

Li₄Ti₅O₁₂/石墨复合材料的湿法制备与表征

熊利芝^{1,2}, 何则强^{1,2}, 尹周澜², 陈启元²

(1. 吉首大学 化学化工学院, 吉首 416000;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 以醋酸锂、钛酸丁酯和石墨为原料, 无水乙醇为溶剂, 采用湿法制备 Li₄Ti₅O₁₂/石墨复合材料。采用 X 射线衍射、红外光谱、扫描电镜和电化学测试对合成产物进行表征。结果表明: 600 °C 氩气气氛中煅烧 6 h 可制得含碳量 5% 左右的 Li₄Ti₅O₁₂/石墨复合材料, 其可逆容量达到 167.1 mA·h/g; 经 80 次循环后, 0.1C 放电时容量保持率为 99.0%, 2.0C 放电时容量保持率达到 105.1%。与纯 Li₄Ti₅O₁₂ 相比, Li₄Ti₅O₁₂/石墨复合材料具有更好的循环性能和倍率性能, 是一种优良的锂离子电池负极材料。

关键词: 锂离子电池; Li₄Ti₅O₁₂; 负极; 湿法

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Wet method preparation and characterization of Li₄Ti₅O₁₂/graphite composite

XIONG Li-zhi^{1,2}, HE Ze-qiang^{1,2}, YIN Zhou-lan², CHEN Qi-yuan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Li₄Ti₅O₁₂/graphite composite was prepared by wet method using lithium acetate, tetrabutyl titanate and graphite as raw materials, ethyl alcohol as solvent. Li₄Ti₅O₁₂/graphite composites were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical tests. The results show that Li₄Ti₅O₁₂/graphite composite with 5% carbon can be obtained by annealing the precursor at 600 °C for 6 h in Ar atmosphere. The composites can deliver a specific capacity of 167.1 mA·h/g, 99.0% and 105.1% of the capacity can be retained after being discharged for 80 times at 0.1C and 2.0C, respectively. Compared with pure Li₄Ti₅O₁₂, Li₄Ti₅O₁₂/graphite composite bears larger discharge capacity, better cyclability and rate performance, suggesting that Li₄Ti₅O₁₂/graphite composite is a promising anode material for lithium ion batteries.

Key words: lithium ion batteries; Li₄Ti₅O₁₂; anode; wet method

Li₄Ti₅O₁₂ 由于具有优良的结构稳定性(锂离子嵌入和脱出过程呈现“零应变”效应)^[1-2]和安全性能(Li₄Ti₅O₁₂ 相对 Li/Li⁺ 电对的还原电位高达 1.5 V, 可以避免金属锂的沉积), 被认为是一种高功率锂离子电池和非对称混合电池的良好负极材料。但是, 由于 Li₄Ti₅O₁₂ 锂离子导电性和电子导电性很低, 导致其电

流倍率性能差^[3-6]。为了克服这一缺陷, 人们采用许多方法, 包括溶胶-凝胶法、掺杂和纳米技术等以提高其倍率性能^[1-2, 7]。研究表明, 向其中加入 Ag 作为电子导电剂可以有效地改善其高倍率性能^[8]。然而, 用 Ag 作为添加剂价格较贵, 能否找到新的廉价的导电添加剂是决定 Li₄Ti₅O₁₂ 能否得到广泛应用的关键因

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376086); 中国博士后科学基金资助项目(2005037700); 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3014); 湖南省教育厅科学研究重点资助项目(07A058); 中南大学博士后科学基金资助项目(2004107)

通讯作者: 熊利芝, 讲师, 博士研究生; 电话: 13975171695; E-mail: csuhzq@163.com

素之一。碳是一种很好的导电材料, 在锂离子电池中有着广泛的用途。如果将碳材料掺杂到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中, 碳材料的导电性可以在一定程度上弥补 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电子导电性差的缺陷, 改善其性能。GUERFI 等^[9-10]研究表明, 通过选择不同的碳材料作为添加剂, 可以制备出性能优良的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。本文作者采用简单的碳复合法在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面包覆一层碳材料, 以提高其倍率性能。

1 实验

将钛酸四丁酯溶解在无水乙醇中 [V (钛酸四丁酯): V (无水乙醇)=1:5], 在强烈搅拌下按化学计量加入醋酸锂的乙醇水溶液, 得到黄色透明溶胶。将此溶胶在超声波分散和强烈搅拌下按照 $m(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}):m(\text{C})=19:1$ 加入商业锂离子电池专用石墨, 继续搅拌 2~3 h 得到黑色凝胶。将此凝胶于真空干燥箱经 105 °C 干燥 4 h 后即得到黑色干凝胶前驱体。前驱体在 600 °C 氩气气氛中煅烧 2~6 h 得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合材料。

采用日本 Rigaku 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析(Cu K_α 辐射, 40 kV, 100 mA, 步宽 0.02°, 扫描速度 0.5 (°)/min, 扫描范围 (2θ) 为 10°~90°)。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM) 在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察, 并对材料中的碳含量进行 EDS 能谱分析。

将 80% 的合成材料、10% 的乙炔黑和 10% 的聚偏氟乙烯(PVDF)溶解在溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成浆料。将浆料均匀涂在铜箔上, 涂层的厚度约为 100 μm 。将涂好的电极片裁剪成面积大小为 1 cm^2 的工作电极, 在 60 °C 下真空干燥 12 h 备用。测试电池采用常规的扣式电池, 以金属锂箔为对电极, 1.0 mol/L LiPF_6 的 EC(碳酸乙烯酯)-DMC(1,2-二甲基碳酸酯)(体积比为 1:1)溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中装配而成。所有的电化学测试在电化学综合测试系统上完成。

2 结果与讨论

图 1 所示为经 600 °C 热处理不同时间得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末的 XRD 谱。从图 1 看不到标识碳的衍射峰, 可能是由于碳含量较少的缘故。所有谱线的衍射峰都与 JCPDS 标准卡片(No.26-1198)一

致, 表明合成的复合粉末中的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有面心立方的结构(空间群 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), 与文献[11]报道结果一致。随着热处理时间的增加, 各行射峰的强度变得越来越大, 峰形变得越来越尖锐, 表明随着热处理时间的延长, 复合粉末晶形逐渐完美, 颗粒逐渐长大。

图 2 所示为 600 °C 烧结 6 h 得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的 SEM 像。由图 2 可以看

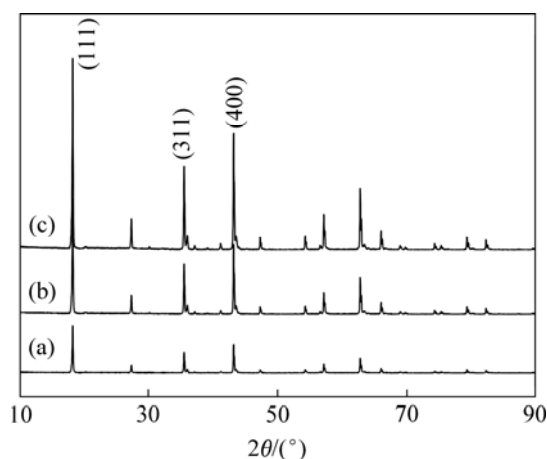


图 1 600 °C 烧结不同时间得到样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples calcinated at 600 °C for different times: (a) 2 h; (b) 4 h; (c) 6 h

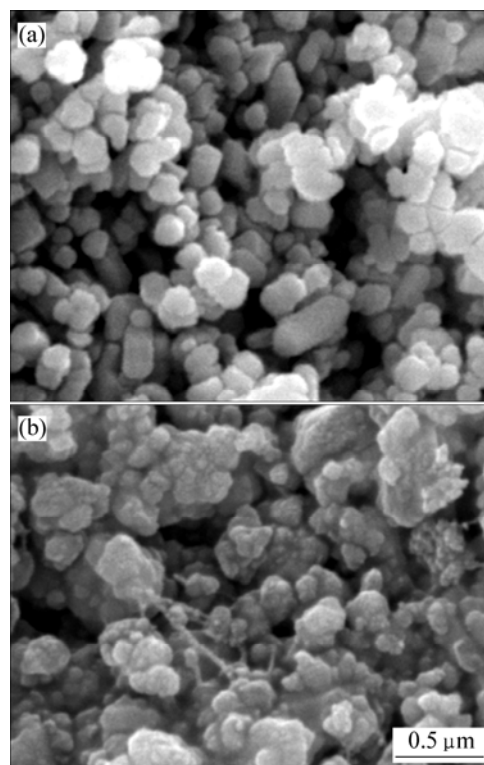


图 2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(a)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末(b)的 SEM 像

Fig.2 SEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphite (b) powders

出, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末由形貌单一的粒子组成, 而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末则由两种形貌的粒子组成, 一种具有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的特征, 而另一种则具有石墨材料的片状特征。从图 2 还可以看到, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末分散较好, 而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末颗粒之间有一定程度的团聚, 说明在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中加入石墨后促进了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末颗粒之间的团聚^[10]。

图 3 所示为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末的充放电曲线。由图 3 可以看出, 电流倍率为 0.1C (16.8 mA/g)。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的可逆放电容量为 146.8 mA·h/g, 而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末的可逆放电容量为 167.1 mA·h/g, 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理论可逆容量 (168 mA·h/g) 十分相近, 可逆容量提高了 13.8%。可逆容量的提高可能是由于在复合材料中由于石墨的存在, 增加了锂离子在嵌入和脱出过程的扩散系数。

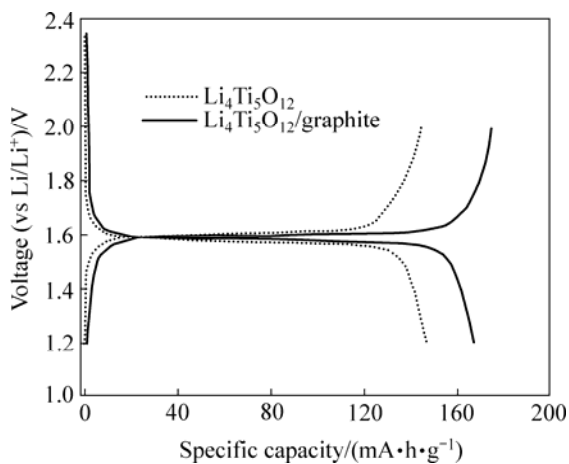


图 3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末的充放电曲线

Fig.3 Charge-discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphite powders

图 4 所示为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末的循环性能。由图 4 可以看出, 经过 80 次循环后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的放电容量为 142.9 mA·h/g, 容量保持率为 97.3%; 而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末的放电容量为 165.4 mA·h/g, 容量保持率达到 99.0%。很明显, 由于石墨的加入增加了材料的导电性, 使得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的循环性能得到提高。

图 5 所示为不同倍率下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末循环性能曲线。由图 5 可以看出, 随着放电倍率的增加, 两种材料的可逆容量不断下降, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的可逆容量由 0.1C 时的 146.8 mA·h/g 降低到 2.0C 时的 116.9 mA·h/g, 保持率为 79.6%; 而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨的可逆容量由 0.1C 时的 167.1 mA·h/g 降低到 2.0C

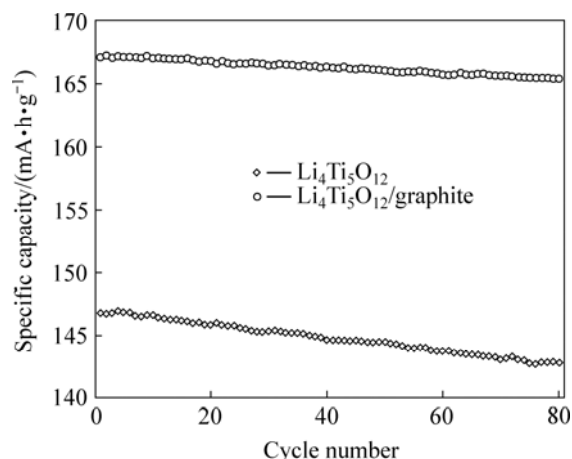


图 4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末的循环性能
Fig.4 Cycling performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphite powders

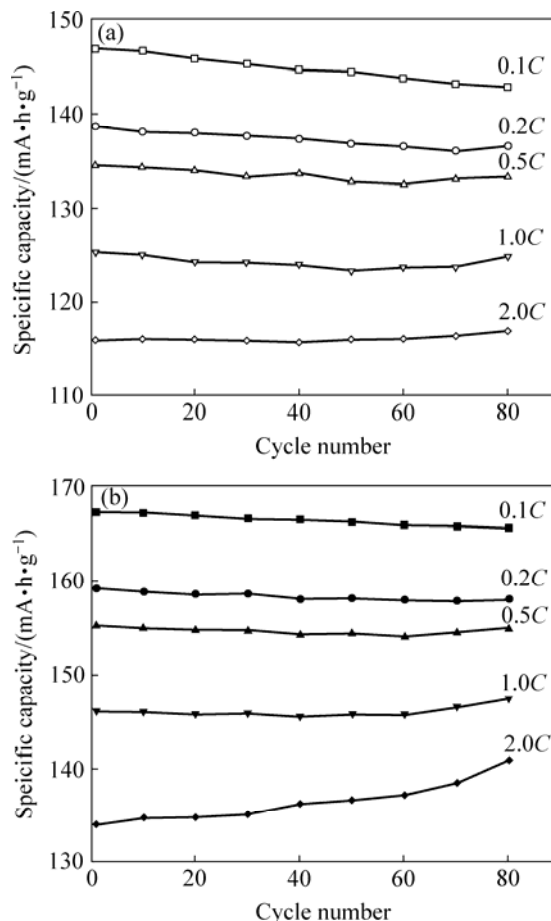


图 5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(a)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末(b)的倍率性能

Fig.5 Rate performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphite (b) powders

时的 140.9 mA·h/g, 保持率为 84.3%。可见, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨的倍率性能优于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的倍率性能。同时, 由

图 5 还可以知道, 较小的电流倍率虽可使电极保持较高的充电容量, 但其容量保持率并没有得到改善。实验结果表明, 随着电流倍率的增大, 两种材料的循环稳定性都增大, 采用较高的电流倍率可使电极的容量保持率维持在一个较高的水平。在测试范围内, 电流倍率为 2.0C 时 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合粉末电极的循环性能最好, 80 次循环后二者的容量保持率分别达到 100.8% 和 105.1%。

3 结论

1) 采用湿法制备含碳量 5% 左右的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨复合材料。

2) 石墨的加入增加了材料的导电性, 增加锂离子在嵌入和脱出过程的扩散系数, 改善了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的循环性能和倍率性能。

REFERENCES

- [1] FU L J, LIU H, LI C, WU Y P, RAHM E, HOLZE R, WU H Q. Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods[J]. *Prog Mater Sci*, 2005, 50: 881–887.
- [2] WU Y P, DAI X B, MA J Q. Lithium ion batteries—Practice and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [3] AMATUCCI G G, BADWAY F, PASQUIER A D, ZHENG T. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(8): A930–939.
- [4] SINGHAL A, SKANDAN G, AMATUCCI G, BADWAY F, YE N, MANTHIRAM A, YE H, XU J J. Nanostructured electrodes for next generation rechargeable electrochemical devices[J]. *J Power Sources*, 2004, 129(1): 38–44.
- [5] OHZUKU T, UEDA A, YAMAMOTO N. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(5): 1431–1435.
- [6] PROSINI P P, MANCINI R, PETRUCCI L, CONTINI V, VILLANO P. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 144(1/2): 185–192.
- [7] KAVAN L, PROCHAZKA J, SPITLER T M, KALBÁ M, ZUKALOVÁ M, DREZEN T, GRÄTZEL M. Li insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel)[J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(7): A1000–1005.
- [8] HUANG S H, WEN Z Y, ZHU X J, GU Z H. Preparation and electrochemical performance of Ag doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6(11): 1093–1097.
- [9] GUERFI A, CHAREST P A, KINOSHITA K, PERRIER M, ZAGHIBET K. Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium ion storage negative electrode[J]. *J Power Sources*, 2004, 126(1/2): 163–168.
- [10] GUERFI A, SE'VIGNY S, LAGACE' M, HOVINGTON P, KINOSHITA K, ZAGHIB K. Nano-particle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel as electrode for electrochemical generators[J]. *J Power Sources*, 2003, 119/121: 88–94.
- [11] 刘东强, 赖琼钰, 郝艳静, 卢集政, 吉晓洋. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 溶胶-凝胶法合成及其机理研究[J]. *无机化学学报*, 2004, 24(7): 829–832.

LIU Dong-qiang, LAI Qiong-yu, HAO Yan-jing, LU Ji-zheng, JI Xiao-yang. Study on synthesis and mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 24(7): 829–832.

(编辑 杨幼平)