

文章编号:1007-2985(2012)05-0098-04

# 尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成及其性能\*

麦发任<sup>1</sup>, 吴显明<sup>1,2</sup>, 赵俊海<sup>1</sup>, 刘金练<sup>1</sup>, 曾 姝<sup>1</sup>

(1. 吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000; 2. 湘西自治州矿产与新材料技术创新服务中心, 湖南 吉首 416000)

**摘 要:**采用高温固相法、溶胶-凝胶法和热聚合法制备锂离子电池负极材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。通过 X-射线衍射、扫描电镜显微镜、电化学阻抗和恒流充放电表征产物的结构、形貌及电化学性能。3 种方法制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  均为尖晶石结构, 用高温固相法所得的粉体颗粒较大, 而用溶胶-凝胶法所得粉体颗粒最小, 其平均粒度在 200~350 nm 范围内, 表现出较好的电化学性能; 溶胶-凝胶法制备的样品粉末在 0.2 C 倍率下首次放电容量为 174.5 mAh/g, 经过 25 次循环后容量衰减仅 5.7%。

**关键词:**锂离子电池; 负极材料;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 高温固相; 溶胶-凝胶; 热聚合

**中图分类号:** TM912

**文献标志码:** B

**DOI:** 10.3969/j.issn.1007-2985.2012.05.025

锂离子电池具有高能量密度、高工作电压、无记忆效应等优点, 有望成为混合动力车、纯电动汽车以及空间技术的主要动力源之一。负极材料在锂离子电池中有举足轻重的地位。目前, 商品化的锂离子电池负极材料大多采用各种嵌锂碳材料<sup>[1-3]</sup>。然而, 碳材料的嵌锂电位在 0~0.26 V, 与金属沉积锂的电位很接近, 所以容易析出锂, 从而产生锂枝晶, 造成正负极相接引起短路, 带来严重的安全隐患。因此, 探索新型高效的负极材料成为改进和提高电池电化学性能的关键。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有锂离子三维扩散隧道, 在  $\text{Li}^+$  脱嵌过程中, 晶型不发生变化, 体积变化小于 1%, 被称为“零应变材料”<sup>[4-7]</sup>, 其理论容量为 175 mAh/g, 属于面心立方尖晶石结构(空间群为 Fd3m), 晶格常数 a 为 0.836 4 nm<sup>[8]</sup>, 且具有比碳材料更大的锂离子扩散速率, 因此被看作很有前景的锂离子电池新型负极材料之一。然而,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  固有电子电导能力太差, 纯  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的电导率小于  $10^{-13}$  S/cm<sup>[9-10]</sup>, 导致其电流倍率性能差, 极大地限制了该材料的应用, 除了对材料进行掺杂和导电包覆外, 将材料制成纳米级颗粒<sup>[11-12]</sup>以缩短锂离子在材料中的扩散路径, 是提高  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  性能的一个有效途径。因此, 寻找一个更加简单有效的制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  方法十分必要。笔者采用高温固相法、溶胶-凝胶法和热聚合法制备了  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体, 同时考察了不同制备方法对粉体晶体结构、电化学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

试剂: 醋酸锂(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 碳酸锂(AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 二氧化钛(AR, 天津市博迪化工有限公司); 钛酸四丁酯(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 乙二醇甲醚(AR, 天津市光复精细化工研究所); 丙烯酸(AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心)。

仪器: SK2-1-10 型程序控温管式电阻炉(杭州市久力烘箱制造有限公司); D8 Advance 系列 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司); S-3400N 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司); ZKX 型真空手套箱(南京大学仪器厂); CHI660B 电化学工作站(上海市辰华仪器有限公司); BTS-5 V 5 mA 高精度电池测试系统(深圳市新威尔电子有限公司)。

\* 收稿日期: 2012-06-12

作者简介: 麦发任(1983-), 男, 海南海口人, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池材料研究

通讯作者: 吴显明(1967-), 男, 吉首大学化学化工学院教授, 硕士生导师, 博士; E-mail: xianmingwu@163.com.

## 1.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备

1.2.1 高温固相法 选用无定形  $\text{TiO}_2$  为钛源,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为锂源, 考虑到高温下锂的挥发损失, 按化学计量比  $n_{\text{Ti}} : n_{\text{Li}} = 1.00 : 0.84$  准确称取反应物. 将反应物预混合转移至玛瑙研钵中研磨分散 1 h, 然后转移至陶瓷坩埚中, 以 20 mL 乙二醇甲醚作为分散剂, 在超声波清洗仪中超声分散 30 min, 然后置于 85 °C 的烘箱中将乙醇蒸干, 研磨, 得到均匀混合的粉状前驱体. 将干燥后的前驱体再次研磨, 前驱体在 500 °C、空气氛围中预烧 5 h, 自然冷却至室温, 取出研磨均匀后, 再升温到 800 °C (5 °C/min) 烧结 16 h, 得到最终产物  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

1.2.2 溶胶-凝胶法 在室温下, 将酞酸四丁酯溶于一定量的乙二醇甲醚中搅拌均匀, 得到溶液 A. 称取一定量的醋酸锂溶于乙二醇甲醚和少量水的混合液形成溶液中, 搅拌至醋酸锂完全溶解得到溶液 B, 在搅拌下将溶液 B 滴加至溶液 A 中, 得到浅黄色透明溶胶, 溶胶中  $n_{\text{Li}} : n_{\text{Ti}} = 0.84 : 1.00$ . 继续搅拌几个小时后, 得到淡黄色透明凝胶. 将湿凝胶置于干燥箱中, 在 40 °C 下老化 20 h, 然后在 80 °C 干燥 5 h, 在 120 °C 下烘干得到黄色干凝胶前驱体. 经研磨后的前驱体在 500 °C、空气氛围中预烧 5 h, 再升温到 800 °C (5 °C/min) 烧结 16 h, 自然冷却至室温, 研磨, 得到最终产物  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

1.2.3 热聚合法 在室温下, 将酞酸四丁酯溶解在丙烯酸得到溶液 A, 溶胶中  $n_{\text{Ti}} : n_{\text{丙烯酸}} = 1 : 20$ . 再将硝酸锂溶液在硝酸溶液中得到溶液 B, 其中  $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{HNO}_3} = 7 : 2$ , 硝酸锂的物质的量浓度为 0.15 mol/L. 将溶液 B 缓慢倒入溶液 A 中, 磁力搅拌 30 min, 得到清澈的淡黄色溶液, 在 120 °C 下烘干成黄棕色干凝胶前驱体, 经研磨后的前驱体在 500 °C、空气氛围中预烧 5 h, 再升温到 800 °C (5 °C/min) 烧结 16 h, 自然冷却至室温, 研磨, 得到最终产物  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

### 1.3 电极的制备、实验电池的组装及材料性能测试

将  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯按质量比为 8 : 1 : 1, 在溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮中混合成均匀浆料, 搅拌均匀, 将浆料均匀涂敷在 Cu 箔上, 100 °C 下真空干燥 12 h, 烘干后经过裁剪作为电极, 金属锂片作为对电极, 隔膜选用微孔聚丙烯膜 (celgard2400), 电解液采用 1 mol · L<sup>-1</sup>  $\text{LiPF}_6$  的等体积比碳酸乙烯酯、甲基乙炔碳酸酯溶液, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 型纽扣电池. 电池的充放电特性及循环性能的电压测试为 1.0~2.5 V, 交流阻抗测试频率范围为 0.01~100 kHz, 循环伏安扫描速度为 1.0 mV/s.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的 X 射线衍射分析

图 1 是 3 种不同方法制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体的图. 从图 1 可以看出, 3 种方法制备的粉体的衍射峰应归属于立方尖晶石结构的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (对应于 JCPDF 卡 26-1198), 其中在  $2\theta = 18.40^\circ, 35.76^\circ, 43.32^\circ, 62.86^\circ$  处的特征衍射峰分别对应尖晶石  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 111, 311, 400, 440 面. 从图 1 可知, 高温固相法和聚合法产物的衍射峰尖锐, 表明制备的粉体晶形完整, 但是有少量未转化为尖晶石  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的  $\text{TiO}_2$  存在. 溶胶-凝胶产物的峰形相对尖锐, 衍射峰强度更高,  $\text{TiO}_2$  完全消失, 说明得到的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  结晶度很高, 为单一物相  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 不含其他杂质.

### 2.2 材料的扫描电子显微分析

图 2 是 3 种不同方法制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体的扫描电镜图. 由图 2 可以观察到, 3 种方法制备的粉体形貌均为尖晶石结构, 粒径分布均较宽. 采用高温固相法制备的粉体粒径和空隙较大, 分布较宽, 易造成循环中活性物质的溶解. 溶胶-凝胶法粉末的形貌较其他 2 种方法粉末的要好, 平均粒度在 200~350 nm 范围

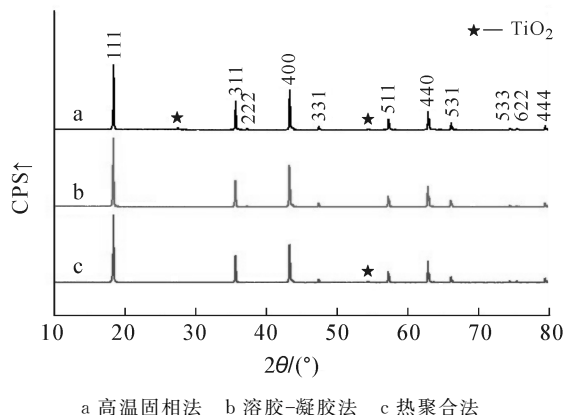
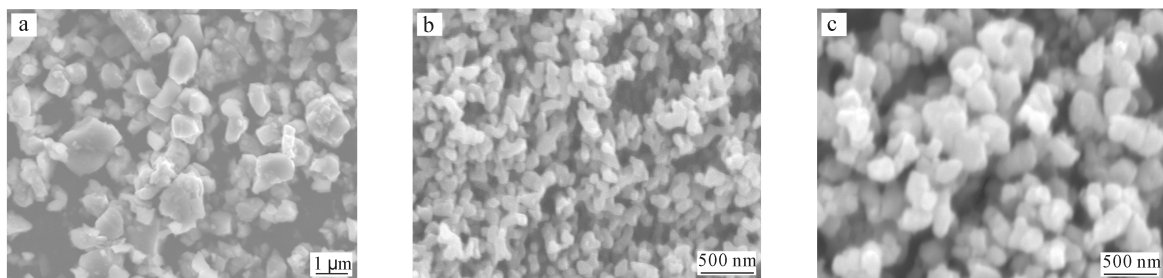


图 1 不同方法制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体的 XRD 图

内,改粒径范围有利于锂离子的嵌入和脱出,对提高产物电化学性能及循环性能有积极作用.



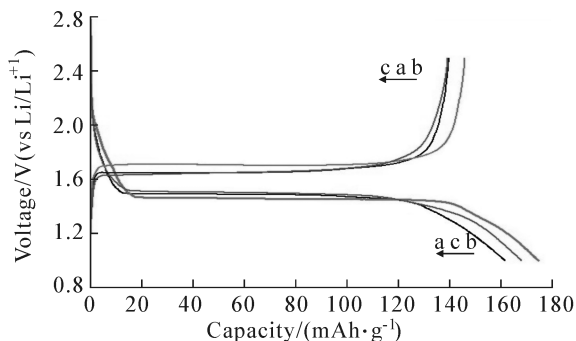
a 高温固相法

b 溶胶-凝胶法

c 热聚合法

图 2 不同方法制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体的 SEM 图

### 2.3 电化学性能测试分析

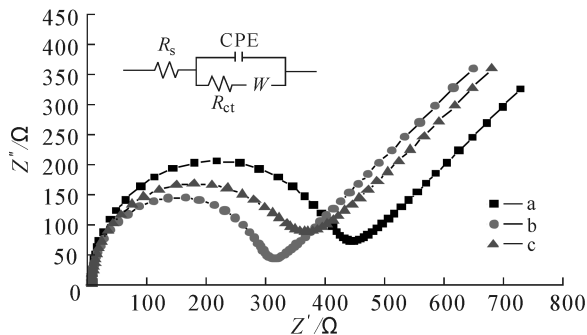


a 高温固相法 b 溶胶-凝胶法 c 热聚合法

图 3 不同方法制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体的首次充放电曲线

图 4 是 3 种不同方法制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体的循环放电性能曲线. 从图 4 可以看出, 采用溶胶-凝胶法制备的尖晶石  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的电化学性能明显优于其他 2 种方法, 其初始容量为 174.5 mAh/g, 25 次循环后容量仍保持在 164.5 mAh/g, 容量保持率为 94.3%, 表现出优良的循环性能; 而高温固相法制备的产物粉末容量衰减最大, 从 161.6 mAh/g 经 25 次循环后衰减到 136.9 mAh/g, 容量保持率为 84.7%; 热聚合法产物粉末的容量衰减次之, 初始容量为 167.9 mAh/g, 经 25 次循环后为 147.2 mAh/g, 容量保持率为 87.7%.

### 2.4 电化学阻抗分析



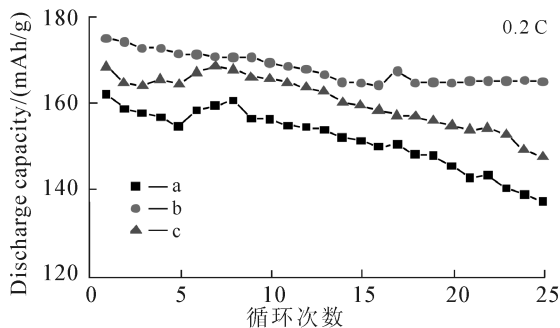
a—高温固相法; b—溶胶-凝胶法; c—热聚合法

图 5 不同方法制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体的交流阻抗曲线

图 3 是 3 种不同方法制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体的首次充放电曲线. 从图 3 可以看出, 各粉体样品的放电曲线形状相似, 都只有 1 个非常平的充放电平台, 表明电化学过程为两相反应:



高温固相法制备的粉体样品的首次放电容量为 161.6 mAh/g; 热聚合法制备的粉体样品的首次放电容量为 167.9 mAh/g; 而溶胶-凝胶法制备的粉体样品的首次放电容量最大, 达到 174.5 mAh/g, 这与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的理论容量值 175 mAh/g 很接近.



a—高温固相法; b—溶胶-凝胶法; c—热聚合法

图 4 不同方法制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体的循环性能曲线

图 5 是 3 种不同方法制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体的交流阻抗图. 从图 5 可以看出, 所有交流阻抗图谱都由高频区的半圆弧形曲线和低频区的外延斜线组成, 表明  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极表面并没有形成钝化膜, 这与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极的嵌锂电位 (1.55V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 较高有关. 高频区的半圆对应电解液与电极表面之间的电荷转移阻抗  $R_{ct}$ , 反映了法拉第反应动力学的快慢. 低频区出现的斜线部分为 Warburg 阻抗, 反映了锂离子在电极内部的扩散能力. 由图 5 可知, 采用溶胶-凝胶法的  $R_{ct}$  阻抗最小, 在 313  $\Omega$  左右, 而热

聚合法和高温固相法的  $R_{ct}$  阻抗分别为 371,446  $\Omega$ ,表明溶胶-凝胶法制备的样品粉末的电荷迁移速率比较高, $\text{Li}^+$  的脱嵌和嵌入能够更快地进行。

### 3 结论

(1) 比较了高温固相法、溶胶-凝胶法和热聚合法等 3 种不同方法制备的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品粉体的结构和电化学性能。各方法制备的样品粉体均为尖晶石结构,属于  $\text{Fd}3\text{m}$  空间群,用高温固相法制备的粉体颗粒较大,而用溶胶-凝胶法制备的颗粒最小,平均尺寸在 200~350 nm 范围内。

(2) 溶胶-凝胶法制备的样品粉体的电化学性能较好,0.2 C 倍率下,首次放电容量为 174.5 mAh/g,经过 25 次循环后容量衰减仅 5.7%,显示出较好的循环稳定性。

### 参考文献:

- [1] WANG G X, BRADHURST D H, DOU S X, et al. Spinel  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  as an Anode Material for Lithium Ion Batteries [J]. *J. Power Sources*, 1999, 83: 156 - 161.
- [2] SCHAMER S, WEPPNER W, SHMID-BEUMANN P. Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  Spinel [J]. *Electro. Chem. Soc.*, 1999, 146(3): 857 - 861.
- [3] YAO X L, XIE S, CHEN C H, et al. Comparisons of Graphite and Spinel  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  as Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(20): 4 076.
- [4] 张汉平, 付丽君, 吴宇平, 等. 锂离子电池负极材料的研究进展 [J]. *电池*, 2005, 35(4): 571 - 572.
- [5] 唐致远, 高飞, 韩彬. 锂离子电池材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的研究进展 [J]. *化工进展*, 2006, 25(2): 159 - 162.
- [6] RONCI T, REALE P, SCROSATI B, et al. High-Resolution in-Situ Structural Measurements of the  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  Zero-Strain Insertion Material [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002(106): 3 082 - 3 086.
- [7] 陈方, 梁海潮, 李仁贵, 等. 负极活性材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2005, 20(3): 537 - 544.
- [8] OHZEK V T, UEDA A, YAMAMOTA 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): 1 431 - 1 435.
- [9] HUANG S H, WEN Z Y, ZHU X J, et al. Preparation and Electrochemical Performance of Ag Doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [J]. *Electrochem Commun.*, 2004, 6: 1 093 - 1 097.
- [10] 杨建文, 赵江, 陈永珍, 等.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  用作锂离子电池负极的研究进展 [J]. *化学通报*, 2008, 12: 918 - 922.
- [11] ZAGHIB K, SIMONEAU M, ARMAND M, et al. Electrochemical Study of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as Negative Electrode for Li-Ion Polymer Rechargeable Batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81/82: 300 - 305.
- [12] 邱文顺, 李运姣, 习小明, 等. 软化学法合成锂离子电池负极材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的研究进展 [J]. *材料导报*, 2009, 23(6): 32 - 35.

## Synthesis and Electrochemical Properties of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

MAI Fa-ren<sup>1</sup>, WU Xian-ming<sup>1,2</sup>, ZHAO Jun-hai<sup>1</sup>, LIU Jin-lian<sup>1</sup>, ZENG Shu<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China; 2. Xiangxi Ores and New Materials Development and Service Center, Jishou 416000, Hunan China)

**Abstract:** The anode material  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for Li-ion battery was synthesized by high temperature solid-state method, sol-gel method and thermal polymerization method. Its structural characterization, surface morphology and electrochemical performance of products were characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy, and galvanostatic charge-discharge test. The result shows that  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared by the three methods had perfect spinel structure. The powders prepared by high temperature solid-state were the biggest, while the powders prepared by sol-gel were the smallest with an average dimension of 200~350 nm and exhibited better electrochemical performance. Its initial specific discharge capacity was 174.5 mAh/g at 0.2 C rate, only reducing 5.7% after 25 cycles.

**Key words:** Li-ion battery; anode material;  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; high temperature solid-state; sol-gel; thermal polymerization

(责任编辑 易必武)