

## Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C 复合材料的制备及性能

于小林<sup>1</sup>, 吴显明<sup>1,2\*</sup>, 丁心雄<sup>1</sup>, 李叶华<sup>1</sup>, 刘立瑶<sup>1</sup>, 吴贤钊<sup>1</sup>, 石青锋<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:** 以葡萄糖为碳源, 以 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 为原料, 采用原位复合法制得不同碳质量分数的锂离子电池复合负极材料 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C。通过 X 射线衍射和扫描电子显微镜对复合材料的结构及表面形貌进行了表征, 采用恒流充放电和电化学阻抗等技术对复合材料进行电化学性能测试。结果表明: Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C 没有杂相, 颗粒均匀。其中, 碳质量分数为 3% 的复合材料在 0.5 C 下的首次放电比容量最高, 为 185.9 mA·h/g, 循环 50 次后, 其放电比容量仍为 161.5 mA·h/g, 容量保持率为 86.9%; 在 4.0 C 下, 其首次放电比容量为 106.9 mA·h/g。与其他样品相比, 碳质量分数为 3% 的复合材料循环伏安氧化还原峰电位相差为 278.6 mV, 溶液阻抗为 6.198 Ω, 电荷转移电阻为 187.2 Ω, 电化学性能最好。

**关键词:** 锂离子电池; Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; 表面修饰; 电化学; 原位复合法; 有机电化学与工业

**中图分类号:** TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2018)07-1216-05

## Preparation and Electrochemical Performances of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C Composite Materials

YU Xiao-lin<sup>1</sup>, WU Xian-ming<sup>1,2\*</sup>, DING Xin-xiong<sup>1</sup>, LI Ye-hua<sup>1</sup>,  
LIU Li-yao<sup>1</sup>, WU Xian-zhao<sup>1</sup>, SHI Qing-feng<sup>1</sup>

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

**Abstract:** Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C with different mass fractions of carbon were prepared by in-situ composite method using glucose as carbon sources, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> as starting materials. The structure and surface morphology of the prepared composite materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The electrochemical performances were investigated using constant-current charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the synthesized Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-C composite particles were homogeneous without impure phase. Among these samples, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> with 3% mass fraction of carbon showed the highest first discharge capacity of 185.9 mA·h/g when discharging at 0.5 C rate, and the specific capacity remained 161.5 mA·h/g after 50 cycles with a capacity retention of 86.9%. However, the first specific discharge capacity was 106.9 mA·h/g when discharging at 4.0 C rate. Compared with the other samples, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> with 3% mass fraction of carbon gave the smallest potential difference of 278.6 mV between the oxidation and reduction reaction. Its solution impedance was 6.198 Ω, and charge transfer resistance was 187.2 Ω. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> with 3% mass fraction of carbon exhibited the best electrochemical performances.

**Key words:** lithium-ion batteries; Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; surface modification; electrochemistry; in situ composite method; electro-organic chemistry and industry

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (21263004,51762016); Graduate School Research Project of Jishou University (Jdy16017); Postgraduate Research and Innovation Project of

收稿日期: 2017-06-14; 定用日期: 2017-11-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170490

基金项目: 国家自然科学基金(21263004,51762016); 吉首大学研究生校级科研项目(Jdy16017); “锰锌钒产业技术”协同创新中心研究生科研创新课题; 吉首大学化学化工学院研究生专项科研课题

作者简介: 于小林(1991—),女,硕士生。联系人: 吴显明(1967—),男,博士,教授,电话:0743-8563911, E-mail: xianmingwu@163.com。

Collaborative Innovation Center of Manganese-Zinc-Vanadium Industrial Technology; Postgraduate Research Project of College of Chemistry and Chemical Engineering of Jishou University

目前,商业化锂离子电池负极材料多为碳材料。但碳材料存在安全性能差、容易引起火灾等缺点<sup>[1-2]</sup>。钛酸锂 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 以下简称 LTO) 是一种循环性能优良的“零应变”材料,其理论放电比容量为  $175 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 工作电位为  $1.56 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), 该材料可避免固体电解质界面膜 (SEI) 的形成, 以及电解液的分解<sup>[3-4]</sup>, 被认为是最具商业价值的锂离子电池负极材料之一。但 LTO 电导率低, 锂离子扩散系数小, 导致其大倍率性能较差<sup>[5]</sup>。

改善 LTO 倍率性能的常用方法有颗粒细化、离子掺杂、表面包覆导电相材料 (如 Ag、Cu、C 等) 及复合改性等<sup>[6-11]</sup>。其中, 碳包覆是一种有效的改性方法。目前, 大多数文献以蔗糖、葡萄糖、淀粉、柠檬酸、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 等为碳源来合成复合材料 LTO/C。比如, Ren<sup>[10]</sup> 等以 PVP 为碳源, 采用固相法合成 LTO/C 复合材料, 但 PVP 为碳源合成成本较高。叶静雅<sup>[12]</sup> 以葡萄糖为碳源, 采用非原位复合法合成 LTO/C, 但该法存在合成时间长, 且大倍率下稳定性差等缺点。王姣丽<sup>[13]</sup> 以葡萄糖为碳源, 采用非原位固相法制备 LTO/C, 但制得的样品团聚现象较为严重。

基于此, 本文以廉价的葡萄糖为碳源, 以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  为原料, 采用原位复合法合成 LTO-C 复合负极材料, 并对其结构、形貌及电化学性质进行了考察。本文的结果对制备性能优良的锂离子电池负极材料具有一定的理论指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、葡萄糖 (AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 无水乙醇 (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。

SKC-6-12 型节能程控管式炉 (杭州卓驰仪器有限公司); D/max-III A 型 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司); S-3400 N 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); CHI660E 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司); BST-5V5 mA 型电池性能测试系统 (深圳市新威尔电子有限公司)。

### 1.2 合成

按锂与钛物质的量比为 4.2 : 5.0 称取  $0.6206 \text{ g}$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $1.5978 \text{ g}$   $\text{TiO}_2$ , 倒入研钵, 分别加入  $0.0468$ 、 $0.1425$ 、 $0.2413$ 、 $0.5086 \text{ g}$  的葡萄糖, 使合成产物中

碳的质量分数分别为 1%、3%、5% 和 10%。再加入少量无水乙醇作为分散剂, 充分研磨, 在氩气气氛下以  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升到  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 10 h, 自然冷却至室温, 得到不同碳质量分数的 LTO-C, 分别记为 LTO-C 1%、LTO-C 3%、LTO-C 5%、LTO-C 10%。

### 1.3 表征

采用 EDS 能谱和热重技术检测样品中碳的质量分数; 采用 X 射线衍射仪进行样品的物相分析 [Cu 靶  $K_\alpha$  辐射, 管电压  $30 \text{ kV}$ , 管电流  $20 \text{ mA}$ , 扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度  $6 (^\circ)/\text{min}$ ]; 采用扫描电子显微镜对合成样品进行形貌分析。

### 1.4 电池的组装

将 LTO-C、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯按质量比 8 : 1 : 1 混合后, 加入溶剂 *N*-甲基-2-吡咯烷酮, 湿磨成均匀浆料, 然后涂敷在 Cu 箔上。在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 4 h, 经裁剪 (直径  $14 \text{ mm}$ ) 作为电极。金属锂片作为对电极, 隔膜为微孔聚丙烯膜 (Celgard 2400), 电解液为  $1 \text{ mol/L}$   $\text{LiPF}_6$  溶液 (碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯的体积比为 1 : 1), 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2023 型纽扣电池。

### 1.5 电化学性能测试

采用恒流充放电测试仪在不同的倍率下对电池进行恒流充放电测试, 电压范围为  $1.0 \sim 2.5 \text{ V}$ 。采用电化学工作站对电池进行交流阻抗和循环伏安测试, 其中, 交流阻抗测试频率范围为  $0.01 \sim 100 \text{ kHz}$ , 循环伏安测试电压范围为  $1.0 \sim 2.5 \text{ V}$ , 扫描速率为  $0.1 \text{ mV/s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析

不同碳质量分数 LTO-C 的 X 射线衍射图见图 1。

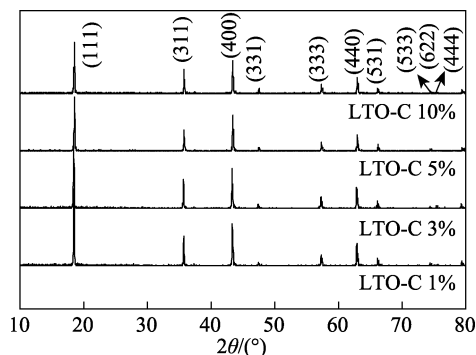
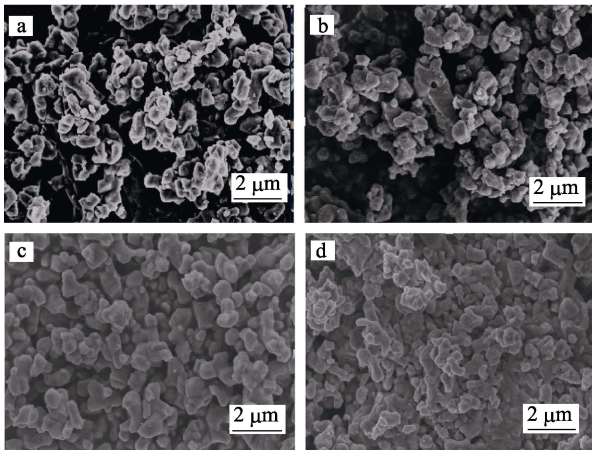


图 1 不同碳质量分数 LTO-C 的 X 射线衍射图  
Fig. 1 XRD patterns of LTO-C with different mass fractions of carbon

由图 1 可见, 4 个样品在  $2\theta$  为  $18.8^\circ$ 、 $35.6^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $47.4^\circ$ 、 $57.2^\circ$ 、 $62.8^\circ$ 、 $66.1^\circ$ 、 $74.3^\circ$ 、 $75.4^\circ$ 、 $79.3^\circ$  处均出现了衍射峰, 分别对应 LTO 的 (111)、(311)、(400)、(331)、(333)、(440)、(531)、(533)、(622) 和 (444) 晶面衍射, 4 个样品均无杂峰存在, 说明合成的产物均为纯相结构 LTO-C。所有样品均没有检测到碳的特征峰, 这可能是由于样品中碳的含量较少, 样品表面包覆的碳为无定形碳。

### 2.2 扫描电子显微镜分析

不同碳质量分数 LTO-C 的扫描电镜照片见图 2。由图 2 可知, 合成的粉末晶粒表面较为光滑, 分散性较好, 晶粒大小均匀, 晶粒尺寸约为 500 nm。当碳质量分数较低时, 合成的粉末无明显的团聚现象, 当碳质量分数达到 10 % 时, 合成粉末团聚较严重。



a—LTO-C 1%; b—LTO-C 3%; c—LTO-C 5%; d—LTO-C 10%

图 2 不同碳质量分数 LTO 的扫描电镜照片

Fig. 2 Scanning electron micrographs of LTO powders with different mass fractions of carbon

### 2.3 EDS 能谱分析

不同碳质量分数 LTO-C 粉末的能谱图见图 3。

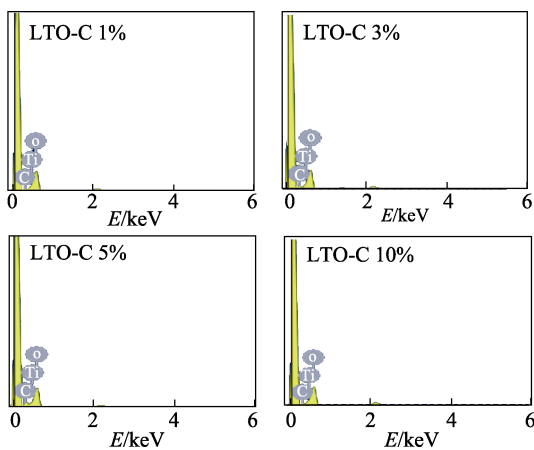


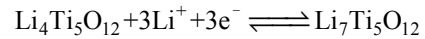
图 3 不同碳质量分数 LTO 的 EDS 能谱图

Fig. 3 Energy spectra of LTO with different mass fractions of carbon

由图 3 可知, 4 个样品均有碳元素存在, 样品 LTO-C 1%、LTO-C 3%、LTO-C 5% 和 LTO-C 10% 表面包覆的碳质量分数依次为 0.95%、2.93%、4.89% 和 9.94%。

### 2.4 电化学性能分析

不同碳质量分数 LTO-C 组装成的电池在 0.5 C 下的首次充放电曲线见图 4。由图 4 可见, 4 个样品都有两个明显的充放电平台, 这两个平台分别对应着如下的氧化还原反应。



由图 4 可知, LTO-C 1%、LTO-C 3%、LTO-C 5% 和 LTO-C 10% 的首次放电比容量分别为 165.6、185.9、162.3 和 137.8 mA·h/g, 对应的库伦效率(放电比容量与充电比容量的比值)为 105.7%、107.8%、107.5% 和 107.9%。LTO-C 3% 具有最高的放电比容量。

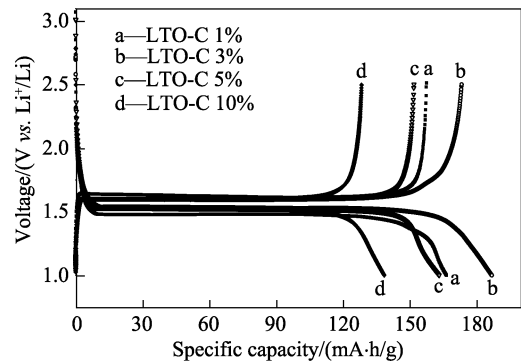


图 4 不同碳质量分数 LTO-C 在 0.5 C 下的首次充放电曲线  
Fig. 4 Charge and discharge curves of LTO-C with different mass fractions of carbon at 0.5 C rate

不同碳质量分数 LTO-C 在 0.5 C 下的循环性能曲线见图 5。由图 5 可知, 循环 50 次后, LTO-C 1%、LTO-C 3%、LTO-C 5% 和 LTO-C 10% 的放电比容量分别为 154.0、161.5、128.1 和 116.1 mA·h/g, 对应的容量保持率依次为 93.0%、86.9%、78.9% 和 84.3%。随着碳质量分数的增加, 复合材料的电化学性能先变好后变差。原因可能是碳作为电子导体, 提高了材料的导电性, 但是碳质量分数过低, 改善

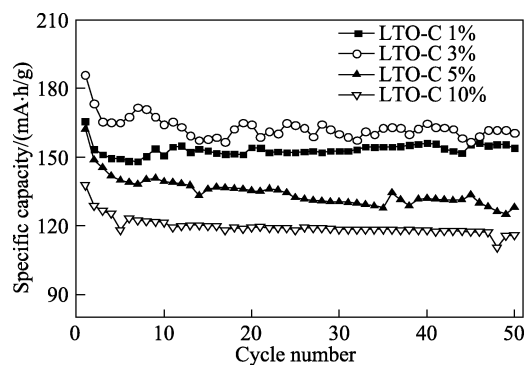


图 5 不同碳质量分数 LTO-C 在 0.5 C 下的循环性能曲线  
Fig. 5 Cycling performance curves of LTO-C with different mass fractions of carbon at 0.5 C rate

效果不明显, 碳质量分数过高, 容易使样品团聚, 活性材料的含量降低, 使得样品的电化学性能较差<sup>[14]</sup>。所以, LTO-C 3% 的电化学性能最优。

LTO-C 3% 在不同倍率下的充放电曲线和循环性能曲线分别见图 6a、b。由图 6a 可知, 样品 LTO-C 3% 在 0.5、1.0、2.0 和 4.0 C 倍率下的放电比容量分别为 180.7、144.6、126.2 和 106.9 mA·h/g。由图 6b 可知, 随着放电倍率的增大, 放电比容量阶梯状下降, 当再次回到 0.5 C 时, 放电比容量仍高达 156.8 mA·h/g。从图 6b 还可看出, 除首次循环外, 其他循环次数的库伦效率均接近 100%。可见合成的 LTO-C 3% 具有较好的倍率性能。

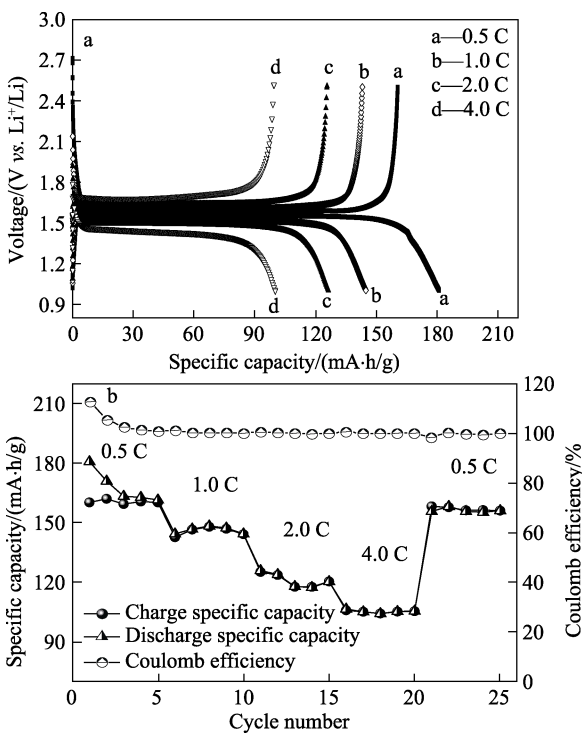


图 6 LTO-C 3% 在不同倍率下的首次充放电曲线 (a) 和循环曲线 (b)

Fig. 6 (a) charge and discharge curves and (b) cycling performance curves of LTO-C 3% at different charge-discharge rates

不同碳质量分数 LTO-C 的循环伏安曲线见图 7, 每个样品循环 3 次。

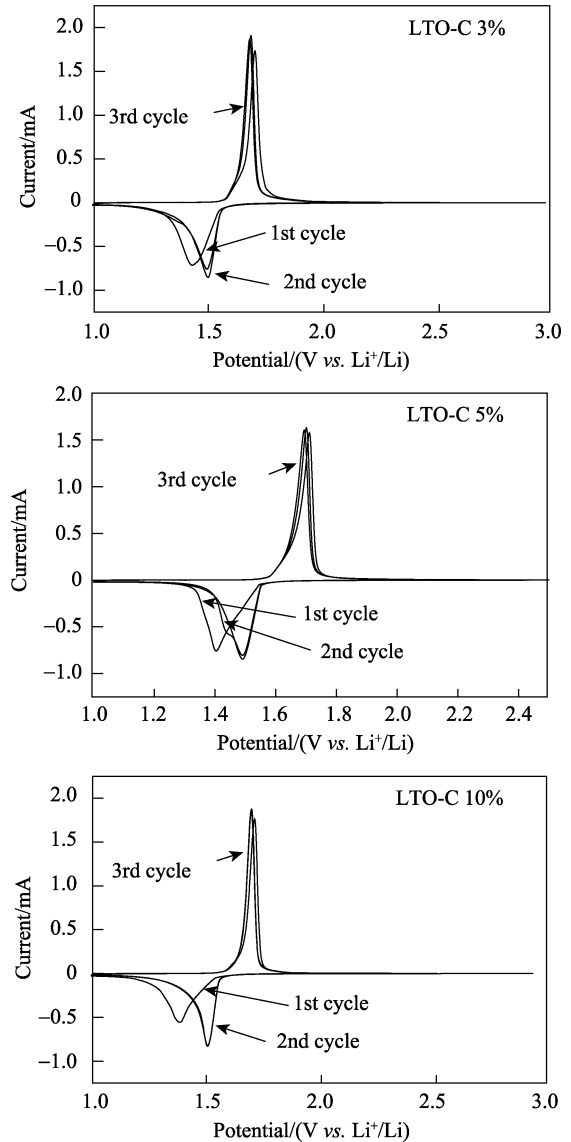
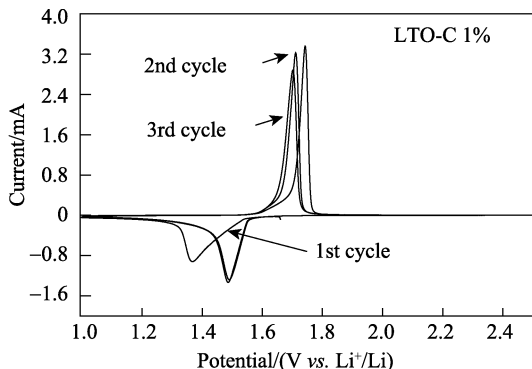


图 7 不同碳质量分数 LTO-C 的循环伏安图

Fig. 7 Cyclic voltammograms of LTO-C with different mass fractions of carbon

由图 7 可知, 每个样品均有 1 对非常明显的氧化还原峰, 分别对应  $\text{Li}^+$  嵌入和脱出 LTO 晶格。由图 7 看出, 除首次循环外, 第 2 次和第 3 次循环曲线能较好重合, 说明随着循环次数增加, 复合材料的可逆性逐渐变好。图 7 还可看出, LTO-C 3% 循环伏安曲线 (图 7b) 第 1 次循环中的氧化还原峰电位差为 278.6 mV, 小于其他 3 个样品 (LTO-C 1% 的电位差为 362.1 mV, LTO-C 5% 的电位差为 322.2 mV, LTO-C 10% 的电位差为 331.8 mV), 样品 LTO-C 3% 的峰电流为 1.985 mA, 说明 LTO-C 3% 具有更好的电化学可逆性和大倍率性能。

不同碳质量分数 LTO-C 循环前的交流阻抗曲线及其等效电路图见图 8。由图 8 可知, 4 种样品的交流阻抗曲线均由 1 个半圆和 1 条斜直线组成。中高频区的半圆代表电荷转移过程, 可由此模拟计算出

电荷转移电阻  $R_{ct}$ ；低频区的斜线代表 Warburg 扩散过程<sup>[15]</sup>，可由此模拟计算出 Warburg 阻抗  $R_w$ ，等效电路中的  $R_s$  为溶液阻抗， $CPE$  代表电容。不同碳质量分数 LTO-C 循环前的  $R_s$  和  $R_{ct}$  见表 1。由表 1 可知，LTO-C 3% 的电荷转移电阻最小，说明锂离子在样品 LTO-C 3% 中嵌入和脱出比在其他 3 个样品中更为容易。

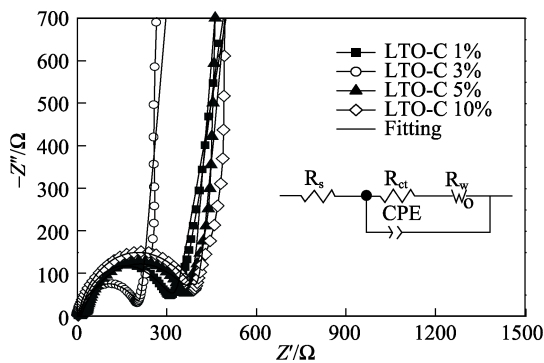


图 8 不同碳质量分数 LTO-C 循环前的交流阻抗曲线及等效电路图

Fig. 8 Electrochemical impedance spectra before cycling for the LTO-C with different mass fractions of carbon

表 1 不同碳质量分数 LTO-C 循环前的  $R_s$  和  $R_{ct}$

Table 1 Values of  $R_s$  and  $R_{ct}$  of the LTO-C with different mass fractions of carbon before cycling

	$R_s/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$
LTO-C 1%	10.440	278.5
LTO-C 3%	6.198	187.2
LTO-C 5%	12.178	378.0
LTO-C 10%	12.550	387.7

### 3 结论

采用原位复合法制得的锂离子电池负极材料 LTO-C 无杂相存在，颗粒表面较光滑，大小均匀，晶粒尺寸约为 500 nm。与其他 3 个样品相比，LTO-C 3% 在 0.5 C 下首次放电比容量最高，为 185.9 mA·h/g。在 4.0 C 下，LTO-C 3% 的首次放电比容量为 106.9 mA·h/g。循环伏安显示，LTO-C 3% 的氧化还原峰电位差为 278.6 mV，峰电流为 1.985 mA。交流阻抗显示，LTO-C 3% 的电荷转移电阻最小， $R_{ct}$  为 187.2 Ω。合成的复合负极材料中，LTO-C 3% 的电化学性能最优。接下来可以对 LTO 进行离子掺杂和表面修饰，

以进一步提高该材料的倍率性能和循环性能，使其成为最具潜力的锂离子电池负极材料之一。

### 参考文献：

- [1] Qi L, Chen S, Xin Y, *et al.* Self-supported  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanosheet arrays for lithium ion batteries with excellent rate capability and ultralong cycle life[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(6): 1924-1930.
- [2] Liu G, Zhang R, Bao K, *et al.* Synthesis of nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium ion batteries by a biphasic interfacial reaction route[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(9): 11468-11472.
- [3] Wang J, Liu X M, Yang H, *et al.* Characterization and electrochemical properties of carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared by a citric acid sol-gel method[J]. *J Alloy Compd*, 2011, 509(3): 712-718.
- [4] Farmann A, Waag W, Marongiu A, *et al.* Critical review of on-board capacity estimation techniques for lithium-ion batteries in electric and hybrid electric vehicles[J]. *J Power Sources*, 2015, 281: 114-130.
- [5] Kamata M, Fujine S, Yoneda K, *et al.* Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  by means of neutron radiography[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 123(1): 165-172.
- [6] Lu P, Huang X, Ren Y, *et al.*  $\text{Na}^+$  and  $\text{Zr}^{4+}$  Co-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode materials with superior electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *Rsc Advances*, 2016, 93(6): 90455-90461.
- [7] Wu Xianming (吴显明), Xiao Zhuobing (肖卓炳), Ma Mingyou (麻明友). Preparation and characterization of  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4/\text{Ag}$  composites by sol-gel method[J]. *Fine Chemicals*, 2010, 27(8): 751-754, 759.
- [8] Wang Wei (王蔚), Cao Gaoshao (曹高劼), Ye Jingya (叶静雅). Preparation and electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Ag}+\text{C})$  composites by solid phase method[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2009, 25(12): 2151-2155.
- [9] Wang Y Y, Hao Y J, Lai Q Y, *et al.* A new composite material  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-SnO}_2$  for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2008, 14(1): 85-88.
- [10] Ren Y, Peng L, Huang X, *et al.* In-situ synthesis of nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite as an anode material for Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 274: 83-87.
- [11] Jiang Zhijun (蒋志军), Liu Kaiyu (刘开宇), Chen Yunyang (陈云扬). Preparation and electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$  composites[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2011, 27(2): 239-244.
- [12] Ye Jingya (叶静雅). Synthesis and electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium ion batteries by solid phase method[D]. Zhejiang(浙江): Zhejiang University(浙江大学), 2008.
- [13] Wang Jiaoli (王姣丽). Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode material by two-step calcination reaction and study on modification of carbon coating[D]. Changsha(长沙): Central South University(中南大学), 2009.
- [14] Geng Hailong (耿海龙), Wu Jun (吴军), Ju Hua (鞠华). Effect of carbon content on electrochemical properties of  $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$  materials[J]. *J Funct Mater*, 2013, 44(2): 191-193.
- [15] Jin B, Jin E M, Park K H, *et al.* Electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$ -multiwalled carbon nanotubes composite cathode materials for lithium polymer battery[J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10(10): 1537-1540.