

Li₄Ti₅O₁₂/(Ag+C)电极材料的固相合成及电化学性能

王 蔚 曹高劭 叶静雅 赵新兵*
(浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

摘要: 以 Li₂CO₃、TiO₂ 为原料, 葡萄糖为碳源, 采用固相煅烧工艺合成了亚微米级的 Li₄Ti₅O₁₂/C 复合负极材料。并将之与 AgNO₃ 复合, 采用固相方法制备出了 Ag 表面修饰的 Li₄Ti₅O₁₂/(Ag+C) 复合材料。采用 XRD、SEM 和 TEM 测试方法对材料的微结构进行了表征。结果表明, C 的存在对 Ag 单质在 Li₄Ti₅O₁₂/C 颗粒表面的大量形成起到了积极的促进作用, 从而很大程度地提高了 Li₄Ti₅O₁₂/C 的电导率, 因此有效地改善了其电化学性能。在 1C 倍率下, Li₄Ti₅O₁₂/(Ag+C) 复合材料的首次放电容量达到了 164 mAh·g⁻¹。

关键词: Li₄Ti₅O₁₂/(Ag+C); 表面修饰; 锂离子电池; 固相合成

中图分类号: 614.111; 0614.41*1; 0614.122; 0613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)12-2151-05

Solid-State Synthesis and Electrochemical Performance of Li₄Ti₅O₁₂/(Ag+C) Electrode Material

WANG Wei CAO Gao-Shao YE Jing-Ya ZHAO Xin-Bing*
(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Li₄Ti₅O₁₂/C composite anode with a sub-micron size was synthesized via one-step calcination reaction using Li₂CO₃ and TiO₂ as the starting materials and glucose as the carbon source. Li₄Ti₅O₁₂/(Ag+C) composite was prepared by heating Li₄Ti₅O₁₂/C with AgNO₃. Microstructures of the materials were characterized by XRD, SEM and TEM techniques. It is found that the existence of C facilitates the formation of Ag on the surface of the Li₄Ti₅O₁₂/C particle, causing the enhancement of its electronic conductivity. As a result, the electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂/C was improved. The Li₄Ti₅O₁₂/(Ag+C) composite shows a high initial discharge capacity of 164 mAh·g⁻¹ at 1C rate.

Key words: Li₄Ti₅O₁₂/(Ag+C); surface modification; Li-ion battery; solid-state synthesis

20 世纪 90 年代以来, Li₄Ti₅O₁₂ 作为一种比较理想的碳负极替代材料, 引起了广泛关注^[1-4]。尖晶石型 Li₄Ti₅O₁₂ 具有 175 mAh·g⁻¹ 的理论容量和相对较高的电极电压(1.55 V vs Li), 原料来源广泛, 价格便宜, 易于制备, 无环境污染, 而且它在锂离子嵌入和脱出的过程中晶体结构保持高度的稳定性, 因而具有优良的循环性能和平稳的放电电压, 被称为“零应变”材料^[5-7]。然而, Li₄Ti₅O₁₂ 材料本身具有较低的电

导率(10⁻⁹ S·cm⁻¹)^[8], 这也正是当前研究的重点^[9-14]。目前研究主要集中在掺杂和表面修饰, Huang 等^[13]研究了不同掺杂元素对 Li₄Ti₅O₁₂ 材料电导率的影响; Dominko 等^[10]在纳米级的 TiO₂ 颗粒表面沉积一层碳膜后作为前驱体, 合成出了 Li₄Ti₅O₁₂/C 复合材料。

本工作采用固相合成法成功制备了具有尖晶石结构的 Ag 修饰 Li₄Ti₅O₁₂/(Ag+C) 电极材料, 并研究了 Ag 表面修饰对 Li₄Ti₅O₁₂/C 材料的电化学性能的影响。

收稿日期: 2009-05-14。收修改稿日期: 2009-09-14。

浙江省科技技术项目(No.2007C21100)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhaorb@zju.edu.cn; 会员登记号: E493101861S。

第一作者: 王 蔚, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 锂离子电池负极材料。

1 实验部分

1.1 材料制备

按照化学计量比准确称量分析纯 Li_2CO_3 、 TiO_2 ，其中 Li_2CO_3 过量 4% 以弥补锂元素在高温加热过程中的损失，葡萄糖碳源的添加量为 1 mol $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 产物添加 40 g，在 Ar 气氛下 5 h 升温至 850 °C，保温 12 h 后随炉自然冷却，得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合负极材料，具体制备过程参见文献^[15]。将前驱体与一定比例的 AgNO_3 均匀混合（质量比 $m_{\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}}:m_{\text{AgNO}_3}=8:1$ ），在管式炉中 Ar 气氛下，120 °C 保温 1 h，然后升温至 500 °C，保温 4 h，随炉自然冷却得到 Ag 表面修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 电极材料。

1.2 结构表征

采用 Rigaku D/MAX-2550PC 型多晶 X 射线衍射仪(XRD)对材料进行物相分析，Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\,056\text{ nm}$)，Ni 滤波片，管流为 80 mA，管压 40 kV，扫描范围 10°~80°，步长 0.02°。采用 Hitachi-570 扫描电镜(SEM)观察材料的微观形貌，加速电压 20 kV，真空度为 $5\times 10^{-5}\text{ Pa}$ 。采用 Flash EA-112 型元素分析仪对材料进行 C 含量分析。采用美国热电公司的 IRIS Intrepid II XSP 型全谱等离子体发射光谱仪进行 Ag 定量分析。

1.3 电化学性能测试

电化学测试采用 CR2025 型纽扣模拟电池，负极活性材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比为 75:15:10 精确配比，采用金属锂片为对电极，隔膜为聚丙烯微孔膜(Celgard-2300)，电解液采用 1 mol·L⁻¹ LiPF_6 的等体积比碳酸乙烯酯(EC)，甲基乙烯碳酸酯(EMC) 溶液。电极片在 120 °C 真空烘箱中干燥至少 8 h，模拟电池在充满纯 Ar 的手套箱中装配。以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的理论比容量 175 mAh·g⁻¹ 为标准计算合成材料的充放电倍率，采用武汉力兴 PCBT-138-32D 多通道电池程控测试仪进行恒电流充放电测试，测试的电压范围是 1.0~2.2 V。采用美国 Arbin 公司的 Arbin-001 MITS 2.9-BT2000 测试仪对模拟电池进行循环伏安测试，扫描电压范围 0.4~2.8 V。采用上海辰华仪器公司的 CHI660B 电化学工作站记录电极的阻抗谱，交流信号振幅 5 mV，频率范围 100 kHz~0.01 Hz。

2 结果和讨论

图 1 分别给出了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$

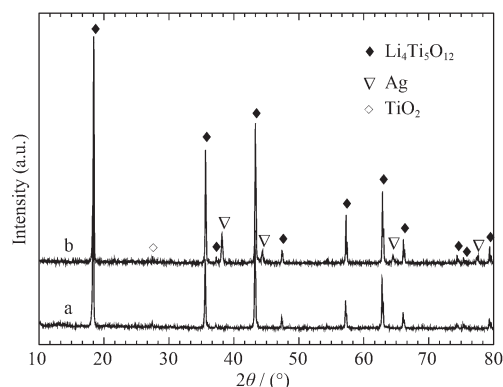
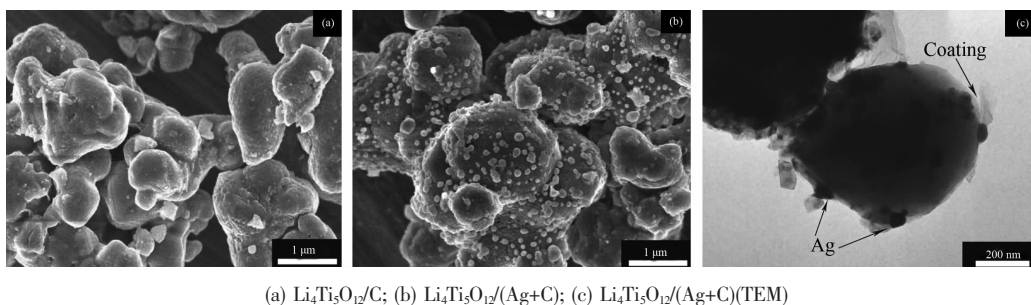


图 1 Ag 表面修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of (a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ and (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$

试样的 XRD 图。从图中可以看出，试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 和试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 的衍射峰与 PDF 卡片(26-1198)衍射峰吻合，说明产物的主相是具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，除了主相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的特征峰外，还观察到了明显的单质 Ag 的特征峰。由于 Ag 的离子半径(0.126 nm)比 Ti 的离子半径(0.068 nm)大得多，因此 Ag 添加剂以 Ag 颗粒的形式存在于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒上，而未进入尖晶石型结构中。此外，还有微量的 TiO_2 杂质的存在。

C 元素含量分析结果表明， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 复合材料中的 C 含量为 2.10%(质量分数，下同)，与文献记载基本吻合^[15]。采用全谱等离子体发射光谱仪对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 复合材料进行 Ag 定量分析，结果表明，电极材料中的 Ag 含量为 2.85%。

图 2 给出了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 的 SEM 照片。与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (图 2a)相比，加入 Ag 添加剂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ (图 2b) 颗粒表面均匀散落着大量的球形的，粒径 50~150 nm 的 Ag 颗粒，Ag 颗粒的存在有利于增加电子的传导速率而从而提高材料的电导率。而主相颗粒的尺寸和分布均匀程度均并无较大的变化，这是因为电极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 的形成是在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 已经形成和相对较低的温度下进行的，因而对材料的粒径分布影响不大。此外，试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 颗粒表面可以观察到一层不连续的碳膜，粒度分布较为均匀，大部分颗粒呈现多面体形状，部分颗粒近似球形。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 颗粒表面散落的大量 Ag 颗粒数量说明碳膜的存在有利于 Ag^+ 还原为 Ag，对单质 Ag 的结晶有着积极的作用。图 2c 是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 颗粒的 TEM 照片，从图中可以清晰地看到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面粘附着大量球形



(a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$; (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$; (c) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})(\text{TEM})$

图 2 Ag 表面修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 的 SEM 和 TEM 照片

Fig.2 SEM and TEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (a), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ (b), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ (c)

的纳米 Ag 颗粒, 并且可以观察到主相颗粒外围还包裹着一层不连续的絮状碳膜。这从另一个角度说明成功合成出了 Ag 表面修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 材料。

图 3 给出了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 在 1.0~2.2 V 电压范围内, 1C 倍率下的首次充放电曲线。从图中可以看出, 试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 的放电平台比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 试样的略高, 说明其电极在较大倍率下充放电的极化程度较小。1C 倍率下, 试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 和试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 首次放电容量分别为 140 和 164 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 表明 Ag 的表面修饰对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 材料的电导率有着积极的影响, 有利于减小材料电极极化程度, 提高活性材料的利用率, 增加了颗粒之间的电子传导速率从而使其充放电容量得到显著改善。

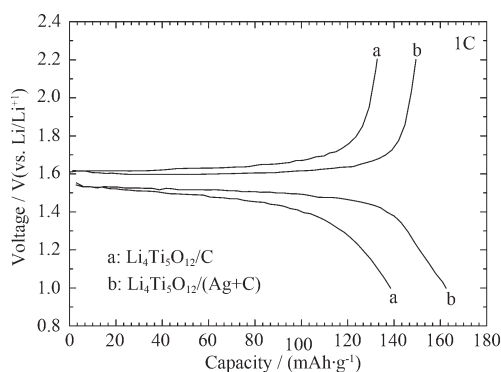


图 3 Ag 表面修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 在 1C 倍率下的首次充放电曲线

Fig.3 Initial discharge-charge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ at 1C rate

图 4 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 在 0.5C 和 1C 倍率下的循环放电容量曲线。从图中分析可得, 试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 的循环稳定性较好, 在 0.5C 倍率下, 经过 15 个循环后, 放电容量维持在 170 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 在 1C 倍率下, 经过 35 个循环后, 材料的放

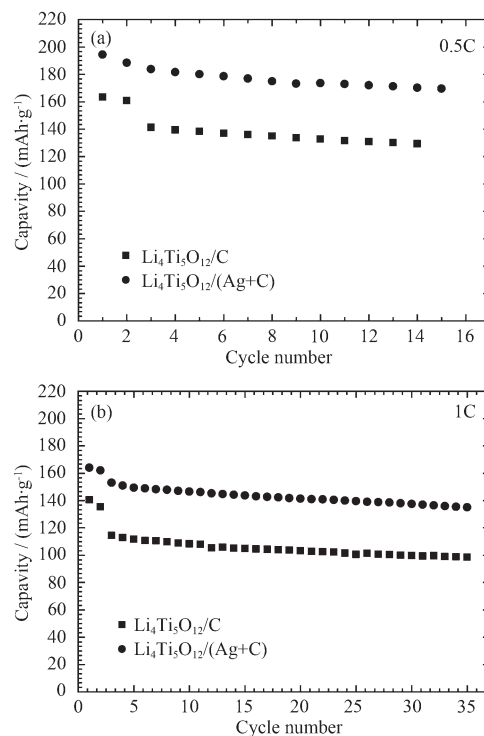


图 4 Ag 表面修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 在 0.5C 和 1C 倍率下的循环放电容量曲线

Fig.4 Cycle performance of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples at rates of 0.5C(a) and 1C(b)

电容量维持在 130 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。然而, 在 1C 倍率下, 材料的放电容量仍存在一定程度的衰减, 这可能是因为材料中的单质银散落在颗粒表面而未形成分布均匀的致密网络的缘故。于此同时, 从图中可以看出, 试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 和试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 在 1C 放电倍率下第 3 个循环处有一个比较明显的容量下降, 随后容量保持平稳。经分析, 这是由于在电池测试的过程中环境温度的改变而造成的。

图 5 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 在扫描速度为 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的前 3 次循环伏安曲线, 电压扫描范围为 0.4~2.8 V。图 5b 与图 5a 相比, 前 3 次的循

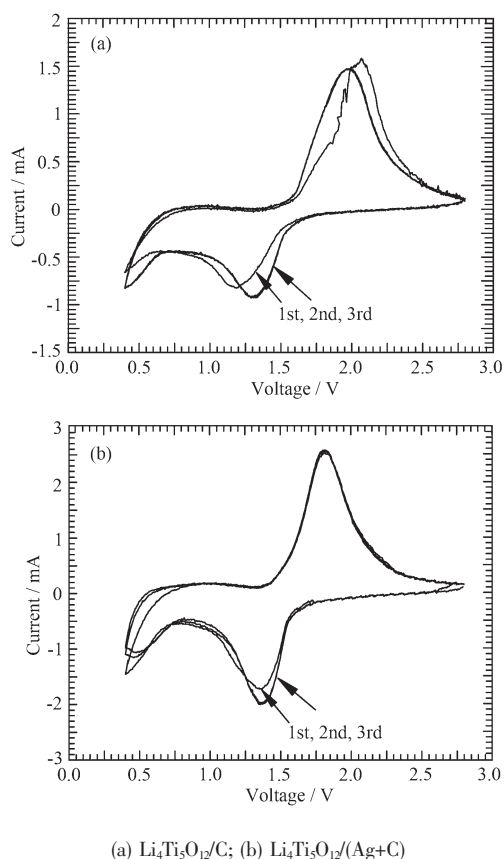


图 5 Ag 表面修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 在扫描速度为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的前 3 次循环伏安曲线

Fig.5 Initial three cyclic voltammograms for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ at scanning rate of $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

环伏安曲线重合度较好,峰形也更加尖锐,面积基本相等,且脱嵌锂峰值的电位差较小,说明 Ag 和 C 的共同添加有效地减小了 Li^+ 扩散的阻力,增加了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的整体电导率,使 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电化学反应的极化程度减小,进而优化了材料的电化学性能。材料在较大电流下的电化学反应可逆性得到了一定程度的提高,电极的可逆性得到了改善,预示着材料具有良好的充放电循环性能。这与前述的充放电性能测试结果相一致。此外,0.5 V 附近出现的还原峰则对应于 CTC 效应^[16]。

图 6 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 的交流阻抗图谱。如图所示,试样的阻抗谱都由 1 个位于高频区的半圆和 1 条位于低频区的直线构成,说明试样具有相似的阻抗特征。在高频区域的半圆实际上是由弥散效应导致的 1 个大半圆覆盖了 1 个小半圆形成的,对应于电解液和负极材料之间电化学反应,包括 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面形成的固体电解质相界面膜(SEI 膜)的传输电阻、膜与电解液之间的界面电

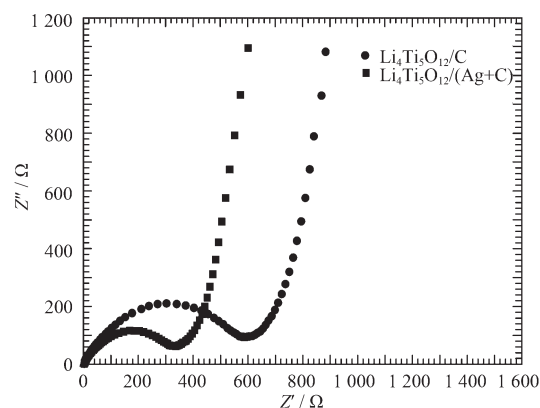


图 6 Ag 表面修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 的交流阻抗谱

Fig.6 Electrochemical impedance plot at room temperature for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$

阻,电荷转移电阻、电极与溶液界面的双电层电容,颗粒与颗粒之间的接触电阻等。低频区倾斜的直线代表的是 Warburg 阻抗,这是由 Li^+ 在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料中的扩散引起的,倾斜角偏离 45° 主要是由于 Li^+ 在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 体相晶格中的累积和消耗所产生的嵌入电容所引起的^[17]。试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 高中频半圆的试 Z' 比试样 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的要小,说明 Ag 和 C 的共同添加使 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料的电荷转移阻抗大大减小了,即降低了电极反应过程的阻力,从而对于提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电化学性能起到了一定的积极作用。

3 结 论

以 Li_2CO_3 、 TiO_2 为原料,葡萄糖为 C 源, AgNO_3 为添加剂,采用固相煅烧的方法,合成出了亚微米级的,粒度均匀且具有理想尖晶石结构的 Ag 表面修饰电极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 。均匀散落在颗粒表面的大量球形的,粒径在 50~150 nm 范围内的 Ag 颗粒,有利于增加电子的传导速率进而提高材料的电导率。C 的存在对 Ag 单质的结晶过程有积极的促进作用, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 颗粒表面散落大量的 Ag 颗粒。进而更大程度地提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的总体电导率,有效地改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能。1C 倍率下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$ 材料的首次放电容量达到了 $164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(5):1431~1435
- [2] Su J. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**:2869~2876

- [3] Zaghbi K, Simoneau M, Armand M, et al. *J. Power Sources*, **1999**,**81**~**82**:300~305
- [4] Marnix W, Ernst R H van Eck, Arno P M Kentgens, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2009**,**113**:224~230
- [5] Mastatodhi M, Staoshi U, Eriko Y, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**101**:53~59
- [6] Wang D, Xu H Y, Gu M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**,**11**,50~53
- [7] Ge H, Li N, Li D Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:6324~6326
- [8] Prosini P P, Mancini R, Petrucci L, et al. *Solid State Ionics*, **2001**,**144**:185~192
- [9] Gao Jian, Ying Jierong, Wan Chunrong. *J. Power Sources*, **2007**,**166**:255~259
- [10] Dominko R, Gaberscek M, Bele M, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**,**27**:909~913
- [11] GAO Jian(高 剑), YING Jie-Rong(应皆荣), JIANG Chang-Yin(姜长印), et al. *J. Inorg. Mater.*(*Wuji Cailiao Xuebao*). **2009**,**24**(1):139~142
- [12] Yi T F, Su J, Zhu Y R, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**:91~94
- [13] Huang S, Wen Z Y, Zhu X J, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **165**:408~412
- [14] HE Ze-Qiang(何则强), LIU Wen-Ping(刘文萍), XIONG Li-Zhi(熊利芝), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*). **2007**,**23**(4):733~737
- [15] YE Jing-Ya(叶静雅), ZHAO Xin-Bing(赵新兵), YU Hong-Ming(余红明), et al. *J. Funct. Mater.*(*Gongneng Cailiao*). **2007**(plus): 1423~1425
- [16] Yao X L, Xie S, Nian H Q, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**, **465**:375~379
- [17] CAO Chu-Nan(曹楚南), ZHANG Jian-Qing(张鉴清). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*(电化学阻抗谱导论). Beijing: Beijing Press, **2004**.90~91