

[会议论文]

www.whxb.pku.edu.cn

新型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 体系的电化学性能

吴可¹ 王印萍¹ 王剑^{1,*} 李永伟¹ 安平¹ 其鲁^{1,2}

(¹ 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200;

² 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 新能源材料与技术实验室, 北京 100871)

摘要: 开发了采用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC}$ (质量比 1:1:1)/ LiMn_2O_4 体系的 18650 型锂离子电池, 通过恒流充放电实验和差分计时电位分析等方法, 研究了该体系的电化学性能并测试了体系的抗过充和热滥用性能. 结果表明, 所研究体系的电池的质量比能量为 $60 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 能量密度为 $150 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$, 电池常温 1C(1000 mA) 循环 1000 次(100% DOD(放电深度))后容量仍保持 95% 以上, 60 °C 高温 1C 循环寿命大于 250 次, 具有优异的常温和高温循环性能. 安全测试结果表明, 该体系具有良好的安全性能.

关键词: 锂离子二次电池; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; LiMn_2O_4

中图分类号: O646

Electrochemical Performance of Novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ System

WU Ke¹ WANG Yin-Ping¹ WANG Jian^{1,*} LI Yong-Wei¹ AN Ping¹ QI Lu^{1,2}

(¹ CITIC Guoan Mengguli New Energy Technology Co. Ltd., Beijing 102200, P. R. China; ² New Energy Materials and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemical and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: A novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC}$ (1:1:1 mass ratio)/ LiMn_2O_4 lithium battery of 18650 type was developed and the electrochemical performance of the system was investigated through constant current charge-discharge test and differential chronopotential method, the abuse tolerances of overcharge and overheat were tested as well. The results showed that the cell using this system owns $60 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ specific energy and $150 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ power density, 95% of initial capacity retained after 100%DOD (depth of discharge)1000 cycles at 1C(1C=1000 mA) rate and more than 250 cycle life at 60 °C which indicates excellent cycle performance in both room and high temperatures. The abuse tests showed that the system also had good safety performance.

Key Words: Lithium-ion secondary battery; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; LiMn_2O_4

锂离子电池在成本、安全性能和使用寿命方面一直受到普遍关注, 选择合适的正负极材料和电解液, 开发新的电池体系是解决问题的途径之一. 尖晶石锰酸锂正极材料^[1-3]热稳定性好, 耐过充电, 大电流充放电性能优越, 且锰资源丰富、价格低廉、对环境友好, 是目前应用在电动汽车和储能领域的锂离子电池最可靠的正极材料. 但是, 高温问题是现阶段以 LiPF_6 为电解质的石墨/锰酸锂体系电池的一个难

点, 目前人们对此问题的解释大多认为是 Mn^{2+} 的溶解^[4-6]. 电池中存在的微量 H_2O 会与电解质 LiPF_6 反应生成 HF, 导致锰尖晶石的表面被侵蚀, 表面的 Mn^{3+} 将会发生歧化反应: $2\text{Mn}^{3+}=\text{Mn}^{4+}_{\text{solid}}+\text{Mn}^{2+}_{\text{solution}}$, Mn^{2+} 将溶于电解质溶液中. 由于石墨的电极电位很低 (0.08 V (vs Li/Li^+)), Mn^{2+} 在石墨负极表面被还原成金属 Mn, 引起石墨/电解液界面阻抗增加, 导致体系性能衰减. 解决这一问题的途径主要有:(1)寻找替代

*Corresponding author. Email: miller_wj@yahoo.com.cn; Tel: +8610-89701074-2307.

国家 863 计划电动汽车重大专项(2006AA11A155)资助项目

LiFP₆的电解质盐,使体系中不再产生腐蚀锰尖晶石的HF,从而避免Mn²⁺的溶解. Amine等^[7]采用LiBOB(双草酸硼酸锂)为电解质,研究了石墨/LiBOB/EC(乙烯碳酸酯)+DEC(碳酸二乙酯)(质量比1:1)/LiMn₂O₄体系的电化学性能,在55℃搁置4周后,通过ICP测定体系中Mn的浓度,结果显示LiBOB电解液体系中Mn的浓度为0.00005%,而LiFP₆电解液体系中Mn的浓度为0.064%,采用LiBOB电解质显著抑制了Mn²⁺的溶解,体系的高温搁置性能明显改善;(2)通过对锰酸锂颗粒进行表面包覆,以减少锰元素与电解质溶液的接触,降低Mn²⁺的溶解. Wang等^[8]采用非均匀成核方法在锰酸锂表面包覆氧化铝,结果表明,表面处理后的锰酸锂循环性能显著提高,而且随着氧化物含量的增加,循环性能增强;(3)选择电极电位较高的负极材料,从而避免溶解于电解质溶液中的Mn²⁺被还原. 如Li₄Ti₅O₁₂负极材料^[9-11]具有较高的电极电位(1.5 V(*vs* Li/Li⁺)),原料易得,价格与人造石墨(MCMB)相近并具有良好的热稳定性,可以与锰酸锂组成电池体系而避免Mn²⁺的还原,提高体系的高温稳定性能. Amine等^[7]报道了Li₄Ti₅O₁₂/Li_{1.06}Mn_{1.94-x}Al_xO₄体系的高温循环性能,在55℃时循环100次,其容量仍保持95%以上,明显优于石墨/Li_{1.06}Mn_{1.94-x}Al_xO₄体系. 但是,文章重点不是研究Li₄Ti₅O₁₂/Li_{1.06}Mn_{1.94-x}Al_xO₄体系,仅给出了部分模拟电池的实验数据.

本研究小组采用尖晶石LiMn₂O₄为正极材料,尖晶石Li₄Ti₅O₁₂为负极材料,利用Li₄Ti₅O₁₂负极材料电极电位较高、循环性能优越、安全性好的特点,开发了Li₄Ti₅O₁₂/LiPF₆/EC+EMC(乙基甲基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)(质量比1:1:1)/LiMn₂O₄体系的

18650型锂离子电池,采用恒流充放电实验和差分计时电位分析的方法,研究该体系的充放电性能和循环性能,并测试体系的安全性能.

1 实验

采用固相合成法合成LiMnO₄和LiTi₅O₁₂材料,具体方法分别详见文献[12,13]. 以LiMn₂O₄和Li₄Ti₅O₁₂材料分别作为锂离子电池的正、负极活性物质,与导电石墨、乙炔黑、PVDF(聚偏氟乙烯,电池级)按0.9:0.025:0.025:0.05的质量比在NMP(*N*-甲基吡咯烷酮,99.9%)溶液中混合均匀,搅拌成具有一定粘度的浆料,然后用涂布机把浆料均匀地涂在铝箔上,经烘干、辊轧、裁剪等工艺制成正负极极片. 正极极片用PP(聚丙烯)/PE(聚乙烯)/PP隔膜隔开,卷绕成型后,装配成18650型锂离子电池,电解液为1.0 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+EMC+DMC(质量比1:1:1);取上述正负极极片,对电极为锂片,在氩气氛围的手套箱内组装成模拟电池,隔膜型号Celgard2400,采用1.0 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+EMC+DMC(质量比1:1:1)为电解质溶液.

采用武汉Land电池测试仪对18650电池进行恒流充放电测试,电压范围在1.5–2.8 V;采用日本Bts2004电池测试仪对电池体系进行差分计时电位分析,并对模拟电池进行恒流充放电测试, Li/LiMn₂O₄电压范围在3.0–4.3 V, Li/Li₄Ti₅O₁₂电压范围在0.8–2 V;采用日本J. A. M电池安全测试仪进行过充电实验.

2 结果与讨论

2.1 电池的充放电特性

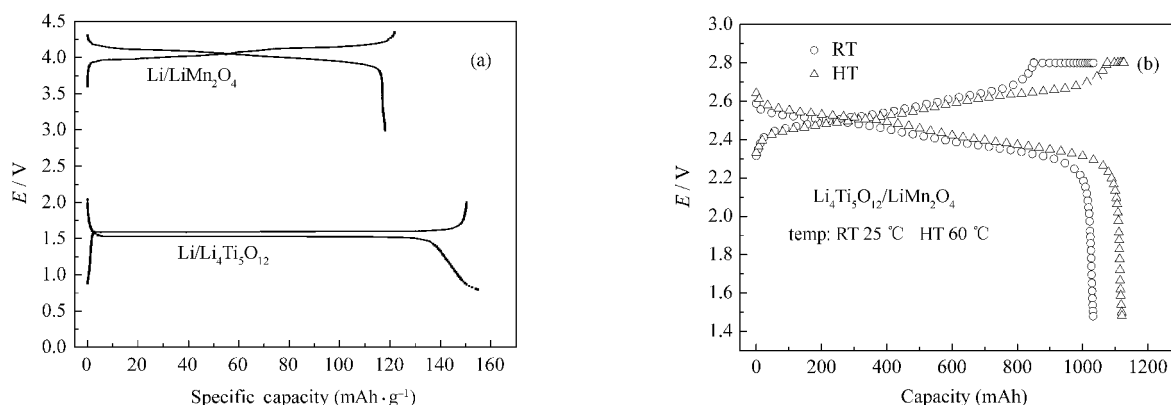


图1 Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄体系的恒流充放电曲线

Fig.1 Charge and discharge profiles of the Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ system

(a) half cells; (b) Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ at room and high temperatures

图 1(a)为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 LiMn_2O_4 的 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 模拟电池恒流充放电曲线. $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 模拟电池首次充放电效率高达 99%, 远高于石墨, 这与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料在充放电过程中不形成固体电解质界面膜(SEI 膜)有关^[4]. 可以看到, 正负极材料在充放电末期的电压变化均很快, 充电末期, 电压迅速升高; 放电末期, 电压迅速降低. 这有利于为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池设定合理的充放电截止电压, 并易于判断充放电循环过程中电池的过充和过放. 图 1(b)是开发的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的 1C(1000 mA)恒流充放电曲线, 可以看出, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池在 1.5–2.8 V 的截止电压范围内常温放电容量大于 1 Ah, 平均电压为 2.43 V. 由电池质量约 42 g, 可以计算出电池的质量比能量达到 $60 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 体积比能量达到 $150 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$. 与工作电压为 2 V, 比能量约 $25 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的铅酸电池相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 体系锂离子电池将比同体积的铅酸电池增加约 70% 的能量, 减少 40% 以上的重量.

图 2 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池在常温和高温下的差分计时电位曲线. 可以看到, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池在充放电过程中, 在 2.3–2.7 V 之间出现两对氧化还原峰, 对应充放电曲线上的两个平台, 对应锂插入(脱出) LiMn_2O_4 晶胞中两类不同位置的四面体空隙^[5], 且高温下(60 °C), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 体系的氧化还原峰相比常温开始于较低的电位, 结束于较高的电位, 这一结果说明体系在高温下具有更好的动力学特性^[6]. 这与图 1(b)反映的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池在高温下具有更高的充放电容量和放电电压平台的情况一致.

2.2 电池的循环特性

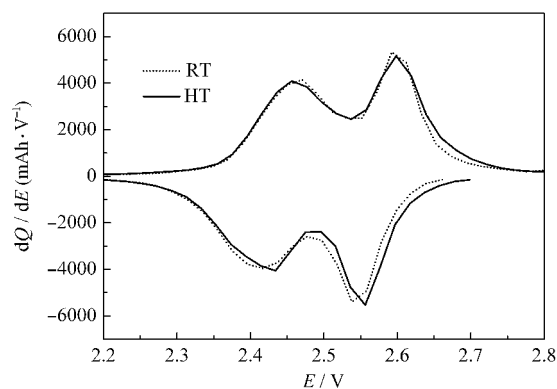


图 2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池常温和高温下的差分计时电位曲线

Fig.2 Differential chronopotentiograms of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cell at room and high temperatures

图 3(a)为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池在室温的 1C 循环曲线. 可以看到, 电池初始容量为 1018 mAh, 1000 次循环后(100% DOD(放电深度)), 容量仍保持 970 mAh, 容量保持率大于 95%, 远优于石墨/ LiMn_2O_4 体系的电池^[6]. 图 3(b)为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池循环过程中的恒流充放电曲线. 可以看到, 经过 1000 次循环, 电池的容量和电压平台变化很小, 说明体系的电化学性质十分稳定.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池在高温下(60 °C)的循环性能如图 4 所示. 可以看到, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 体系的高温循环寿命较好. 拆解电池发现, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极极片完好. 图 5 为高温循环前后的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极电镜照片. 可以看到, 与高温循环前相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极经过高温循环后没有变化.

综上, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 体系锂离子电池之所以具有良好的常温和高温循环性能, 可以归结为以下几点原因: 其一, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有较高的电极电位从而避免了 Mn^{2+} 还原造成负极失效的问题; 其二, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料是一种零应变材料, 主体结构由氧离

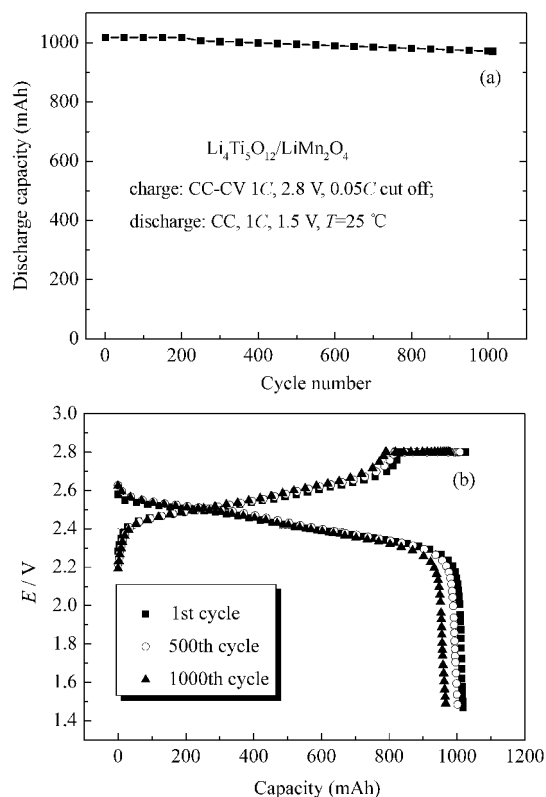


图 3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的 1C 循环曲线(a)和恒流充放电曲线(b)

Fig.3 1C cycle performance of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ celle (a) and charge-discharge profiles (b)

CC: constant current, CV: constant voltage

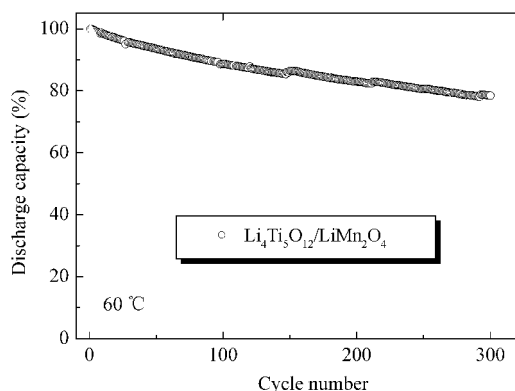


图 4 电池高温(60 °C)循环曲线

Fig.4 Cycle performance of the cells at high temperature(60 °C)

子作规则的面心立方紧密堆积(ccp)组成,具有有利于锂离子的嵌入和脱出的三维孔道,由于锂离子在孔道中迁移而不发生结构变化,从而使充放电过程具有良好的循环性能;其三,良好的电池制造工艺保证了体系发挥出优异的循环性能。

2.3 电池的安全性能

锂离子电池在实际使用中虽然有电池管理系统对其进行安全保护,但很难完全避免电池过充、过热等滥用行为的发生,我们测试了电池对过充和热箱的承受能力.图 6(a)给出了将充满电的电池以 1C 恒流过充到 10 V 过程中电池电压和壳体温度随充电时间的变化曲线.可以看到,过充过程大致分为三个阶段:过充开始后 40 min,电池电压以等速率先逐步升高到 4.5 V 又逐步降低到 3.9 V,电池温度逐渐升高,达到 78 °C;40–110 min,电池电压与壳体温度以相同的速率缓慢升高,电池电压回升到 5 V,电池的壳体温度升高到 87 °C;过充末期,电池电压以较快的速率到达 10 V,电池温度达到 106 °C.在长

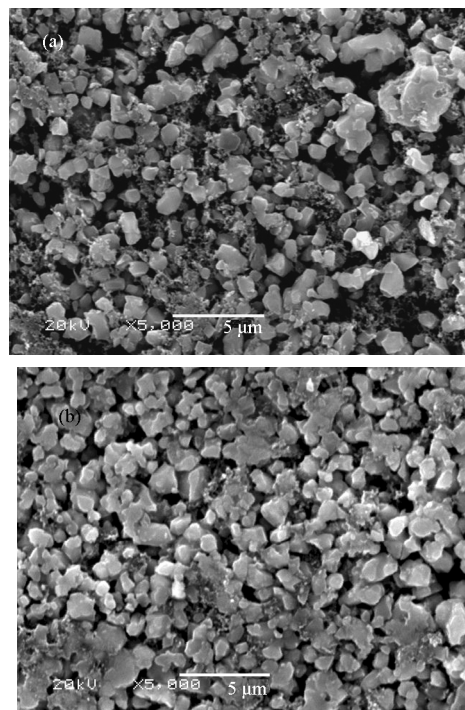
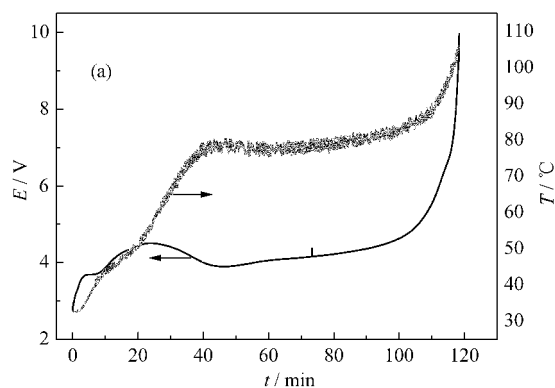


图 5 高温循环(60 °C)前(a)后(b)的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极电镜照片
Fig.5 Images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode before (a) and after cycling at 60 °C (b)

达 2 h 的过充试验过程中未发生起火、爆炸现象,电池表现出良好的抗过充能力。

图 6(b)给出电池充满电后从室温被加热到 150 °C 并保持 30 min 的过程中,电池电压和壳体温度的变化曲线.可以看到,当电池温度达到约 135 °C 时,电池电压突然下降,这与 PE 隔膜闭合、隔膜收缩引起正负极片短路有关.从温度曲线上可以发现,短路没有引起电池升温速率的增加,电池温度缓慢达到 150 °C,说明电池内部未发生瞬间大面积短路,隔膜局部收缩.在保温过程中电池温度逐步升高到 153 °C,并维持恒定,电池电压则波动下降,保温 30 min

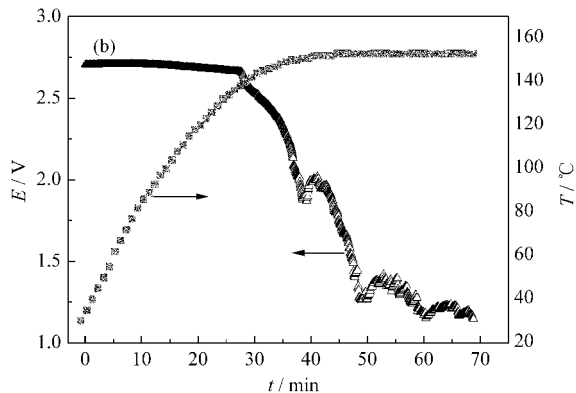


图 6 电池电压和壳体温度随时间的变化曲线

Fig.6 Curves of the changes of cell voltage and temperature against time
(a) overcharge; (b) overheat

后电池电压为 1.14 V. 热箱试验过程中电池外观完好, 未漏液、未起火、未爆炸, 表现出良好的抗热滥用性能.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 体系锂离子电池具有良好的抗过充和热滥用性能, 一方面因为 LiMn_2O_4 正极材料具有较高的热分解温度, 放热峰温度高于 $280\text{ }^\circ\text{C}$, 降低了体系由于正极的放热反应而产生热失控的几率; 另一方面, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料具有高的脱嵌锂电位, 在过充条件下不会造成锂在负极表面的沉积, 这样就避免了高活性的锂与电解液发生强还原反应; 第三, 与石墨负极相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极因为不形成 SEI 膜, 所以在 $80\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内不会发生因为负极表面 SEI 膜的分解而产生热量, 进而引发一系列电池内部活性物质与电解液组分发生化学与电化学反应的情况, 从而提高了体系的安全性.

3 结 论

(1) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系具有优异的常温和高温循环性能, 所开发的 18650 型锂离子电池, 质量比能量达到 $60\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 能量密度达到 $150\text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$, 1C 循环 1000 次(100%DOD)后容量仍保持 95% 以上.

(2) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 体系锂离子电池具有良好的安全性能、优异的循环寿命, 可以比同体积的铅酸电池增加约 70% 的能量, 减少 40% 以上的重量, 该电池体系有望用于电动车和大型储能系统.

References

- 1 Li, G.; Ikuta, H.; Uchida, T.; Wakihara, M. *Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(1): 178
- 2 Wang, Z.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**(9): A1250
- 3 Zhao, M. S.; Zhai, Y. C.; Tian, Y. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**(2): 188 [赵铭姝, 翟玉春, 田彦文. 物理化学学报, **2002**, **18**(2): 188]
- 4 Lee, S. W.; Lim, K. S.; Moon, H. S. *J. Power Sources*, **2004**, **130**: 227
- 5 Lee, S. W.; Lim, K. S.; Lee, K. L. *J. Power Sources*, **2004**, **130**: 233
- 6 Blyr, A.; Sigala, C.; Amatucci, G. *Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(1): 194
- 7 Amine, K.; Liu, J.; Belharouak, I.; Kang, S. H.; Bloom, I.; Vissers, D.; Henriksen, G. *J. Power Sources*, **2005**, **146**: 111
- 8 Wang, Z. X.; Xing, Z. J.; Li, X. H.; Guo, H. J.; Peng, W. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(8): 790 [王志兴, 邢志军, 李新海, 郭华军, 彭文杰. 物理化学学报, **2004**, **20**(8): 790]
- 9 Proisini, P. P.; Mancini, R.; Petrucci, L.; Contini, V.; Villano, P. *Solid State Ionics*, **2001**, **144**: 185
- 10 Wang, G. X.; Bradhurst, D. H.; Dou, S. X.; Liu, H. K. *J. Power Sources*, **1999**, **83**: 156
- 11 Wang, Q.; Pechy, P.; Zakeeruddin, S. M.; Exnar, I.; Gratzel, M. *J. Power Sources*, **2005**, **146**: 813
- 12 Li, W.; Tong, G. L. G.; Mou, Q. Y.; Xie, Y. T. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, **2006**, **42**: 8 [李 卫, 同格拉格, 牟其勇, 谢燕婷. 北京大学学报(自然科学版), **2006**, **42**: 8]
- 13 Wu, K.; Qiu, W. H.; Cao, G. P.; Zhou, G. Z. *J. University of Science and Technology Beijing*, **2006**, **28**(10): 951 [吴 可, 仇卫华, 曹高萍, 周国治. 北京科技大学学报, **2006**, **28**(10): 951]
- 14 Xu, Y. H.; Zhang, B. H.; Gong, G. Y.; Ma, P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(11): 1336 [徐宇虹, 张宝宏, 巩桂英, 马 萍. 物理化学学报, **2006**, **22**(11): 1336]
- 15 Lu, C. H.; Wang, H. C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2003**, **23**(6): 865
- 16 Lu, W.; Liu, J.; Sun, Y. K. *J. Power Sources*, **2007**, **167**: 212