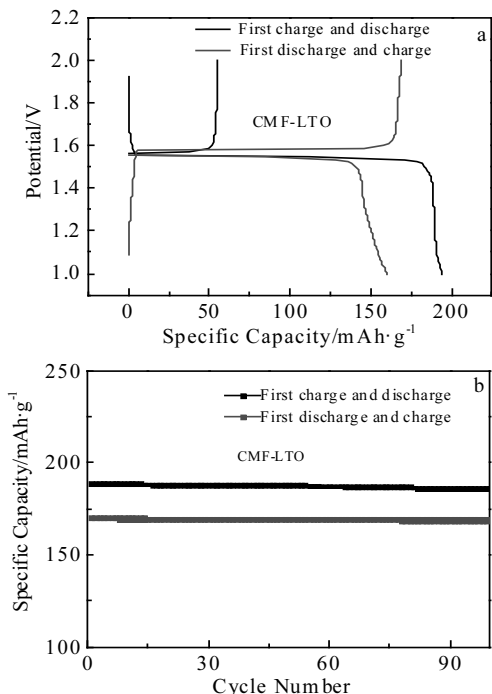


图 4 CMF-LTO/Li 半电池的首次充放电及循环性能曲线
Fig.4 First charge-discharge curves (a) and cycle performance curves (b) of CMF-LTO/Li half-cell

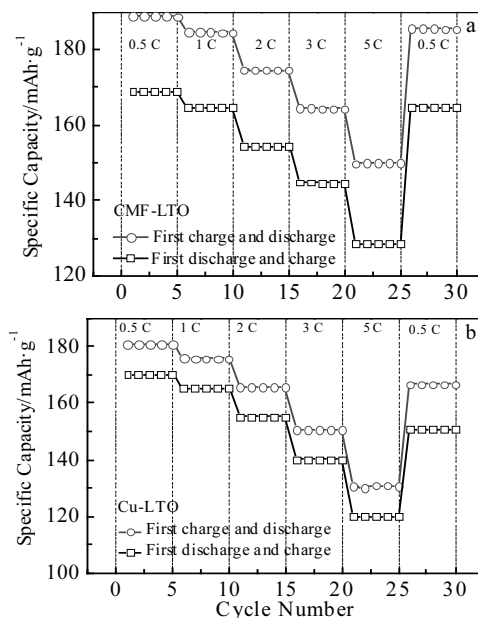


图 5 CMF-LTO/Li 倍率性能及 Cu-LTO/Li 倍率性能曲线
Fig.5 Rate performance curves of CMF-LTO/Li (a) and Cu-LTO/Li (b)

LTO/Li 及 Cu-LTO/Li 半电池进行 EIS 测试, 测试结果如图 6b 所示。斜线与横坐标轴的交点基本可以确定电池的阻值情况, 从图中可以看出, CMF-LTO/Li 半电池的阻值要小于 Cu-LTO/Li 半电池, 图中半圆表示电解液与正负极之间的电荷传递电阻, CMF-LTO/Li 半电池的半圆要小于 Cu-LTO/Li 半电池, 说明 CMF-LTO/Li 半电池中的电荷传递阻值要小, 主要是由于 CMF 与活性材料结合得更好, 有利于电荷的传导。

以上测试结果表明: 以 CMF 作为集流体制备的 CMF-LTO/Li 半电池的阻值显著低于 Cu-LTO/Li 半电池, 其主要原因在于 CMF 与活性材料的紧密接触, 可降低接触阻值, 加快电荷的传导, 有利于材料进行脱锂嵌锂反应。

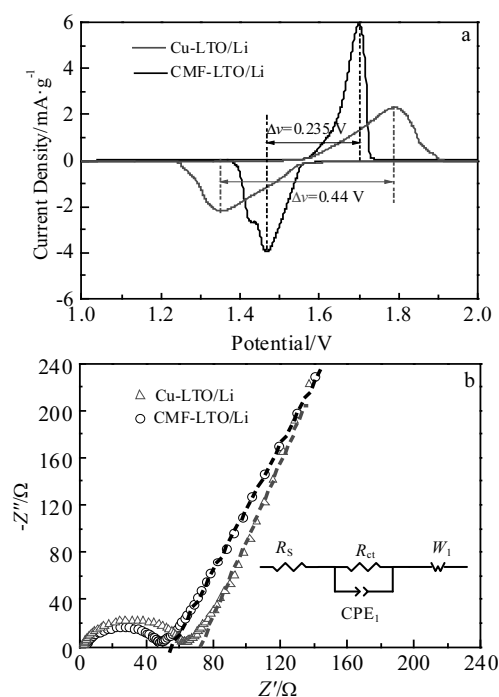


图 6 CMF-LTO/Li 及 Cu-LTO/Li 半电池的 CV 及 EIS 曲线
Fig.6 CV curves (a) and EIS curves (b) of CMF-LTO/Li and CU-LTO/Li half-cells

3 结论

1) 通过先充后放能改变 LTO 的结构, 提升其活化性能; 经过活化后的 LTO 能提供高达 $30 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量增量, 其增量的来源是 LTO 自身储锂电位的预先脱锂, 此行为为后续进行的嵌锂反应提供了更多的空位, 而该空位的增加有利于锂离子的反复脱嵌。

2) 低密度、高导电性及 3D 多孔网络的 CMF 代替金属箔作为集流体, 与活性物质 LTO 颗粒结合更紧密, 降低了电极阻抗, 较金属铜箔具有更高的比容量、

能量密度及倍率性能, 在 5 C 倍率下仍具有 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。因此, 基于碳纳米管宏观膜集流体的钛酸锂负极有很好的商业应用前景。

参考文献 References

- [1] Waag W, Fleischer C, Sauer D U. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 258(14): 321
- [2] Chen S, Xin Y L, Zhou Y Y et al. *Energy Environ Sci*[J], 2014, 7(6): 1924
- [3] Flandrois S, Simon B. *Carbon*[J], 1999, 37(2): 165
- [4] Endo M, Kim C, Nishimura K et al. *Carbon*[J], 2000, 38(2): 183
- [5] Kang J, Dong G, Li Z et al. *J Mater Sci-Mater El*[J], 2018, 29(15): 12 615
- [6] Kanagaraj A B, Shibli Al H, Alkindi T S et al. *Ionics*[J], 2018, 24(11): 3685
- [7] Coelho J, Pokle A, Park S H et al. *Scientific Reports*[J], 2017, 7(1): 7614.
- [8] Goriparti S, Miele E, De Angelis F et al. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 257: 421
- [9] Zhu G N, Liu H J, Zhuang J H et al. *Energy Environ Sci*[J], 2011(4): 4016
- [10] Zhao L, Hu Y S, Li H et al. *Adv Mater*[J], 2011, 23(11): 1385
- [11] Feckl J M, Fominykh K, Döblinger M et al. *Angew Chem Int Ed*[J], 2012, 51(30): 7459
- [12] Li S, Mao J. *J Mater Sci-Mater El*[J], 2017, 28(20): 15 135
- [13] Jeong J H, Kim M S, Kim Y H et al. *Journal of Power Sources*[J], 2016, 336: 376
- [14] Sun L, Kong W, Wu H et al. *Nanoscale*[J], 2016(8): 617
- [15] Qiao Y Q, Feng W L, Li J et al. *Electrochimica Acta*[J], 2017, 232: 323
- [16] Lei X, Zhang H, Chen Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 626: 280
- [17] Luo W B, Wen L, Luo H Z et al. *New Carbon Materials*[J], 2014, 29(4): 287
- [18] Ma Y, Li X, Sun S et al. *Int J Electrochem Sc*[J], 2013, 8(2): 2842
- [19] Liu Kaixi(刘开喜). *Thesis of Master*(硕士论文)[D]. Nanchang: Jiangxi University of Science and Technology, 2019
- [20] Liu T, Zhang M, Wang Y L et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(30): 1 802 349
- [21] Wu Z, Liu K, Lv C et al. *Small*[J], 2018, 14(22): 1 800 414
- [22] Ha J, Park S K, Yu S H et al. *Nanoscale*[J], 2013, 5(18): 8647
- [23] Ding Y, Jiang Y, Xu F et al. *Electrochem Commun*[J], 2010, 12(1): 10
- [24] Wu Z P, Wang J N, Ma J. *Carbon*[J], 2009, 47(1): 324

High Specific Capacity and Electrochemical Stability Lithium Titanate Negative Electrode Based on Carbon Nanotubes Macro Film Current Collector

Dai Haihua, Li Kairui, Dai Zhengkun, Zheng Xiaoyan, Wang Yonglong, Li Yesheng

(School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Changing the structure of lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Abbre. LTO) material by delithiation (activation) in advance, to increase the internal lithium ion vacancy and enhance the lithium intercalation ability, a high specific capacity LTO was prepared. CMF (carbon nanotubes macro film) was introduced as a current collector instead of metal foil to improve its electrochemical stability. Finally, a LTO electrode having high specific capacity and high stability was obtained. Characterization was executed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical testing. The results show that the activated LTO can achieve a specific capacity of $192.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1 C rate, which is about $30 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ higher than that of the normal LTO material. The introduced CMF current collector can enhance the binding force with the active material, and it still possesses a specific capacity of $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 5 C rate, exhibiting excellent rate performance.

Key words: lithium ion battery; lithium titanate; carbon nanotubes; current collector

Corresponding author: Li Yesheng, Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, Tel: 0086-797-8312422, E-mail: liyesheng@sohu.com