

## Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-聚苯胺复合材料的合成与表征

何则强<sup>\*1,2</sup> 熊利芝<sup>1,2</sup> 陈 上<sup>1</sup> 吴显明<sup>1</sup> 刘文萍<sup>1</sup> 黄可龙<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 吉首大学化学化工学院, 吉首 416000)

(<sup>2</sup> 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要:** 以醋酸锂和钛酸四丁酯为原料, 以乙醇为溶剂, 采用溶胶-凝胶法制备 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; 以苯胺、过硫酸铵为原料, 以盐酸为溶剂, 采用原位聚合法合成 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-聚苯胺复合材料。采用 X-射线衍射、红外光谱和电化学测试等对复合材料进行了表征。结果表明, 聚苯胺的加入明显提高了 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的电子导电性能, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 复合材料具有比 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 更好的高倍率性能和循环稳定性。0.1C 和 2.0C 放电时 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 的放电容量达到了 191.3 和 148.9 mAh·g<sup>-1</sup>, 经 80 次循环后二者平均每次循环容量衰减率分别为 0.13% 和 0.61%。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 原位聚合合成法; Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; 聚苯胺; 锂离子电池

中图分类号: O614.111; O614.41<sup>†1</sup>; TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)08-1382-05

## Synthesis and Characterization of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-polyaniline Composites

HE Ze-Qiang<sup>\*1,2</sup> XIONG Li-Zhi<sup>1,2</sup> CHEN Shang<sup>1</sup> WU Xian-Ming<sup>1</sup>

LIU Wen-Ping<sup>1</sup> HUANG Ke-Long<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000)

(<sup>2</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract:** Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> powders were prepared by sol-gel method using tetrabutyl titanate, lithium acetate and absolute alcohol as starting materials. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-polyaniline (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN) composites were prepared by *in situ* polymerization method using aniline, ammonium persulfate and hydrochloric acid as starting materials. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN composites were characterized by XRD, IR combined with electrochemical tests. Results show that the electrical conductivity is enhanced obviously due to the introduction of PAN to Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN composites exhibit better high rate capability and cyclability than Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. The composites can deliver a specific capacity of 191.3 and 148.9 mAh·g<sup>-1</sup>, only 0.13% and 0.61% of the capacity is lost after discharged for 80 times at 0.1C and 2.0C, respectively.

**Key words:** sol-gel method; *in situ* polymerization method; Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; polyaniline; lithium ion batteries

由于 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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)<sup>[1,2]</sup> 和安全性能 (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 相对 Li/Li<sup>+</sup> 电对的还原电位高达 1.5 V, 可以避免金属锂的沉积), 故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 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 锂离子导电性和电子导电性很低, 导致其电流倍率性能差<sup>[3-6]</sup>。为了克服这一缺陷, 人们采用许多方法, 包括溶胶-凝胶法、掺杂和采用纳米技术等以提高其倍率性能<sup>[1,2,7]</sup>。研究表明, 向中加入 Ag 作为电子导电剂可以有效地改善其高倍率性能<sup>[8]</sup>。

收稿日期: 2007-04-10。收修改稿日期: 2007-06-11。

国家自然科学基金项目(No.20376086)、湖南省教育厅科研项目、中国博士后科学基金项目(No.2005037700)和中南大学博士后科学基金项目(No.2004107)。

\*通讯联系人。E-mail: csuhzq@163.com

第一作者: 何则强, 男, 33 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 能源材料与催化材料。

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 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 能否得到广泛应用的关键因素之一。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 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 中,碳材料的导电性一定程度上可以弥补 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 电子导电性差的缺陷,改善其性能。Guerfi 等<sup>[9,10]</sup>研究了碳黑、高比表面碳、石墨以及聚合物热解碳等对 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 结构、形貌和电化学性能的影响,认为碳材料作为 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的添加剂,至少有如下的作用:(1)作为还原剂,促进本体粉末中的反应,加速锂离子在粒子之间的扩散;(2)有助于抑制粒子的长大,并促进生成链状结构的小粒子团聚体;(3)增加粒子与粒子之间的电接触,缓和由于粒子长大产生的内应力。因此,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 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 材料。我们也报道了采用简单的碳复合法在 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 表面包覆一层碳材料以提高其倍率性能<sup>[11]</sup>。

最近,导电聚合物被用来作为锂离子电池正、负极材料的添加剂以改善其电化学性能<sup>[12-14]</sup>。导电聚合物复合材料具有良好的充放电性能,表明导电聚合物可以作为电极颗粒之间的网络结构以保证其电接触。我们曾通过微乳液聚合法合成 SnO<sub>2</sub>-聚苯胺的复合材料<sup>[15]</sup>,发现复合材料中的聚苯胺(PAn)是无定形的,聚苯胺在反应过程中沉积在 SnO<sub>2</sub> 颗粒上形成 SnO<sub>2</sub> 被聚苯胺包裹的复合材料,有效地保证了电极过程中 Sn 颗粒之间的电接触,改善了纳米 SnO<sub>2</sub> 的循环性能。但对于 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAn 复合材料的研究还未见文献报道。本文采用溶胶-凝胶法合成 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,用原位聚合法合成 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAn 复合材料,研究了其电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的制备

将 6.151 g CH<sub>3</sub>COOLi·2H<sub>2</sub>O 溶于无水乙醇中,然后缓慢地向其中加入 10 mL 钛酸四丁酯(溶液中 Li/Ti 的物质的量比为 4/5),并通过磁力搅拌器搅拌 30 min,得到 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 前驱体溶液。然后向此溶液中加入几滴去离子水并放在干燥箱中 100 °C 保持 4 h,得到白色或淡黄色的前驱体干凝胶,将此干凝胶在马沸炉中 800 °C 热处理 20 h,充分研磨得到 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 粉末。

### 1.2 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAn 复合材料的制备

分别将 0.01 mol 苯胺和 0.01 mol 过硫酸铵溶

液溶于 25 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> 的盐酸中,然后将过硫酸铵的盐酸溶液全部倒至苯胺的盐酸溶液中,并开始计时。两者混合 3 min 后,按照  $w_{\text{PAn}}:w_{\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}}=1:19$  将 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 粉末加入到反应体系中,在 30 °C 下反应 18 h。

反应结束后,产物经过过滤收集,滤饼先用 0.2 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶液淋洗至无色,在用 50 mL 丙酮淋洗,最后用 0.2 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶液淋洗;接着用含有 0.01 mol 苯胺的 1 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶液 50 mL 静止浸泡处理 1.5 h 后,过滤。用苯胺盐酸溶液处理过的滤饼再经过 0.2 mol·L<sup>-1</sup> 的盐酸溶液、丙酮淋洗,反复 3 次。在 60 °C 的真空干燥箱中干燥至恒重,得到 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAn 复合材料。

### 1.3 样品的表征

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 $\alpha$  辐射,40 kV,100 mA,步宽 0.02°,扫描速度 0.5°·min<sup>-1</sup>,扫描范围(2 $\theta$ )为 10°~90°)。采用美国 Nicolet 公司的傅立叶变换红外谱仪对样品进行红外光谱研究(波长:4000~400 cm<sup>-1</sup>;分辨率:0.3 cm<sup>-1</sup>)。

### 1.4 样品的电化学性能测试

将 80% 的样品、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  $\mu\text{m}$ 。将涂好的电极片裁剪成大小面积为 1 cm<sup>2</sup> 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<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> 的 EC-DMC(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

### 2.1 样品的表征

图 1 为 PAn(a)、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAn(b)和 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(c)的 XRD 图。图 1(a)的 X 射线衍射峰主要在 2 $\theta$ =10°~30° 之间,表明合成产物为聚苯胺,为假正交晶系晶胞结构,在这种晶胞单元中聚合物单链和氯阴离子一非常紧密的方式堆砌<sup>[16]</sup>。图 1(b)谱线是经 800 °C 热处理溶胶-凝胶法合成的 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 粉末 XRD 图。图中所有衍射峰都能与 PDF 标准卡片(490207)很好地吻合,表明合成产物是尖晶石型结构的 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>。产物为面心立方结构(空间群 *Fd3m*),其晶格参数为  $a=0.836$  nm,在此结构中锂离子位于四面体 8a 位置,

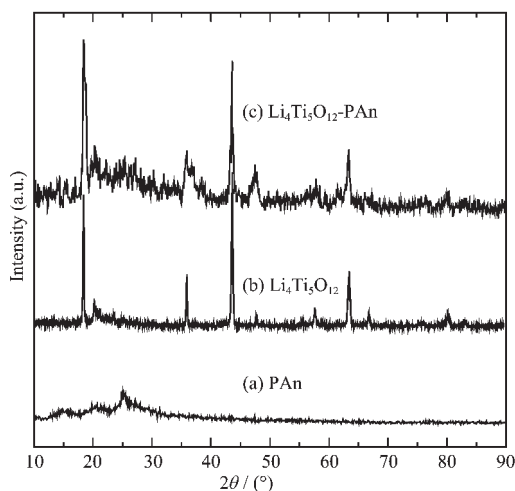


图 1 PAN (a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (b) 和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN (c) 的 XRD  
Fig.1 XRD patterns of PAN(a),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b) and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN(c)

四价钛离子和其余锂离子则分布在八面体的 16d 位置 ( $\text{Li}:\text{Ti}$  的原子数比为 4:5), 而氧原子位于 32e 位置<sup>[17,18]</sup>。从图 1(c)中未发现  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 在  $2\theta=10^\circ\sim 30^\circ$ 之间有聚苯胺的衍射峰,表明复合材料中的聚苯胺组分以非晶态的形式存在, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的存在对聚苯胺的 X 射线衍射图产生了明显影响。这种现象产生的原因可能是聚苯胺在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面的沉积阻碍了聚苯胺结晶的形成,这与 Fusallba 等<sup>[19]</sup>报道的聚苯胺/三硫化钨复合材料中三硫化钨使聚苯胺的结晶度下降的现象类似。

图 2 为 PAN(a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN(c)的红外光谱图。图 2(a)为 PAN 红外光谱。从图中曲线(a)可以看出,PAN 在 819、1 131、1 299 和 3 454  $\text{cm}^{-1}$ 等处出现较强的吸收峰<sup>[20]</sup>。它们分别对应于二取代苯的 C-H 面外弯曲振动、N=Ar=N 的模式振动、C-N 伸

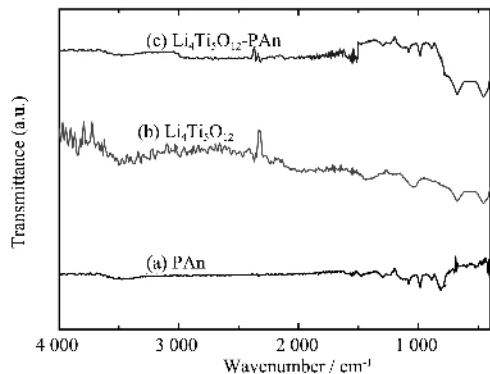


图 2 PAN(a)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN(c)的  
红外光谱图  
Fig.2 IR spectra of PAN(a),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b) and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN(c)

缩振动和 N-H 的伸缩振动;在 1 497、1 581  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的 2 个较强的吸收峰为 N-Ar-N 环的骨架振动和 N=Ar=N 骨架振动。图 2(b)为  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的红外光谱,在 676.8 和 457.0  $\text{cm}^{-1}$ 处分别出现了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 Ti-O 的对称和反对称伸缩振动吸收峰<sup>[21]</sup>。图 2(c)表示  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 复合材料的红外光谱图,曲线上除存在聚苯胺的特征吸收外,还在 676.8 和 457.0  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 Ti-O 的伸缩振动吸收,表明复合材料具有  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 PAN 的共同特征,是二者的复合体。

## 2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 复合材料的电化学性能

图 3 是  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 复合材料和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末制成的扣式电池的首次放电曲线。从图我们可知两种材料的放电曲线都在 1.60 V 左右有 1 个比较长的平台,对应于电极活性物质  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 正常的可逆反应<sup>[22-24]</sup>,即:1 mol  $\text{Ti}^{4+}$ 被还原为  $\text{Ti}^{3+}$ ,电极活性物质由  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 转化为  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。同时在 0.6~0.7 V 之间出现了一个较短的平台,可能是由于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中剩余的  $\text{Ti}^{4+}$ 被还原为  $\text{Ti}^{3+}$ ,表明  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在放电过程中不是一步储锂,而是多步储锂的<sup>[25]</sup>。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 复合材料的首次放电比容量为 191.3  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,稍低于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的首次放电比容量,但二者都高于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理论比容量 175 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[26]</sup>,这多余的容量应该是多步储锂的结果。

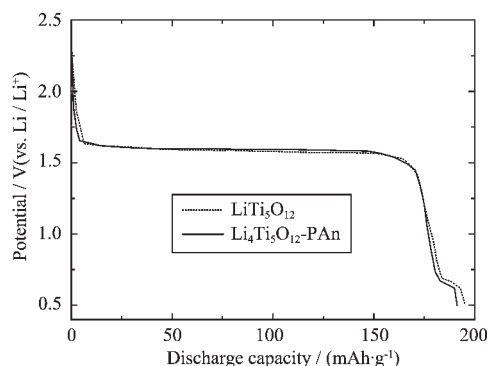


图 3 0.1C 时  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极的首次放电曲线

Fig.3 First discharge curves of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at 0.1C

图 4 是不同电流倍率下  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 电极的首次放电曲线。从图上可以看到,随着电流倍率的增大,有 3 个方面的影响:(1) 电池电压显著降低,从 0.1C 时的 1.60 V 降低到 2.0C 时的 1.35 V;(2) 复合材料的放电容量不断降低,从 0.1C 时的 191.3  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 2.0C 时的 148.9  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ;(3)在 0.6~0.7 V

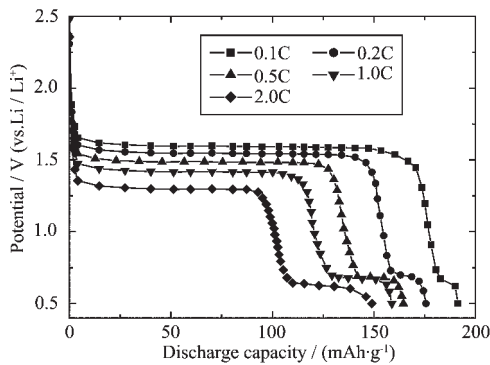


图 4 不同电流倍率下 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 电极的首次放电曲线

Fig.4 First discharge curves of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> at various current rates (2.5~0.5V; 1C=175 mA·g<sup>-1</sup>)

之间出现的电压平台越来越明显,该电压平台所对应的放电容量越来越多,这与文献报道的 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Ag 复合材料相似<sup>[25,27]</sup>。

不同电流倍率下 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 电极的放电容量随循环次数的变化曲线示于图 5。从图上可以看到,随着电流倍率的增大, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 的放电容量逐渐降低,80 次循环后,0.1C 放电时放电容量从 191.3 mAh·g<sup>-1</sup> 下降到 172.0 mAh·g<sup>-1</sup>, 平均每次循环的容量损失为 0.13%; 2.0C 时放电时放电容量从 148.9 mAh·g<sup>-1</sup> 下降到 76.2 mAh·g<sup>-1</sup>, 平均每次循环的容量损失为 0.61%。这是因为低电流倍率时,电池极化较小,容量衰减小,因此 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 循环性能较好。

表 1 给出了 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 复合材料和 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 负极材料循环性能的比较。从表上可以很明显的看

到, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 复合材料的可逆比容量略低于 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的可逆比容量,这是由于复合材料中加入聚苯胺后,活性物质的相对含量减少了的缘故。随着放电倍率的增大,由于极化作用增大,两种材料的容量都在降低。从 10 次循环后的容量损失来看, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 复合材料在不同倍率下放电时平均每次循环的容量损失明显低于 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, 如 2.0C 放电时 10 次循环后 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 负极的可逆容量为 125.9 mAh·g<sup>-1</sup>, 平均每次的容量损失为 1.57%; 而相同条件下, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 复合材料的可逆容量达到 131.6 mAh·g<sup>-1</sup>, 平均每次的容量损失只有 1.16%。由于 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 导电性能较差,加入导电的聚苯胺后,增强了锂离子在电极表面的嵌入反应,减少了电池的极化作用的缘故,因此 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 复合材料的循环性能明显优于 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的循环性能,这个结果与文献报道的 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Ag 复合材料相似<sup>[25,527]</sup>。

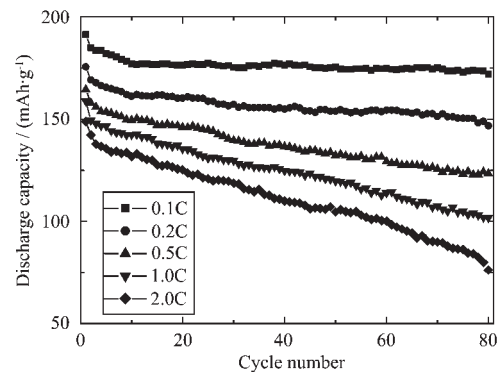


图 5 不同电流倍率下 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 电极的循环性能曲线

Fig.5 Cyclability of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN at various current rates (2.5~0.5V; 1C=175 mA·g<sup>-1</sup>)

表 1 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 复合材料和 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 负极材料循环性能的比较

Table 1 Comparison of cycling performance for Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode materials

	Charge-discharge rate	0.1C	0.2C	0.5C	1.0C	2.0C
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -PAN	The 1 <sup>st</sup> discharge capacity / (mAh·g <sup>-1</sup> )	191.3	175.6	164.5	158.8	148.9
	The 10 <sup>th</sup> discharge capacity / (mAh·g <sup>-1</sup> )	177.0	161.2	149.5	142.4	131.6
	Capacity loss / %	0.75	0.82	0.91	1.03	1.16
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	The 1 <sup>st</sup> discharge capacity / (mAh·g <sup>-1</sup> )	195.2	179.8	168.5	161.4	149.3
	The 10 <sup>th</sup> discharge capacity / (mAh·g <sup>-1</sup> )	179.4	162.5	149.3	140.1	125.9
	Capacity loss / %	0.81	0.96	1.14	1.32	1.57

为了比较 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 复合材料和 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的导电性,我们在室温下测定了其交流阻抗谱。图 6 是室温下 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-PAN 复合材料和 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的交流阻抗谱。交流阻抗测试所用的交流信号幅度为 10 mV,

频率范围为 100 kHz~0.001 Hz, 测试的开路电压为 1.52 V。两种材料的交流阻抗图谱中都只出现一个半圆和一条斜线。高频区的半圆是电极与电解质溶液之间的电荷转移反应所引起。低频区的斜线则是

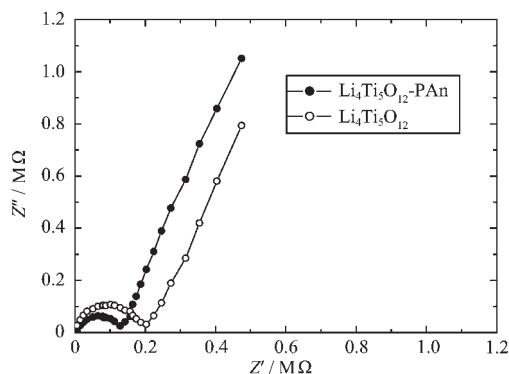


图6  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极的交流阻抗图谱  
Fig.6 AC impedance plots of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

与锂离子在复合材料电极内扩散有关的 Warburg 阻抗。

根据公式<sup>[25]</sup>:  $\sigma = d/(AR)$  (式中  $\sigma$  为电导率,  $d$  为样品的厚度,  $A$  为样品的面积;  $R$  为样品的电阻),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 复合材料和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的电导率分别为  $8.6 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  和  $4.4 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。由于在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 复合材料中, 聚苯胺是包覆在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  颗粒的表面, 而没有进入到  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的晶格中, 因此, 聚苯胺的主要作用是增加了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的电子导电性。

### 3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法, 以醋酸锂和钛酸四丁酯为原料,  $800^\circ\text{C}$  煅烧 24 h 得到了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉末。以苯胺、过硫酸铵为原料, 以盐酸为溶剂, 采用原位沉积聚合合法合成  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 复合材料。

(2) 由于聚苯胺的加入明显提高了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的电子导电性能,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 复合材料具有比  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  更好的高倍率性能和循环稳定性。0.1C 和 2.0C 放电时  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PAN 的放电容量达到了 191.3 和 148.9  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 经 80 次循环后二者平均每次循环容量衰减率分别为 0.13% 和 0.61%。

#### 参考文献:

[1] Fu L J, Liu H, Wu Y P, et al. *Prog. Mater. Sci.*, **2005**, **50**: 881~887  
 [2] WU Yu-Ping(吴宇平), DAI Xiao-Bing(戴晓兵), MA Jun-Qi(马军旗), et al. *Lithium Ion Batteries-Practice and Application*(锂离子电池——应用与实践). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.  
 [3] Amatucci G, Badway F, Pasquier A D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(8):A930~939

[4] Singhal A, Skandan G, Amatucci G, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **129**(1):38~44  
 [5] Ohzuku T, Ueda A and Yamamoto N. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**:1431~1436  
 [6] Prosini P P, Mancini R, Petrucci L, et al. *Solid State Ionics*, **2001**, **144**:185~189  
 [7] Kavan L, Prochazka J, Spitler T M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**:A1000~1005  
 [8] Huang S H, Wen Z Y, Zhu X J, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**:1093~1097  
 [9] Guerfi A, Charest Pa, Kinoshita K, et al. *Journal of Power Sources*, **2004**, **126**:163~168  
 [10] Guerfi A, Se' vigny S, Lagace' M, et al. *Journal of Power Sources*, **2003**, **119**~**121**:88~94  
 [11] HE Ze-Qiang(何则强), LIU Wen-Ping(刘文萍), XIONG Li-Zhi(熊利芝), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2007**, **23**(4):733~737  
 [12] Guo Z P, Wang J Z, Liu H K, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **146**(1~2):448~451  
 [13] Du Pasquier A, Orsini F, Gozdz A S, et al. *J. Power Sources*, **1999**, **81**(1~2):607~611  
 [14] Veeraraghavan B, Paul J, Hala B, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **109**(2):377~387  
 [15] HE Ze-Qiang(何则强), LIU Wen-Ping(刘文萍), XIONG Li-Zhi(熊利芝), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2007**, **23**(5):813~816  
 [16] Pouget J P, Jozefowicz M E, Epstein A J, et al. *Macromolecules*, **1991**, **24**(3):779~789  
 [17] Wu Y, Hu L L, Jiang Z H. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(5):17~28  
 [18] Park Y J, Kim J G, Kim M K, et al. *J. Power Sources*, **1998**, **76**(1):41~47  
 [19] Fusalba F, Belanger D. *J. Mater. Res.*, **1999**, **14**(5):1805~1813  
 [20] Wang M X. *J. of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1992**, **30**(4): 543~549  
 [21] Hao Y J, Lai Q Y, Xu Z H, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:1201~1206  
 [22] Nakahara K, Nakajima R, Matsushima T, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **117**:131~137  
 [23] Huang S H, Wen Z Y, Zhu X J, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**:1093~1097  
 [24] Huang S H, Wen Z Y, Zhang J C, et al. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**:851~855  
 [25] Robertson A D, Tukamoto H, Irvine J T S. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(11):3958~3962  
 [26] Schamer S, Weppner W, Schmid-Beurmann P. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(3):857~861  
 [27] Guerfi A, Sevigny S, Lagace M, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119**~**121**:88~94