第 21 卷第 9 期 中国有色金属学报 2011 年 9 月
Vol.21 No.9 The Chinese Journal of Nonferrous Metals Sep. 2011
文章编号：1004-0609(2011)09-2146-05

Al 掺杂对 $Li_4Ti_5O_{12}$ 结构及性能的影响

熊训辉，王志兴，伍 凌，李新海，吴飞翔，郭华军，彭文杰

(中南大学 冶金科学与工程学院，长沙 410083)

摘 要：以金红石型 TiO_2、Li_2CO_3 和 Al_2O_3 为原料，采用高温固相法制备锂离子电池负极材料 $Li_4Ti_5O_{12}$ 和 $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$(x=0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4)。利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、半电池充放电测试和交流阻抗测试研究材料的物相、结构、形貌以及电化学性能。结果表明：Al 掺杂不会改变 $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$ 的尖晶石结构，但会导致材料颗粒尺寸增大；适当 Al 掺杂后，材料的循环稳定性和极化性能得到改善，充放电比容量和可逆比容量不同程度降低；$Li_4Al_{0.025}Ti_{4.975}O_{12}$ 具有最优的电化学性能，0.1C 倍率下首次充电比容量达到 156.7 mA·h/g。

关键词：钛酸锂；锂离子电池；负极材料；Al 掺杂
中图分类号：TM912.9 **文献标志码**：A

Effect of Al-doping on structure and eletrochemical performance of $Li_4Ti_5O_{12}$

XIONG Xun-hui, WANG Zhi-xing, WU Ling, LI Xin-hai , WU Fei-xiang, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Anode materials $Li_4Ti_5O_{12}$ and $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$(x=0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4) were prepared by solid-state reaction using rutile TiO_2 and Li_2CO_3 as the reactants. The crystalline structure, morphology, composition and electrochemical properties of the as-prepared materials were characterized by XRD, SEM and half cell charge-discharge testing and AC impedance. The results show that all of the prepared $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$ keep the structure of spinel, however, the particle size of samples with Al-doping increases in a certain extent and the appropriate amount of Al doping in $Li_4Ti_5O_{12}$ leads to obvious decrease in initial and the reversible specific capacity, but improves the cycling stability and electrochemical polarization. In this study, $Li_4Al_{0.025}Ti_{4.975}O_{12}$ shows the best electrochemical performance and delivers the first discharge specific capacity of 156.7mA·h/g at 0.1 C.

Key words: lithium titanate; Li-ion battery; anode material; Al-doping

随着锂离子电池逐渐用于混合动力和纯电动汽车上，对电池材料的安全性、使用寿命和倍率性能提出了更高的要求。与炭类负极材料相比，尖晶石型 $Li_4Ti_5O_{12}$ 是零应变材料，循环性能好、充放电电压平台平稳、安全性能好且容易制备，是很有前途的动力型锂离子电池负极材料[1−3]。通常认为锐钛型 TiO_2 是 Li^+嵌入的活性主体，而金红石型 TiO_2 几乎不能嵌入 Li^+[4]，所以研究者主要用锐钛型 TiO_2 和锂源按化学计量比在 800~1 000 ℃内烧结合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料。

$Li_4Ti_5O_{12}$ 的诸多优点使其有希望成为替代炭类材料作为一种锂离子动力型的负极材料，但其电子导电性影响了其倍率性能的发挥[5]，阻碍了它的发展和商业化。研究者主要通过细化晶粒[6]、包覆导电性物质[7−9]和掺杂金属阳离子[10−14]等途径提高 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的倍率性能。已报道的掺杂离子如 Mg^{2+}、Fe^{3+}、F^-、Mn^{2+}、V^{3+}等对 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料的电化学性能有一定程度的改善，但仍存在不足。TIAN 等[15]发现 Nb^{5+}掺杂可提高材料的电化学性能，但其成本较高、操作工艺复杂，不易实现规模化生产。因此，寻找一种更适合的掺杂离子并通过简单有效的方法即能全面提高材料的性能是很有必要深入研究的。Al-O 八面体非常稳定且 Al 的质量小，本文作者将以来源广、成本低的金红石型

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613607)
收稿日期：2010-09-30；**修订日期**：2011-01-03
通信作者：王志兴，教授，博士；电话：0731-88836633；E-mail: xxhui19881118@163.com

TiO_2 为原料合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料，研究 Al^{3+}掺杂对高温固相法合成的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 结构和性能的影响。

1　实验

1.1　样品的制备

按 $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$(x=0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4)化学计量比(Li 盐过量 4%以弥补高温下的挥发)分别称取 Li_2CO_3、Al_2O_3 和金红石型 TiO_2，以无水乙醇作为分散剂，室温下球磨 4 h，混合物于 80 ℃烘干后置入程序控温管式炉，在空气气氛中加热至 850 ℃，保温 16 h 后随炉冷却，玛瑙中手工研细 10 min 得到样品，分别标记为 0Al、0.025 Al、0.05Al、0.1Al、0.2Al、0.4Al。

1.2　材料的物理特性表征

采用 X 射线衍射仪(Rigaku 公司生产，日本)对合成的材料进行物相分析，以 CuK_α 靶作为辐射源，电压为 40 kV，电流为 50 mA，步宽为 0.02°，扫面速度为 2(°)/min，衍射角的扫描范围为 10°~85°。用 JEOL 公司生产的 JSM−5600LV 型扫描电子显微镜观察材料形貌。

1.3　电池的制作及电化学性能测试

将材料制成 CR2025 型扣式电池进行充放电测试。采用涂膜法制备电极，以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂，按质量比 8 :1 :1 分别称取活性物质、乙炔黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF)，混合均匀后，涂在预处理过的铝箔上，120℃干燥 6 h 后制成直径为 14 mm 的正极片。以金属锂片作为负极，微孔聚丙烯膜(Celgard2400, USA)为隔膜，以 l.0 mol/L 六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯(体积比为 1 : 1 : l)为电解液，组装成扣式电池。用新威 BTS−5V/1mA 电池测试系统室温下在不同倍率进行充放电循环测试，电压范围为 1.0~2.5 V。交流阻抗测试在美国 CHI660 电化学工作站上完成，测试频率为 0.01 Hz~100 kHz。

2　结果与讨论

2.1　X 射线衍射分析

图 1 所示不同掺铝量合成样品的 XRD 谱，对照尖晶石 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的标准图谱可知，所有样品的特征峰与尖晶石型 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的标准图谱(49-0207)基本吻合，均为尖晶石结构。掺杂量 x＝0.025~0.2 时， Al^{3+}全部进入 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的晶格(见图 1(a))，形成良好的固溶体；掺杂量 x=0.4 时，样品中存在 Al_2O_3 杂质，说明掺杂量不宜过大。与未掺杂样品相比，掺杂样品在 2θ 约为 27.4° 处均出现 TiO_2 杂质峰。这是因为 Al^{3+}取代 $Li_4Ti_5O_{12}$($Fd\bar{3}m$)16d 位的 Ti^{4+}时[16]，为保持电子平衡，产生一定量的 Ti^{4+}/Ti^{3+}混合价态，在空气气氛煅烧时 Ti^{3+}被氧化成 Ti^{4+}，从电子平衡角度考虑，Ti 元素过量，所以导致 TiO_2 的产生[13]。

图 1 (b)所示为不同掺铝量合成样品的(111)峰放

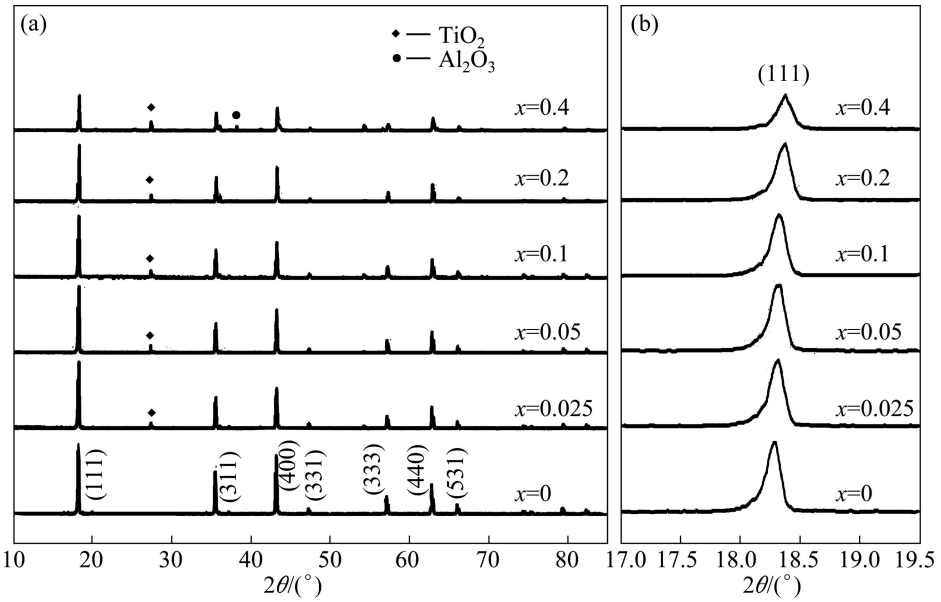

图 1　不同掺铝量样品 $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$ 的 XRD 谱

Fig.1　XRD patterns of $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$ doped with different amounts of Al

大图。由图 1(b)可见，掺杂样品的特征峰强度随掺 Al^{3+} 量的增加而减弱，其原因是 Al^{3+}半径和电负性与 Ti^{4+} 的有所不同，材料发生晶格畸变 [17−18]。掺杂样品的(111)峰逐渐向 2θ 角度增大方向偏移，可知掺杂样品的晶胞常数逐渐减小，这与经 FULLPROF 程序拟合计算得到的各样品的晶胞常数(见表 1)一致，其原因归结于 Al^{3+}的半径(0.053 nm)比 Ti^{4+}的半径(0.061 nm)小。

表 1 样品 $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$(x=0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4)的晶胞常数

Table 1 Lattice parameters of $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$(x=0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4) samples

$Li_4Ti_{5-x}Al_xO_{12}$	a/nm
x=0	0.836 40
x=0.025	0.836 36
x=0.05	0.836 16
x=0.1	0.835 81
x=0.2	0.835 70
x=0.4	0.835 26

2.2 合成样品颗粒形貌分析

图 2 所示为不同掺铝量合成样品的 SEM 像。从图 2 可看出，样品颗粒尺寸随着掺铝量的增大而增大，纯相样品的颗粒尺寸约 250 nm，掺铝样品颗粒尺寸都在 1 μm 以上， $Li_4Al_{0.4}Ti_{4.6}O_{12}$ 样品颗粒已熔合形成致密的固体。其原因是掺铝导致 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料熔点有所降低，与 ZHAO 等[13]报道的相同。

2.3 电化学性能测试

图 3 所示为不同掺铝量合成样品的首次充放电曲线和循环性能曲线。从图 3(a)可以看出，未掺杂材料 0.1 C 倍率下首次充电比容量为 161.6 mA·h/g，与锐钛型 TiO_2 为钛源合成材料的性能相当[19−20]，说明对于高温固相反应而言，钛源 TiO_2 的形态对合成材料的性能影响不大。与未掺杂样品比较，所有掺 Al^{3+}样品首次充放电比容量均不同程度减小，样品 0.025Al 的电化学性能最优，首次充电比容量为 156.7 mA·h/g，2 C 倍率下比容量仅为 61.9 mA·h/g， 20 次循环后容量保持率为 98.9%。其原因是 Al^{3+}掺杂导致 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料颗

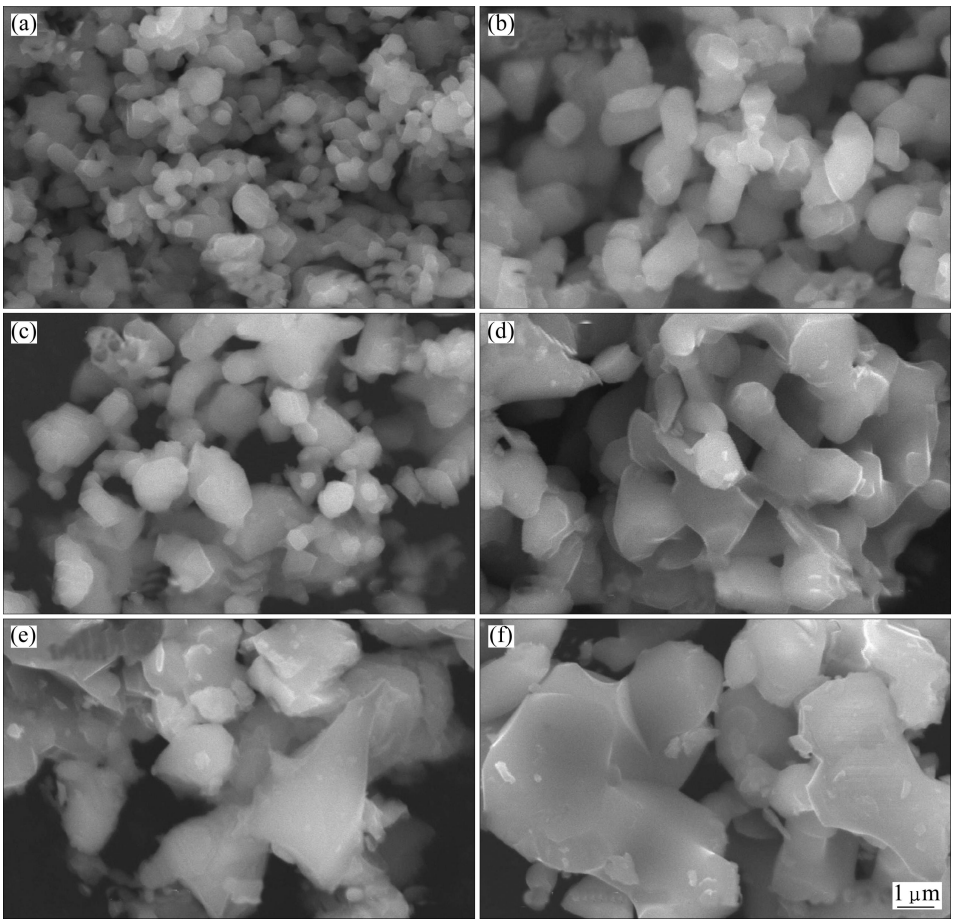

图 2 不同掺铝量样品 $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$ 的 SEM 像

Fig.2 SEM images of $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$ doped with different amounts of Al: (a) x=0; (b) x=0.025; (c) x=0.05; (d) x=0.1; (e) x=0.2; (f) x=0.4

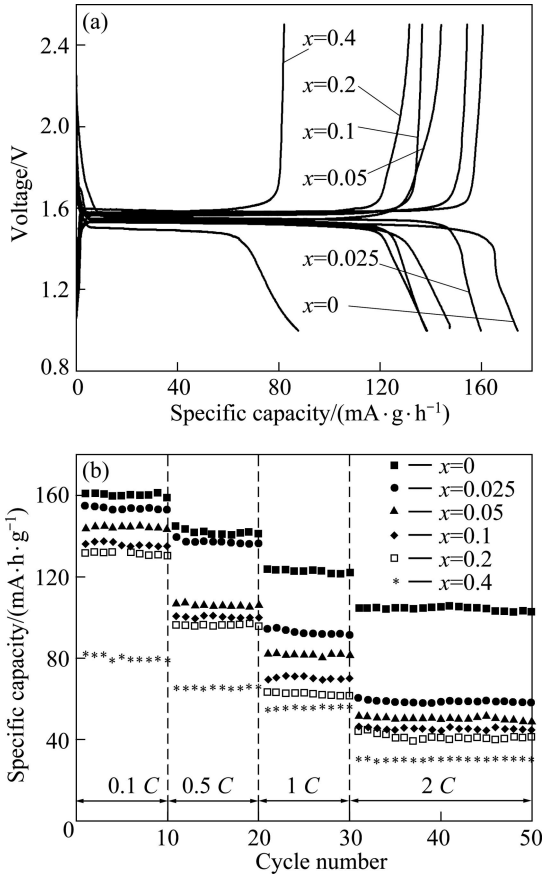

图 3　样品 $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$ 的首次充放电曲线与循环曲线

Fig.3　Initial charge-discharge curves (a) and cycle performances (b) of $Li_4Ti_{5-x}Al_xO_{12}$ samples

粒尺寸变大，Li^+的迁移路径增长，扩散阻力增大，导致首次充放电容量降低和倍率性能变差[21]。从图 3(a)还可知，样品 0.025Al、0.05Al 、0.1Al 和 0.2Al 的极化性能有所改善，样品 0.4Al 的极化反而增大。这是因为掺 Al^{3+}提高材料的电子导电性[22]的同时会引起材料晶胞收缩，导致 Li^+脱嵌困难，且掺杂在晶格中的 Al^{3+}会阻碍 Li^+扩散。当掺铝量低时，电子导电性占优势，所以样品极化减小；当掺铝量较高时，Li^+扩散速度降低更为明显。

从图 3(b)中看，所有掺杂样品因颗粒粗大导致高倍率下的充放电比容量迅速降低；但由于 Al-O 八面体很稳定，使样品循环稳定性能很好，容量保持率均在 98%以上。

图 4 所示为不同掺杂铝量样品 $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$ 的交流阻抗谱图。图中高中频区的半圆反映的是电荷转移过程的阻抗以及电极和电解液间的界面容抗；在低频区的斜线反映的则是锂离子在固态活性物质中扩散引起的 Warburg 阻抗[23]，其特点是斜率越大，阻抗值越小[24]。

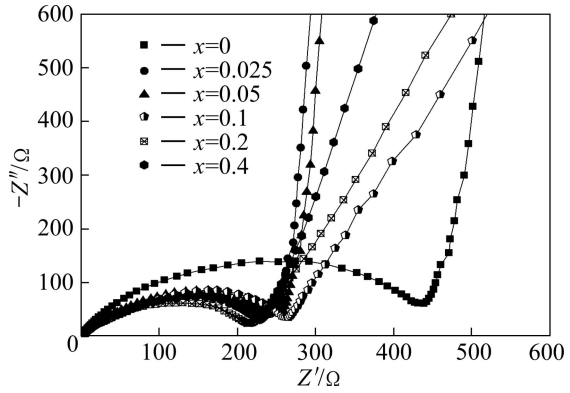

图 4　不同掺铝量样品 $Li_4Ti_{5-x}Al_xO_{12}$ 的交流阻抗图

Fig.4　AC impedance spectroscopies of $Li_4Al_xTi_{5-x}O_{12}$ doped with different amounts of Al

从图 4 可知，掺杂样品在高中频区的半圆与实轴截距在 220～260 Ω 之间，比未掺杂样品的直径明显减小，掺杂样品的界面反应阻抗有所降低，电子导电性有所提高。在低频区域，样品 0.025Al 和 0.05Al 的直线斜率与样品 0Al 的相近，样品 0.1Al、0.2Al 和 0.4Al 的直线斜率均要小于样品 0Al 的，说明掺杂 Al^{3+}进入晶格后不同程度地阻碍锂离子的扩散。

Al^{3+}掺杂提高材料的导电性可归于空穴导电机理[23]，Al 原子的价电子结构为 $3s^23p^1$，以其取代 $Li_4Ti_5O_{12}$ 中的 Ti^{4+}离子时缺少一个电子，因此会有一个单电子键。此单电子键必将从 Ti—O 键的获得电子，导致在 Ti—O 键的位置显示过剩的正电荷，即能带理论中的空穴导电，而 Al^{3+}附近也将呈现一定的负电荷过剩，形成一个位置固定的负空间电荷。

3　结论

1) 分别以金红石型 TiO_2 和锐钛矿 TiO_2 为钛源合成的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 电化学性能相近，以金红石型 TiO_2 为钛源可以降低该材料的成本。

2) Al^{3+}掺杂不会改变 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料尖晶石结构，但空气气氛条件下合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料时会引入杂质相 TiO_2，并使 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料颗粒明显粗大。Al^{3+}掺杂增强 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料导电性的同时也会阻碍锂离子的扩散，二者对 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的电化学性能有很大影响。

3) $Li_4Al_{0.025}Ti_{4.975}O_{12}$ 在实验条件下具有最优的电化学性能，0.1*C* 倍率下首次充电比容量为 156.7 mA·h/g，2 *C* 倍率下 20 次循环后容量保持率为 98.9%。

REFERENCES

[1] PANERO S, SATOLLI D, SALOMON M, SCROSATI B. A new type of lithium-ion cell based on the $Li_4Ti_5O_{12}$/$Li_2Co_{0.4}Fe_{0.4}Mn_{3.2}O_8$ high-voltage, electrode combination [J]. Electrochemistry Communication, 2000, 2(11): 810−813.

[2] OHZUKU T, UEDA A, YAMAMOTO N. Zero-strain insertion material of $Li_4Ti_5O_{12}$ for rechargeble lithium cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(5): 1431−1435.

[3] ZAGHIB K, SIMONEAU M, ARMAND M, GAUTHIER M. Electrochemical study of $Li_4Ti_5O_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries[J]. Journal of Power Source, 1999, 81: 300−305.

[4] STASHANS A, LUNELL S, BERGSTROM R, HAGFELDT A. Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase[J]. Physical Review, 1996, 53(1): 145−149.

[5] OUYANG C Y, ZHONG Z Y, LEI M S. Ab initio studies of structural and electronic properties of $Li_4Ti_5O_{12}$ spinel[J]. Electrochemistry Communication, 2007, 9(5): 1107−1112.

[6] GUERFI A, SEVIGNY S, LAGACE M, HOVINGTON M, KINOSHITA K, ZAGHIB K. Nano-particle $Li_4Ti_5O_{12}$ spinel as electrode for electrochemical generators [J]. Journal of Power Source, 2003, 88: 119−121.

[7] HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, CHEN Shang, WU Xian-ming, LIU Wen-ping, HUANG Ke-long. In situ polymerization preparation and characterization of $Li_4Ti_5O_{12}$ polyaniline anode material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20: 262−266.

[8] DOMINKO R, GABERSCEK M, BELE M. MIHAILOVIC D. Carbon nano-coatings on active materials for Li-ion batteries[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2/3): 909−913.

[9] HUANG S H, WEN Z Y, ZHANG J C, YANG X L. Improving the electrochemical performance of $Li_4Ti_5O_{12}$/Ag composite by an electroless deposition method [J]. Journal of Electrochimica Acta, 2007, 52: 3704−3708.

[10] JI S Z, ZHANG J Y, WANG W W, HUANG Y, FENG Z R, ZHANG Z T, TANG Z L. Preparation and effects of Mg-doping on the electrochemical properties of spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode material for lithium ion battery [J]. Journal of Materials Chemistry and Physics, 2010.

[11] MUKAI K, ARIYOSHI K, OHZUKU T. Comparative study of $Li[CrTi]O_4$, $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ and $Li_{1/2}Fe_{1/2}[Li_{1/2}Fe_{1/2}Ti]O_4$ in non-aqueous lithium cells[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146: 213−216.

[12] HUANG S H, WEN Z Y, GU Z H. Preparation and cycling performance of Al^{3+} and F^- co-substituted compounds $Li_4Al_xTi_{5-x}F_yO_{12-y}$ [J]. Journal of Electrochimica Acta, 2005, 50: 4057−4062.

[13] KUBIAK P, GARCIA A, WOMES M, ALDON L, OLIVIER-FOURCADE J, LIPPENS P E, JUMAS J C. Phase transition in the spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ induced by lithium insertion influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe [J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 626−630.

[14] ZHAO H L, Li Y, ZHU Z M, LIN J, TIAN Z H, Wang R L. Structural and electrochemical characteristics of $Li_{4-x}Al_xTi_5O_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Electrochimica Acta, 2008, 53: 7079−7083.

[15] TIAN Bing-bing, XIANG Hong-fa, WANG Hai-hui. Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Electrochimica Acta, 2010, 55(19): 5453−5458.

[16] WU Xiao-mei, ZONG Xiang-fu, YANG Qing-he, JIN Zhong-kao, WU Hao-qing. Electrochemical studies of substituted spinel $LiAl_yMn_{2-y}O_{4-z}F_z$ for lithium secondary batteries[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2001, 107: 39−44.

[17] ROBERTSON A D, TUKAMOTO H, IRVINEA J T S. $Li_{1+x}Fe_{1-3x}Ti_{1+2x}O_4$ ($0.0 \leqslant x \leqslant 0.33$) based spinels: Possible negative electrode materials for future li-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146 (11): 3958−3962.

[18] REALE P, PANERO S, RONCI F, ROSSI A V, SCROSATI B. Iron-substituted lithium titanium spinels: Structural and electrochemical characterization[J]. Chemistry Material, 2003, 15: 3437−3442.

[19] 姚经文, 吴 锋. 锂离子电池负极材料 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的合成及电化学性能[J]. 功能材料, 2006, 37(11): 1752−1754.
YAO Jing-wen, WU Feng. Preparation and characterization of $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(11): 1752−1754.

[20] 阮艳莉, 唐致远, 彭庆文. 尖晶石 $Li_4Ti_5O_{12}$ 电池材料的合成与电化学性能研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 873−879.
RUAN Yan-li, TANG Zhi-yuan, PENG Qing-wen. Synthesis and eletrochemical performance of spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ eletrode material[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(4): 873−879.

[21] VENKATESWARLU M, CHEN C H, DO J S, LIN C W, CHOU T C, HWANG B J. Electrochemical properties of nano-sized $Li_4Ti_5O_{12}$ powders synthesized by a sol-gel process and characterized by X-ray absorption spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1/2): 204−206.

[22] 方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 245−247.
FANG Jun-xin, YIN Zhi-wen. The dielectric physics[M]. Beijing: Science Press, 1989: 245−247.

[23] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 20−36.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. The introduction of AC impedance spectra [M]. Beijing: Science Press, 2002: 20−36.

[24] RAISTRICK I D, HO C, HUGGINS R A. Lithium ion conduction in Li_5A1O_4, Li_5GaO_4 and Li_6ZnO_4[J]. Materials Research Bulletin, 1976, 11(8): 953−957.

(编辑 何学锋)