

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520091151393

UDC _____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

钛基锂离子电池负极材料的制备与电化学
性能研究

Preparation and Electrochemical Performances of Ti-based
Composites as Anode Materials for Lithium Ion Battery

秦琳琳

指导教师姓名: 董全峰 教授

郑明森 助理教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

2012 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

新一代电动汽车要求其驱动电源具有快速充放电能力,而传统的碳负极材料在倍率性能、安全性能等方面已经不能很好地满足动力电池高功率的需求,所以研发新型非碳类高功率动力型锂离子电池负极材料具有重要的意义。

钛基负极材料 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 TiO_2 等) 具有在充放电过程中体积变化小、可逆性高、环境友好、成本低等优点,是高功率锂离子电池理想负极材料之一。本文采用水热法、溶胶凝胶法和喷雾干燥法等制备纳米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料;并通过回流法及水热与回流相结合的方法制备了 $\text{SnO}_2/\text{石墨烯}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ 及 $\text{TiO}_2/\text{石墨烯}$ 等复合材料,研究其电化学性能。主要结果如下:

1. 采用水热法、溶胶凝胶法和喷雾干燥法三种不同合成方法制备出了不同形貌、不同粒径的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料,分别标记为 LTO-HT、LTO-SG 和 LTO-SD。结果表明,样品 LTO-HT 是由 100 nm 左右的一次颗粒团聚成尺寸约 2 μm 的块状 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料;样品 LTO-SG 是由 30~80 nm 左右的一次颗粒团聚形成的平均粒径约 3 μm 球状 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。而样品 LTO-SD 粒径在 100~300 nm 之间,且样品团聚效应小、分散均匀。

2. 通过改变喷雾干燥法中反应原料(锂源)、 $n(\text{Li})/n(\text{Ti})$ 配比、煅烧温度等合成条件,得到最佳的制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 工艺条件为:采用 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源, $n(\text{Li})/n(\text{Ti})$ 配比为 0.86,煅烧温度为 700 $^\circ\text{C}$,煅烧时间 12 h。该材料 0.1 C 下进行充放电时,其充电容量为 175.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,电流增大至 10 C 进行充放电时,其充电容量还可维持在 100.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且能稳定循环;在 5 C 下进行循环测试,其首圈充电容量为 120.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 500 周后其充电容量保持在 113.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为首圈的 93.9%。

3. 采用水热法和回流法制备 TiO_2/GNs 复合材料。改变回流法反应中钛源原料和钛盐比例,制备出了不同晶型结构、不同形貌的 TiO_2/GNs 复合材料。通过 XRD、SEM、TEM、BET 进行结构形貌表征和恒流充放电等测试方法对复合材料进行电化学性能测试。结果显示,锐钛矿型 TiO_2/GNs -2 复合材料样品疏松多孔、表面呈蜂窝结构,纳米 TiO_2 颗粒(约 5~8 nm)在 GNs 表面的均匀分布,并

表现出优异的倍率性能和循环性能：该材料在 1 C 下其充电容量可达 243.7 mAh·g⁻¹，电流增大至 50 C 时充电容量仍达在 154.1 mAh·g⁻¹，当电流再回复至 1 C 时，复合材料的充电容量仍可恢复至 241.6 mAh·g⁻¹，这表明该复合材料具有良好的电化学可逆性与结构稳定性。该复合材料在 5 C 下循环 300 周容量保持率为首圈的 88.7%。

4. 通过回流法利用草酸亚锡与溶剂乙二醇的低聚反应原位合成了 SnO₂/GNs 复合材料。结果表明，将 SnO₂ 与 GNs 复合能有效地提高 SnO₂+4Li→2Li₂O+Sn 反应的可逆程度，同时 GNs 能够缓冲充放电过程中 SnO₂ 的体积膨胀，稳定了复合材料的整体结构，因而减小了材料的首圈不可逆容量损失，增大 SnO₂ 的可逆容量，提高 SnO₂ 的循环寿命。该复合材料在 500 mA·g⁻¹ 电流密度下经过 300 圈的循环后，其充电容量可达 472.9 mAh·g⁻¹。

关键词：锂离子电池；负极材料；钛基氧化物；石墨烯；高功率.

Abstract

With the rapid application of electronic vehicles (EV) and hybrid electronic vehicles (HEV), it requires higher energy and power density, which is a great challenge for carbon-based materials (typically graphite) used as anode materials. Therefore, research and development of negative materials for Lithium-ion batteries with excellent high-rates performance are desirable and significant.

Ti-based oxides (e.g., $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and TiO_2) possess good reversibility, small volume change during charge-discharge process, cost low and environmental friendly, which make them to be one of the ideal anode materials for high power lithium-ion battery. This work focuses on minimizing the particle sizes of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and fabricating TiO_2 /graphene composites with well dispersing nanosized TiO_2 /GNs structure thus an improving rates performance would be achieved. Meanwhile, SnO_2 /GNs and Fe_2O_3 /GNs composites are obtained with improving electrochemical performances via a reflux method.

1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with different morphologies and particle sizes were synthesized by hydrothermal method, sol-gel method and spray-drying method, and the samples were labeled as LTO-HT, LTO-SG and LTO-SD respectively. The results showed that LTO-HT and LTO-SG samples were severely agglomerated. The particle size of LTO-HT sample was around 100 nm while LTO-SG sample was about 30~80 nm. Furthermore, the LTO-SD sample was dispersed uniformly, with a particle size ranging from 100 nm to 300 nm.

2. Preparation conditions of synthesizing $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ via spray-drying method were optimized by changing lithium salts, the ratio of $n(\text{Li})/n(\text{Ti})$ and calcined temperature. The optimizing results showed that when $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ was chosen as lithium source, the mole ratio of $n(\text{Li})/n(\text{Ti})$ was 0.86, and the calcined temperature was 700 °C for 12 h, the sample presented excellent electrochemical performance. The charge capacity of 175.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ was obtained at 0.1 C while 100.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ was

retained at 10 C. The charge capacity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode was stable at $120.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 5 C in the first cycle, and was maintained at $113.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 500 cycles with a retention ratio of 93.9%.

3. TiO_2/GNs composites were prepared by hydrothermal method, reflux method and following heat treatment respectively. Different morphologies and different structures of TiO_2/GNs composites were prepared via a reflux method and heat treatment by changing various titanium salts and concentrations. The composites were also characterized by XRD, SEM, TEM, BET and their electrochemical performances were investigated. Results showed that the honeycomb-like porous TiO_2/GNs -2 nanocomposite prepared by a reflux method exhibited excellent electrochemical performance. Nanosized anatase TiO_2 (about 5~8 nm) particles were dispersed uniformly on the surface of the GNs. As prepared TiO_2/GNs -2 composite showed good rates and cycling performance: a stable charging capacity of $154.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ was obtained at 50 C, and could recover to $241.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ while the current went back to 1 C. The charging capacity of TiO_2/GNs nanocomposite could achieve up to $201.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 10 C in the first cycle, and maintained at $181.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 300 cycles.

4. SnO_2/GNs composite was prepared through an in-situ oligomerization reaction between tin glycolates and ethylene glycol which exhibited excellent cyclability and a stable charging capacity of $472.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 300 cycles under $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Characterization and electrochemical tests results showed that GNs separated the particles of SnO_2 and prevented them from aggregation thus providing a buffer space for the volume expansion of SnO_2 . The well-dispersed SnO_2 and GNs raised the reversibility of $\text{SnO}_2+4\text{Li}\rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}+\text{Sn}$, therefore, an improving cycling performance could be achieved.

Keywords: Lithium-ion battery, anode material, Ti-based oxides, graphene, high rate.

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
Table of Contents	VIII
第一章 绪 论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.1.1 锂离子电池的发展.....	1
1.1.2 锂离子电池的构成和工作原理.....	3
1.1.3 锂离子电池的种类和特点.....	4
1.2 锂离子电池的研究进展.....	6
1.2.1 锂离子电池正极材料.....	6
1.2.2 锂离子电池电解液.....	9
1.2.3 锂离子电池负极材料.....	9
1.3 钛基负极材料.....	14
1.3.1 钛基负极材料的研究现状.....	15
1.3.2 钛基氧化物的充放电机理与存在问题.....	15
1.3.3 改善钛基氧化物负极材料电化学性能的方法.....	18
1.4 本课题的研究意义.....	21
参考文献	23

第二章 实验仪器原理和方法	35
2.1 实验试剂与材料	35
2.2 材料的表征方法和技术	35
2.2.1 X-射线粉末衍射技术	35
2.2.2 热分析技术	37
2.2.3 扫描电子显微镜 SEM	38
2.2.4 透射电子显微镜 TEM	39
2.2.5 原子力显微镜 AFM	40
2.2.6 氮气吸脱附测试比表面及孔结构	42
2.3 实验电池的组装	43
2.3.1 实验电池的制备	43
2.3.2 恒流充放电实验	44
2.3.3 循环伏安测试	45
2.3.4 电化学交流阻抗谱	46
参考文献	47
第三章 钛酸锂负极及其复合材料的制备及电化学性能研究	48
3.1 不同制备方法对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料电化学性能的影响	49
3.1.1 水热法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料及其电化学性能研究	49
3.1.2 溶胶凝胶法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料及其电化学性能研究	52
3.1.3 喷雾干燥法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料及其电化学性能研究	55
3.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$/GNs 复合材料的制备及其电化学性能的研究	67
3.2.1 LTO/GNs 材料结构表征及形貌分析	68
3.2.2 LTO/GNs 材料电化学性能测试	69

3.3 本章小结	72
参考文献	73
第四章 MO_x /石墨烯复合材料的制备及电化学性能研究	76
4.1 不同合成方法制备 TiO_2/GNs 复合材料及其电化学性能研究	78
4.1.1 不同方法制备 TiO_2/GNs 复合材料	78
4.1.2 TiO_2/GNs 复合材料的物理表征	79
4.1.3 TiO_2/GNs 复合材料的电化学性能研究	83
4.2 回流法制备 TiO_2/GNs 复合材料及电化学性能研究	86
4.2.1 不同钛源对 TiO_2/GNs 复合材料性能的影响	86
4.2.2 不同钛盐比例对 TiO_2/GNs 复合材料性能的影响	89
4.3 回流法制备其它氧化物与 GNs 复合材料及其电化学性能研究	103
4.3.1 SnO_2/GNs 复合材料的制备及电化学性能研究	103
4.3.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GNs}$ 复合材料的制备及电化学性能研究	109
4.4 本章小结	115
参考文献	117
总结与展望	121
作者攻读硕士学位期间发表论文及成果	124
致 谢	126

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Table of Contents in Chinese	V
Table of Contents in English	VIII
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of lithium ion battery	1
1.1.1 The history of lithium ion battery	1
1.1.2 The working principles of lithium ion battery	3
1.1.3 The characteristics of lithium ion battery	4
1.2 Research of lithium ion battery	6
1.2.1 Cathode materials for lithium ion battery	6
1.2.2 Electrolyte of lithium ion battery	9
1.2.3 Anode materials for lithium ion battery	9
1.3 Ti-based oxides as anode materials for lithium ion battery	14
1.3.1 Research on Ti-based oxides as anode materials	15
1.3.2 The mechanisms and drawbacks of Ti-based oxides as anode materials for lithium ion battery	15
1.3.3 Methodes of improving the electrochemical performance of Ti-based oxides as anode material	18
1.4 Research objectives	21

Reference.....	23
Chapter 2 Experimental and principle	35
2.1 List of reagents and materials.....	35
2.2 Method and techinc of charateristic of materials.....	35
2.2.1 X-ray differation	35
2.2.2 Thermo analysis	37
2.2.3 Scanning electron microscope	38
2.2.4 Transmission electron microscope.....	39
2.2.5 Atomic force microscope	40
2.2.6 Porous structure and surface area	42
2.3 Priciple and experimental of electrochemistry.....	43
2.3.1 Preparation of the electrode	43
2.3.2 Galvanostatic test.....	44
2.3.3 Cyclic voltammety.....	45
2.3.4 Impendence spectroscopy	46
Reference.....	47
Chapter 3 Preparation and reaserch on nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its composite	48
3.1 Research on the electrochemical performance of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by different methods	49
3.1.1 Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	49
3.1.2 Sol-gel synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	52
3.1.3 Spray-drying synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	55

3.2 Research on the electrochemistry of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{GNs}$ composites	67
3.2.1 Hydrothermal synthesis of LTO/GNs composites	68
3.2.2 Electrochemical performance of LTO/GNs composites	69
3.3 Summary	72
Reference	73
Chapter 4 Preparation and electrochemical performance of $\text{MO}_x/\text{graphene}$ composites	76
4.1 Research on the electrochemical performance of TiO_2/GNs composites prepared by different methods	78
4.1.1 The preparation of TiO_2/GNs composites	78
4.1.2 The characteristic of TiO_2/GNs composites.....	79
4.1.3 Study on the electrochemical performance of TiO_2/GNs composites..	83
4.2 Research on the electrochemical performance of TiO_2/GNs composites prepared via reflux method	86
4.2.1 The influences of titanium salts on the morphology and electrochemical performance of TiO_2/GNs composites.....	86
4.2.2 The influences of titanium concentration on the morphology and electrochemical performance of TiO_2/GNs composites.....	89
4.3 Research on the electrochemical performance of MO_x/GNs composites prepared via reflux method	103
4.3.1 The Preparation and electrochemical performance of SnO_2/GNs composites.....	103
4.3.2 The Preparation and electrochemical performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GNs}$ composites.....	109

4.4 Summary	115
Reference	117
Conclusions and perspectives	121
Publication	124
Acknowledgement	126

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

纵观人类物质文明的发展历程，能源是人类生存和发展的重要物质基础，也是当今国际政治、经济、军事等诸多方面关注的焦点。世界经济的现代化，得益于化石能源（石油、天然气、煤炭等）的广泛应用。然而，随着全球人口的不断增加和经济的持续增长，人类对能源的需求加倍，引发的对自然环境和资源的压力也将越来越大。作为世界上最大的发展中国家，中国是一个能源生产和消费大国，石油储量不足世界总量的 2%，占我国目前能源构成 70%的煤能源也只够用 100 余年。因此，我国能源形势十分严峻^[1,2]。

1987 年，以挪威前首相布伦特兰夫人任主席的“世界环境与发展委员会”向联合国大会提交的研究报告中首次提出“可持续发展”，是全体人类共同的愿望和奋斗目标。为了使人类与自然和谐相处，必须保护人类赖以生存的自然环境与自然资源。因此，科学家们提出了资源与能源的最充分利用技术和环境的最小承担技术，而绿色能源正是这两大技术的核心，它的出现与持续发展，对缓解能源危机和减轻环境压力有着十分重要的意义^[3,4]。

锂离子电池是 20 世纪 90 年代开发的新型绿色二次电池，是一种清洁、高效的储能/供能装置。相对于目前铅酸电池、镍氢电池、镍镉电池等其它二次电池，锂离子电池具有能量密度高、自放电率小（6~9%/月）、循环寿命长（>1000 次）、无记忆效应和环境友好等突出优势，已广泛应用于小型电子产品，如手机，摄像机，笔记本电脑等便携式电子设备。目前，全球倡导节能减排，新能源、新一代电动汽车、新信息技术产业以及军事和空间电源等领域的发展，直接依赖于化学电源电池产业的技术进步和产品更新。

因此，开发高安全性、高性能的锂离子电池已成为当今的研究热点。

1.1 锂离子电池简介

1.1.1 锂离子电池的发展

锂离子电池的研究起始于 20 世纪 50、60 年代，它是在锂二次电池的基础上

发展起来的技术，而锂二次电池起初都是以锂金属为负极的。金属锂在所有金属元素中是质量最轻 ($M = 6.94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)、电极电位最低 ($V = -3.04 \text{ V}$, vs.SHE) 的金属，其理论比容量可达 $3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，因此，锂作为一个理想的负极材料被用在电池中。早在 1949 年法国人 Hajar 就获得锂电池专利，但直到 60 年代才真正开始有关于二次电池的应用。1972 年，Whittingham 提出了以金属锂为负极，六方密堆积的 TiS_2 为正极的锂金属二次电池，并由 Exxon^[2] 公司首先推向市场，充放电时发生 “ $x\text{Li} + \text{TiS}_2 \leftrightarrow \text{Li}_x\text{TiS}_2$ ” 的可逆反应，锂离子在 TiS_2 电极上依靠范德华力存在的层间间隙嵌入脱出。但是在充电过程中，由于金属锂电极表面的凹凸不平导致表面电位分布不均匀，从而造成锂沉积不均匀；该不均匀的沉积过程会导致锂在一些部位沉积过快，产生像树枝一样的枝晶。当枝晶发展到一定程度时，一方面会发生折断，产生“死锂”，造成锂的不可逆循环；另一方面，锂枝晶发展到一定程度时会穿透隔膜，将正负极连接起来造成电池内部短路，瞬间产生大电流，生成大量的热，使电池着火甚至发生爆炸，从而存在严重的安全隐患。

20 世纪 70 年代末，法国的 Armand.M 等^[8] 提出两种解决负极锂枝晶的途径：第一，采用低电压下锂离子可以嵌入/脱嵌的材料代替金属锂，从而发展为正、负极材料均采用锂离子嵌入脱出型材料的锂离子二次电池；第二，采用聚合物固体电解质制备全固态锂离子二次电池。20 世纪 80、90 年代，Murphy^[9] 和 Scrosati^[10] 等提出使用“嵌入式化合物”来代替锂离子电池中金属锂这个概念，后来，被称之为“嵌入式化合物”大批材料的出现对高功率型锂二次电池的发展起到了至关重要的作用。1980 年，M.Armand 提出了锂浓差电池的概念，首次提出“摇椅式电池” (Rocking Chair Battery) 这一突破性思想，同年 Goodenough^[11] 研究小组合成并研究了一系列具有良好嵌脱锂性能的层状化合物 Li_xMO_2 ($M = \text{Co}$ 、 Mn 、 Ni)^[12]，建立了锂离子电池的雏形。接着 1981 年贝尔实验室的 B.Samar 发表专利，提出可以采用可插式石墨碳代替金属锂作为负极材料，这一发现不但解决了长期困扰锂电池的锂枝晶问题，而且也大大降低了工业成本。至此，采用过渡金属氧化物为正极和可插式碳材料为负极的锂离子电池体系概念形成了。

1990 年，Sony 公司成功制造出了世界上第一个商品化的锂离子电池，采用的就是 LiCoO_2/C 体系^[12]，这成为锂离子电池发展历史上的一个重要里程碑，锂离子二次电池成为全球性的研究热潮。1991 年，东芝公司开始投产。1992 年，三洋

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库