



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935822 A

(43)申请公布日 2017. 07. 07

(21)申请号 201710162053.7

(22)申请日 2017.03.17

(71)申请人 厦门理工学院

地址 361000 福建省厦门市集美区理工路
600号

(72)发明人 路密

(74)专利代理机构 厦门智慧呈睿知识产权代理
事务所(普通合伙) 35222

代理人 杨唯

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/44(2006.01)

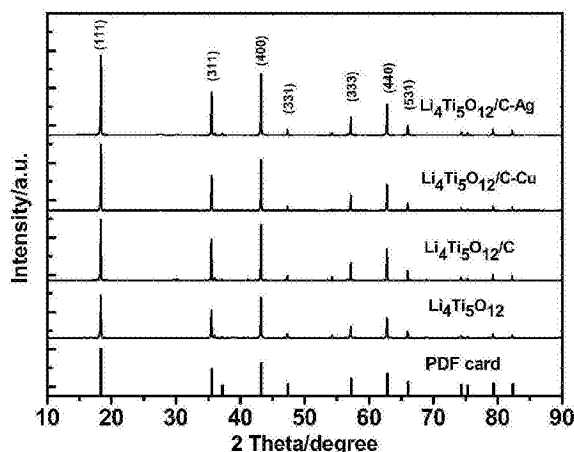
权利要求书1页 说明书10页 附图10页

(54)发明名称

锂离子电池及实现锂离子电池快速充电的方法

(57)摘要

本发明提供锂离子电池及实现锂离子电池快速充电的方法。这种锂离子电池包括正极,负极以及电解质,负极包括改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料以下方法制备而成:将锂盐、钛源、碳源和金属盐添加到分散液中,分散处理后进行干燥得到粉体,粉体经高温固相合成得到所述改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料。这种改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料进行了碳-金属共包覆,导电性能高,电化学性能优异,循环稳定性得到极大的改善。此外,本发明还提供一种实现锂离子电池快速充电的方法,先以低电流密度在负极中嵌入8~15%的锂离子,能够有效增强负极材料的导电性能,实现电池的快速充电。



1. 一种锂离子电池, 其特征在于, 包括正极, 负极以及电解质, 所述负极包括改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料, 所述 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料以下方法制备而成: 将锂盐、钛源、碳源和金属盐添加到分散液中, 分散处理后进行干燥得到粉体, 所述粉体经高温固相合成得到所述改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述正极包括锰酸锂材料, 所述锰酸锂材料通过高温固相反应法合成。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的制备过程中, 所述改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复合材料中的碳含量和金属含量分别为所述改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复合材料质量分数的2~8%。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述金属盐选自铜盐、银盐、锡盐、铅盐中的一种。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述金属盐选自硝酸银。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述碳源选自葡萄糖、蔗糖、乳糖、活性炭、柠檬酸、乙炔黑、石墨烯中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述高温固相合成的条件为: 在惰性气体气氛下, 在700~900℃条件下煅烧10~15h。

8. 一种实现根据权利要求1~7任意一项所述的锂离子电池快速充电的方法, 其特征在于, 先以低电流密度在所述负极中嵌入8~15%的锂离子, 再以高电流密度完成充电过程, 所述低电流密度为在0.001C~0.01C倍率下充放电的电流, 所述高电流密度为在大于或等于0.1C倍率下充放电的电流。

9. 根据权利要求8所述锂离子电池快速充电的方法, 其特征在于, 所述低电流密度为在0.005C倍率下充放电的电流。

10. 根据权利要求8所述锂离子电池快速充电的方法, 其特征在于, 以低电流密度在所述负极中嵌入10~15%的锂离子。

锂离子电池及实现锂离子电池快速充电的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能源材料技术领域,尤其涉及锂离子电池及实现锂离子电池快速充电的方法。

背景技术

[0002] 随着全球经济的迅猛发展,作为主要能源的煤、石油和天然气等化石燃料日益枯竭,环境污染不断加剧,开发新能源和可再生清洁能源已成为当务之急。而在众多新能源技术中,储能成为最为关键的环节。动力锂离子电池虽然不是一种产生能源的体系,却因为其清洁、安全和便利等优势在国民经济和日常生活中发挥着越来越重要的作用。

[0003] 与商业化的嵌锂碳相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料脱嵌锂过程晶体体积变化小、循环稳定性良好、安全性优越,具有更高的安全稳定性以及更好的电化学性能,而与合金类的负极材料相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的价格更低廉且制备更容易。但是, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的导电性能差,限制了它的倍率性能,其循环性能也不尽人意,阻碍了它的大规模使用。

[0004] 发明人研究发现,通过减小颗粒尺寸,掺杂阴阳离子和包覆等方法,可以有效弥补 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的性能缺陷,提高其电化学性能。目前应用最广的是通过碳包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料来改善其电化学性能,CN104993118A公开了一种锂离子负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的合成方法,将二氧化钛和有机碳源加水混合,球磨处理后喷雾造粒,得到碳包覆二氧化钛粉体;然后加入锂源球磨处理后喷雾造粒,得到干燥粉体;再进行高温热处理,经过气流分级即得到锂离子负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 。但碳包覆虽然可以改善电极材料的电导率,但碳含量过多会降低材料的振实密度,导致体积比能量的降低,碳包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的倍率性能和循环稳定性也仍有待进一步加强和提高。

[0005] 除此之外,快速充电是锂离子电池面临的技术挑战之一。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的缺点是导电性差,影响其性能。发明人经研究发现, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的导电性会随着嵌锂量的增加快速增加,从而提高其导电性能。

发明内容

[0006] 本发明的目的在提供一种锂离子电池,此锂离子电池采用改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料,成本低廉,性能优越,是一种超长循环寿命的电池体系。

[0007] 本发明的另一目的在于提供一种锂离子电池快速充电的方法,先以低电流密度提高电池负极材料的嵌锂量,从而提高电池负极材料的导电性能,实现锂离子电池的快速充电。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采用了以下技术措施:

[0009] 本发明提供一种锂离子电池,包括正极,负极以及电解质,负极包括改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料按以下方法制备而成:将锂盐、钛源、碳源和金属盐添加到分散液中,分散处理后进行干燥得到粉体,粉体经高温固相合成得到改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料。

[0010] 本发明提供一种锂离子电池快速充电的方法,先以低电流密度在上述负极中嵌入

8~15%的锂离子,再以高电流密度完成充电过程。低电流密度为在0.001C~0.01C倍率下充放电的电流,高电流密度为在大于或等于0.1C倍率下充放电的电流。

[0011] 与现有技术相比较,本发明的锂离子电池以改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料作为负极,这种改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料进行了碳-金属共包覆,得到的复合材料具有尖晶石立方结构,复合材料的结构的稳定性更佳,结晶度得到明显提高。同时,包覆后的复合材料在表面形成厚度均一、平滑均整的包覆层,复合材料的具有完整的衍射条纹且结晶良好,粒径分布均匀,球形度高,能够有效提高复合材料的导电性能,从而改善其电化学性能。碳和金属的包覆作用大幅度提高了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 本体材料的电子导电性和离子扩散能力,因此材料的倍率性能得到提高,循环稳定性得到了极大的改善。因此制备得到的锂离子电池充放电平台稳定,容量值高。此外,这种锂离子电池的库伦效率较高,接近100%,具有很好的可逆性和循环稳定性,具有超长的循环寿命。这种锂离子电池在循环过程中处于较稳定的电极平衡状态,产生的极化作用很小,其在循环过程中保持了较好的循环稳定性和综合电化学性能。

[0012] 除此之外,本发明的锂离子电池在充电过程中,先以低电流密度,即在0.001C~0.01C倍率下在电池负极中嵌入一定量的锂离子后,无需额外加入导电剂,即可极大提高负极材料的导电性能,实现锂离子电池的快速充电。

附图说明

[0013] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0014] 图1为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料的XRD图谱;

[0015] 图2为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (b)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ (c) 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ (d) 材料的SEM图像;

[0016] 图3为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (b)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ (c) 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ (d) 材料的TEM图像;

[0017] 图4为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ (a) 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ (b) 包覆层的EDX图像;

[0018] 图5为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (b)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ (c) 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ (d) 在不同倍率下的首次充放电曲线;

[0019] 图6为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料的循环性能;

[0020] 图7为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料的循环伏安曲线;

[0021] 图8为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 的交流阻抗图谱;

[0022] 图9为 LiMn_2O_4 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 软包装锂离子电池充放电曲线;

[0023] 图10为 LiMn_2O_4 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 软包装锂离子电池的循环性能;

[0024] 图11为 LiMn_2O_4 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 软包装锂离子电池的库伦效率图;

[0025] 图12为 LiMn_2O_4 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 软包装锂离子电池的交流阻抗图;

[0026] 图13为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料的充放电性能曲线。

具体实施方式

[0027] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0028] 本发明实施例还提供一种锂离子电池,包括正极、负极以及电解液,其中,负极包括改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复合材料。该改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料按以下方法制备得到:

[0029] 首先,将锂盐、钛源、碳源和金属盐添加到分散液中。

[0030] 进一步地,在本发明较佳实施例中,按锂离子与钛离子的摩尔比为 $0.7\sim 0.9:1$ 添加锂盐和钛源。该摩尔比下,能够有效保证 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成,制得的材料产率更好,质量更佳。具体地,按化学计量比添加锂盐和钛源。

[0031] 进一步地,在本发明较佳实施例中,改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料中碳含量和金属含量分别为改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料质量分数的 $2\sim 8\%$ 。该添加比例下,保证在不改变 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶体结构的条件下,在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的表面包覆一层厚度适宜的碳-金属层,对产品电化学性能的改善效果最佳。过多或过少的添加量都会影响材料整体的放电比容量,降低产品质量。更为优选地,碳含量和金属含量分别为改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料质量分数的 5% 。

[0032] 进一步地,在本发明较佳实施例中,金属盐选自铜盐、银盐、锡盐、铅盐中的一种。具体地,金属盐可以选用硫酸铜、氯化铜、硝酸银、草酸锡、硝酸铅等,但不局限于此。金属的引入可以有效降低 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电极电位,提高电池的比容量和电子电导率,降低电阻和阴极极化,增加电池的稳定性。更为优选地,金属盐选自硫酸铜或硝酸银。

[0033] 进一步地,在本发明较佳实施例中,锂盐选自醋酸锂、碳酸锂、硝酸锂、氢氧化锂中的一种或多种。优选地,以醋酸锂为锂源。

[0034] 进一步地,在本发明较佳实施例中,钛源选自纳米二氧化钛和/或钛酸盐,优选为纳米二氧化钛。纳米二氧化钛的分散性能好,反应活性更高,制得的材料性能更为优异。可以理解的是,二氧化钛可以选用锐矿型二氧化钛或金红石型二氧化钛。

[0035] 进一步地,在本发明较佳实施例中,碳源选自葡萄糖、蔗糖、乳糖、果糖、壳聚糖、柠檬酸中的一种或多种。可以理解的是,在发明的其他实施例中,除了上述的有机糖类作为碳源外,也可以选用硬脂酸、活性炭、乙炔黑等无机碳源。碳源的加入一般不会影响尖晶石型结构的形成,并能够有效增加材料的导电性能、倍率性能等电化学性能。更为优选地,选用蔗糖作为碳源,蔗糖的来源广泛,成本低廉。且蔗糖作为一种有机碳源,相比于无机碳源,能够更好地改善材料的倍率性能。

[0036] 然后,对添加有原材料的分散液进行分散处理后进行干燥得到粉体。

[0037] 进一步地,在本发明较佳实施例中,分散液为水或添加有分散剂的水溶液。进一步地,分散剂选自聚乙二醇、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、甲基纤维素、淀粉的一种或多种。优选地,分散液中含有质量分数为 $0.4\sim 0.6\%$ 的分散剂。采用水或添加有分散剂的水溶液作为分散液,能够减少醇类溶剂或其他有机溶剂的使用用量,降低成本,且更加节能环保。

[0038] 进一步地,在本发明较佳实施例中,分散处理的方法为球磨 $8\sim 12\text{h}$ 。该处理方式能

够使得所有原材料得到均匀的混合,保证产品质量。高能球磨法有效地降低颗粒的团聚现象,同时利用机械力将颗粒打磨、粉碎,可以使颗粒粒径变小,且分散更均匀。

[0039] 进一步地,在本发明较佳实施例中,采用喷雾干燥法对球磨后的物料进行干燥,更为优选地喷雾干燥的条件为为 180°C , $3\text{R}/\text{min}$, 60Hz 。通过喷雾干燥的颗粒能够在后续高温固相合成的步骤中保持良好的球形结构,得到球形度高,粒径均一,稳定性好的产品。

[0040] 最后,粉体经高温固相合成得到所述 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复合材料。

[0041] 进一步地,在本发明较佳实施例中,高温固相合成的条件为:在惰性气体气氛下,在 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ 条件下煅烧 $10\sim 15\text{h}$ 。进一步地,惰性气体选用氩气、氮气或其他稀有气体,且煅烧过程中的升温速率为 $3\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0042] 这种改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料进行了碳-金属共包覆,得到的复合材料具有尖晶石立方结构,复合材料的结构的稳定性更佳,结晶度得到明显提高。同时,包覆后的复合材料在表面形成厚度均一、平滑均整的包覆层,复合材料的具有完整的衍射条纹且结晶良好,粒径分布均匀,球形度高,能够有效提高复合材料的导电性能,从而改善其电化学性能。碳和金属的包覆作用大幅度提高了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 本体材料的电子导电性和离子扩散能力,因此材料的倍率性能得到提高,循环稳定性得到了极大的改善。

[0043] 进一步地,在本发明较佳实施例中,锂离子电池的正极为锰酸锂材料,锰酸锂材料可以通过市场上购买得到,也可以自己合成。优选地,采用固相反应法合成的锰酸锂材料作为正极材料。具体地,按摩尔比称取一定量的 Li_2CO_3 和 Mn_2O_3 (锂含量过量5%),以无水乙醇为分散剂在玛瑙罐中球磨3h,然后 60°C 恒温干燥后用玛瑙研磨研磨均匀,最后将粉末以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升到 750°C 煅烧12h,待降到常温后将粉末研细,得到锰酸锂材料。与商品化的锰酸锂材料对比,发现上述方法制备得到的 LiMn_2O_4 材料首次放电比容量为 113.6mAh g^{-1} ,库伦效率为89%,50次循环过后的放电比容量为 106.7mAh g^{-1} ,库伦效率为99.4%。而商品化的 LiMn_2O_4 材料首次放电比容量为 108.3mAh g^{-1} ,库伦效率为89.1%,50次循环过后的放电比容量为 101.5mAh g^{-1} ,库伦效率为96.6%。表明上述方法制备得到的 LiMn_2O_4 材料具有更好的循环性能及可逆容量和库伦效率。

[0044] 本发明实施例还提供上述实现锂离子电池快速充电的方法。在本发明的实施例及相关说明中,采用锂金属为对电极,因此放电过程对应与实际电池的充电过程,充电过程对应实际电池的放电过程。本发明先以低电流密度在上述负极中嵌入8~15%的锂离子,再以高电流密度完成放电过程。低电流密度为在 $0.001\text{C}\sim 0.01\text{C}$ 倍率下放电的电流,优选地,在 0.005C 倍率下,在电池的负极材料中嵌入10%左右的锂离子,然后在 0.1C 倍率下完成锂离子电池的充电过程。可以理解的是,也可以以低电流密度在负极中嵌入10~15%的锂离子,但过多的锂离子嵌入不利于缩短实际电池的充电时间。低电流密度也可以是 0.001C 、 0.002C 、 0.01C 倍率下充放电的电流,但不局限于此。高电流密度也可以是 0.2C 、 0.5C 、 1C 、 2C 倍率下充放电的电流,但不局限于此。

[0045] 锂离子电池的导电性能差,在高倍率下充放电,负极材料的导电能力较差,特别是,在不加导电剂的情况下,负极材料的导电能力相当微弱,难以获得可观的容量。先以低电流密度在上述负极中嵌入8~15%的锂离子,极大提高了负极材料的导电能力,使得负极材料能够获得可观的容量,实现锂离子电池的快速充电。

[0046] 实施例1

[0047] 本发明实施例提供一种改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料,按以下方法制得:按化学计量比分别称取一定量的醋酸锂(过量5%) (Lithium acetate)、纳米二氧化钛(Titanium oxide)并称量少许蔗糖(最终碳含量约5wt%) (Sucrose)和硫酸铜(最终铜含量约5wt%) (Copper sulfate)溶解到配制好的30ml分散液中,其中,分散液含0.05g羧甲基纤维素(CMC)、3滴丁苯橡胶(SBR)和0.1154g聚乙二醇400 (PEG400)。然后在玛瑙罐中球磨10h。然后进行喷雾干燥(180℃、3R/min、60HZ)得到粉体,将获得的干燥粉体在氩气气氛下(升温速度5℃/min),850℃煅烧12h最终获得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 材料。

[0048] 实施例2

[0049] 本发明实施例提供一种改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料,按以下方法制得:按化学计量比分别称取一定量的醋酸锂(过量5%) (Lithium acetate)、纳米二氧化钛(Titanium oxide)并称量少许蔗糖(5wt%) (Sucrose)和硝酸银(最终银含量约5wt%) (Silver nitrate)溶解到配制好的30ml分散液中,其中,分散液含0.05g羧甲基纤维素(CMC)、3滴丁苯橡胶(SBR)和0.1154g聚乙二醇400 (PEG400)。然后在玛瑙罐中球磨10h。然后进行喷雾干燥(180℃、3R/min、60HZ)得到粉体,将获得的干燥粉体在氩气气氛下(升温速度5℃/min),850℃煅烧12h最终获得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料。

[0050] 实施例3

[0051] 本发明实施例提供一种锂离子电池,按以下方法制得:将正极活性物质 LiMn_2O_4 、导电碳黑和粘结剂(PVDF)按照质量比95:2:3在N-甲基吡咯烷酮中混合制成浆料,经过涂覆机涂在15um厚的集流体铝箔上,在120℃下真空干燥24小时,然后压成90um厚的极片,最后模切成98mm×194mm的正极片,每片正极含7.6g LiMn_2O_4 。

[0052] 将实施例1制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 材料、导电碳黑和粘结剂(PVDF)按照质量比93:3:3在N-甲基吡咯烷酮中混合制成浆料,经过涂覆机涂在15um厚的集流体铝箔上,在120℃下真空干燥24小时,然后压成140um厚的极片,分切成101mm×198mm的负极片,每片负极含6.0g $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 。

[0053] 将正、负极片叠片叠成电芯,每个电芯由21片正极和22片负极组成,在80℃下真空干燥24小时,经铝塑膜冲坑、焊接、顶侧封、注液及封口等工艺,制成额定容量为11Ah的软包装锂离子电池,电解液为1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1wt),隔膜为Celgard 2320。电池经化成(在0.01C倍率下2-2.8V循环3次)、真空封口、分容等工序后,制成 $\text{LiMn}_2\text{O}_4-\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 软包装锂离子电池成品。

[0054] 实施例4

[0055] 本发明实施例提供一种锂离子电池快速充电的方法。

[0056] 以实施例2制备得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料作为电池负极材料制备锂离子电池。将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 、聚偏氟乙烯(PVDF)按照90:10的比例称取,加入一定量的N-甲基-2-吡咯烷酮,放在玛瑙罐内球磨均匀,然后制成面积为1cm²的电极片,放置在真空烘箱中120℃干燥10h,取出称重。转移入手套箱后将制备的极片作为工作电极,锂片为负极,Celgard 2320为隔膜,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比为1:1)为电解液,在手套箱(H_2O 含量<5ppm, O_2 含量<5ppm)内组装成型号为CR2025的纽扣电池。本发明实施例中针对电池的快速充电方法,均是以扣式电池的放电曲线来说明。

[0057] 将纽扣电池在0.005C倍率下放电20h,即完成在电池负极中嵌入10%左右的锂离子

子,然后在0.1C倍率下放电到1V,再在0.1C倍率下充电到2V。完成后,先在0.005C倍率下放电20小时,然后接着在0.1C倍率下放电到1V,然后在0.5C倍率下充电到2V。完成之后继续先在0.005C倍率下放电20小时,然后接着在0.1C倍率下放电到1V,然后在1C倍率下充电到2V。

[0058] 对比例1

[0059] 按化学计量比分别称取一定量的醋酸锂(过量5%) (Lithium acetate)、纳米二氧化钛(Titanium oxide)溶解到配制好的30ml分散液中,其中,分散液含0.05g羧甲基纤维素(CMC)、3滴丁苯橡胶(SBR)和0.1154g聚乙二醇400(PEG400)。然后在玛瑙罐中球磨10h。然后进行喷雾干燥(180℃、3R/min,60HZ),将获得的干燥粉体在氩气气氛下(升温速度5℃/min),850℃煅烧12h最终获得原始 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。

[0060] 对比例2

[0061] 按化学计量比分别称取一定量的醋酸锂(过量5%) (Lithium acetate)、纳米二氧化钛(Titanium oxide)并称量少许蔗糖(5wt%) (Sucrose)溶解到配制好的30ml分散液中,其中,分散液含0.05g羧甲基纤维素(CMC)、3滴丁苯橡胶(SBR)和0.1154g聚乙二醇400(PEG400)。然后在玛瑙罐中球磨10h。然后进行喷雾干燥(180℃、3R/min、60HZ),将获得的干燥粉体在氩气气氛下(升温速度5℃/min),850℃煅烧12h最终获得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 材料。试验例1负极材料结构和电化学性能测试

[0062] 试验对象: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (对比例1)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (对比例2)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ (实施例1)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ (实施例2)

[0063] 1、X射线衍射分析

[0064] XRD对以上四种样品进行了物相测试分析。图1为所测的XRD图谱,我们可以看到所有样品具有高度一致的衍射峰,所有的峰在10-90°之间且都能与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的标准PDF卡片相吻合,并且没有其他的杂相峰,这说明没有杂质或者杂质含量很低。从每个峰上都标注了相对应的晶面指数可以看出所有的样品都是尖晶石立方结构,属于FD3m空间群。从XRD的图谱结果,我们发现C、C-Cu和C-Ag的加入并没有改变 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶体结构,它们都包覆在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的表面。从图中可知,本发明实施例制备得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料结晶良好,从下往上衍射峰的强度依次增加且峰变的更加尖锐,结晶度依次增加。相比于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$,C-Cu和C-Ag的加入使得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的结构更加稳定,在煅烧的过程中晶体生长更完整,因此结晶度得到提高。同时 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料的峰形最为尖锐,结晶度最高,能够获得最好的倍率性能和循环稳定性。

[0065] 2、扫描电镜(SEM)

[0066] 采用扫描电镜(SEM)对所有样品的微观形貌进行了观察,如图2,由图(a1-a3)可知, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒的尺寸在1um-6um之间,颗粒的粒径尺寸分布较不均匀,颗粒的球形度较差且表面看起来比较粗糙;由图(b1-b3)可知 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 材料的颗粒尺寸也在1um-6um之间,相比于图(a1-a3)更加分散,颗粒尺寸的均一性相对于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料有所提高,颗粒的球形度也有所提高,且材料的表面变得更加光滑;由图(c1-c3)和图(d1-d3)可知 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料形貌相当,二者颗粒尺寸均在1um-10um之间,材料的球形度与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 相比,得到了极大的改善,且材料的表面较光滑。样品表面越来越光滑,颗粒分散性越来越好,球形度也逐渐提高,说明C-金属的包覆作用可使通过喷雾干燥得到的颗粒在高温煅烧过程中保持良好的球形结构,最终获得理想的球形结构材料。由图2可

见,每个小球都是由更为细小的纳米级颗粒粘连组成的, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 最为稳定的球形结构可增加材料的比表面积,从而增加了粒子与粒子之间以及粒子与电解液之间的接触面积,可缩短锂离子的扩散路径,有利于提高锂离子的迁移速度,因此能够获得较好的电化学性能。

[0067] 3、透射电镜 (TEM)

[0068] 采用TEM观察材料的微观形貌和晶粒形态,结果如图3所示。由图3可见,四个样品均表现出较明显的晶格条纹,四个样品均结晶良好且晶粒表面光滑,衍射条纹完整且一直持续到晶粒边缘。如图3(a)所示, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒呈现出完整的晶格条纹,晶格间距均匀一致。如图3(b)所示,晶体表面包覆了一层大约16nm厚的无定型碳层且厚度均一。图3(c)中可明显的看到晶体的表面有约18nm厚的包覆层,包覆层平滑均整,有利于大幅度提高材料的电化学性能。图3(d)显示的包覆层厚度大约也在15nm,包覆效果理想,有利于提高颗粒与颗粒之间的导电性能,提高材料的倍率性能和循环稳定性。

[0069] 在进行TEM测试的时候同时对图3(c)、(d)中包覆层的成分进行EDX能谱分析,如图4所示。如图4(a)所示,晶体表面18nm厚的包覆层含有Cu、Ti、O、C四种元素,其中Cu元素的比例最大,Ti和O元素是包覆层内边缘和钛酸锂本体材料接触部分的成分,而少量的C元素也在包覆层中。由于 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在高温下分解生成CuO,CuO又被蔗糖热解生成的C还原生成Cu,从而包覆在钛酸锂本体材料的表面。因此, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 材料为形成了C-Cu包覆在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 本体表面的结构,达到预期效果,此结构有利于提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的导电性能,从而提高材料的倍率性能和循环性能。如图4(b)所示, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料的非晶包覆层中含有Ti、Ag、O、C四种元素,由于在对此颗粒进行高温烧结的时候是在氩气的气氛下,因此 AgNO_3 在高温下分解生成的Ag单质会稳定的包覆在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 晶体表面,同时蔗糖被碳化生成的少量C也会包覆在材料表面,另外Ti和O被认定为包覆层内边缘和晶体接触部位所含的元素。因此,制备得到C-Ag复合包覆的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料,有利于提高材料的导电性,改善材料的电化学性能。

[0070] 4、恒电流充放电测试

[0071] 图5(a)、(b)、(c)、(d)依次是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料的纽扣电池在1-2V电压范围内,分别在0.1C倍率下放电,0.1C、1C、2C、5C、10C、20C倍率下充电的首次充放电曲线。由图5可得, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料由0.1C→20C充放电平台间距逐渐增大,这主要归于在大倍率下锂离子相对迟缓的扩散动力学和电极极化导致。在图5(a)中,以上四种材料均在0.1C倍率下进行放电测试,结果放电平台都在1.55V左右,对应于电极活性物质的可逆反应,即活性物质由尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 转化为岩盐型 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,也再一次证明了C-Cu、C-Ag的包覆作用并没有改变 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的本征结构。然而, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ (与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 相当)分别在0.1C、1C、2C、5C、10C、20C下的充电电压平台是逐渐降低的,这归于C-Cu、C-Ag的包覆作用不断增加颗粒之间的电子传导速率从而提高了材料的导电性,因此减少了电极极化的程度,提高了材料的电化学性能。

[0072] 为了更加直观的分析以上四种材料的倍率性能和循环稳定性,以循环次数为X轴,放电比容量为Y轴,得到材料的循环放电容量曲线,如图6所示。结果表明,碳和金属的共包覆作用均使 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的倍率性能和循环性能得到提高,其中Cu的加入,相比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 本体材

料在0.1C、1C、2C、5C、10C、20C倍率下的放电比容量分别提高了12.1%、14.1%、14.3%、15.4%、21.5%、38.8%。此外, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料在0.1C至5C的放电比容量都明显高于其他三个,但在10C和20C的倍率下,其优势逐渐衰减。因此, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 粉体在小倍率下具有明显的性能优势,但在大倍率下性能不如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 材料性能稳定。由图6可知,在不同倍率下循环过后,让材料继续在0.1C下充放电,四种材料都回到了初始放电的比容量,且保持了较好的容量保持率和稳定性。说明电极材料在不同倍率下循环过后,材料的结构没有发生明显的改变,基本保持了最初的电化学性能。

[0073] 5、循环伏安测试 (CV)

[0074] 图7分别是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料在扫描速度为 0.1mVs^{-1} ,电压为1-2V范围下的循环伏安曲线图。从图中可以看出,在1.7V和1.5V附近四条曲线均有一对尖锐可逆的氧化还原峰,对应 Li^+ 在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的脱嵌和嵌入,即为半电池的充电和放电过程,再次验证了C、C-Cu和C-Ag的加入没有改变 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的本征结构,这和XRD的数据相吻合,也和图5的分析结果相吻合。由图7中的一对氧化还原峰可看出,四种材料均具有一定的可逆性能。且从 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 至 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$,峰面积逐渐增大,峰电位差 ΔEP 依次减小,对应着材料的极化程度减小,那么材料的循环稳定性和充放电性能会得到提高。关于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 材料的曲线,我们发现 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料的峰值电流 I_p 略小于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 的峰值电流,这说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料的大倍率性能会比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 弱。此外, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 材料的 ΔEP 比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 小,说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 的极化程度最小,其具有最好的循环稳定性。

[0075] 6、交流阻抗测试 (EIS)

[0076] 为了进一步比较分析四种材料的电化学性能,对四种材料依次进行了交流阻抗测试,分析电极反应过程。测试温度为室温,频率为0.01Hz-100kHz,交流幅值为5mV,测试时电池分别在0.1C倍率下充放电循环了1次(电压在1.56V左右)和电池在不同倍率下(0.1C、1C、2C、5C、10C、20C)总共循环了60次结束(电压在1.56V左右),测试完成后我们用Zview软件对数据进行了拟合处理,结果如图8所示。由图8可见,所有的阻抗谱图都是由中高频区一个半圆弧(对应于 Li^+ 在电荷转移过程中的电荷转移电阻)和低频区的一条斜线(对应于 Li^+ 在电极本体材料中扩散引起的Warburg阻抗)。四个样品所有阻抗谱图中的中高频区只有一个半圆,说明四种电极材料在充放电过程中没有明显的SEI膜生成,这可能是电极材料充放电电压保持在1V以上,远高于电解液的分解电压的原因。其中,图8(a)为四种材料在0.1C倍率下首次充放电循环后测试的阻抗图谱,图8(b)为在不同倍率下(0.1C、1C、2C、5C、10C、20C)总共循环了60次结束后测试的阻抗图谱。由图8(a)可知, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电荷转移阻抗最大, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的阻抗明显小于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 的阻抗最小,说明我们碳-金属共包覆作用能够有效减少电极材料的电荷转移电阻,改善了材料的电化学性能。四个样品在不同倍率下循环后,它们的电荷转移阻抗都有不同程度的增加,其中 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的增加最为显著,说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料的极化非常严重。而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-\text{Ag}$ 的优势变得更加明显,在经过一系列的循环过后,它们的电荷转移阻抗远远小于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电荷转移阻抗的间距变得更大。以上结果说明,通过C-金属的共包覆作用在电极材料表面形成导电材料,使得活性物质表面建立起来导电通路,电极材料的电子导电率得到了极大的提升,在很大程度上减小了材料的电荷转移阻抗,降低

极化作用,提高了材料的倍率性能和循环稳定性。

[0077] 综合分析可知,碳-金属共包覆可提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 原始电极材料的电子导电性和离子扩散能力,提高了材料的容量保持率,改善了材料的倍率性能和循环性能,获得较好的电化学性能。其中 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C-Ag}$ 材料在小倍率下的电化学性能最佳,而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C-Cu}$ 材料在大倍率下展现出了较高的比容量和循环稳定性。

[0078] 试验例2实施例3提供的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 软包装锂离子电池的电化学性能测试

[0079] 1、锂离子电池的恒流充放电

[0080] 先在0.1C倍率下恒流充电到2.8V,然后在进行恒压充电(截止电流为0.01C),然后在0.1C倍率下恒流放电至2V,循环50次,测试温度为恒温25℃。图9是 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池首次和末次的充放电曲线,结果表明,首次和末次的曲线都有两个很明显的充放电平台,充电放电平台均在2.45V左右。两条曲线基本重合在了一起,显示锂离子电池具有出了较好的可逆性和稳定性能。

[0081] 为了分析 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子电池的循环性能,对测试结果进行了进一步分析。如图10为 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 软包装锂离子电池的循环性能,结果表明,锂离子电池的容量保持率很好,首次容量为11.48Ah,50次循环后11.23Ah,容量保持率为97.8%。由于电池的容量衰减主要发生在前50次循环之内,该电池具有非常好的循环寿命。

[0082] 图11为 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子电池的库伦效率图,结果表明, $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池体系的库伦效率保持在99.5%以上,接近100%,说明此电池体系的电极反应稳定,极化较小,具有较好的可逆性和循环稳定性。

[0083] 2、锂离子电池的交流阻抗测试

[0084] 交流阻抗测试的测试温度为室温,频率范围是0.01HZ-100kHz,交流幅值为5mV。

[0085] 图12是 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子电池在2.5V电压下测的交流阻抗图谱,由图可以看到曲线高频起点的部分有一个小半圆弧,这是由于形成SEI膜产生的阻抗。接下来是较大的半圆弧和直线部分,其中半圆弧部分是对应于 Li^+ 在电荷转移过程中的电荷转移电阻,而低频区的直线部分对应于 Li^+ 在电极本体材料中扩散引起的Warburg阻抗。结果表明, $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子电池的阻抗在循环50次后和首次相比变化很小,这进一步反应了该电池在循环过程中处于较好的电极平衡状态,产生的极化作用较小,因此 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池在循环过程中保持了较好的稳定性和电化学性能。

[0086] 试验例3

[0087] 以实施例4提供的纽扣电池为试验对象,在0.1C倍率下充电,在0.1C倍率下放电。且分别在0.005C倍率下放电,0.005C、0.05C和0.1C倍率下进行充电。上述充放电过程的充放电性能曲线如图13(a)所示。结果表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C-Ag}$ 材料在在0.1C倍率下充电,在0.1C倍率下放电条件下的容量非常小,说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C-Ag}$ 材料的导电能力相当微弱,在不加导电碳的电极反应过程中, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C-Ag}$ 不能够单独完成 Li^+ 的脱嵌。但是,在0.005C倍率下放电,0.005C、0.05C和0.1C倍率下进行充电,材料在不同倍率下的的充放电平台均在1.55V左右,且电压差很小, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C-Ag}$ 材料展现出了较好的电极反应过程。说明在没有导电剂的条件下,只有足够小的倍率, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C-Ag}$ 材料就有足够的时间和能力完成 Li^+ 的脱嵌,获得优良的电化学性能。将纽扣电池在0.005C倍率下放电20h,然后在0.1C倍率下放电到1V,再在0.1C倍率下充电到2V。完成后,先在0.005C倍率下放电20小时,然后接着在0.1C

倍率下放电到1V,然后在0.5C倍率下充电到2V。完成之后继续先在0.005C倍率下放电20小时,然后接着在0.1C倍率下放电到1V,然后在1C倍率下充电到2V。上述过程的充放电性能曲线如图13(b)所示。结果表明,先以低电流密度进行放电后,在此次充放电过程中,我们发现材料也具有稳定的充放电平台,且具有的比容量和在0.005C倍率下放电得到的比容量十分接近。

[0088] 图13(b)中的三条曲线都是先在0.005C倍率下放电20小时,然后接着在0.1C倍率下放电到1V,且三条曲线在1.55V左右都有稳定的放电平台,说明材料在此条件下具有稳定的电极反应,完成了一定的 Li^+ 脱嵌过程,材料具有了一定的比容量。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C-Ag}$ 颗粒在完成0.005C倍率下放电一段时间后,本体材料嵌入了一定量的 Li^+ ,该材料的导电性大幅度提高,材料具备了较高的导电能力和 Li^+ 传输能力。于是在接下来的0.1C倍率下放电过程前,材料的导电能力和 Li^+ 传输能力已经在一定程度上被激活,因此在0.1C倍率下完成了一定量的 Li^+ 脱嵌,完成了电极反应动力学过程,得以实现锂离子电池的快速充电。

[0089] 以上所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围,而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

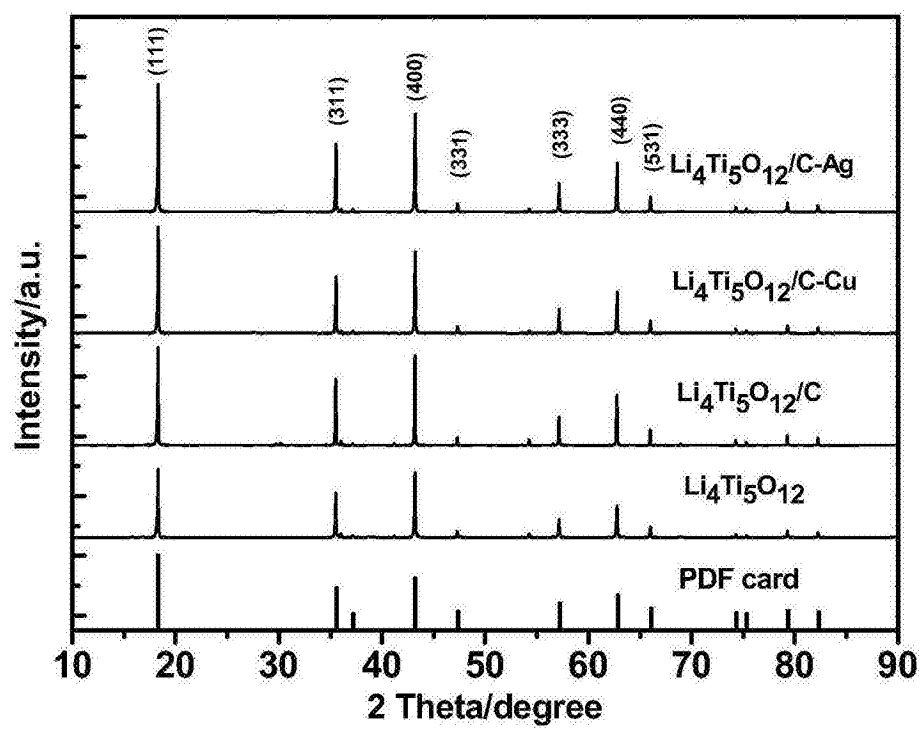


图1

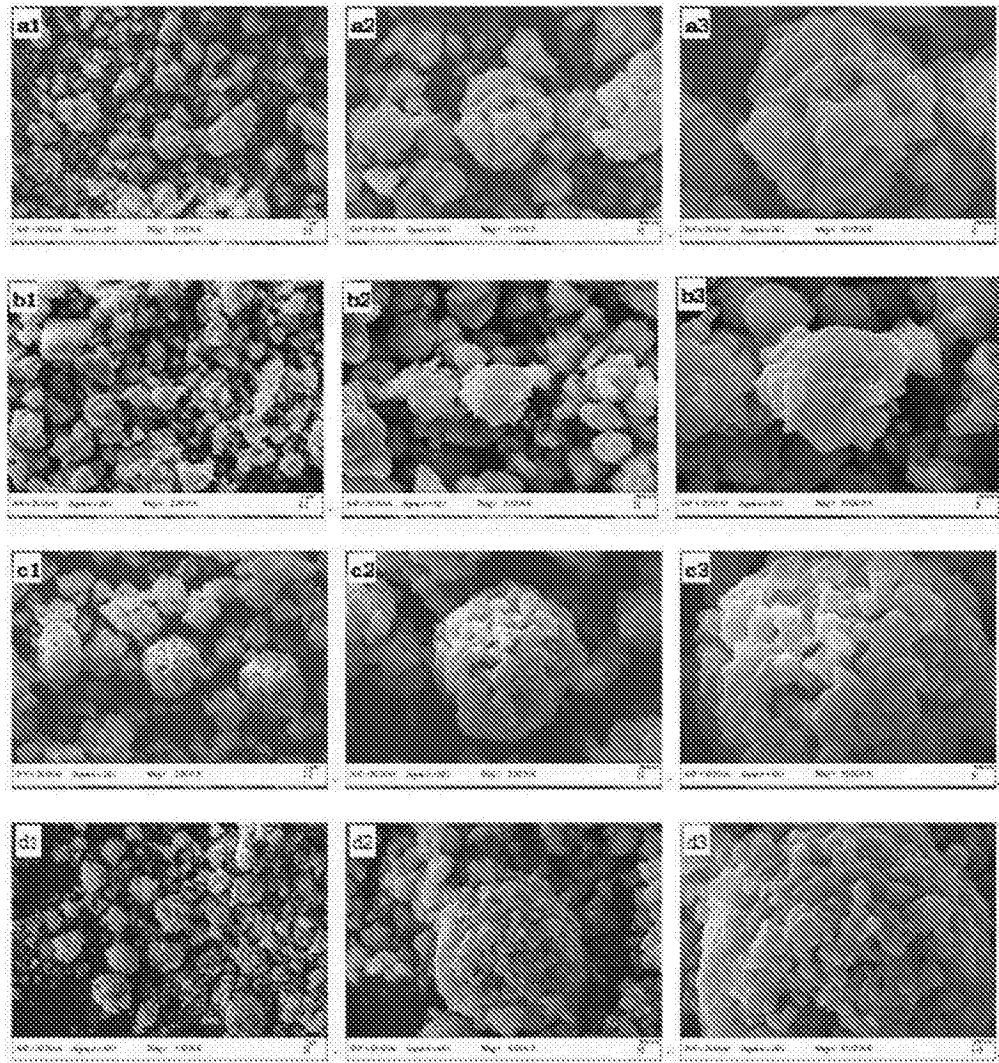


图2

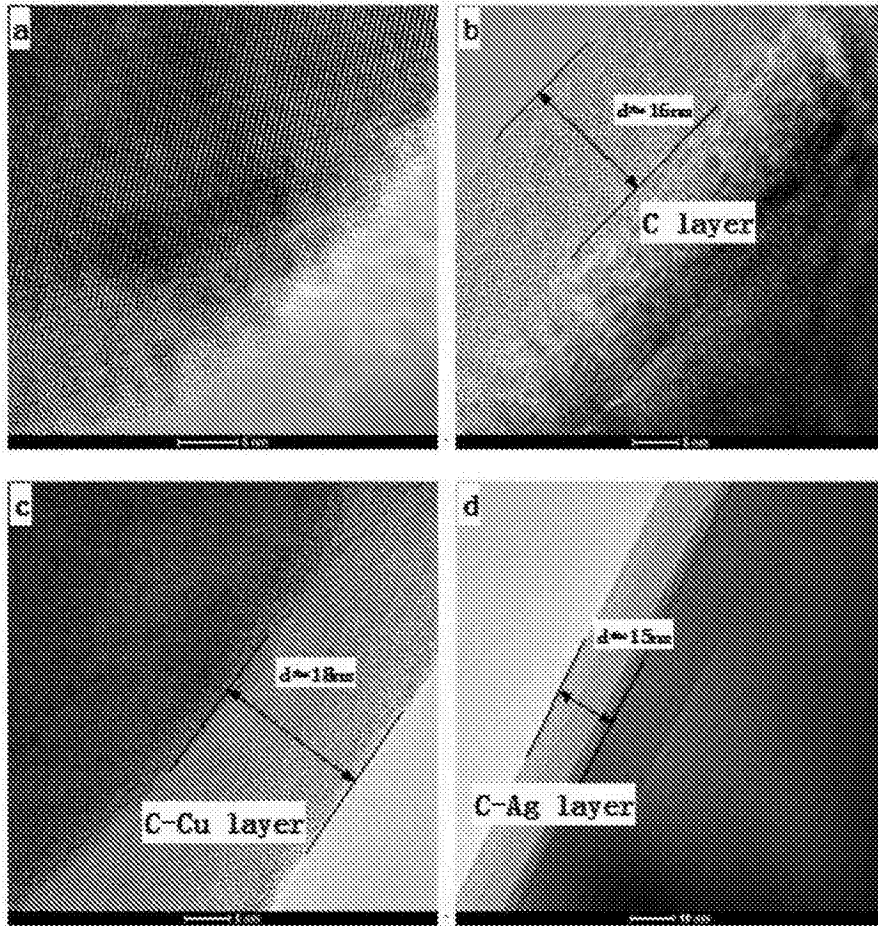


图3

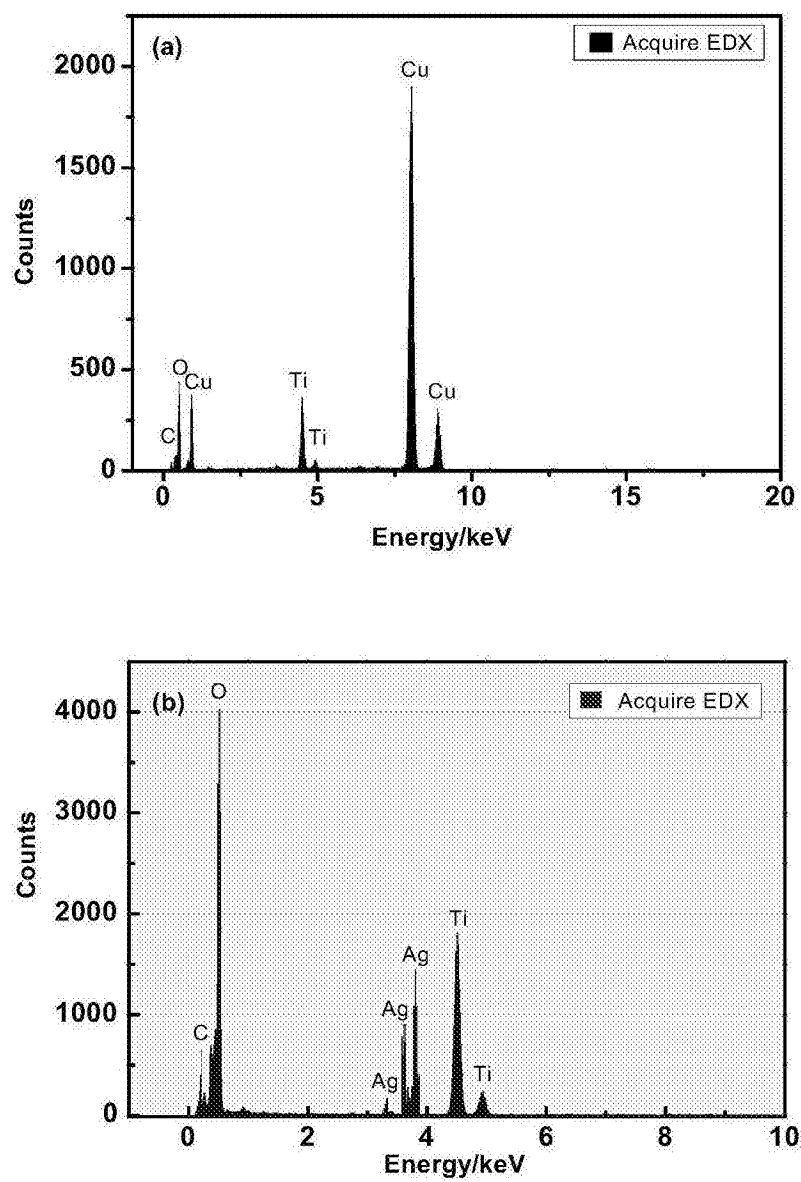


图4

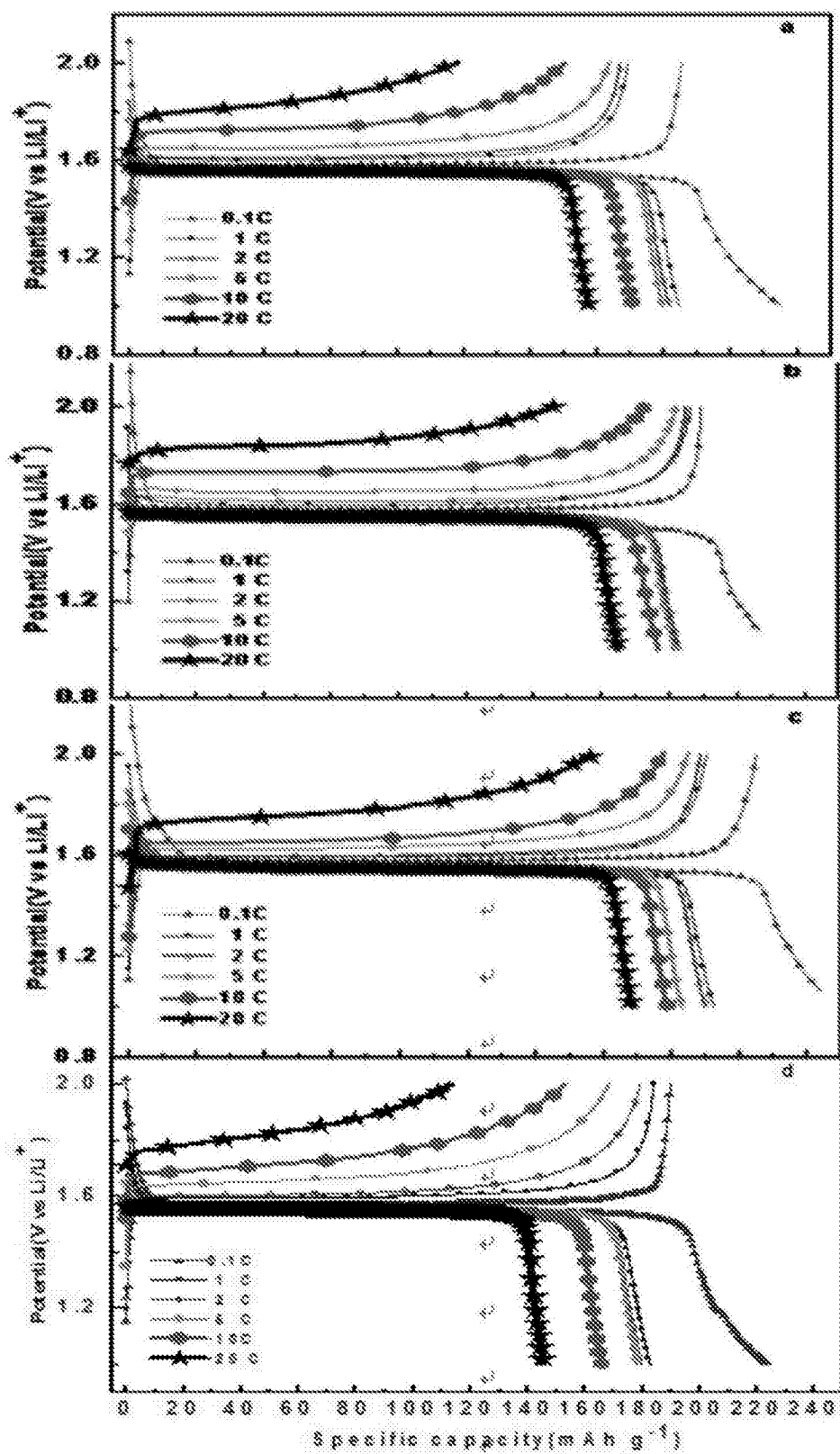


图5

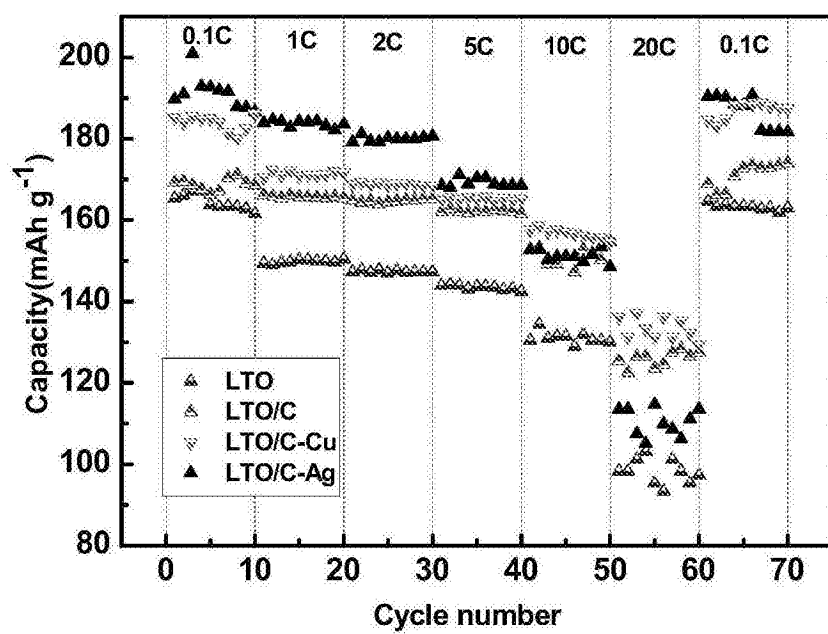


图6

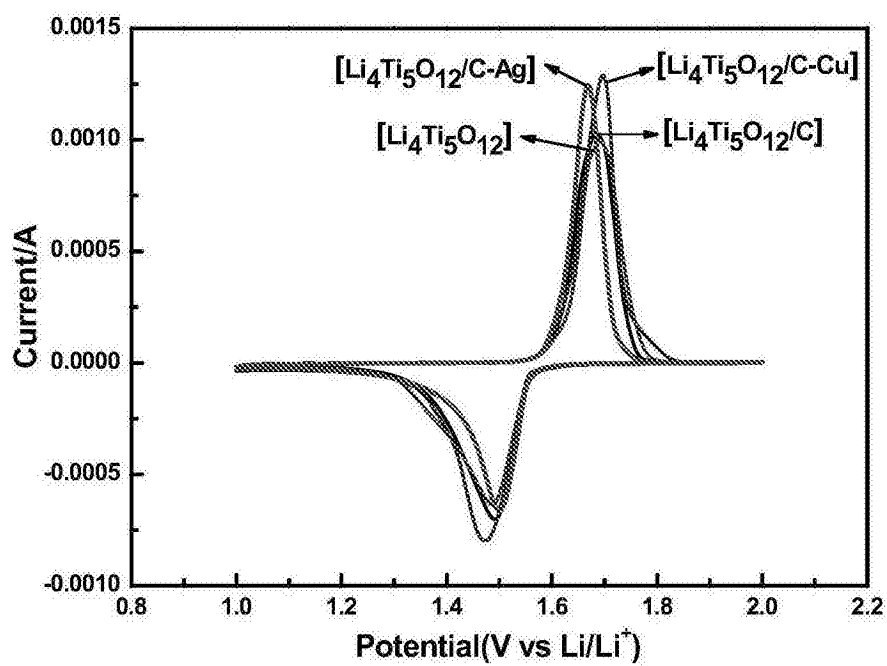


图7

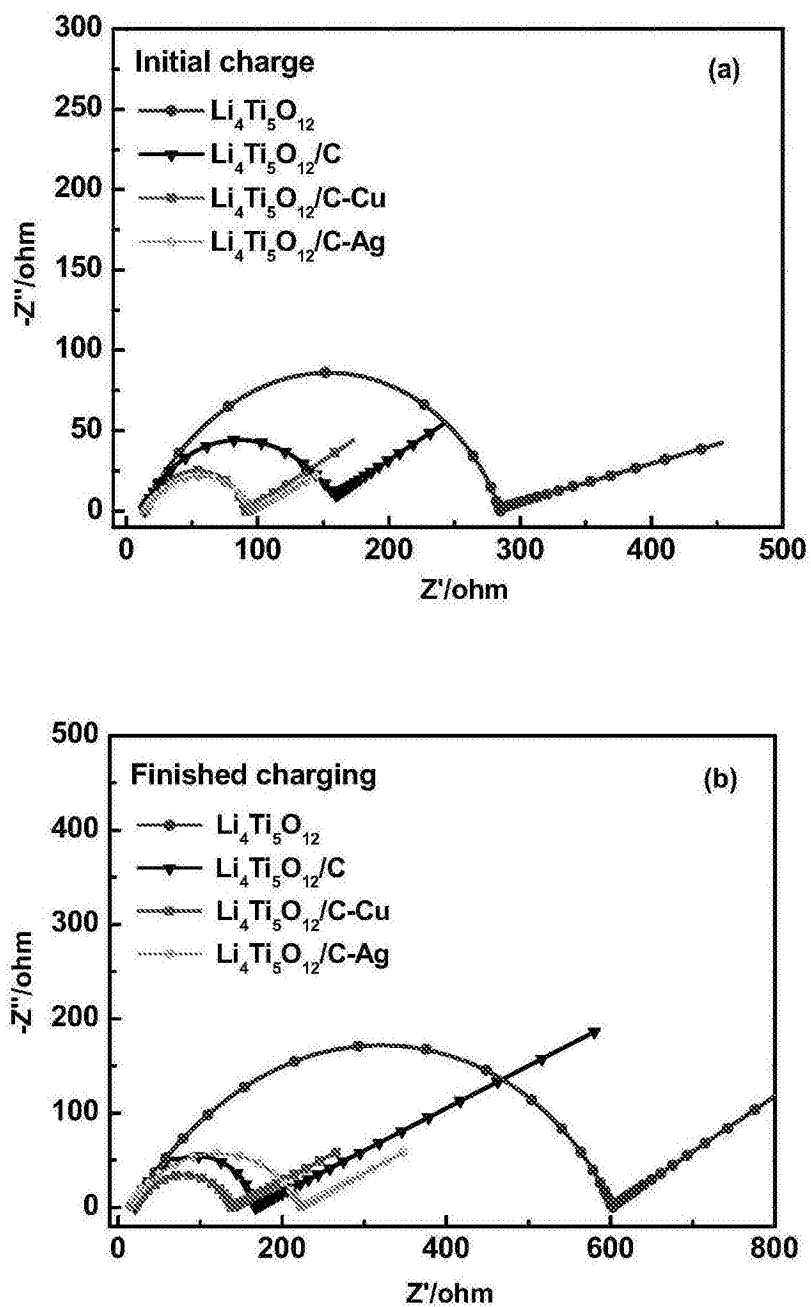


图8

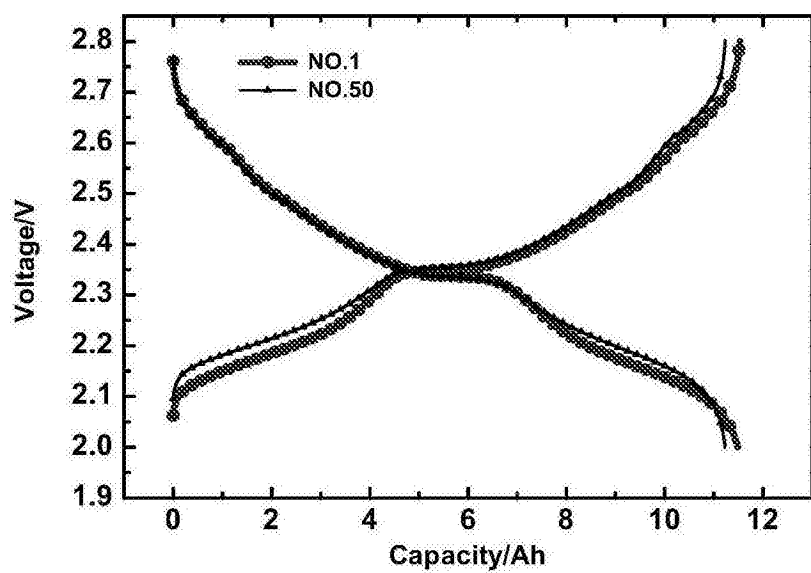


图9

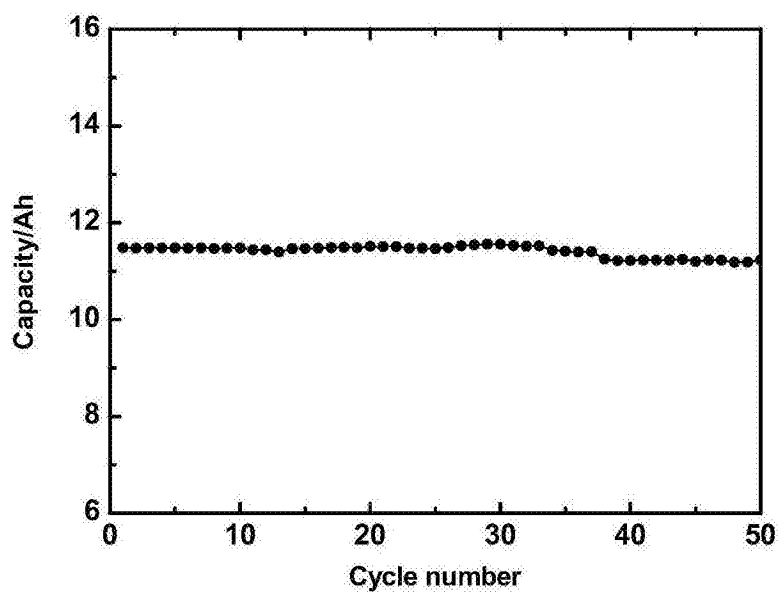


图10

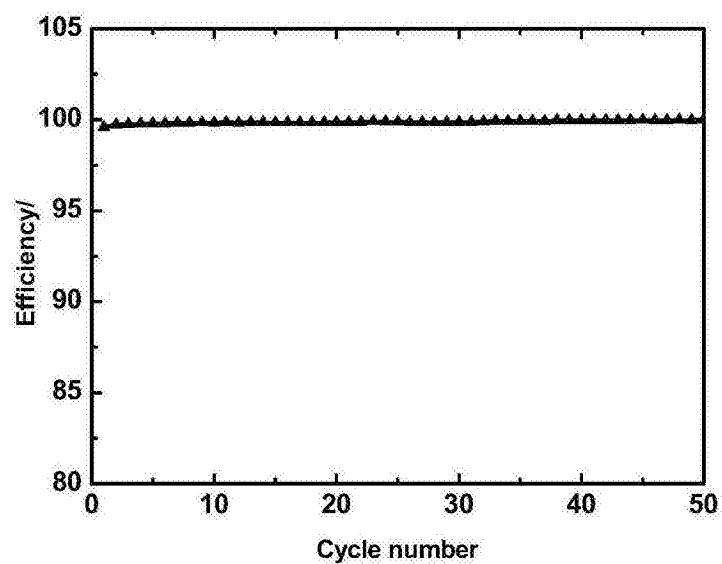


图11

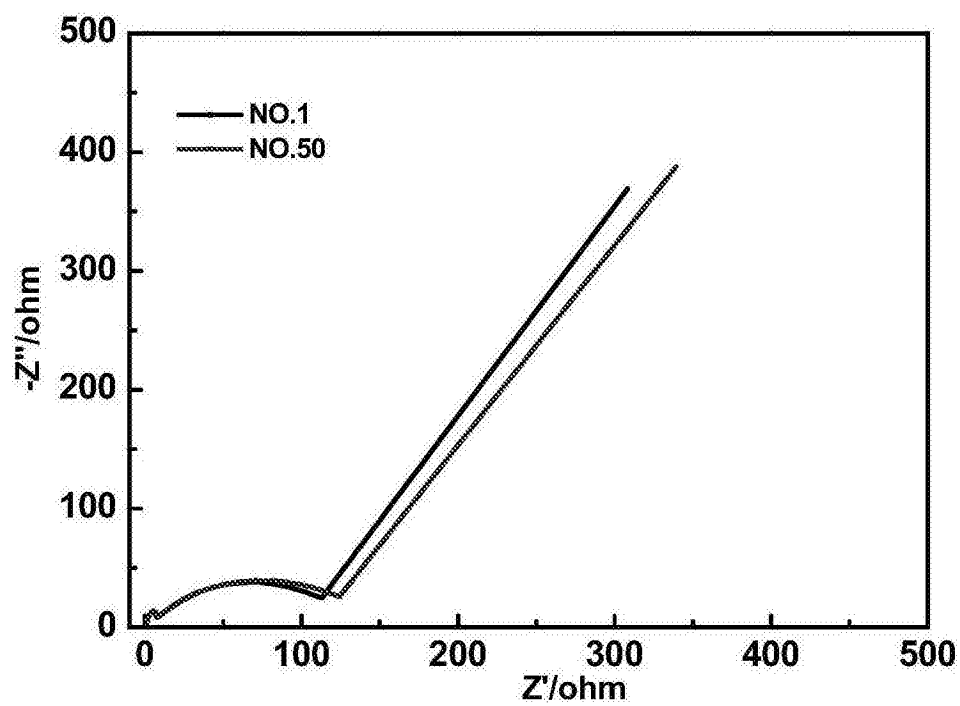


图12

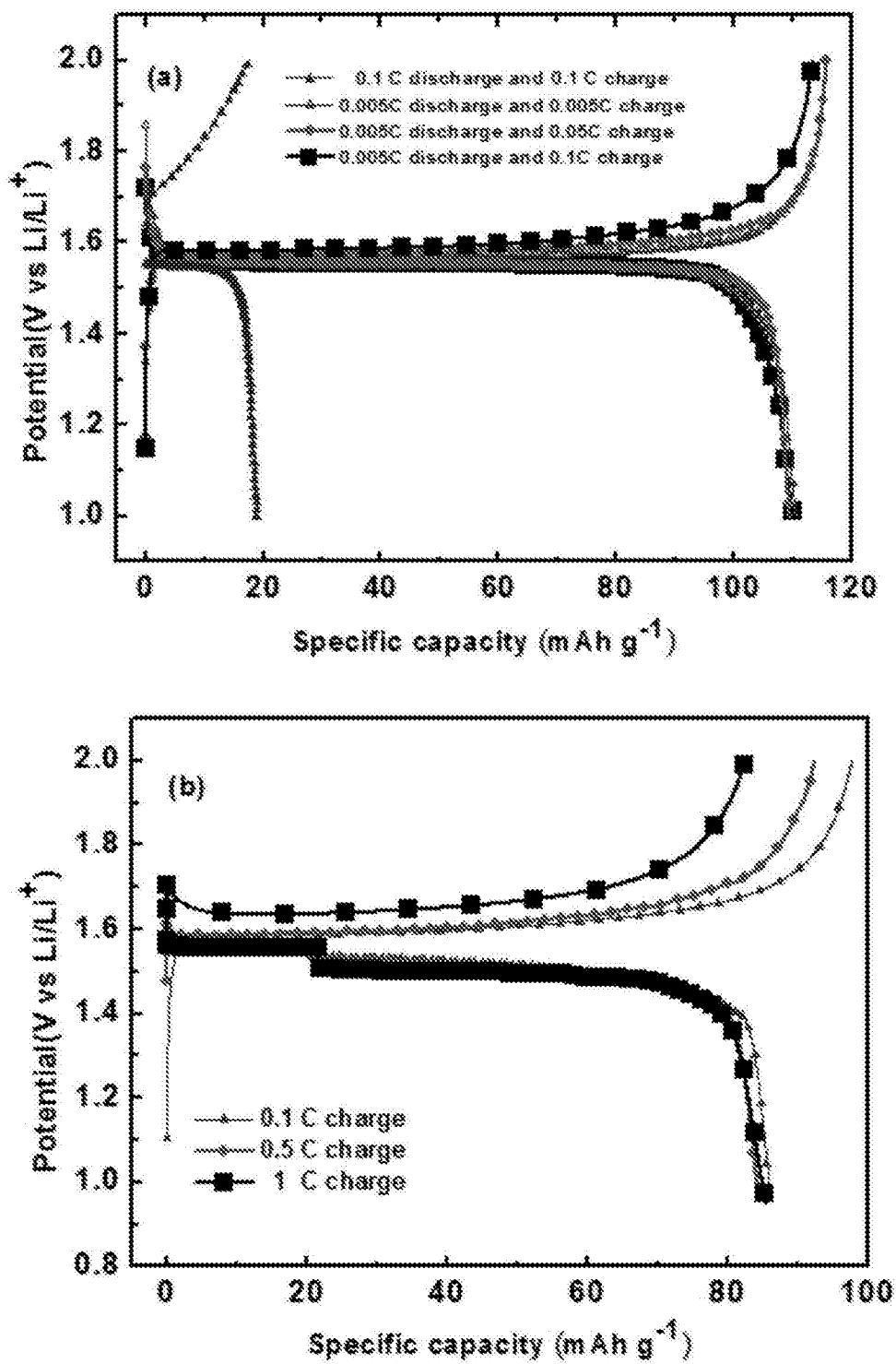


图13