

文章编号: 1000-324X(2007)05-0879-06

## 电极活性材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备及其主要影响因素

许江枫<sup>1</sup>, 李建玲<sup>1</sup>, 李文生<sup>2</sup>, 王新东<sup>1,3</sup>

(1. 北京科技大学 理化系, 北京 100083; 2. 锦州凯美能源有限公司, 锦州 121000, 3. 北京市新能源材料与重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 在正交试验的基础上考察了烧结温度及时间、锂源对固相合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  性能的影响. 结果表明, 烧结温度为最显著影响因素; 恰当的温度与时间组合可以制备粒径小、结晶度好的产物, 具有良好的电化学性能; 硝酸锂为锂源制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有较好的高倍率充放电能力. 以  $\text{LiNO}_3$  为锂源, 空气气氛下  $800^\circ\text{C}$  烧结 12h, 所得  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在大电流密度下充放电性能良好, 1C、2C、5C 时的放电容量分别达到了 151、140、115  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 且具有良好的可逆性.

**关键词:** 电极活性材料;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 制备

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A

## Preparation and Key Influencing Factors of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Electrode Material

XU Jiang-Feng<sup>1</sup>, LI Jian-Ling<sup>1</sup>, LI Wen-Sheng<sup>2</sup>, WANG Xin-Dong<sup>1,3</sup>

(1. Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Jinzhou Kaimei Power Co. Ltd., Jinzhou 121000, China; 3. Beijing Key Lab of Advanced Energy Material and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Effects of sintering temperature, time and the lithium salts on the properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  synthesized by a solid-state-method were studied based on orthogonal experiments. The results show that sintering temperature is the most principal factor on the performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Synthesized at proper sintering temperature with appropriate time, the product will have good electrochemical properties with finer particle size and better crystallinity. The high-rate discharge/charge property of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared with  $\text{LiNO}_3$  is much better.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtained at the optimum condition, namely preparing with  $\text{LiNO}_3$  and sintering at  $800^\circ\text{C}$  for 12h, performs well when charged and discharged with high current density. It delivers discharge capacities of 151  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 140  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  and 115  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at the rate of 1C, 2C and 5C, respectively, and shows good reversibility.

**Key words:** electrode material;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; preparation

## 1 引言

根据能源发展的需要, 新型储能设备的研发已成为研究的热点, 电极材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的研究正迅速开展与深入.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  作为电极材料有诸多优点<sup>[1,2]</sup>, 首先, 它在充放电过程中结构稳定、容量损失小, 能够满足长寿命、高功率的要求; 其脱嵌锂时的“零应变”性使全固态锂离子电池的应用成为

可能;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有稳定的相对于锂为 1.5V 的平台电位, 充电时避免了单质锂的生成, 较金属锂、锂合金、碳电极更加安全; 因其平衡电位高于绝大部分电解质溶剂的还原电位, 不形成 SEI 膜, 从而能在高速率及低温下运行, 同样也提高了安全性. 因此,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  作为锂离子二次电池碳负极替代材料的研究自 1999 年前后得以快速开展<sup>[3-7]</sup>. 随着新的二次电源超级电容器研究的兴起,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

收稿日期: 2006-09-28, 收到修改稿日期: 2006-11-23

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2005AA501560); 教育部留学回国基金(2006年); 国家自然科学基金(90510001)

作者简介: 许江枫(1980-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 王新东, 教授. E-mail: echem@ustb.edu.cn.

被发现能够替代碳双电层电容器的一极, 构成具有高密度非对称型超级电容器<sup>[8,9]</sup>.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的主要合成方法有固相法及溶胶-凝胶法. 溶胶-凝胶法有其自身优点, 但因固相法操作简单、成本低、适宜工业化生产而被广泛采用. 目前固相法合成的主要条件为, 化学计量比的  $\text{LiOH}$  与  $\text{TiO}_2$  或  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  与  $\text{TiO}_2$  均匀混合,  $800\sim 1000^\circ\text{C}$  于不同气氛下烧结  $12\sim 24\text{h}$  不等, 产物根据需要进行不同程度的研磨<sup>[1,3-5,10,11]</sup>. 本工作在正交试验的基础上, 考察了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  固相合成工艺的主要影响因素及其对电极材料电化学性能的影响规律.

## 2 试验

### 2.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备

称量锂盐(分析纯)、 $\text{TiO}_2$ (分析纯), 在物质的量比满足  $\text{Li}:\text{Ti}=4:5$  的基础上再使锂盐过量  $8\text{wt}\%$ , 弥补高温下锂的挥发, 以丙酮(分析纯)为载体进行超声分散, 分散后的混合物干燥研磨, 直接在加热炉中以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速度升到一定温度, 于空气气氛下烧结一定时间, 随炉冷, 最后将合成产物充分研磨. 正交试验的因素与水平趋势图如图 1 所示.

合成产物采用日本理学公司 Dmax-RB12kW 旋转阳极 X 射线衍射仪 (Cu 靶,  $40\text{kV}$ ,  $150\text{mA}$ ,  $\lambda=0.15406\text{nm}$ ) 和剑桥 S-360 扫描电子显微镜分析材料的组成、结构和形貌.

### 2.2 电极制备

将活性物质、导电剂(乙炔黑)、粘结剂(PVDF)按照质量比  $8:1:1$  混合, 滴加 NMP 溶剂适量, 充分搅拌后将浆料均匀涂覆于铝箔集电极上, 干燥到一定程度后压制, 再于一定温度下热处理一定时间,

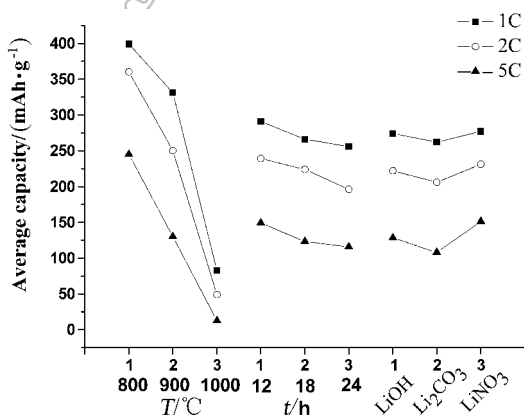


图 1 各因素水平变化趋势图

Fig. 1 Trendlines to the levels of every factor

再压制, 最后裁出所需面积的电极片.

### 2.3 电化学性能测试

已制好的电极片做正极, 金属锂为对电极, 电解液为  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{LiPF}_6$  的  $\text{EC}+\text{DMC}$  (体积比  $1:1$ ) 溶液, 在充满氩气的手套箱中组装成两电极测试电池, 待系统稳定后进行电化学性能测试. 采用深圳新威充放电仪进行充放电测试, 首先以  $0.2\text{C}$  倍率恒流充放电循环三次, 活化电极材料. 因为充电条件下, 对电极金属锂可能有锂枝晶的形成, 影响测试性能, 所以, 活化之后均以  $0.2\text{C}$  倍率为充电电流密度, 分别以  $0.5\text{C}$ 、 $1\text{C}$ 、 $2\text{C}$ 、 $5\text{C}$  倍率为放电电流密度, 每个倍率循环两次, 测试不同电流密度下的放电性能, 充放电电压范围为  $3\sim 1\text{V}$ .

充放电测试后采用美国普林斯顿应用研究型恒电位仪 VMP2 进行循环伏安、交流阻抗测试, 电池系统仍使用充放电实验时的两电极模拟电池.

## 3 结果和讨论

### 3.1 温度对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 性能的影响

根据文献中  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  固相合成的 TG-DSC-T 曲线<sup>[12]</sup>, 在  $650^\circ\text{C}$  以上基本没有重量损失及吸热放热峰, 所以反应基本进行完全. 低于此温度合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 图谱中  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的特征峰不明显, 且有  $\text{TiO}_2$  的特征峰存在. 又因为  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  稳定存在的温度低于  $(1015\pm 5)^\circ\text{C}$ , 高于此温度将分解为高温的  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  的混合相<sup>[13]</sup>, 因而试验温度选择  $800$ 、 $900$ 、 $1000^\circ\text{C}$ . 由正交试验结果可以看出, 温度对产物性能的影响显著, 且随着烧结温度的升高, 容量单调降低. 图 2 为不同烧结温度及时间、不同锂源制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 SEM 图像.

由图可知, 尽管 a2 中烧结时间短于 a1, 但 a2 中颗粒粒径大于 a1, b1、b2 有相同的规律, 即随着温度升高产物粒径增大. 充放电测试结果表明,  $900^\circ\text{C}$  合成样较  $800^\circ\text{C}$  合成样容量降低. 原因在于, 大粒径时  $\text{Li}^+$  脱嵌路径较长、阻力较大、极化严重, 需要更高的过电位, 且大颗粒在反复充放电时可能因机械破坏而使容量快速衰减, 所以大粒径不利于大电流充放电. 而粒径越小, 粒度分布越均匀, 电极各部位的电阻、电流密度以及反应状态就越稳定, 电极的整体性能就越好. 当烧结温度升高到  $1000^\circ\text{C}$ , 由 SEM 图像可以看到, 颗粒急剧增大, 较大颗粒表面吸附有许多碎屑状物质, 表面不光滑, 有团聚及烧结现象. 大颗粒表面的碎屑可能由于表面吸附或微小颗粒重结晶导致, 团聚可能因小颗粒表面能较高而聚积在一起<sup>[14]</sup>.  $1000^\circ\text{C}$  的高温直接导致电

极材料充放电容量的剧减.

鉴于容量随温度为单调变化, 进一步试验选择烧结温度  $700^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiNO}_3$  为锂源, 空气气氛烧结 12h, 随炉冷, 产物研磨. 所得  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  制备电极, 组装测试电池, 测试电化学性能.  $0.2\text{C}$  充放电曲线如图 3 所示, 由图可以看出,  $700^\circ\text{C}$  条件下合成的材料充放电容量较低, 且充电曲线有两个充电平台,  $1.65\text{V}$  附近平台对应  $\text{Li}_{4/3+x}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  脱锂两相

反应,  $2.25\text{V}$  附近的平台对应  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  脱锂两相反应<sup>[15]</sup>. 图 4(a) 为  $700^\circ\text{C}$  合成产物的 XRD 图谱, 由图可知, 产物中含有一定量的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 说明  $700^\circ\text{C}$  条件下反应尚不完全. 当烧结温度升高到  $800^\circ\text{C}$ , 合成产物结晶性好, 反应完全, 基本为单相尖晶石结构的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 如图 4(b) 所示. 烧结温度继续升高到  $1000^\circ\text{C}$ , 产物仍为尖晶石结构的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 含有微量金红石相  $\text{TiO}_2$ , 这与高温烧结

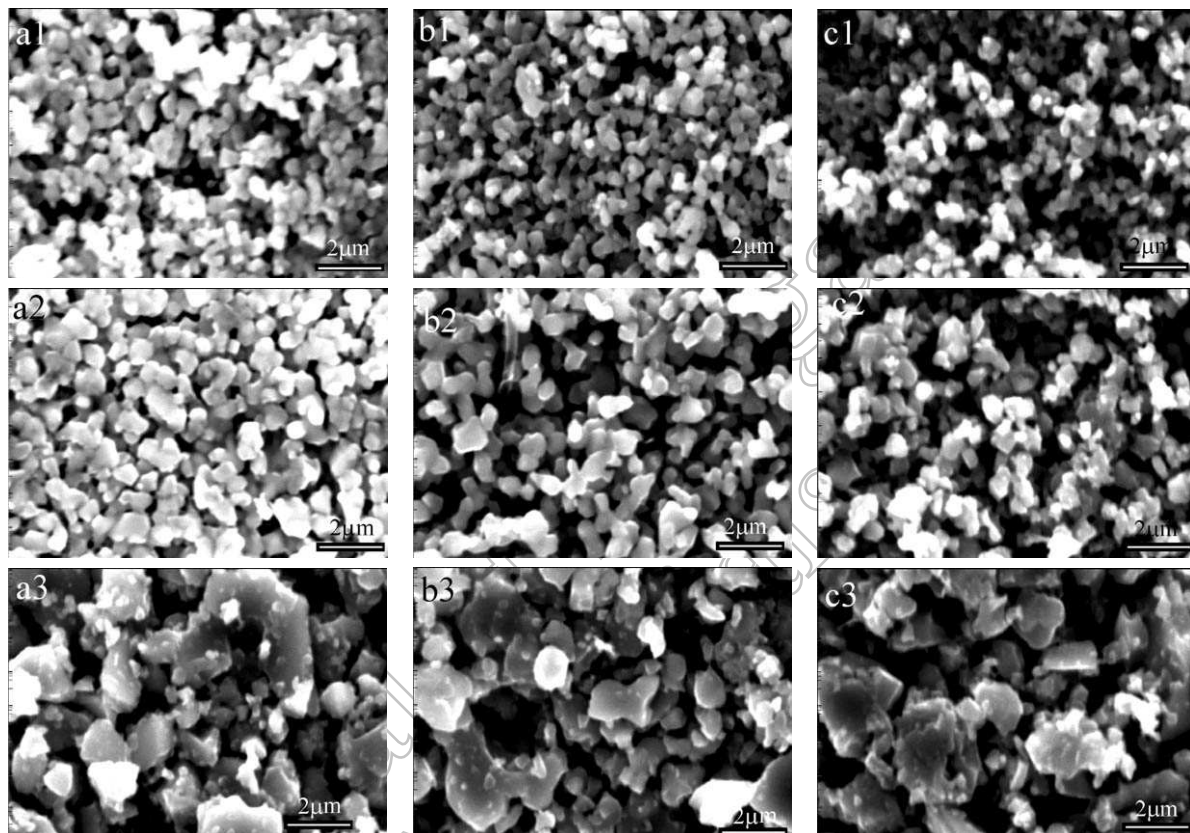


图 2 不同烧结温度及时间、不同锂源制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared at different conditions

Column a: Samples prepared with  $\text{LiOH}$ ; b: With  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; c: With  $\text{LiNO}_3$ . From top down a1: Sintered at  $800^\circ\text{C}$ , for 18h; a2:  $900^\circ\text{C}$ , 12h; a3:  $1000^\circ\text{C}$ , 24h; b1:  $800^\circ\text{C}$ , 24h; b2:  $900^\circ\text{C}$ , 18h; b3:  $1000^\circ\text{C}$ , 12h; c1:  $800^\circ\text{C}$ , 12h; c2:  $900^\circ\text{C}$ , 24h; c3:  $1000^\circ\text{C}$ , 18h

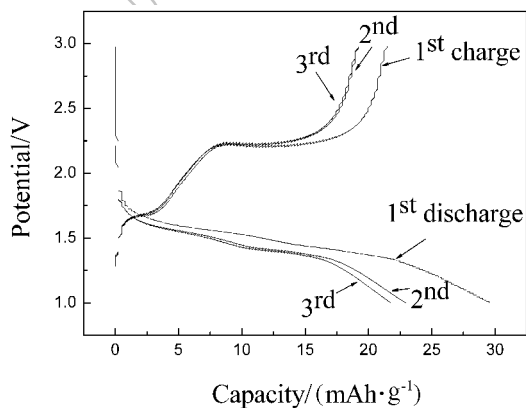


图 3  $700^\circ\text{C}$  合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$   $0.2\text{C}$  倍率充放电曲线

Fig. 3 Charge-discharge curves of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  synthesized at  $700^\circ\text{C}$ , at  $0.2\text{C}$  rate

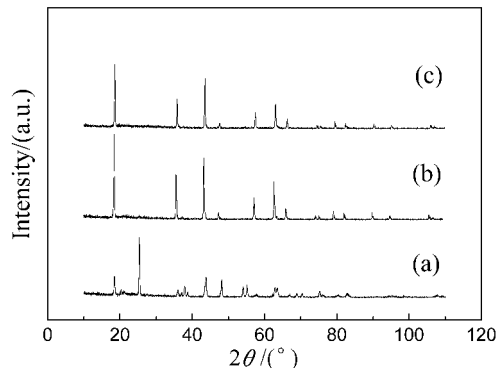


图 4 不同烧结温度、时间合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared at different temperatures and with different synthesizing time (a)  $700^\circ\text{C}$ , 12h; (b)  $800^\circ\text{C}$ , 12h; (c)  $1000^\circ\text{C}$ , 18h

时  $\text{Li}_2\text{O}$  的挥发有关, 见图 4(c).

综上所述, 为提高  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的电化学性能, 在保证反应进行完全的基础上, 尽可能采用较低的烧结温度, 这样既保证了材料的粒径要求, 又降低了能耗.

### 3.2 烧结时间对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 性能的影响

由图 1 可知, 尽管烧结时间对容量的影响程度小于烧结温度, 但随着烧结时间从 12h 增大到 24h, 材料容量性能逐渐降低. 原因在于, 随着烧结时间的延长, 颗粒粒径也会随之增大, 从而导致容量的降低. 同样鉴于容量随时间为单调变化, 所以进一步试验选择烧结时间 9h,  $\text{LiNO}_3$  为锂源,  $800^\circ\text{C}$  空气气氛烧结, 随炉冷, 产物研磨. 所得  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  制备电极, 组装测试电池, 测试电化学性能.

测试结果表明, 烧结 9h 产物充放电时具有良好的充放电平台, 平台电位接近平衡电位, 如图 5 所示, 在  $0.2\text{C}$ 、 $0.5\text{C}$  较低电流密度下, 烧结 9h 与 12h 产物容量相差不大, 随着电流密度的增大, 烧结 12h 产物表现出更优的容量性能, 即烧结 12h 产物具有更优的高倍率放电能力. 而由图 6 可知, 烧结 9h 与 12h 产物粒径并没有明显的不同. 这是由于, 影响大电流充放电性能的因素除粒径大小外, 还要控制晶粒的结晶度. 电极材料脱嵌离子的性能与离子通道有着直接的关系, 烧结时间延长可以增大结晶度, 保证晶格中离子扩散通道的畅通, 从而提高大功率容量性能及循环性能. 但烧结时间延长同时会引起晶粒的长大, 而大粒径对容量及循环性能的影响如上所述. 所以制备粒径小而结晶度高的高性能电极材料, 可通过选择合适的烧结温度和时间来实现.

### 3.3 锂源对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 性能的影响

不同锂源因其熔点、热分解反应不同, 对高温

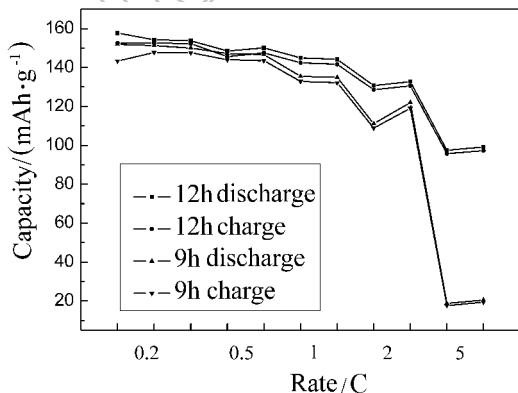


图 5 烧结 9h、12h 的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  不同电流密度下的充放电容量

Fig. 5 Charge/discharge capacity of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sintered for 9h and 12h at different rates

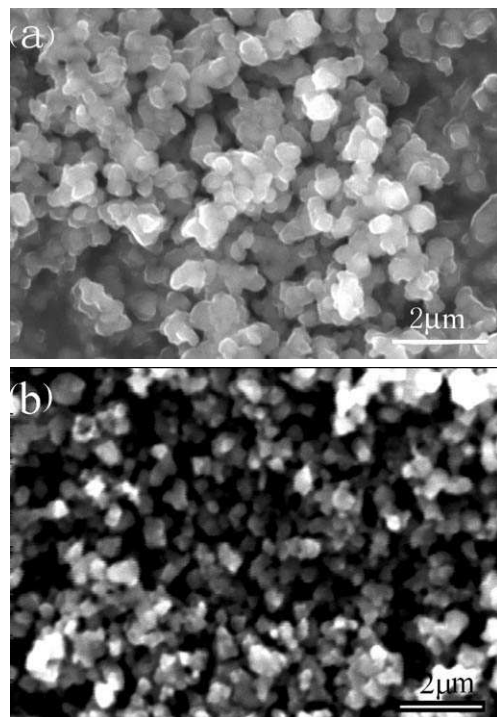


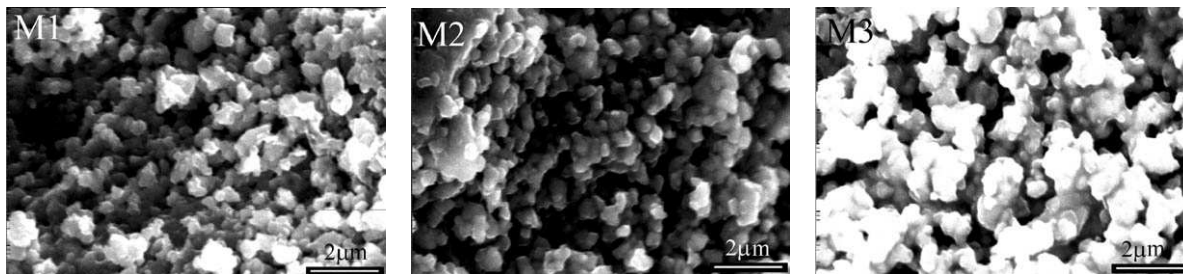
图 6 不同烧结时间合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 SEM 照片  
Fig. 6 SEM images of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sintered for different times  
(a) 9h; (b) 12h

烧结过程产生不同影响, 从而影响产物性能. 正交试验结果表明, 作为锂源,  $\text{LiNO}_3$  优于  $\text{LiOH}$  优于  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 尤其在大电流密度下,  $\text{LiNO}_3$  为锂源制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有良好的容量性能.

如图 2 所示, 在相同烧结温度下, 尽管 b1 中烧结时间长于 a1, 但 b1 中颗粒粒径小于 a1, a2、b2 有相同的规律. 即相同烧结制度下,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为锂源合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  比  $\text{LiOH}$  合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粒径略小. 原因在于  $\text{LiOH}$  熔点低, 使得更多反应在熔融液相中进行, 易产生较大颗粒.

为比较不同锂源对反应产物性能的影响, 进一步的试验均在最优的烧结温度、时间条件下制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 即化学计量比不同的锂源和  $\text{TiO}_2$  分散均匀并干燥后均于  $800^\circ\text{C}$  空气气氛下烧结 12h, 烧结产物研磨 (按照  $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$  的顺序, 产物分别记做 M1、M2、M3). XRD、SEM 分析物质结构与形貌, 之后组装两电极测试电池, 测试电化学性能.

如图 7 所示, 相同烧结制度下, M3 粒径略大于 M1 及 M2, 如上述, 粒径大小与反应物熔点有关. M3 颗粒较 M2 更接近球形, M1 大部分颗粒呈砾石状, M3 较 M2、M1 粒径分布更均匀, 原因在于  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{LiNO}_3$  在烧结过程中产生大量气体, 改变了产物颗粒形貌, 并兼有造孔作用. 而颗

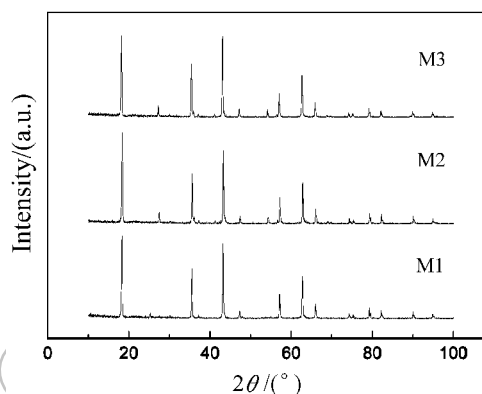
图7 不同锂源相同烧结制度合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 SEM 照片Fig. 7 SEM images of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared with different lithium salts

粒呈球形、粒径分布均匀、颗粒表面存在微孔的形貌在制成电极后都将有利于形成良好的电解液通道, 从而改善大电流密度下的容量及循环性能. 所以 M3 表现出了较优的容量性能. 另  $\text{LiNO}_3$  受热分解产生氧化性气氛, 增大  $\text{Ti}^{4+}$  所占比例, 对物质电子能态产生影响, 从而带来电化学性能的提高.

图 8 为 M1、M2、M3 的 XRD 图谱, 测试结果显示, 产物的主要衍射峰峰数及峰位置几乎相同, 比照标准卡片均为面心立方 ( $Fd\bar{3}m$  空间群) 尖晶石结构的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . 同时, 图谱中有  $\text{TiO}_2$  杂质特征峰存在, 原因可能为高温条件下锂盐分解生成  $\text{Li}_2\text{O}$ , 而  $\text{Li}_2\text{O}$  升华造成  $\text{TiO}_2$  剩余. 经比较可知, M2、M3 中  $\text{TiO}_2$  的特征峰与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  最强峰的峰强比更大, 即非纯相的  $\text{TiO}_2$  含量较 M1 更多, 这是由于锂盐分解产生大量气体更多地造成分解生成的  $\text{Li}_2\text{O}$  的损失. M2、M3 中  $\text{TiO}_2$  特征峰对应金红石相, M1 中的则为锐钛矿相, 可能由于不同的锂源与  $\text{TiO}_2$  的交互作用, 改变了锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  向金红石相  $\text{TiO}_2$  的转变温度. 因为金红石相  $\text{TiO}_2$  的嵌锂容量可以忽略<sup>[16]</sup>, 而锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  具有嵌锂活性<sup>[15]</sup>, 而图 3 中锂离子在锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  中嵌入平台不明显, 脱嵌过程可逆性较差, 所以杂质会对材料的容量性能及循环性能产生微小的负面影响. M1、M3 两产物的 XRD 测试结果经指标化后所得晶格参数相近,  $a \approx 0.8361\text{nm}$ , M2 的晶格参数  $a \approx 0.8356\text{nm}$ , M2 晶格参数小于 M1、M3, 表明其结晶程度低于两者, 而结晶度低不利于离子在晶格中的扩散, 从而解释了 M2 容量性能低的原因.

图 9 为三者容量比较, 低电流密度下 M3 容量与 M1 相近, 大电流密度下 M3 容量高于 M1, 两者均高于 M2, 与上述讨论结果相符合.

图 10 为三者  $0.2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫速下的循环伏安曲线, 由图可知, M1 的氧化峰电位为  $1.78\text{V}$ , 还原峰电位为  $1.32\text{V}$ ,  $\Delta V_1=0.46\text{V}$ , M2 的对应为  $1.73\text{V}$ 、 $1.42\text{V}$ ,  $\Delta V_2=0.31\text{V}$ , M3 的对应为  $1.74\text{V}$ 、 $1.40\text{V}$ ,  $\Delta V_3=0.34\text{V}$ ,  $\Delta V_2 < \Delta V_3 < \Delta V_1$ , M3 正反向扫描曲

图8 不同锂源相同烧结制度合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 图谱Fig. 8 XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared with different lithium salts

线对称性好, 即对 M3 电极来说, 反应的可逆性更好, 虽然 M2 极化电位小, 但其氧化峰电流高于还原峰电流, 氧化还原峰对称性不高, 可逆性略低. M1 循环伏安曲线在  $2.1\text{V}$  附近出现了氧化杂峰, 对应着  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  的脱锂反应, 而反扫则没有相应的  $\text{TiO}_2$  嵌锂还原峰出现, 再次证明了  $\text{TiO}_2$  嵌锂反应需要更大的驱动力, 较高电流密度下锂脱嵌反应可逆性不高, 对 M1 的可逆性产生一定的负面影响. 从峰电流上可以看出 M3 的峰电流远大于 M1、M2, 表明 M3 电极材料具有更高的电化学活性. M3 的氧化还原峰更加尖锐, 即 M3 的电化学响应更快. 由单位质量的积分峰面积得到比容量的比较,  $\text{M3} > \text{M1} > \text{M2}$ , 与前述相一致.

综上所述,  $\text{LiNO}_3$  为锂源制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 兼备了较好的形貌、较高的结晶度等因素, 且微量杂质为惰性杂质, 从而表现出了较优的性能.

### 3.4 最优条件合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能测试

首先以  $0.2\text{C}$  倍率的电流密度进行恒流充放电循环, 初次放电容量达到了  $171\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 充电容量为  $157\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 首次充放电库仑效率为  $92\%$ . 二次放电容量降为  $163\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 充电容量为  $158\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 充放电库仑效率增大到  $97\%$ , 之后

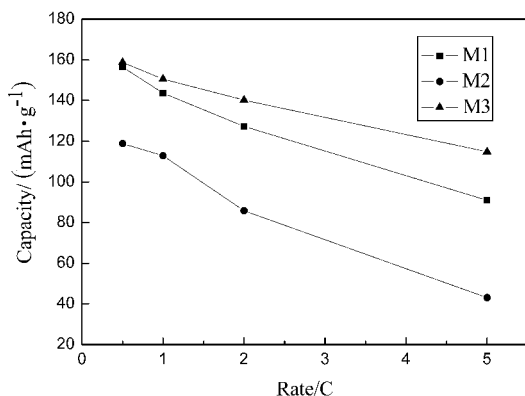


图 9 不同锂源相同烧结制度合成的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在不同倍率下的放电容量

Fig. 9 Discharge capacity of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared with different lithium salts

充放电容量趋于稳定. 由充放电曲线可知, M3 电极在充放电过程中出现平稳的电位平台, 极化值较小, 接近平衡电位. M3 在 1C、2C、5C 时的放电容量分别达到了 151、140、115  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . M3 在  $0.2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫速下的循环伏安测试中, 氧化还原峰对称性好, 峰电位差 0.34V, 表现出了较好的可逆性、电化学活性. 之后还进行了充放电稳定后的交流阻抗测试, 电压幅值为 10mV, 频率范围为 100kHz~1mHz. 经过拟合, 充电后的电化学反应电阻为  $18\Omega$ , 放电后的电化学反应电阻为  $12\Omega$ , 这是由于放电插锂后, 富锂相中含有还原态的  $\text{Ti}^{3+}$ , 使材料电导率增大, 电化学反应阻抗降低.

## 4 结论

固相法制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的各因素中, 温度为最显著的影响因素, 随着温度的升高, 产物粒径增大, 大功率条件下的电化学性能降低.

随着烧结时间的延长, 产物结晶度提高, 粒径略有增大, 小粒径、高结晶度条件下性能较优, 所以应根据烧结温度确定合适的烧结时间, 且存在着较优的温度、时间组合. 试验结果表明,  $800^\circ\text{C}$ 、12h 为较优的烧结制度.

$\text{LiNO}_3$  作为锂源, 产物近似球形, 粒径分布较均匀, 结晶度好, 大功率条件下电化学性能较优.

## 参考文献

[1] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. *J. Electrochem. Soc.*,

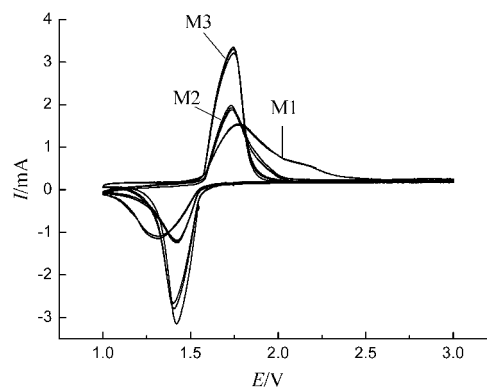


图 10 不同锂源相同烧结制度合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的循环伏安曲线

Fig. 10 Cyclic voltammograms of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared with different lithium salts

1995, **142** (5): 1431–1435.

[2] Panero S, Satolli D, Salomon M, et al. *Electrochem. Commun.*, 2000, **2**: 810–813.

[3] Ferg E, Gummow R J, de Kock A. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141** (11): L147–L150.

[4] Zaghbi K, Simoneau M, Armand M, et al. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 300–305.

[5] Wang G X, Bradhurst D H, Dou S X, et al. *J. Power Sources*, 1999, **83**: 156–161.

[6] Bach S, Pereira-Ramos J P, Baffier N. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 273–276.

[7] Jansen A N, Kahaian A J, Kepler K D, et al. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 902–905.

[8] Amaucci G G, Badway F, Pasquier A Du, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (8): A930–A939.

[9] Pasquier A Du, Plitz I, Gural J, et al. *J. Power Sources*, 2003, **113**: 62–71.

[10] Harrison M R, Edwards P P, Goodenough J B. *Philos. Mag. B*, 1985, **52**: 679–699.

[11] Colbow K M, Dahn J R, Haering R R. *J. Power Sources*, 1989, **26**: 397–402.

[12] 高玲, 仇卫华, 赵海雷. 北京科技大学学报, 2005, **27** (1): 82–85.

[13] Chen C, Spears M, Wondre F, et al. *J. Crystal Growth*, 2003, **250**: 139–145.

[14] 杨建文, 钟晖, 钟海云, 等. 过程工程学报, 2005, **5** (2): 170–174.

[15] Kavan L, Kratochvilová K, Grätzel M. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **394**: 93–102.

[16] Kavan L, Fattakhova D, Krtil P. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**: 1375–1379.