

功能材料

钇掺杂钛酸锂/氧化石墨烯纳米复合材料的 合成与电化学性能

闫共芹, 袁沂东, 祝玉婷

(广西科技大学 机械与汽车工程学院, 广西 柳州 545616)

摘要: 以氧化石墨烯 (GO) 为基底, 钛酸四丁酯、一水合氢氧化锂、六水合硝酸钇为原料, 十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂, 采用溶剂热法合成前驱体, 在 N_2 气氛保护下高温煅烧合成了钇掺杂钛酸锂/氧化石墨烯纳米复合材料。采用 SEM、XRD、EDS、Raman 对复合材料进行了形貌、结构和成分表征。将复合材料用作锂离子电池负极材料, 采用循环伏安法、恒流充放电循环法研究了其电化学性能。结果表明, 片状钛酸锂包覆在氧化石墨烯片上形成了钇掺杂钛酸锂/氧化石墨烯纳米复合材料。在 100 mA/g 的电流密度下, 钇掺杂量为 8% (以钛酸锂的物质的量为基准, 下同) 的纳米复合材料的首次放电比容量为 145.5 mA·h/g, 经过 100 圈充放电循环后容量衰减几乎为 0, 经过 200 圈循环后容量衰减 1.59%, 经过 300 圈循环后容量衰减 3.24%, 与目前容量保持率只有 80% 左右的石墨负极相比有明显的改进。钇元素的掺杂和钛酸锂包覆氧化石墨烯形式的复合材料可以减小钛酸锂电极在充放电循环中的极化程度, 从而改善了材料的循环性能。

关键词: 钇掺杂钛酸锂/氧化石墨烯纳米复合材料; 溶剂热-煅烧合成; 锂离子电池; 负极材料; 电化学性能; 功能材料

中图分类号: TB34; TQ152 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0280-10

Synthesis and electrochemical properties of yttrium-doped lithium titanate/graphene nanocomposites

YAN Gongqin, XI Yidong, ZHU Yuting

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545616, Guangxi, China)

Abstract: Yttrium-doped lithium titanate/graphene oxide nanocomposites were synthesized by calcination of nanocomposite precursor, which was prepared by solvothermal method using graphene as base, tetrabutyl titanate, lithium hydroxide monohydrate and yttrium nitrate hexahydrate as raw materials, and hexadecyl trimethyl ammonium bromide as surfactant, at high temperature under the protection of N_2 atmosphere. The morphology, structure and composition of the nanocomposites obtained were then characterized by SEM, XRD, EDS, Raman spectroscopy. The nanocomposites were further used in lithium-ion battery as anode material, and their electrochemical properties were evaluated by cyclic voltammetry and constant current charge-discharge cycle method. The results showed that yttrium-doped lithium titanate/graphene nanocomposites had a morphology of graphene sheets coated with flake lithium titanate. Under a current density of 100 mA/g, the nanocomposites with a yttrium doping amount 8% (based on the amount of substance of lithium titanate, the same below) exhibited an initial discharge capacity of 145.5 mA·h/g, and its capacity fading was 0 after 100 charge-discharge cycles, 1.59% after 200 cycles, and 3.24% after 300 cycles, which was significantly improved compared with the graphite anode whose capacity retention rate was only about 80%. The doping of yttrium and graphene coated with lithium titanate reduced the polarization degree of lithium titanate electrode in the charge and discharge cycle and improved the cycle

收稿日期: 2022-06-12; 定用日期: 2022-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220545

基金项目: 广西自然科学基金 (2020GXNSFAA159024); 柳州市科技计划项目 (2018DH10507); 广西科技大学 2022 年硕士研究生创新项目 (GKYC202216)

作者简介: 闫共芹 (1982—), 男, 博士, 副教授, E-mail: ygq@gxust.edu.cn。

performance of the material.

Key words: yttrium-doped lithium titanate/graphene oxide nanocomposites; solvothermal-calcination synthesis; lithium-ion batteries; anode materials; electrochemical properties; functional materials

锂离子电池作为由传统能源到纯绿色能源的一种理想中间替代能源^[1], 其负极材料主要以碳基材料为主^[2-3], 存在首次充放电容量损耗大、放电电位较低, 容易出现“析锂”现象, 从而产生锂枝晶, 刺破电池隔膜, 导致锂离子电池短路等缺点^[4-6]。除了石墨负极材料之外, 其他常见的负极材料还有硅基^[7]、锡基^[8]等, 但是因其在充放电过程中体积变化大, 导致电极材料容量迅速衰落, 电池的循环性能较差。目前, 硅基和锡基负极材料尚处于实验室研究阶段^[9]。因此, 找寻一种嵌锂的电极电位高于碳, 且具有更高的比容量和较长的循环寿命、安全可靠的新型负极材料成为近年来的研究热点^[10]。

钛基材料因具有优异的循环稳定性和安全性等优点, 成为目前锂离子电池负极材料领域的研究热点^[11]。在钛基负极材料中, 钛酸锂因其独特的尖晶石结构, 在嵌入和嵌出锂离子时其结构上存在迁移通道, 以及结构中存在的空位为容纳锂离子提供了准确的位置, 且在充放电过程中体积变化非常小^[1-2,12], 因此, 钛酸锂是非常有潜力的负极材料。然而, 钛酸锂电导率较低, 严重限制了其在大电流密度下的充放电性能和大倍率性能^[1-2]。为了解决这个问题, 人们通过结构设计^[13]、元素掺杂^[14]、与高导电性材料复合^[15]等方法来提高钛酸锂的导电性。例如, 唐宇峰^[2]、SUN 等^[16]、DONG 等^[17]、荣冬霞等^[18]分别制备了由纳米片自组装而成的花状钛酸锂, 以其作为锂离子电池负极材料, 倍率性能得到了改善。薛冰^[19]采用 Mg^{2+} 掺杂碳材料复合改性钛酸锂, 提高了材料的电导率。BAI 等^[20]研究发现, 掺杂改性和复合可以较大程度提高钛酸锂材料的电化学性能, 在 0.6 C 的电流密度下, 循环 100 圈后电池的放电比容量较纯相钛酸锂提高了 120%, 在 10 C 的大电流密度下放电比容量较纯相钛酸锂提高了 128.4%。因此, 金属离子掺杂以及碳材料复合对于钛酸锂材料的电化学性能有显著提升作用^[21]。在众多掺杂元素中, 作为第三副族的钇元素可形成与钛离子半径大小相似的 Y^{3+} , 掺杂后材料的晶体结构变化不大, 因此易于掺杂成功。对于钛酸锂来说, Y^{3+} 的引入会使钛酸锂晶体中 Ti^{4+}/Ti^{3+} 的物质的量比变小^[22], 造成材料内部电荷的失衡, 产生氧空位, 氧空位作为离子载流子可使钛酸锂晶体中电子传输和收集速率加快, 从而提高了材料导电性。同时, 在保证材料的晶体结构整体稳定的前提下, Y^{3+} 的引

入还可以改变 Li^{+} 传输通道的路径和大小, 从而有效提高掺杂电极材料的电化学反应活性。此外, 钇元素在地壳中的含量较其他稀土元素多, 含钇元素的化合物种类也较多, 所以钇的获得较其他稀土元素更容易, 从而使其成为人们最早利用的稀土元素之一。中国是稀土大国, 含有钇元素的稀土产量居世界前列。因此, 掺杂钇元素的锂离子电池负极材料可以进一步巩固中国在锂电行业的龙头地位, 采用钇掺杂钛酸锂材料在锂离子电池负极材料领域具有广阔的应用前景和经济价值。

本文采用溶剂热法制备片状钛酸锂/氧化石墨烯复合材料前驱体, 在制备过程中引入 Y^{3+} 实现掺杂改性, 然后通过煅烧形成钇掺杂钛酸锂/氧化石墨烯复合材料。研究了复合材料的形貌和成分, 通过电化学性能测试研究了材料的充放电比容量、循环性能、倍率性能、电化学阻抗、循环伏安曲线以及不同电流密度下的极化程度, 研究了 Y^{3+} 掺杂与氧化石墨烯复合对钛酸锂电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

钛酸四丁酯、聚丙烯酰胺 (非离子型, 相对分子质量 1.0×10^7)、十六烷基三甲基溴化铵, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 一水合氢氧化锂、六水合硝酸钇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氧化石墨烯, 分析纯, 凯纳碳素新材料股份有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 导电炭黑、聚偏氟乙烯 (PVDF), 分析纯, 东莞市多普塑胶原料有限公司; *N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 分析纯, 上海五联化工厂有限公司; 实验用水为自制去离子水; 2500 型聚丙烯微孔薄膜, 美国 Celgard 公司。

SIGMA 型场发射扫描电子显微镜, 德国 Carl Zeiss 公司; X-Max 扫描电子显微镜附带的 X 射线能谱仪, 英国 Oxford 公司; DX-2007 X 射线衍射分析仪, 丹东浩元仪器有限公司; Xpior AINV 多功能拉曼及成像光谱仪, 法国 HORIBA 科技公司; CT2001/3001A 型电池测试系统, 武汉蓝电电子股份有限公司; Metrohm Autolab 204 型电化学工作站, 瑞士 Metrohm 公司; UNIlab pro 型手套箱, 德国布劳恩惰性气体系统有限公司。

1.2 制备

将 0.1 g 氧化石墨烯加入到 40 mL 去离子水中

搅拌 12 h, 得到混合液, 标记为溶液 A; 称量一水合氢氧化锂 0.4 g (9.2 mmol) 与六水合硝酸钪 0.02 g (0.052 mmol) 加入到 20 mL 去离子水中, 同时加入 0.05 g (0.16 mmol) 十六烷基三甲基溴化铵, 搅拌 1 h, 直到形成稳定的溶液, 记为溶液 B; 将 2.7 mL (密度为 0.996 g/cm³) 钛酸四丁酯 (8 mmol) 通过注射泵以 0.5 mL/min 的速度注入到 20 mL 无水乙醇中, 所得透明溶液标记为溶液 C。将溶液 A 和溶液 B 混合搅拌 0.5 h, 再通过注射泵将溶液 C 以 1 mL/min 的流速滴加到 A 和 B 的混合液中, 然后将得到的混合液在 50 °C 下搅拌蒸发至体积为 80 mL 并转移至 100 mL 的聚四氟乙烯内衬高压反应釜中, 在 180 °C 保持 14 h。水热反应结束后, 将分离得到的固体产物用无水乙醇和去离子水混合溶液洗涤 3 次, 在 50 °C 烘箱中干燥 24 h。将干燥后的固体产物研磨成细粉末, 在通氮气的管式炉中加热至 550 °C 保温 2 h, 得到钪掺杂量为 8% (以钛酸锂的物质的量为基准, 下同) 的钪掺杂钛酸锂/氧化石墨烯纳米复合材料 [LTO(Y)@RGO]。作为对照, 用类似方法制备单一的钛酸锂 (LTO)、钛酸锂/氧化石墨烯复合材料 (LTO@RGO) 以及钪掺杂量为 0%、2%、8%、20% 的钪掺杂钛酸锂 [LTO(Y)] 材料 Li₄Ti_{5-x}Y_xO₁₂ (x 代表材料中钪与钛酸锂的物质的量比)。

1.3 形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜 (扫描电压 10 kV) 测试样品的形貌; 利用 X 射线能谱仪 (EDS) 来表征材料的元素组成; 采用 X 射线衍射分析仪 (Cu 靶 K_α 射线, 测试电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描角度范围 10°~90°) 和多功能拉曼及成像光谱仪 (波长 532 nm, 测试范围 100~2000 cm⁻¹) 表征样品的结构。

1.4 电化学性能测试

将上述实验制得的材料与导电炭黑和 PVDF 以质量比为 7:2:1 的比例均匀混合, 将其加入 NMP 中制得均匀稳定的半液态浆料 (固液比 3:10, g:g), 将制得的浆料均匀涂覆到铜箔集流体上在 65 °C 下干燥 12 h, 然后将其裁成直径为 60 mm 的电极圆片, 以其为负极, 锂片作为对电极, 聚丙烯微孔薄膜为隔膜, 浓度为 1 mol/L 的六氟磷酸锂 (LiPF₆)/碳酸乙烯酯 (EC)+碳酸二乙酯 (DMC) (体积比为 1:1) 溶液为电解液, 在手套箱里组装成半电池并静置 12 h。采用电池测试系统测试电池的循环性能和倍率性能, 测试电压范围为 0.9~2.5 V, 电流密度 0.1~1.5 A/g; 采用电化学工作站测试锂离子电池的循环伏安 (CV) 曲线和电化学阻抗谱 (EIS), 采集电压范围为 0.005~3.0 V、扫描速度为 0.5 mV/s、采集频率为 0.01 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

利用场发射扫描电子显微镜对制得的材料进行了形貌表征, 结果如图 1 所示。从图 1 可以发现, 所有样品都包含片状钛酸锂。对于单一钛酸锂 (LTO, 图 1a), 纳米片的长度为 500~1000 nm, 宽度为 400~600 nm, 厚度为 20 nm 左右, 纳米片之间相互交联, 形成了不规则的花状小球。钪掺杂之后材料整体形貌变化不大 (图 1b, 钪掺杂量为 8%), 但纳米片的尺寸略小, 且完整性也不如未掺杂的钛酸锂。与氧化石墨烯复合之后, 钛酸锂纳米片以氧化石墨烯为基底层层包覆在氧化石墨烯上, 片状结构变得不明显, 如图 1c 所示。而钪掺杂钛酸锂/氧化石墨烯复合材料则为片状钛酸锂包覆在氧化石墨烯片上 (图 1d), 与没有钪掺杂的复合材料相比, 片状结构比较明显。还可以发现, 与单一钛酸锂相比, 钪掺杂钛酸锂/氧化石墨烯复合材料中的钛酸锂纳米片尺寸明显变小, 这是因为在引入碳材料氧化石墨烯后, 钛酸锂以氧化石墨烯为基底进行生长, 造成纳米片的高度集合, 使纳米片的生长受到限制。同时, 煅烧过程中氧化石墨烯的存在也限制了纳米片的生长。钛酸锂纳米片的尺寸变小会使其比表面积增大, 当用作负极材料时可以为锂离子脱嵌增加反应位点^[23]。

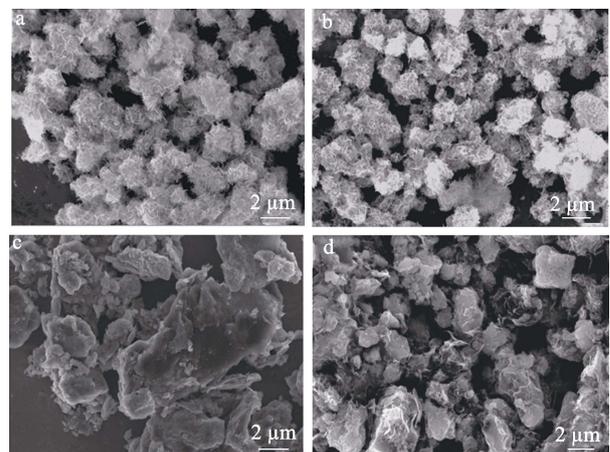


图 1 LTO (a)、LTO(Y) (b)、LTO@RGO (c) 和 LTO(Y)@RGO (d) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of LTO (a), LTO(Y) (b), LTO@RGO (c) and LTO(Y)@RGO (d)

为探究复合材料的生成过程, 对 LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 煅烧前的前驱物形貌进行了表征, 结果如图 2a、b 所示。从图 2 可以看出, 前驱物中片状的钛酸锂在氧化石墨烯基底生长, 但是两者又存在很大的不同。其中, 在 LTO@RGO 前驱物中的钛酸锂纳米片是以层层包覆的形式生长在氧化石墨烯表面并且具有一定的厚度, 而 LTO(Y)@RGO 前驱

物的钛酸锂纳米片量相对较少,且状态多是竖立的,这种形貌避免了钛酸锂片之间的直接接触,阻断材料高温煅烧时发生共熔,有效减少了材料的团聚^[23]。

为了验证钇元素的掺杂,通过 X 射线能谱仪对钇掺杂钛酸锂 [LTO(Y)] 和两种复合材料 [LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO] 进行了 EDS 能谱测试,结果如图 3 所示。

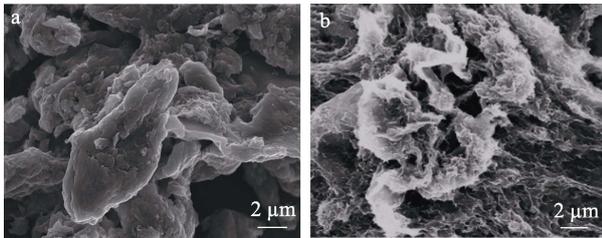


图 2 LTO@RGO (a) 和 LTO(Y)@RGO (b) 煅烧前的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of LTO@RGO (a) and LTO(Y)@RGO (b) before calcination

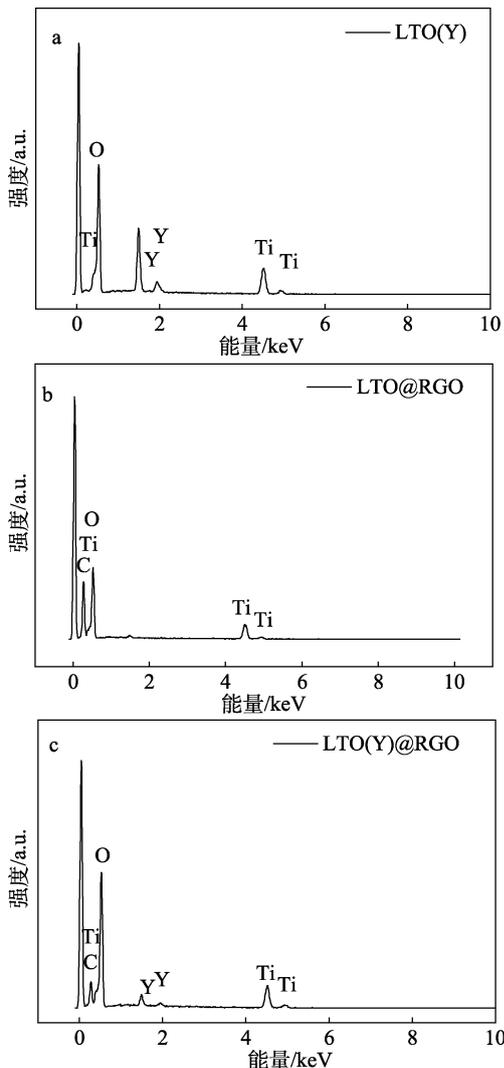
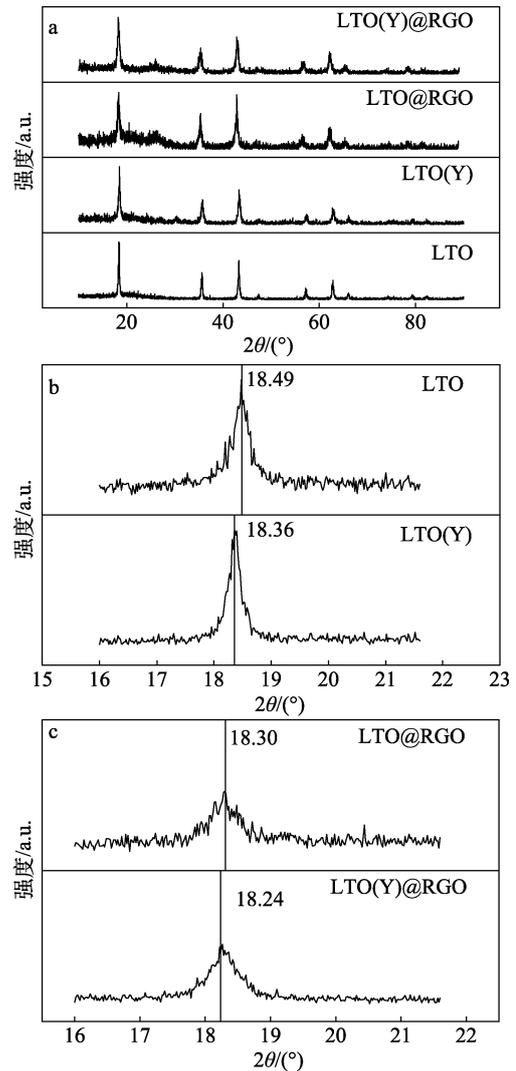


图 3 LTO(Y) (a)、LTO@RGO (b) 和 LTO(Y)@RGO (c) 的 EDS 谱图

Fig. 3 EDS spectra of LTO(Y) (a), LTO@RGO (b) and LTO(Y)@RGO (c)

从图 3a 可以看出, LTO(Y) 中包含 Y、O、Ti 元素。从图 3b 可以看出, LTO@RGO 中 C 元素的存在证明了 LTO 与氧化石墨烯成功复合。从图 3c 可以看出, LTO(Y)@RGO 中包含 Y、C、O、Ti 元素,证明钇元素的成功掺杂。结合两种复合材料的 EDS 谱图与 SEM 图可知,复合材料的外部为钛酸锂,基底为氧化石墨烯。

为了研究所制备材料的成分和钇掺杂的影响,对 LTO、LTO(Y) (钇掺杂量为 8%)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 进行了 X 射线衍射分析,结果如图 4 所示。



a—全谱图; b—LTO、LTO(Y) 的 (111) 晶面衍射峰的局部放大图; c—LTO@RGO、LTO(Y)@RGO (111) 晶面衍射峰的局部放大图

图 4 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of LTO, LTO(Y), LTO@RGO and LTO(Y)@RGO

从图 4a 可以看出,所有样品在 $2\theta=18.3^\circ$ 、 35.6° 、 43.2° 、 47.3° 、 57.2° 、 62.8° 和 66.1° 处都出现了明显的强衍射峰,分别对应钛酸锂 (JCPDS No.49-0207)

的(111)、(311)、(400)、(331)、(333)、(440)和(531)晶面,说明合成的钛酸锂具有较高的结晶度和纯度。同时,图 4a 中, LTO@RGO 与 LTO(Y)@RGO 在 $2\theta=26.2^\circ$ 处出现了不太明显的衍射宽峰,对应于氧化石墨烯的衍射峰,证明了钛酸锂与氧化石墨烯成功复合。为了进一步研究钇掺杂对 XRD 图谱的影响,对 4 种样品中钛酸锂的 (111) 晶面的衍射峰进行放大,结果如图 4b、c 所示。从图 4b、c 可以发现,钇元素的掺杂会造成钛酸锂 (111) 晶面的强衍射峰向小角度偏移。其中,单一材料 [LTO 和 LTO(Y)] 比复合材料 [LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO] 更明显,这说明钇元素的掺杂会使钛酸锂的晶胞参数发生变化,从而轻微改变钛酸锂的晶格常数,但是不影响钛酸锂晶体的结构,这证明少量 Y^{3+} 进入到了钛酸锂的晶胞结构之中,但没有改变其晶相^[24]。

为了进一步验证钇掺杂对钛酸锂 (111) 晶面衍射峰的影响,测试了不同 Y^{3+} 掺杂量 LTO(Y) 材料的 (111) 晶面衍射峰,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,对于掺杂后的材料 ($Li_4Ti_{5-x}Y_xO_{12}$),当 $x \leq 0.2$ 时,与未掺杂 Y^{3+} 的钛酸锂样品相比 (111) 晶面的衍射发生了偏移,说明钇元素的掺杂改变了 LTO 的晶体结构。当掺杂量较低 ($x \leq 0.02$) 时,掺杂后的 LTO 与未掺杂的 LTO 差别不大,说明掺杂比例较低时未对 LTO 的晶体结构产生影响。随着掺杂量的增加, (111) 晶面衍射峰向小角度偏移的量增加,且衍射峰变宽,说明 Y^{3+} 掺杂使 LTO 晶格参数发生改变,且掺杂会使 LTO 晶粒尺寸变小。当 $x=0.08$ 时,衍射角偏移在 0.5° 之内,说明这个掺杂比例使得 LTO 晶体只是发生轻微形变,并未改变 LTO 的整体晶体结构。当掺杂量的进一步增加,过量 Y^{3+} 掺杂使 LTO 晶体结构发生改变,不利于钛酸锂晶体保持原有稳定性^[24]。因此,本文中的 Y^{3+} 掺杂量最终选择 $x=0.08$ 。后文 LTO(Y) 中 Y^{3+} 掺杂量均为 8%。

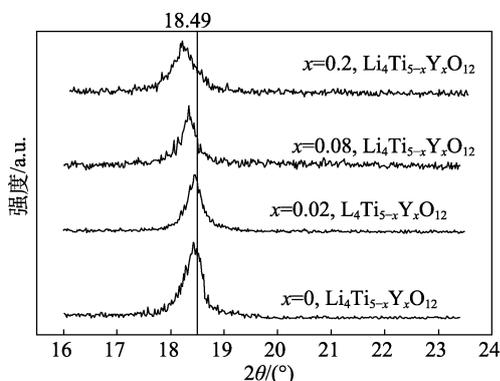
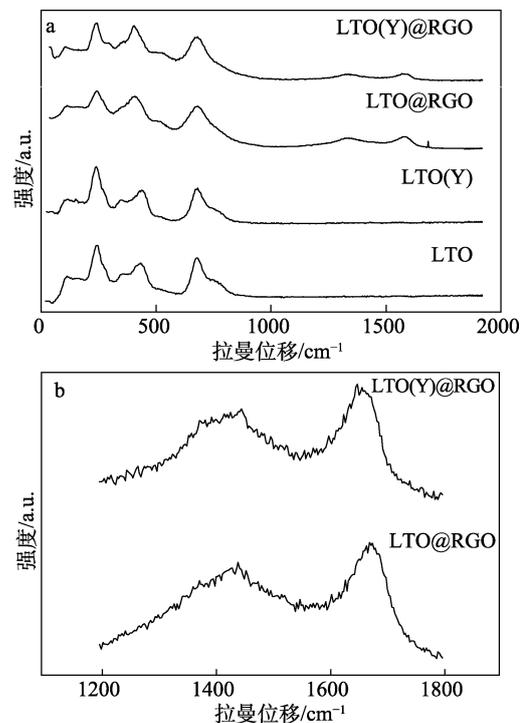


图 5 不同 Y^{3+} 掺杂量 LTO(Y) 的 (111) 晶面衍射峰
Fig. 5 Diffraction peaks of (111) crystal planes of LTO(Y) with different Y^{3+} doping amounts

为进一步验证材料的组成结构,对 LTO、

LTO(Y)、LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 进行了拉曼光谱测试,结果如图 6 所示。从图 6a 可以看出,所有样品都在 234、262、348、424、670 cm^{-1} 处出现了对应于钛酸锂的拉曼振动峰。LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 在 1330 和 1592 cm^{-1} 处出现了微弱的对应于氧化石墨烯中碳的振动峰。对 LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 两个样品的拉曼光谱图在 1200~1800 cm^{-1} 处进行局部放大,结果如图 6b 所示。从图 6b 可以发现,与氧化石墨烯进行复合的两个样品 [LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO] 在 1430 和 1670 cm^{-1} 处出现了碳 sp^2 的拉曼振动峰,分别为氧化石墨烯的 D 峰和 G 峰(分别代表碳类材料的无序碳排列矩阵和石墨化程度)。同时,LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 的 D 峰与 G 峰的峰强度比值都小于 1,说明复合材料中的氧化石墨烯没有发生晶型的改变,仍具有较高的石墨化程度,这有利于电子的迁移,从而增加其导电性^[25]。



a—全谱图; b—LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 在 1200~1800 cm^{-1} 处的局部放大图

图 6 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 的拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of LTO, LTO(Y), LTO@RGO and LTO(Y)@RGO

2.2 电化学性能考察

为探究钇掺杂以及氧化石墨烯复合对钛酸锂电化学性能的影响,对 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 进行了充放电循环测试。图 7 是在 100 mA/g 的电流密度和 0.9~2.5 V 的电压范围下 4 种材料的首次放电曲线。从图 7 可以看出,LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 的首次放电比

容量依次为 123.3、135.9、139.3、145.5 mA·h/g。相较于单一材料 LTO, 无论是钇掺杂还是氧化石墨烯复合都有效地提高了材料的首次放电比容量。其中, LTO(Y)@RGO 的首次放电比容量较 LTO 提高了 18.0%。由 2.1 节中 XRD 和 SEM 分析可知, 钇掺杂会使钛酸锂的晶体结构发生细微的改变, 使材料的微观结构呈现无序和分散状态, 从而增加材料中锂离子的脱嵌位点, 使得材料的首次放电比容量要比单一材料 LTO 有所提高。而氧化石墨烯的复合会改善材料的导电性, 提高电池离子传输的动力, 降低锂离子的迁移壁垒, 从而提高了材料的首次放电比容量^[24]。同时, 从图 7 可以发现, 由于钛酸锂材料的充放电是一个两相转变的过程, 4 种材料均在 1.55 和 1.62 V 左右出现了属于钛酸锂材料的特征放电平台和充电平台, 根据充放电平台的长度可知, 平台的容量贡献率都在 80%以上, 说明材料在脱嵌锂离子的过程稳定性较好。对比其他的金属掺杂离子, 如 Ni²⁺、W⁶⁺、Sn⁴⁺等, 掺杂后的钛酸锂在首圈均产生不可逆比容量, 并且放电平台发生改变。其中, W⁶⁺掺杂钛酸锂的放电平台变化最大^[26]。在倍率性能上, 钇掺杂钛酸锂/氧化石墨烯纳米复合材料在 10 C 左右的倍率下依然有 100 mA·h/g 放电比容量, 对比 Ni²⁺、W⁶⁺、Sn⁴⁺ 3 种元素掺杂有了很大的提高。

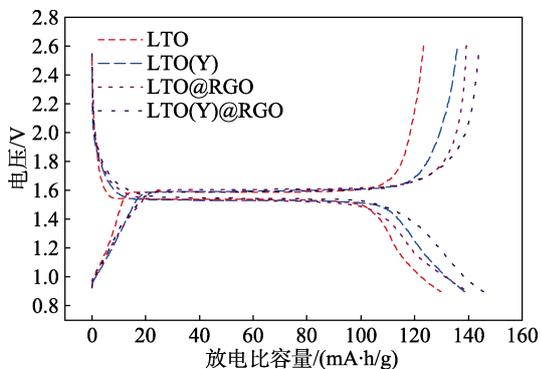
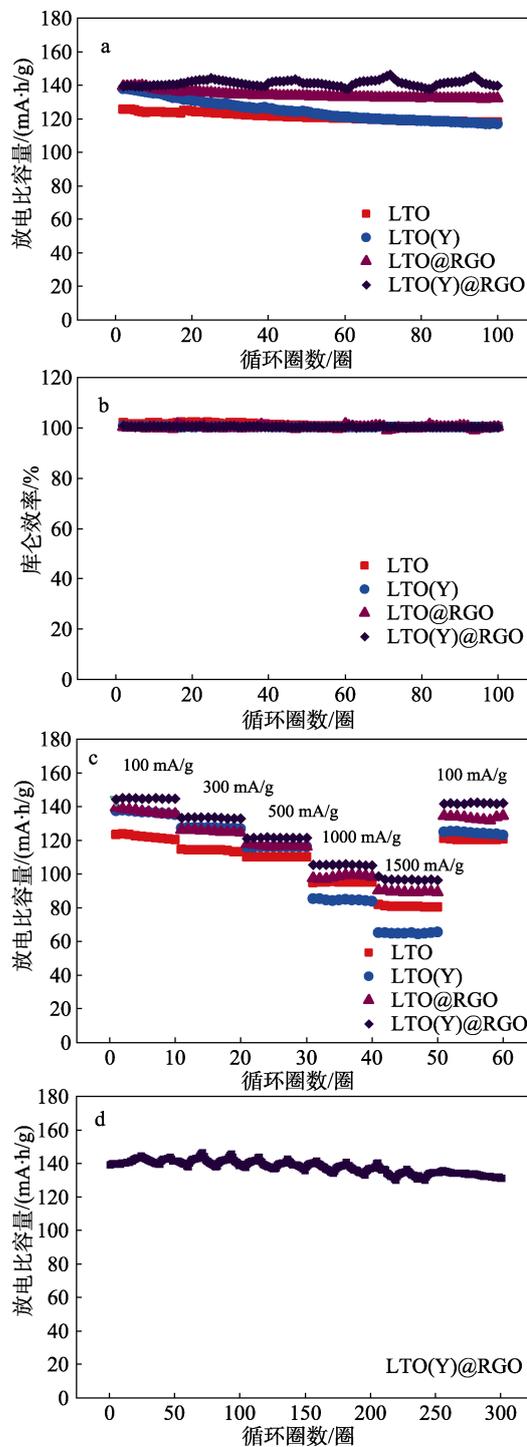


图 7 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 的首次充放电曲线

Fig. 7 Initial charge-discharge curves of LTO, LTO(Y), LTO@RGO and LTO(Y)@RGO

图 8a 是 4 种材料在 100 mA/g 的电流密度下循环 100 圈的电池放电比容量曲线。图 8a 显示, LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 经过 100 圈循环后放电比容量保持率分别为 94.44%、84.78%、95.01%、99.78%。可以发现, 单纯钇掺杂的钛酸锂的循环性能较差, 电极容量衰减最严重。这是因为钇掺杂会使钛酸锂的晶胞结构发生变形, 影响了材料的结构稳定, 因此随着循环圈数的增加, 材料的结构发生不可逆转的损坏, 影响了材料的脱嵌锂过程, 从而使其循环性能变差。但是, 经过与氧化石墨烯的复合之后, 由于氧化石墨烯的衬底作用使材

料的结构稳定性提高, 同时提供了良好的导电性^[25], 从而使 LTO(Y)@RGO 具有最佳的循环稳定性。图 8b 为 4 种材料循环 100 圈的库仑效率。图 8b 表明, 4 种材料在 100 圈循环内库仑效率都接近 100%, 充放电能力并无明显差异, 说明四种材料都具有良好的完全嵌锂和脱锂特性。



a—100 mA/g 下的循环性能; b—库仑效率图; c—倍率性能; d—LTO(Y)@RGO 的长循环性能

图 8 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical properties of LTO, LTO(Y), LTO@RGO and LTO(Y)@RGO

图 8c 是 4 种材料在 100、300、500、1000、1500 mA/g 不同电流密度下的倍率性能。从图 8c 可以发现, 在小电流密度下 (100~500 mA/g), 4 种电极的放电比容量随着电流密度增加而下降得幅度较小; 当电流密度增大时, 4 种材料的放电比容量的变化幅度出现了明显的差异, 其中, 钇掺杂后的 LTO(Y) 放电比容量下降最快, 在 1500 mA/g 电流密度下放电比容量只有 65 mA·h/g, 再恢复小电流密度, 相较其他电极, 其放电比容量保持率也是最低的。这是因为由于钇元素的掺杂, 材料的晶格常数发生了轻微的改变, 晶胞结构产生轻微变形, 导致结构的稳定性下降^[27], 在大电流密度下晶体的结构遭到不可逆的破坏, 导致其倍率性能最差。与氧化石墨烯复合形成的 LTO@RGO 的倍率性能较单一材料有一定的提升, 且还原为小电流密度之后其放电比容量也恢复到初始状态, 其放电比容量基本和初始状态持平, 这得益于导电性良好且比表面积较大的氧化石墨烯对材料性能的改善^[28]。而对于钇掺杂和氧化石墨烯复合得到的 LTO(Y)@RGO, 无论在小电流密度还是大电流密度下, 其倍率性能在 4 种材料里都是最好的, 在 1500 mA/g 电流密度下放电比容量依然有 100 mA·h/g, 在经过一系列的不同电流密度的测试之后, 再返回到初始小电流密度状态时其容量衰减几乎为零, 这说明钇掺杂与氧化石墨烯复合两种方式协同作用可以显著改善材料的性能。根据倍率性能测试结果, 为了进一步研究 LTO(Y)@RGO 的长循环性能, 对其进行 300 圈的长循环性能测试, 如图 8d 所示。从图 8d 可以发现, 经过 100 圈充放电循环后容量衰减几乎为 0, 经过 200 圈循环后容量衰减 1.59%, 经过 300 圈循环后容量衰减 3.24%, 与目前放电比容量保持率只有 80% 左右的石墨负极相比有明显的改进, 表现出优异的循环性能。与其他金属元素如 Al³⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Mn²⁺ 掺杂后 20 圈循环的放电比容量保持率 (98%) 相比^[29-30], LTO(Y)@RGO 样品具有更加优异的循环性能。

为了研究 4 种材料在充放电过程中的极化程度, 对其在 100、500、1000 mA/g 的电流密度下稳定后 (充放电 3 圈后) 充放电平台进行了考察, 结果如图 9 和表 1 所示。表 1 中充放电平台之间的间隙 ΔV (平台间隙) 代表了电极极化程度, ΔV 越大, 极化程度越高。当电流密度为 100 mA/g 时, 可以发现每一种材料的充电平台和放电平台都分别在 1.62 和 1.55 V 左右, 平台间隙 ΔV 在 0.15~0.17 V 之间, 充放电平台平缓且平台间隙很小, 如图 9a 所示。

说明在 100 mA/g 的电流密度下 4 种材料结构稳定, 具有良好的锂离子脱嵌能力, 材料的极化程度很小。当电流密度增加到 500 mA/g 时, 材料的充放

电曲线如图 9b 所示。从图 9b 可以发现, LTO(Y) 的充放电平台变化最大, 平台间隙 ΔV 增加到 0.30~0.35 V 之间, LTO 的平台间隙 ΔV 增加到 0.18~0.20 V, 而 LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 的平台间隙变化不大, 只是随着电流密度增加, 平台的长度变短, 即放电比容量减小。继续增加电流密度到 1000 mA/g 时, 4 种材料的充放电曲线如图 9c 所示。

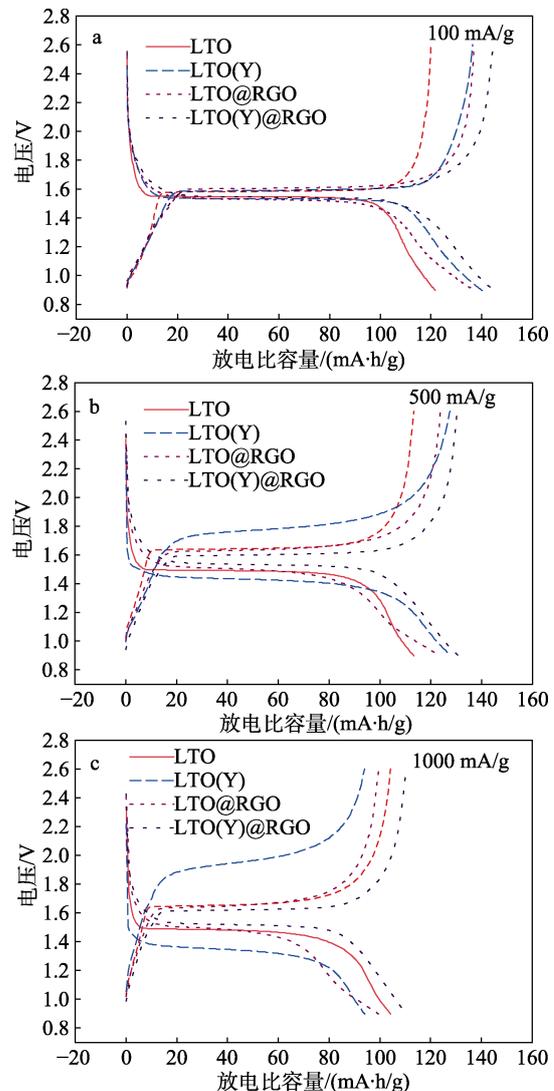


图 9 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 在不同电流密度下的充放电曲线

Fig. 9 Charge-discharge curves of LTO, LTO(Y), LTO@RGO and LTO(Y)@RGO at different current densities

表 1 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 在不同电流密度下充放电的平台间隙 ΔV (单位 V)

Table 1 Charge discharge platform gaps of LTO, LTO(Y), LTO@RGO and LTO(Y)@RGO at different current densities (unit V)

	电流密度/(mA/g)		
	100	500	1000
LTO	0.15~0.17	0.18~0.20	0.21~0.23
LTO(Y)	0.15~0.17	0.30~0.35	0.50~0.55
LTO@RGO	0.15~0.16	0.16~0.18	0.18~0.20
LTO(Y)@RGO	0.15~0.16	0.16~0.17	0.18~0.19

从图 9c 可知, LTO(Y)充放电平台间隙 ΔV 在 0.50~0.55 V 之间, 说明此时电极的极化程度已经很高, 电极脱嵌锂离子阻力变大, 电池内部化学反应有滞后性; LTO 的平台间隙 ΔV 增加至 0.21~0.23 V, 与 500 mA/g 电流密度的 ΔV 相比增加了 0.03 V, 说明随着电流密度的提高, LTO 材料的极化程度比较稳定; 而 LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 的平台间隙 (ΔV) 分别为 0.18~0.20 V 和 0.18~0.19 V, 与 100 mA/g 电流密度下的 ΔV 接近, 说明这两种电极在不同倍率下, 电极的极化程度最小。由此可知, 复合材料中钇掺杂对于降低电极的极化程度贡献较小, 而高导电性的氧化石墨烯则有效降低了电极材料的极化程度^[28]。通过不同电流密度下的充放电平台研究材料在充放电中的极化程度可以反映电极材料的循环稳定性和循环可逆性, 以及材料在不同电流密度下充放电时锂离子迁移情况。由以上分析可知, 钛酸锂在经过钇掺杂和氧化石墨烯复合的协同作用之后, 其电化学性能得到了有效改善。

为研究材料在充放电过程中发生的化学反应及锂离子的迁移过程, 选择 0.005~3.0 V 的电压区间, 以 0.5 mV/s 的扫描速率在电化学工作站上获得了 4 种材料的 CV 曲线, 结果如图 10 所示。

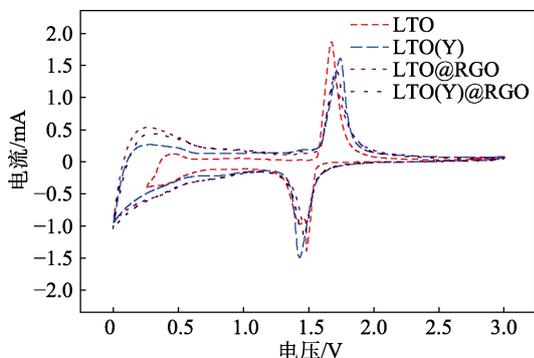


图 10 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 的循环伏安曲线

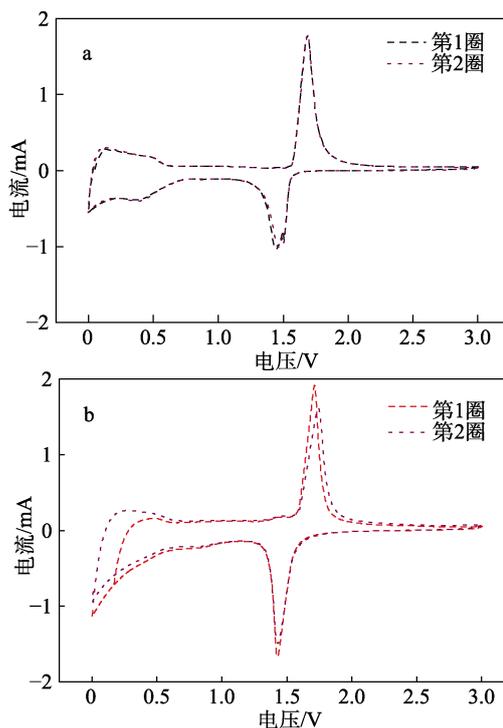
Fig. 10 Cyclic voltammetric curves of LTO, LTO(Y), LTO@RGO and LTO(Y)@RGO

从图 10 可以看出, 在 CV 曲线上所有材料都有一对明显的氧化还原峰, 分别对应锂离子的嵌入和脱出过程, 同时氧化还原峰都很尖锐, 表明锂离子在材料中的脱嵌过程容易进行, 电极动力学特性良好。氧化峰与还原峰以 1.55 V 为轴线对称分布, 两峰的面积大致相等, 表明材料的充放电能力相当, 与前面库仑效率数据分析相吻合 (库仑效率接近 100%)。另外, 通过图 10 还可以发现, LTO 和 LTO(Y) 的峰值电流略高于 LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO, 这可归因于 LTO 和 LTO(Y) 的片状形貌使其和电解

液接触面积更为充分, 使得锂离子迁移路径变短, 有利于提高电极反应活性。但是 LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 的峰值电位差小于 LTO 和 LTO(Y), 说明与导电性良好的氧化石墨烯复合之后会有效提高材料的导电性能, 促进电荷的转移, 提高界面反应活性, 从而提高了材料的循环可逆性, 降低了电极极化程度^[24,27]。

为进一步研究充放电过程中材料的循环可逆性和稳定性, 在 0.005~3.0 V 电压区间内, 以 0.5 mV/s 速率获取了 4 种材料第 1 圈与第 2 圈循环的循环 CV 曲线, 如图 11 所示。

从图 11 可以发现, LTO 和 LTO(Y) 第 1 圈与第 2 圈循环的 CV 曲线的重合度较差, 说明其循环稳定性和可逆性较差。LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 两圈循环的 CV 曲线几乎完全重合, 而且峰值电位差很小, 说明 LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 具有较好的循环稳定性和循环可逆性, 且 LTO(Y)@RGO 具有最优的循环稳定性和可逆性。这是因为钇掺杂有效提高了材料的化学反应动力学特性, 而与氧化石墨烯的复合则有效抑制 LTO(Y) 和 LTO 自身极化程度高的问题, 同时还改善了材料的导电性, 从而使其发挥了钇掺杂和氧化石墨烯复合的协同作用, 具有最优的电化学性能。对比掺杂其他元素改性的材料^[31], 本文所测试的 LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 样品两圈循环 CV 曲线重合度很高, 而且所形成峰的尖锐程度和峰所围成的面积上下都是类似的, 说明 LTO@RGO 和 LTO(Y)@RGO 具有更好的循环可逆性。



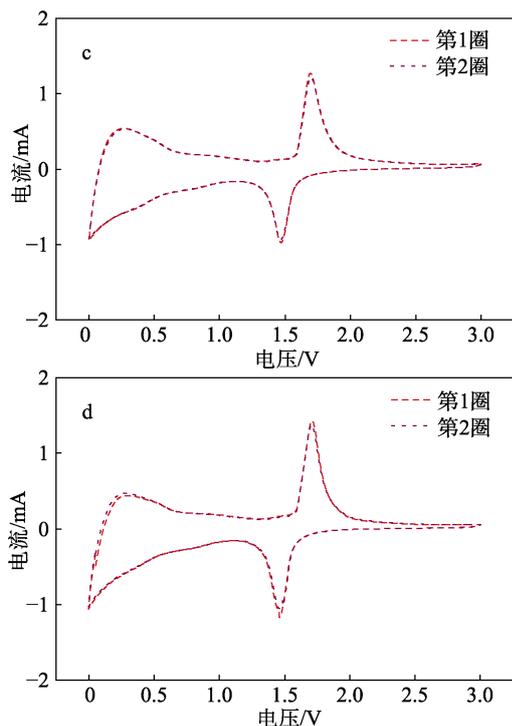


图 11 LTO (a)、LTO(Y) (b)、LTO@RGO (c)、LTO(Y)@RGO (d) 第 1 圈与第 2 圈的循环伏安曲线

Fig. 11 Cyclic voltammetric curves of LTO (a), LTO(Y) (b), LTO@RGO (c) and LTO(Y)@RGO (d) at the first two cycles

为了研究材料的储电机理，对 4 种材料在 0.005~3.0 V 的电压范围内，以 0.5 mV/s 的扫描速度获得了电化学交流阻抗曲线，结果如图 12 和表 2 所示，其等效模拟电路如图 12 插图所示。图 12 中 R(CR)(CR)W 为等效模拟电路类型，表 2 中 R_s 代表欧姆阻抗、 R_{ct} 代表电荷传递阻抗、 Z_w 代表 Warburg 阻抗。从图 12 可以发现，钇掺杂前后 R_s 、电极-电解质界面 R_{ct} 数据都相近，但是由低频倾斜直线所表征的 Warburg 阻抗 Z_w 有所不同，这说明钇掺杂主要影响的是锂离子在固体活性材料的扩散，侧面验证电子和离子的传输速率的提高，这与前面 2.1 节 XRD 数据分析一致，即钇掺杂会影响晶格常数，造成锂离子迁移发生改变。同时还可以发现，与氧化石墨烯复合之后材料电极-电解质界面 R_{ct} 变小，与单一材料 [LTO 和 LTO(Y)] 相比，LTO(Y)@RGO 的 R_{ct} 降低了 54.26 和 67.55 Ω ，说明与氧化石墨烯的复合能有效提高材料的电子和离子的快速传输与收集速率，材料高的电子传输效率也说明材料具有优异的导电性，从而使电池有更好的循环稳定性和循环可逆性。因此，与 LTO(Y)相比，LTO(Y)@RGO 由于以导电性良好的氧化石墨烯作基底会增加反应位点，会加快锂离子传输，使锂离子聚集现象减少，从而减少了材料因锂离子浓度差而造成的极化现

象，抵消了钇掺杂的消极影响，同时还增大了材料的初始放电比容量，有效改善了 R_{ct} 和 Z_w ，使其具有最小的 R_{ct} 和 Z_w ，说明钛酸锂经过金属元素钇掺杂和氧化石墨烯复合能有效提高材料的电子电导率，增加其导电性，具有优良的脱嵌锂性能^[27,31]。

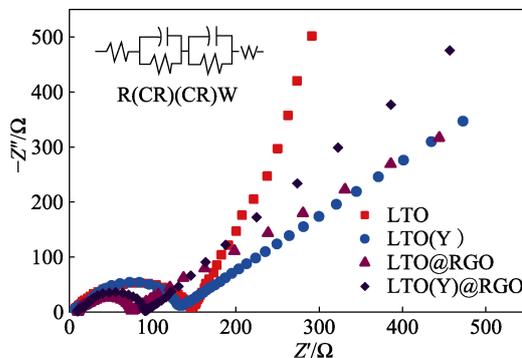


图 12 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 的电化学阻抗谱

Fig. 12 Electrochemical impedance spectra of LTO, LTO(Y), LTO@RGO and LTO(Y)@RGO

表 2 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 的 R_s 和 R_{ct}

Table 2 R_s and R_{ct} of LTO, LTO(Y), LTO@RGO and LTO(Y)@RGO

	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
LTO	6.89	131.95
LTO(Y)	7.92	145.24
LTO@RGO	11.15	94.23
LTO(Y)@RGO	9.85	77.69

3 结论

通过溶剂热和高温煅烧的方法制得 LTO、LTO(Y)、LTO@RGO、LTO(Y)@RGO 4 种材料，并对其进行结构、成分表征和电化学性能测试。通过不同材料之间的性能对比，分析了钇掺杂和氧化石墨烯的复合对提高钛酸锂性能的影响，主要结论如下：

(1) 钇掺杂和氧化石墨烯复合可使钛酸锂的放电比容量提高，当 Y^{3+} 的掺杂量为 8% 时，与单一钛酸锂 (LTO) 相比，LTO(Y)@RGO 的首次放电比容量提高了 18.0%。

(2) 当 Y^{3+} 的掺杂量为 8% 时，由于发挥了元素掺杂和氧化石墨烯复合协同作用，LTO(Y)@RGO 复合材料表现出优异的循环稳定性和倍率性能，经过 300 圈循环后容量衰减 3.24%，在 1500 mA/g 电流密度下放电比容量依然有 100 mA·h/g，再恢复小电流密度状态时其容量衰减几乎为零。

(3) 复合材料中的氧化石墨烯能有效提高材料的电子和离子的快速传输与收集速率，与单一材料

[LTO 和 LTO(Y)] 相比, LTO(Y)@RGO 电荷传递阻抗降低了 54.26 和 67.55 Ω , 增加了导电性, 同时也降低了电极极化程度。

钛酸锂作为一种性能优异的锂离子电池负极材料, 对其结构和成分、形貌粒径以及电化学性能调控将对其实际应用提供理论支持, 本研究对推动钛酸锂负极材料的大规模商用具有实际意义。

参考文献:

- [1] HAN C P (韩翠平). Preparation and surface modification and desalination behavior of nano lithium titanate electrode materials[D]. Beijing: Tsinghua University (清华大学), 2015.
- [2] TANG Y F (唐宇峰). Study on a new nano-microclassified $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for high-power lithium-ion batteries[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University (上海交通大学), 2010.
- [3] SUN A T, ZHONG H, ZHOU X Y, *et al.* Scalable synthesis of carbon-encapsulated nano-Si on graphite anode material with high cyclic stability for lithium-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2019, 470(15): 454-461.
- [4] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11503-11618.
- [5] LIU D R, WANG Y, XIE Y S, *et al.* On the stress characteristics of graphite anode in commercial pouch lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2013, 232: 29-33.
- [6] RUAN D S, WU L, WANG F M, *et al.* A low-cost silicon-graphite anode made from recycled graphite of spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 884: 115073.
- [7] LUO W, CHEN X Q, XIA Y, *et al.* Surface and interface engineering of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(24): 1701083.
- [8] XIN F X, WHITTINGHAM M S. Challenges and development of tin-based anode with high volumetric capacity for Li-ion batteries[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2020, 3(4): 643-655.
- [9] HAN X B, OUYANG M G, LU L G L, *et al.* Cycle life of commercial lithium-ion batteries with lithium titanium oxide anodes in electric vehicles[J]. Energies, 2014, 7(8): 4895-4909.
- [10] LOU X M, LI R J, ZHU X Z, *et al.* New anode material for lithium-ion batteries: Aluminum niobate[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(6): 6089-6096.
- [11] WANG J J, DONG S Y, ZHANG Y D, *et al.* Metal-organic framework derived titanium-based anode materials for lithium-ion batteries[J]. Nano-Structures and Nano-Objects, 2018, 15: 48-53.
- [12] SANDHYA C P, JOHN B, GOURI C. Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: A review[J]. Ionics, 2014, 20(5): 601-620.
- [13] XIA H, LUO Z T, XIE J P. Nanostructured lithium titanate and lithium titanate/carbon nanocomposite as anode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. Nanotechnology Reviews, 2014, 3(2): 161-175.
- [14] LI Y N, GAO H, YANG W D. Enhancements of the structures and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes by doping with non-metallic elements[J]. Electrochimica Acta, 2022, 409: 139993.
- [15] YAN H, YAO W, FAN R Z, *et al.* Mesoporous hierarchical structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene with high electrochemical performance in lithium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2018, 6(9): 11360-11366.
- [16] SUN X, RADOVANOVIC P V, CUI B. Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(1): 38-63.
- [17] DONG F, ZHANG G Q, GUO Y, *et al.* Flower-like hydrogen titanate nanosheets: Preparation characterization and their photocatalytic hydrogen production performance in the presence of Pt cocatalyst[J]. RSC Advances, 2020, 10(46): 27652-27661.
- [18] RONG D X (荣冬霞), LUO X X (罗晓霄), WEN X G (文晓刚). Hydrothermal synthesis and Li-ion battery performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets [J]. Materials Protection (材料保护), 2014, 47: 128-130.
- [19] XUE B (薛冰). Composite modification and electrochemical performance evaluation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C materials[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2020.
- [20] BAI X, LI W, WEI A J, *et al.* Preparation and electrochemical properties of Mg^{2+} and F co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for use in the lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 222: 1045-1055.
- [21] STENA I A, SHAYDULLIN R R, DESYATOV A V, *et al.* Effect of carbon and N-doped carbon nanomaterials on the electrochemical performance of lithium titanate-based composites[J]. Electrochimica Acta, 2020, 364: 137330.
- [22] ZHAO H L, LI Y, ZHU Z M, *et al.* Structural and electrochemical characteristics of $\text{Li}_{4-x}\text{A}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(24): 7079-7083.
- [23] WANG F M, SHI Z S, GONG F, *et al.* Morphology control of anatase TiO_2 by surfactant-assisted hydrothermal method[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, 15(5): 754-759.
- [24] BAI Y J, CHEN G, NING L, *et al.* Yttrium-modified $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an effective anode material for lithium-ion batteries with outstanding long-term cyclability and rate capabilities[J]. Journal of Materials Chemistry, 2013, 1(1): 89-96.
- [25] SHI J L, WANG H F, ZHU X L, *et al.* The nanostructure preservation of 3D porous graphene: New insights into the graphitization and surface chemistry of non-stacked double-layer templated graphene after high-temperature treatment[J]. Carbon, 2016, 103: 36-44.
- [26] HUA L (华兰), YANG X Y (杨晓燕), KANG S L (康石林), *et al.* Doped composite oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode material for lithium-ion batteries[J]. Battery Bimonthly (电池), 2001, 31(5): 218-221.
- [27] LIU Y X, ZHAO M Y, XU H, *et al.* Fabrication of continuous conductive network for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode by Cu-doping and graphene wrapping to boost lithium storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780: 1-7.
- [28] MAO S, HUANG X K, CHANG J B, *et al.* One-step, continuous synthesis of a spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene composite as an ultra-long cycle life lithium-ion battery anode[J]. Universidad De Las Palmas De Gran Canaria, 2015, 7(11): 224.
- [29] WU Z Q (吴志芹), HAN E S (韩恩山), ZHU L Z (朱令之), *et al.* Electrochemical performance of Al and Zn co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material [J]. Chinese Journal of Power Sources (电源技术), 2014, 38(6): 1038-1040.
- [30] LIU X T (刘相涛), ZHU L Z (朱令之), HAN E S (韩恩山), *et al.* Synthesis and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries[J]. Chinese Battery Industry (电池工业), 2012, 17(6): 344-349.
- [31] ZHANG Q Y (张千玉). Research on the modification of lithium titanate and its recycling of green energy materials[D]. Shanghai: Fudan University (复旦大学), 2014.