

专题——表界面处理与新能源材料功能强化

钛酸锂表面碳包覆改性研究进展

张宁, 刘永畅, 陶占良, 陈军

(南开大学 先进能源材料化学教育部重点实验室 天津化学化工协同创新中心, 天津 300071)

摘要:尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 由于电压平台平稳、循环寿命长、“零应变”和安全性高等优点,成为锂离子电池的热门负极材料。然而纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 本身为绝缘体,导电性很差,倍率性能不佳,这限制了它的实际应用。研究表明,对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面进行碳包覆可以有效改善其电化学性能。结合最近国内外研究情况,综述了表面碳包覆对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料改性的研究进展,分析了不同的碳包覆方法、碳层厚度、碳结构和碳含量对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料电化学性能的影响,希望促进 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合电极材料在锂离子电池领域的应用。

关键词: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 碳包覆; 负极; 锂离子电池; 复合材料

中图分类号: TQ131.1; TM912

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0001-07

Research Progress in Carbon Coating on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Materials

ZHANG Ning, LIU Yong-chang, TAO Zhan-liang, CHEN Jun

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education),

Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

ABSTRACT: Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ has become a promising anode material for lithium ion batteries because of its flat voltage, long cycle life, "zero strain" and high safety. However, the electronic conductivity of pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is very low, leading to bad rate performance, which limits its practical application. Studies have proven that carbon coating on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ can effectively enhance the electrochemical performance. In this review, we summarized the recent developments of modification of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by carbon coating based on the studies in China and foreign countries. Moreover, the effects of different coating methods, carbon coating thickness, carbon structure and carbon content on the electrochemical properties of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite were analyzed, shedding light on the further application of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite as high-performance anode of lithium ion batteries.

KEY WORDS: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; carbon coating; anode; lithium ion batteries; composite

在众多储能体系中,锂离子电池由于循环寿命长、能量密度高等优点,已经在手机、数码相机、笔记

收稿日期: 2015-01-01; 修订日期: 2015-01-08

Received: 2015-01-01; Revised: 2015-01-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划, 2011CB935900); 国家自然科学基金项目(51231003); 中央高校基本科研业务费资助

Fund: Supported by the 973 Program (2011CB935900), the National Natural Science Foundation of China (51231003) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities

通讯作者: 陈军(1967—),男,安徽人,博士,教授,主要从事纳米材料和高能化学电源的研究。

Corresponding author: CHEN Jun (1967—), Male, from Anhui, Ph. D., Professor, Research focus: nanomaterials and high-performance chemical powers.

本电脑等便携式电子设备上得到了广泛应用。随着电动汽车 (EVs) 和智能电网等新技术的兴起,人类将进一步增强对锂离子电池技术的依赖,同时对锂离子电池的性能也提出了更高的要求^[1-3]。锂离子电极材料的性质直接影响着锂离子电池的电化学性能。理想的电极材料应该具备高的可逆容量和倍率性能、良好的结构稳定性、低价格、高安全性等。传统的石墨类锂离子电池负极材料虽然价格低廉,原料丰富,但是难以满足锂离子电池在动力设备(如电动汽车)和大规模储能体系中的应用^[4]。这是由于其倍率性能和循环寿命较差,而且石墨在电池充放电过程中,电极表面容易产生锂枝晶,严重影响电池的安全性。因此,发展具备高安全性以及优异电化学性能的负极材料成为了研究热点。

自从 1994 年 Ferg E. 等首次报道 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 作为锂离子电池负极材料以来,LTO 迅速得到了人们的广泛关注^[5]。尖晶石结构的 LTO 价格低廉,对环境友好,理论容量为 175 mAh/g,电压平台高且平稳 (1.55 V vs. Li/Li^+),这可以有效避免锂枝晶的形成和电解液的分解,提升电池的安全性;并且,在锂离子嵌入脱出过程中,LTO 几乎没有体积变化,结构零应变,具备良好的循环稳定性;此外,它的尖晶石结构可以为锂离子扩散提供三维 (3D) 通道,显示出良好的锂离子嵌入/脱出可逆性。然而,在实际应用中,LTO 高电压平台会在一定程度上降低电池的能量密度,因此正极最好选择高电压材料;其次,LTO 本身导电性较差 ($<10^{-13}$ S/cm),在用作锂离子电池负极材料时,会导致很差的倍率性能^[6]。为此人们研究了许多方法来提升 LTO 的导电性,如金属元素掺杂^[7]、表面碳包覆^[8]、设计纳米结构^[9]等,其中碳包覆被认为是最为有效的方法之一。对 LTO 进行碳包覆不仅能够提高 LTO 的导电性,减小电极的极化效应,而且可以抑制晶粒的长大和团聚,提高材料的倍率性能^[10-11]。

本文综述了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 负极材料的研究进展,总结了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料常用的碳包覆方法,以及碳含量、碳包覆层厚度和碳结构对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电化学性能的影响。

1 碳包覆方法对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电化学性能的影响

固相合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料是一种传统的制备方法。通常是以 TiO_2 和 Li_2CO_3 (LiOH) 为原料,在

前驱体中加入碳源,然后高温煅烧原位制备复合材料;或者固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 后,再加入碳源,高温处理后非原位制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料。由于这种方法反应速率较慢,因此需要较长的反应时间 (12 ~ 24 h) 和较高的煅烧温度 (约 800 °C)。固相法的合成条件苛刻,难以控制样品的形貌和均匀性。Liu 等人通过非原位合成法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料^[12]。他们以 H_2TiO_3 代替 TiO_2 为 Ti 源,以 Li_2CO_3 为锂源,制备出 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 后,再加入 6% (质量分数) 沥青,于 800 °C 下煅烧 14 h 得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 。然而,这种非原位固相法得到的样品团聚现象严重,且分布不均匀。通过球磨辅助固相法原位合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$,可以有效控制材料的粒径。Xu 等人以 TiO_2 和柠檬酸锂为原料 (柠檬酸锂既是锂源,又是碳源),通过球磨辅助固相法合成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ^[13]。样品粒径约为 70 nm 且分布均匀,说明原位碳包覆可以有效抑制颗粒尺寸。电化学测试表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 显示了优异的电化学性能,首次放电容量为 176.2 mAh/g (0.2C),在 20C 条件下循环 100 次后,容量可以保持在 106.1 mAh/g。此外,煅烧温度是合成高纯度样品的关键因素,温度过低,会存在未反应的 TiO_2 ;温度过高,会导致晶粒不正常长大,且分布不均匀。合适的煅烧温度一般为 700 ~ 800 °C。

溶胶凝胶法已经广泛应用于合成纳米材料,这种方法可以在分子水平上控制反应过程。溶胶凝胶前驱体溶液化学均匀性好,能够有效提高产物的纯度。Yang 等人以醋酸锂、钛酸丁酯为原料,以柠檬酸为碳源,先制备了凝胶前驱体,然后在 800 °C 条件下煅烧 15 h,制得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ^[14]。样品碳含量为 3.5% (质量分数,后同),循环 50 次后,容量为 143.6 mAh/g (0.5C) 和 133.5 mAh/g (1C),但是粒径较大 (200 ~ 500 nm),倍率性能不佳。最近,Yin 等人以醋酸锂、钛酸丁酯和聚乙烯醇分别为锂源、钛源和碳源,利用溶胶凝胶法制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料,并且研究了不同的煅烧温度 (600, 700, 800, 900 °C) 对产物性能的影响^[15]。煅烧温度为 600 °C 或者 700 °C 时,制备的产物不纯,均含有未反应的 TiO_2 ;煅烧温度为 800 °C 和 900 °C 时,可以得到纯的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相。此外,800 °C 煅烧温度下得到的样品粒径较小,约为 50 nm (900 °C 下约为 100 nm),碳层厚度 2 ~ 5 nm,显示出优异的倍率性能:首次放电容量达到 169 (1C), 141 (10C), 132 (20C), 108 (40C) mAh/g。然而,溶胶凝胶法热处理时间较长,温度较高,这在一定程度上限制

了它的发展。

水热法和溶剂热法也是一种常用的碳包覆方法,可以在相对温和的条件下制备纳米材料,而且易于控制产物的形貌。Zhang 等人以 TiO_2 , LiOH 和葡萄糖为原料,利用水热法合成前驱体,然后在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h ,得到了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 一维纳米棒^[16]。纳米棒的直径约为 $10\sim20\text{ nm}$,碳含量为 5% ,碳层厚度 $1\sim3\text{ nm}$ 。作为对比,反应物中不添加葡萄糖时(其他条件相同),得到的样品为 $10\sim100\text{ nm}$ 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒。电化学测试结果表明,碳包覆可以显著提升 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能:在 10C 条件下,经过 100 次循环后, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的容量为 127.9 mAh/g ,容量损失仅为 3.6% ;而纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 容量仅为 95.6 mAh/g ,容量损失为 7.3% 。此外研究表明,在反应物中加入表面活性剂可以有效提升 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的电化学性能。Kang 等人报道了利用一种温和的水热法制备立方体状 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料(图 1—3)^[17],并对比了加入表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵 CTAB)和不加时所合成样品的区别。加入 CTAB 制备的样品(样品 A)碳包覆层较薄且均匀(1 nm),不加 CTAB 制备的样品(样品 B)碳包覆层较厚(2.5 nm)。研究表明,

碳层厚不利于锂离子的传输,样品 A 和样品 B 的锂离子扩散系数分别为 $6.82\times10^{-12}\text{ cm}^2/\text{S}$ 和 $1.22\times10^{-13}\text{ cm}^2/\text{S}$,且样品 A 电荷转移阻抗较小,为 $19.2\text{ }\Omega$ (样品 B 为 $50.2\text{ }\Omega$)。此外,样品 A 也具备较好的倍率性能:在 $0.1\text{C}, 0.5\text{C}, 5\text{C}, 10\text{C}$ 条件下,容量分别为 $176, 166, 156, 151\text{ mAh/g}$ (样品 B 分别为 $143, 114, 69, 47\text{ mAh/g}$)。Zhang 等人通过无模板溶剂热法合成了介孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 微球^[18]。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 微球由直径约为 11 nm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒构成,碳含量约为 5% ,在 1C 条件下,循环 100 次后,容量为 150 mAh/g 。

此外,对 TiO_2 提前进行碳包覆,再与锂盐反应制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料,可以有效限制 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒的长大,显著提升材料的倍率性能^[19]。Xia 等以商业 TiO_2 为前驱体,通过和蔗糖混合热处理,制备了碳包覆的 TiO_2 ,随之和 Li_2CO_3 按一定比例混合球磨后,进行喷雾干燥,获得了球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料(如图 4 所示)^[20]。在 0.2C 和 20C 倍率下,可逆容量可分别达到 $160, 126\text{ mAh/g}$ 。在 1C 条件下,循环 1000 次后,容量可以维持在 152 mAh/g 。Cao 课题组同样利用对 TiO_2 进行预包覆碳的方法,合成了核壳结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料^[21]。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒径为 $20\sim50\text{ nm}$,

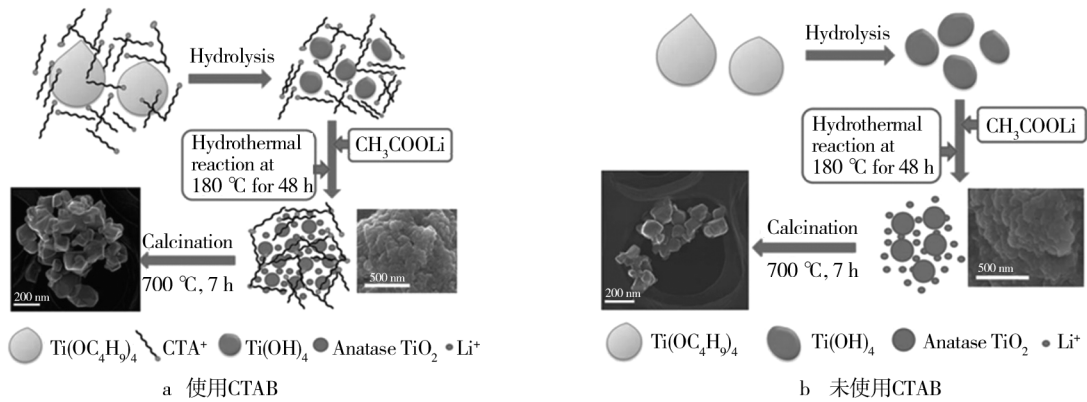


图 1 尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration for synthesis of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ with (a) and without (b) CTAB

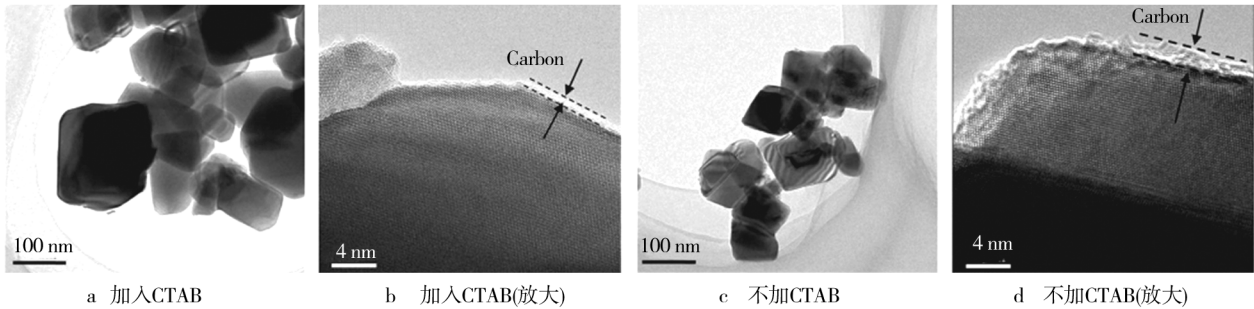


图 2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 透射电子显微镜(TEM)照片

Fig. 2 TEM images of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ with (a,b) and without (c,d) CTAB

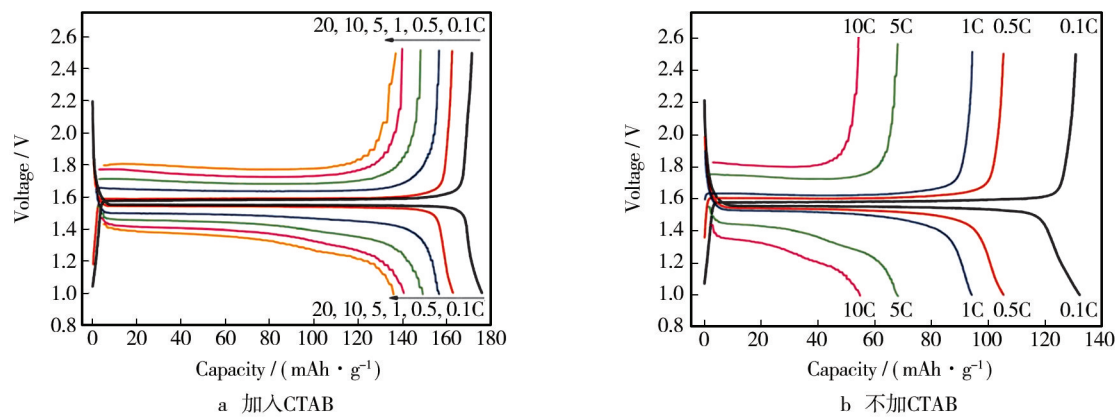


图 3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 不同倍率下的充放电曲线

Fig. 3 Charge and discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ with (a) and without CTAB (b) at different charge and discharge rate

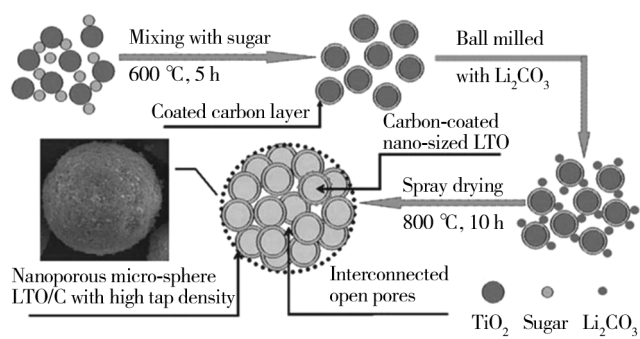


图 4 合成碳包覆纳米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 多孔微球的示意图

Fig. 4 Schematic presentation of carbon-coated nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoporous micro-sphere

碳层厚度为 1 ~ 2 nm。这种独特的结构可以提升锂离子和电子的传输速率,使复合材料表现出优异的倍率性能: 153 mAh/g (1C), 138 mAh/g (10C), 119 mAh/g (30C), 103 mAh/g (60C), 85.3 mAh/g (90C)。

2 碳含量对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电化学性能的影响

尽管通过碳包覆可以提升 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的倍率性能,然而这将不可避免地降低材料的压实密度,从而影响材料的质量能量密度,特别是体积能量密度。因此,包覆碳的量并不是越多越好,需要进行优化。Deng 等人报道了不同碳含量对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 压实密度和电化学性能的影响^[22]。通过控制反应物比例,分别制备了碳含量为 0%, 2.82%, 3.12%, 3.49%, 3.95%, 4.33% 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料。研究表明,六种样品的压实密度依次为 1.102, 1.027, 1.025, 1.016,

1.005, 1.001 g/cm³; 导电率依次为 0.65×10^{-7} , 1.08×10^{-7} , 1.32×10^{-7} , 1.83×10^{-7} , 2.35×10^{-7} , 2.82×10^{-7} S/cm; 首次放电容量 (0.2C) 依次为 145.8, 146.4, 147.9, 160.5, 155.9, 150.5 mAh/g。虽然碳含量增加可以在一定程度上提高材料的导电性能,但是压实密度会随之降低。综合来看,在这些样品中,碳含量为 3.49% 时效果最好。Chen 课题组研究了不同碳含量对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 粒径和电化学性能的影响 (图 5—9)^[23]。图 6 表明,通过碳包覆后,可以有效减少材料的一次颗粒粒径。电化学阻抗谱图 (图 7) 表明,随着碳含量的增加,样品的电荷转移阻抗依次减小,但当碳含量为 1.8% 时,样品的锂离子扩散系数最大,为 3.29×10^{-12} cm²/S (碳含量为 0%, 0.4%, 9.6% 时依次为 6.77×10^{-13} , 8.00×10^{-13} , 8.30×10^{-13} cm²/S), 并且电化学测试表明 (图 8, 9), 此样品显示了最优的电化学性能。

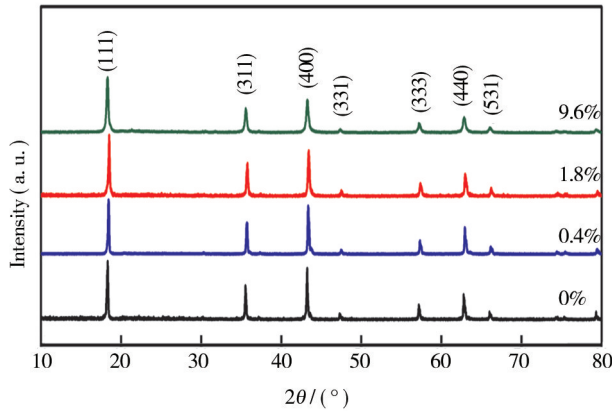


图 5 不同碳含量碳包覆 LTO 样品的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of the LTO prepared with different contents of coated carbon

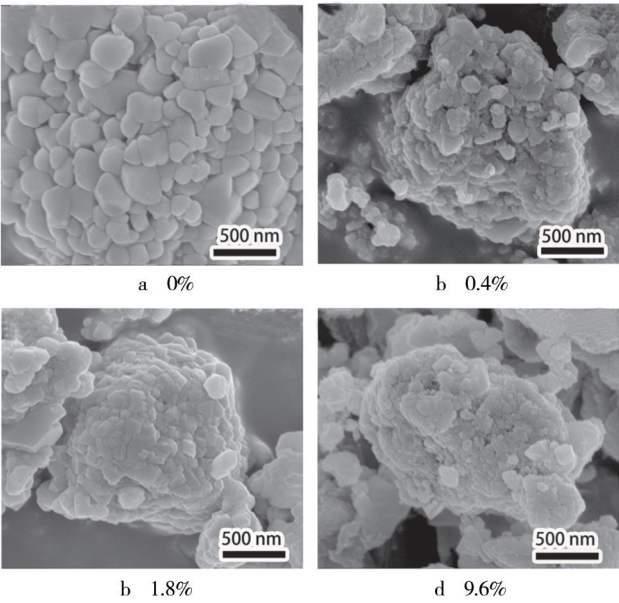


图 6 不同碳含量碳包覆 LTO 样品的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of the LTO prepared with different contents of coated carbon

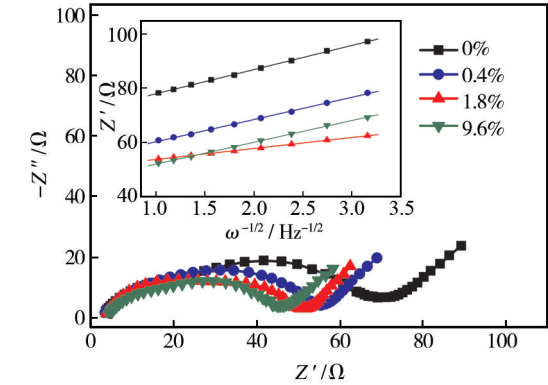


图 7 电化学阻抗数据谱图(1C 循环 20 次后,放电至 1.55 V)
Fig. 7 Electrochemical impedance spectra (EIS) collected at 1.55 V after 20 cycles at 1C rate

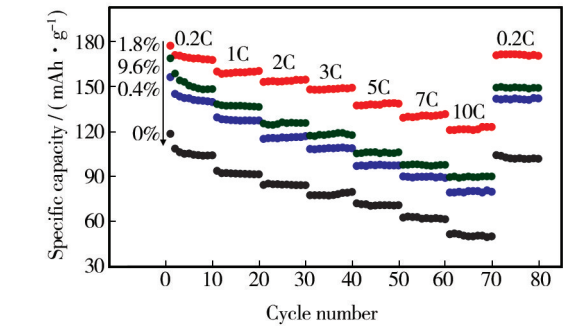


图 8 不同碳含量样品的倍率图
Fig. 8 Comparison of the rate capabilities of the as-prepared LTO with different carbon contents

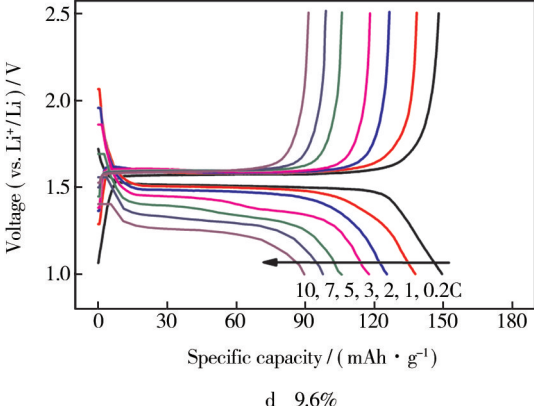
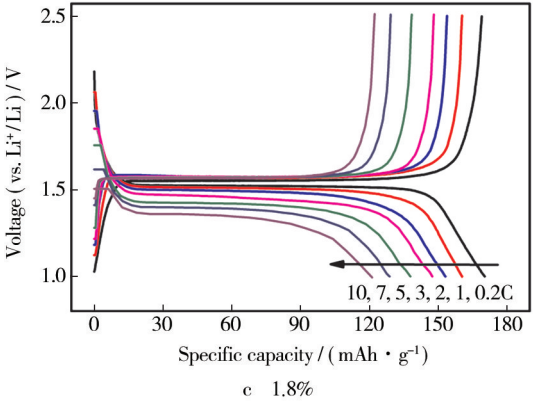
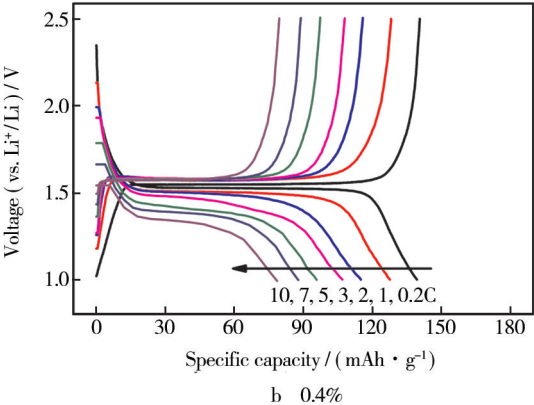
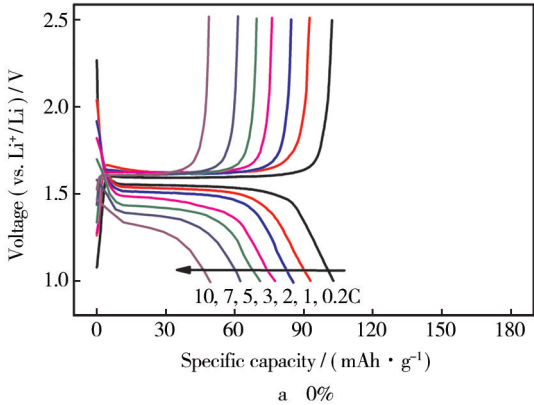


图 9 不同碳含量的 LTO/C 充放电曲线
Fig. 9 Charge/discharge curves of the as-prepared LTO with different carbon contents

3 碳层厚度和碳结构对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电化学性能的影响

碳层厚度和碳结构影响着 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 离子和电子的传输过程。Xia 课题组研究了碳层厚度和石墨化程度对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料性能的影响^[24]。当碳层厚度从 3 nm 增至 18 nm, 锂离子扩散系数从 $1.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{S}$ 减小到 $9.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{S}$, 而电荷转移阻抗 R_{ct} 从 179 Ω 减小到 173 Ω , 这意味着碳层的厚度对锂离子传输速率的影响较大, 对材料导电性的影响相对较小。所以碳层要尽可能薄, 且要包覆均匀, 结构完

整。此外, 高度石墨化碳层虽然可以提升材料的导电性, 但是由于自身结构缺陷较少, 会降低锂离子的传输速率。当反应温度从 700 $^{\circ}\text{C}$ 增加到 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, 材料的电导率从 0.43 S/cm 增加到 10.92 S/cm, 而锂离子扩散系数从 $2.73 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{S}$ 减少到 $8.62 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{S}$ 。需要注意的是, 碳化温度直接影响着碳的石墨化程度。拉曼谱图中 D 带和 G 带峰强度的比值 ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) 可以反映碳的石墨化程度, 比值越大说明石墨化程度越低。研究表明, 反应温度越高, 碳层石墨化程度也越高。

表 1 总结了不同包覆方法、碳含量、碳层厚度和碳结构对 LTO-C 复合材料性能的影响。

表 1 碳包覆方法、含量、厚度和结构对 LTO-C 性能的影响

Tab.1 The effects of the synthesis processes, carbon content, carbon thickness and carbon structure on the performance of LTO-C composite

碳包覆方法	碳源	颗粒尺寸/nm	碳含量/%	碳层厚度/nm	碳结构 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$	电化学性能(容量)	参考文献
固相法	聚丙烯酸	200 ~ 500	3.49		0.961	161.5 mAh/g(0.2C), 137.2 mAh/g(10C), 循环 50 次保持 90.1%(10C)	[22]
固相法	柠檬酸	200 ~ 500	3.07		0.832	149.5 mAh/g(0.2C)	[22]
球磨辅助固相法	柠檬酸锂	70		1		176.2 mAh/g(0.1C), 170.1 mAh/g(0.5C), 158.1 mAh/g(3C), 152.7 mAh/g(5C), 121.1 mAh/g(20C)	[13]
溶胶凝胶法	柠檬酸	200 ~ 500	3.5			首次放电容量 174.8 mAh/g(0.1C), 循环 50 次后为 133.5 mAh/g(1C)	[25]
溶胶凝胶法	聚乙烯醇	50		2 ~ 5		169 mAh/g(1C), 141 mAh/g(10C), 132 mAh/g(20C), 108 mAh/g(40C), 83 mAh/g(80C)	[15]
水热法	葡萄糖	10 ~ 20(纳米棒直径)	5	1 ~ 3	1.52	首次放电容量 168.4 mAh/g(0.2C), 循环 100 次后为 127.9 mAh/g(10C)	[16]
水热法	醋酸锂	70 ~ 200	1.2	1	2.04	176 mAh/g(0.1C), 156 mAh/g(5C), 151 mAh/g(10C), 136 mAh/g(20C), 循环 200 次后为 120.6 mAh/g(10C)	[17]
溶剂热法	醋酸锂	11(一次粒径)	5			174 mAh/g(0.2C), 125.4 mAh/g(20C), 97.1 mAh/g(50C), 循环 100 次后为 150 mAh/g(1C)	[18]
固相法	葡萄糖	110	1.8	2	1.06	171 mAh/g(0.2C), 160 mAh/g(1C), 137 mAh/g(5C), 121 mAh/g(10C)	[23]
预包覆碳法	蔗糖	200		10	0.974	171 mAh/g(0.2C), 150 mAh/g(5C), 循环 300 次后无衰减(5C)	[19]
喷雾干燥	聚乙烯吡咯烷酮	300 ~ 400	0.5		1.01	156.3 mAh/g(1C), 133.5 mAh/g(5C), 107.2 mAh/g(10C)	[26]

4 总结和展望

尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 存在导电率低、倍率性能差等缺点,对其进行表面碳包覆可以提高导电性,促进锂离子在电极材料中的嵌入和脱出速率,抑制粒径增长,提升材料的倍率性能。包覆方法、碳含量、碳层厚度和碳结构等均对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料的性质和性能有着直接的影响。目前的合成方法一般采用高温煅烧处理,需要发展一种温和的制备方法以促进 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 大规模商业化生产。碳层过厚会影响锂离子的传输,碳层石墨化在提高材料导电性的同时,会降低锂离子的传输速率,因此需对碳层厚度和碳结构进行优化,同时提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的压实密度。Altairnano 公司已经将纳米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 用于储能电池等启动系统,通过表面碳包覆,制备兼具高倍率性能和高压实密度的分级微米/纳米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合材料,同时匹配适合的高电压正极材料, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 有望成为一种高性能的锂离子电池负极材料。

参考文献

- [1] CHEN J, CHENG F Y. Combination of Lightweight Elements and Nanostructured Materials for Batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2009, 42(6): 713—723.
- [2] CHENG F Y, LIANG J, TAO Z L, et al. Functional Materials for Rechargeable Batteries[J]. Advanced Materials, 2011, 23(15): 1695—1715.
- [3] GAO Y, LI L, PENG H, et al. Surfactant-assisted Sol-Gel Synthesis of Nanostructured Ruthenium-doped Lithium Iron Phosphate as a Cathode for Lithium-ion Batteries[J]. Chem Electro Chem, 2014, 1(12): 2146—2152.
- [4] 张译文, 李垚, 强亮生, 等. 电沉积乙炔黑/锗材料及其性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 11—15.
ZHANG Yi-wen, LI Yao, QIANG Liang-sheng, et al. Research on the Properties of Acetylene Black/Ge Prepared by Electrochemical Deposition[J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 11—15.
- [5] FERG E, GUMMOW R J, DE KOCK A, et al. Spinel Anodes for Lithium-ion Batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(11): L147—L150.
- [6] GAO J, YING J, JIANG C, et al. High-density Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Anode Material with Good Rate Capability for Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 166(1): 255—259.
- [7] CHEN C C, HUANG Y N, AN C H, et al. Copper-doped Dual Phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 Nanosheets as High-rate and Long Cycle Life Anodes for High-power Lithium-ion Batteries[J]. Chem Sus Chem, 2015, 8(1): 114—122.
- [8] 高剑, 穆鑫, 李建军, 等. 锂离子电池负极材料多孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2012, 27(3): 253—257.
GAO Jian, MU Xin, LI Jian-jun, et al. Preparation and Characterization of Porous Spherical Anode Material for Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(3): 253—257.
- [9] ZHANG A, ZHENG Z M, CHENG F Y, et al. Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Submicrospheres and Their Application as Anode Materials of Rechargeable Lithium-ion Batteries[J]. Science China Chemistry, 2011, 54(6): 936—940.
- [10] XIA H, LUO Z T, XIE J P. Nanostructured Lithium Titanate and Lithium Titanate/Carbon Nanocomposite as Anode Materials for Advanced Lithium-ion Batteries[J]. Nanotechnology Reviews, 2014, 3(2): 161—175.
- [11] 杨立, 陈继章, 唐宇峰, 等. 锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. 化学进展, 2011, 23(2/3): 310—317.
YANG Li, CHEN Ji-zhang, TANG Yu-feng, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Materials Applied in Lithium Ion Batteries[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(2/3): 310—317.
- [12] GONG L J, CHEN Y X, YU H J, et al. Carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Materials Synthesized Using H_2TiO_3 as Ti Source[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(11): 1092—1095.
- [13] ZHENG S W, XU Y L, ZHAO C J, et al. Synthesis of Nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Composite Anode Material with Excellent High-rate Performance[J]. Materials Letters, 2012, 68: 32—35.
- [14] KUO Y C, LIN J Y. One-pot Sol-Gel Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Anode Materials for High-performance Li-ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 142: 43—50.
- [15] FANG W, CHENG X Q, ZUO P J, et al. A Facile Strategy to Prepare Nano-crystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Anode Material via Polyvinyl Alcohol as Carbon Source for High-rate Rechargeable Li-ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 93: 173—178.
- [16] LUO H J, SHEN L F, RUI K, et al. Carbon Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanorods as Superior Anode Material for High Rate Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 572: 37—42.
- [17] LI B H, HAN C P, HE Y B, et al. Facile Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Composite with Super Rate Performance[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(11): 9595—9602.

3 结论

1) 先采用液相沉积-高温合金化法制备 PtCo/C 合金催化剂,再采用欠电位沉积法成功获得 Au 修饰 PtCo/C 催化剂。

2) 通过对合金催化剂 Pt 和 Co 的溶出率及电化学稳定性加速测试分析表明:Au 修饰 PtCo/C 催化剂具有较低的 Co 溶出率;6000 次循环伏安法加速后,PtCo/C 催化剂的活性面积降低到 45%,而 Au 修饰 PtCo/C 催化剂仍保持在 55%。这说明 Au 修饰的 PtCo 催化剂有着更好的电化学稳定性。

3) 通过 Au 等具有高电化学腐蚀电位的金属修饰合金催化剂来提高催化剂的电化学稳定性,是可行的。

参考文献

- [1] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for Fuel-cell Technologies[J]. *Nature*, 2001, 414: 345—352.
- [2] LV H F, MU S C. Nano-ceramic Support Materials for Low Temperature Fuel Cell Catalysts[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 5063—5074.
- [3] HE D P, MU S C, PAN M. Perfluorosulfonic Acid-functionalized Pt/Carbon Nanotube Catalysts with Enhanced Stability and Performance for Use in Proton Exchange Membrane

Fuel Cells[J]. *Carbon*, 2011, 49: 82—88.

- [4] ZHANG J L, SASAKI K, SUTTER E, et al. Stabilization of Platinum Oxygen-reduction Electrocatalysts Using Gold Clusters[J]. *Science*, 2007, 315: 220—222.
- [5] HE D P, CHENG K, PENG T, et al. Bifunctional Effect of Reduced Graphene Oxides to Support Active Metal Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction and Stability[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 21298—21304.
- [6] BING Y, LIU H, ZHANG L, et al. Nanostructured Pt-alloy Electrocatalysts for PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39: 2184—2202.
- [7] WANG D, XIN H L, HOVDEN R, et al. Structurally Ordered Intermetallic Platinum-Cobalt Core-Shell Nanoparticles with Enhanced Activity and Stability as Oxygen Reduction Electrocatalysts[J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 81—87.
- [8] WANG Y J, WILKINSON D P, ZHANG J J. Noncarbon Support Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111: 7625—7651.
- [9] SCHMIDT T J, GASTEIGER H A, STAB G D, et al. Characterization of High Surface Area Electrocatalysts Using a rotating Disk Electrode Configuration[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145: 2354—2358.
- [10] XU Y, RUBAN A V, MAVRIKAKIS M. Adsorption and Dissociation of O₂ on Pt-Co and Pt-Fe Alloys[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126: 4717—4725.

(上接第7页)

- [18] SHEN L F, YUAN C Z, LUO H J, et al. Novel Template-free Solvothermal Synthesis of Mesoporous Li₄Ti₅O₁₂-C Microspheres for High Power Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(38): 14414—14416.
- [19] GUO X, XIANG H F, ZHOU T P, et al. Morphologies and Structures of Carbon Coated on Li₄Ti₅O₁₂ and Their Effects on Lithium Storage Performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130: 470—476.
- [20] ZHU G N, LIU H J, ZHUANG J H, et al. Carbon-coated Nano-sized Li₄Ti₅O₁₂ Nanoporous Micro-sphere as Anode Material for High-rate Lithium-ion Batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 4016—4022.
- [21] SHEN L F, LI H S, UCHAKER E, et al. General Strategy for Designing Core-Shell Nanostructured Materials for High-power Lithium Ion Batteries[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5673—5678.
- [22] HU X B, LIN Z J, YANG K R, et al. Effects of Carbon Source and Carbon Content on Electrochemical Performances of

Li₄Ti₅O₁₂/C Prepared by One-step Solid-state Reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(14): 5046—5053.

- [23] ZHU Z Q, CHENG F Y, CHEN J. Investigation of Effects of Carbon Coating on the Electrochemical Performance of Li₄Ti₅O₁₂/C Nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(33): 9484—9490.
- [24] ZHU G N, WANG C X, XIA Y Y. A Comprehensive Study of Effects of Carbon Coating on Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material for Lithium-ion Batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(2): A102—A109.
- [25] WANG J, LIU X M, YANG H, et al. Characterization and Electrochemical Properties of Carbon-coated Li₄Ti₅O₁₂ Prepared by a Citric Acid Sol-Gel Method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(3): 712—718.
- [26] LIU W, WANG Q, CAO C H, et al. Spray Drying of Spherical Li₄Ti₅O₁₂/C Powders Using Polyvinyl Pyrrolidone as Binder and Carbon Source[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 621: 162—169.