锂离子电池负极材料 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的制备及电化学性能

赵尧敏[1]，刘国群[1]，江志裕[2]

(1. 中原工学院，河南 郑州 450007)

(2. 复旦大学，上海 200433)

摘 要：采用嵌段聚合物型表面活性剂 P123 作为结构导向剂，利用溶胶-凝胶方法制备出纳米 TiO_2 作为合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 锂离子电池负极材料的原料之一。然后采用湿法球磨辅助的固相反应合成方法，以丙酮作为球磨介质，制备出 $Li_4Ti_5O_{12}$ 锂离子电池负极材料，并对所制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 电极材料进行扫描电镜 SEM、透射电镜 TEM、粉末 X 射线衍射（XRD）、循环伏安（CV）以及循环性能测试。电化学性能测试表明所制备出的锂离子电池负极材料 $Li_4Ti_5O_{12}$ 具有较高的放电比容量和优异的循环性能。在电流密度为 16 mA/g 时首次放电比容量为 155 mAh/g，首次库仑效率为 98.3%。300 次循环结束时放电比容量仍可达 150.8 mAh/g，约为首次放电比容量的 97.3%，300 次循环容量仅衰减了 2.7%。

关键词：$Li_4Ti_5O_{12}$；锂离子电池；固相反应

中图法分类号：TM912.9 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2009)06-1076-04

绿色环保型锂离子电池具有比能量大、比功率高、自放电小、循环特性好以及可快速充电且效率高、工作温度范围宽、无环境污染等优点，目前已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、小型摄像机等便携式电子设备[1]。但是锂离子电池在用作动力电池的安全隐患一直是人们关注和研究的热点，提高安全性是锂离子电池在实用化过程中所要解决的最主要的问题。

$Li_4Ti_5O_{12}$ 是近几年来研究较多的最优秀的锂离子电池负极材料之一。$Li_4Ti_5O_{12}$ 具有缺陷尖晶石结构，空间群为 Fd3m，它提供了锂离子三维扩散通道。$Li_4Ti_50_{12}$ 作为锂离子电池的负极材料，在 Li^+ 嵌入和脱出的过程中，其晶型不发生改变，被称为“零应变材料”[2]，具有优良的循环性能。$Li_4Ti_5O_{12}$ 提供了一个非常稳定的工作电压(1.5 V vs. Li^+/Li)，理论放电比容量 175 mAh/g[3,4]。当与 4 V 的正极材料例如 $LiCoO_2$[5,6] 或 $LiMn_2O_4$[7,8]组成电池时工作电压接近 2.5 V，是镍氢电池的 2 倍。$Li_4Ti_5O_{12}$ 因为工作电压偏离金属锂的析出电位，能够避免电解液分解现象或保护膜的生成，安全性和可靠性得以大大改善[1]，故可用于动力电源[9]。通过各种制备工艺合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 锂离子电池负极材料的研究有诸多文献报道。目前文献报道的合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的方法主要有固相反应法[7,10~13]、溶胶凝胶方法[14~17]以及水热方法[18]等。

$Li_4Ti_5O_{12}$ 锂离子电池负极材料的电化学性能与其制备工艺、晶体结构和粒径有密切的关系。本实验采用嵌段聚合物型表面活性剂 P123 作为结构导向剂，利用溶胶-凝胶方法制备出纳米 TiO_2 作为合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 锂离子电池负极材料的原料之一。然后采用湿法球磨辅助的固相反应合成方法，以丙酮作为球磨介质，制备出 $Li_4Ti_5O_{12}$ 锂离子电池负极材料。

1 实 验

实验中所用试剂如下：高纯锂片(北京有色金属研究院)，丙酮(上海达菲工贸有限公司)，无水乙醇(上海振兴化工一厂)，65%的聚四氟乙烯乳液(上海化工厂)，乙炔黑导电剂(粒度≤15 μm，Timcal)，P123（$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$，*M*av 5800，Aldrich），有机电解液(EC 与 DMC 体积比为 1:1)，乙酸锂，乙酸钴，干燥剂 P_2O_5，变色硅胶等。除特别说明外，所用试剂均为分析纯。

纳米 TiO_2 制备：首先将 5 g P123 溶于 100 mL 无水乙醇中搅拌均匀。加入 3 g $TiCl_4$，搅拌。然后加入 12.5 g 钛酸四丁酯，于 40 ℃恒温下搅拌 2 h，得到无色透明溶液。升温至 80 ℃，搅拌蒸除溶剂。在马弗炉中逐步升温除去模板，先在 200 ℃热处理 2 h 蒸除溶剂，然后升温度至 450 ℃热处理 4 h 除去模板剂 P123。

$Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料的制备：将上述制备的纳米 TiO_2 3.0 g 和 1.33 g $LiOH·H_2O$ 加入到 20 mL 丙酮中，

收稿日期：2008-06-27

基金项目：国家自然科学基金（20333040）；河南省教育厅自然科学研究计划项目（2008A150027）；中原工学院骨干教师资助项目（2006）

作者简介：赵尧敏，女，1972 年生，博士，副教授，中原工学院，河南 郑州 450007，电话：0371-65319981，E-mail: zhaoyaomin@zzti.edu.cn

在球磨转速为 450 r/min 的条件下湿法球磨 6 h，然后在管式炉中氧气气氛下 900 ℃煅烧 8 h，得到白色 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料。

将 $Li_4Ti_5O_{12}$ 活性材料、乙炔黑和 PTFE 按 85:10:5 的质量比在玛瑙研钵中混合均匀，碾压在 Ni/不锈钢集流体上，于 120 ℃真空干燥 24 h 后得到测试电极。

用金属锂作对电极，隔膜为聚丙烯微孔膜(Celgard 2400)，实验电池在干燥的氩气手套箱中进行组装。组装好的 CR2016 密封扣式电池静置 24 h 后进行放电比容量以及循环性能测试。

电极材料的表面形貌用扫描电镜 (SEM, Philips XL 30)进行测试。粉末的晶体结构由 X 射线衍射方法(Bruker D8 advanced diffractometer，Cu 靶)确定。循环伏安和交流阻抗测试采用三电极体系，对电极和参比电极均为高纯金属锂片。循环伏安测试在 CHI660 (CHI, USA)电化学工作站上完成。交流阻抗测试在 EG&G5210 交流阻抗测试仪上完成。充放电测试采用扣式电池在 CT2001A 蓝电充放电仪上进行。电解质为 1 mol.L^{-1} $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二甲酯（DMC）混合溶液。

2　结果与讨论

2.1　$Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料的 SEM 和 TEM 形貌

图 1a 所示为用湿法球磨辅助的固相反应法制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料的 SEM 照片。从图中可以看出，所制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料粒径分布比较均匀，除了一部分 2~5 μm 的团聚粒子，绝大部分粒子为亚微米级别，粒径在 500 nm 以下。高倍透射电镜照片显示大部分粒径在 30~300 nm，如图 1b 所示。

2.2　$Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料的 XRD 图谱

图 2 所示为用湿法球磨辅助的固相反应法制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料的 XRD 图谱。谱线与标准卡号为 JCPDS 26-1198 一致，说明所制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料具有单相的尖晶石结构[19]，主要的衍射峰（111，311，400 等）已经在图中标出。

2.3　$Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料的电化学性能表征

2.3.1　循环伏安曲线

图 3a 为 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料在扫描速度为 0.1 mV·s^{-1} 时的循环伏安图谱。图中出现的对称氧化还原峰可归属于 Li^+在具有典型的尖晶石结构 $Li_4Ti_5O_{12}$ 粒子中的嵌入和脱嵌。图 3b 为所制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料在不同扫描速度下（0.1，0.5 和 1.0 mV·s^{-1}）的循环伏安图谱比较。可以看出随着扫描速度增加，氧化还原峰间距明显增大，主要由于 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料本身导电性较差，当扫速增加时，出现明显的极化现象。

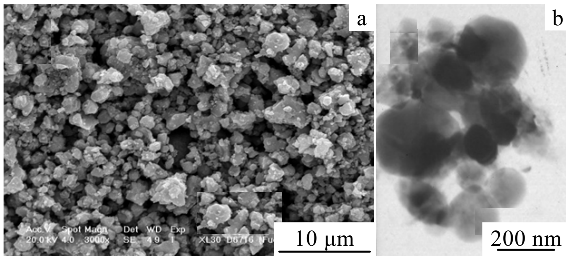

图 1　$Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料的 SEM 和 TEM 照片

Fig.1　SEM (a) and TEM (b) images of $Li_4Ti_5O_{12}$ materials prepared by solid state reaction by means of wet ball milling using acetone as medium

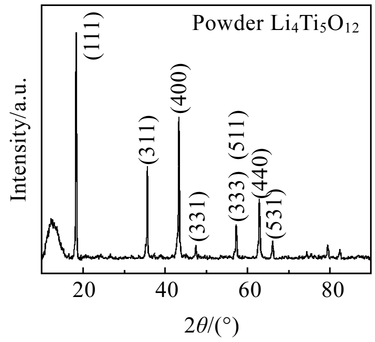

图 2　纳米 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的 XRD 图谱

Fig.2　XRD patterns of $Li_4Ti_5O_{12}$ materials prepared by solid state reaction aided by wet ball milling using acetone as medium

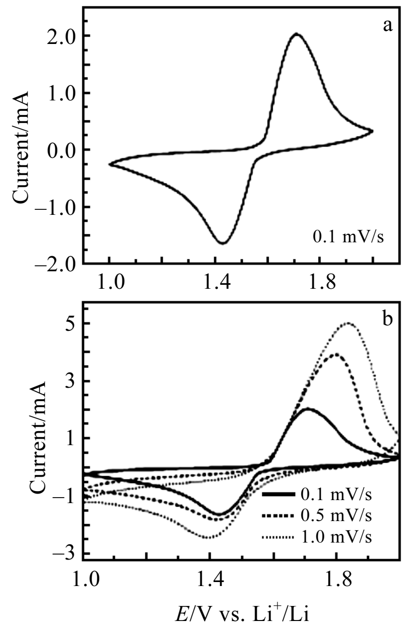

图 3　$Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料在扫速为 0.1 mV·s^{-1}（a）和不同扫速下（b）的循环伏安曲线

Fig.3　Cyclic voltammetric curves of $Li_4Ti_5O_{12}$ electrode at the screen rate of 0.1 mV·s^{-1} (a) and at different screen rates of 0.1, 0.5, 1.0 mV·s^{-1} (b)

2.3.2　交流阻抗测试

图 4 所示为 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料的交流阻抗图谱。测试电位为 1.58 V vs. Li^+/Li，频率范围 10~100 kHz。从图中可以看出，交流阻抗图谱由高频区压扁的半圆和低频区的斜线组成，其中高频区的半圆是由于发生在电解质/电极界面的电荷传输反应引起[20]，由此可以估算出电荷转移电阻约为 13.2 Ω。低频区斜线可归因于实际的电极过程中锂离子在电极界面的扩散引起的 Warburg 阻抗[21]。

2.3.3　循环性能测试

图 5 所示为 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料在电流密度分别为 16 mA/g（5a）和 32 mA/g（5b）时的首次充放电曲线。

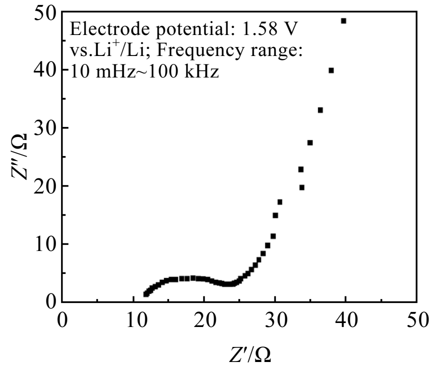

图 4　$Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料的交流阻抗图谱

Fig.4　Electrochemical impedance spectra of $Li_4Ti_5O_{12}$

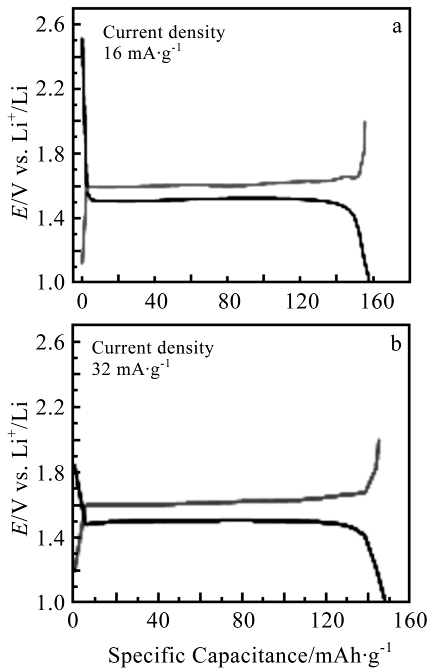

图 5　$Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料首次充放电曲线

Fig.5　The first charge-discharge curve of $Li_4Ti_5O_{12}$ materials at the current density of 16 mA/g (a) and 32 mA/g (b)

位于 1.55 V 左右的非常平坦的充放电平台表明所合成的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料具有完美的尖晶石结构。另外从图中可以看出，当充放电电流密度增加时，充放电电位平台间距增大，说明材料在高电流密度下也出现了较为明显的极化现象，这和循环伏安结果（图 3b）一致。

图 6 所示为 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料在电流密度为 16 mA/g 时的循环性能曲线。从图 6a 中可以看出材料的首次放电比容量为 155 mAh/g，约为理论比容量的 88.5%，300 次循环结束时放电比容量仍可达 150.8 mAh/g，约为首次放电比容量的 97.3%，300 次循环容量仅衰减了 2.7%。从图 6b 中可以看出首次库仑效率分别为 98.3%。在后续的循环过程中库仑效率可达 100%。该结果充分显示了所制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料具有非常优异的循环性能和较高的放电比容量。

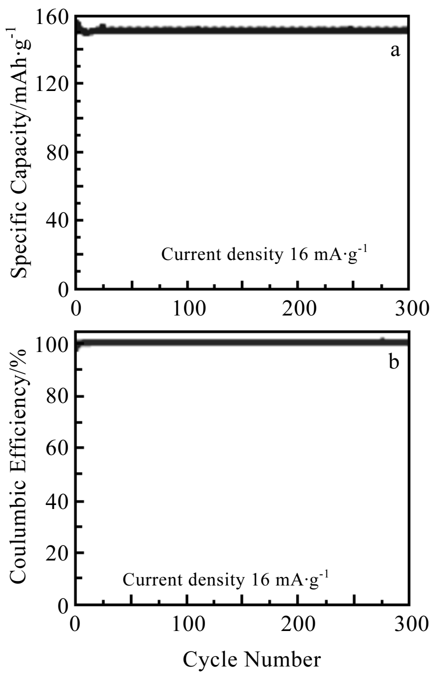

图 6　$Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料在充放电电流密度为 16 mA/g 时的循环性能曲线

Fig.6　Cycle performance of $Li_4Ti_5O_{12}$ at the current density of 16 mA/g: (a) specific discharge capacity-cycle number and (b) coulumbic efficiency-cycle number

3　结　论

1) 采用嵌段聚合物型表面活性剂 P123 作为结构导向剂，利用溶胶-凝胶方法制备纳米 TiO_2 作为合成 $Li_4Ti_5O_{12}$ 锂离子电池负极材料的原料，然后采用湿法球磨辅助的固相反应合成方法，以丙酮作为球磨介质，可以制备出 $Li_4Ti_5O_{12}$ 锂离子电池负极材料。

2) 所制备的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料容量高、循环性能

好，适于用作锂离子电池负极材料。

参考文献　References

[1] Tang Zhiyuan(唐致远), Gao Fei(高　飞), Han Bin(韩　彬). *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2006, 25(2): 159

[2] Zaghib K, Armand M, Gauthier M. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1998, 145: 3135

[3] Kavan L, Procházka J, Spitler T M *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2003, 150: A1000

[4] Shen C, Zhang X, Zhou Y *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2002, 78: 437

[5] Jansen A N, Kahaian A J, Kepler K D *et al. Journal of Power Sources*[J], 1999, 81~82: 902

[6] Wang Q, Zakeeruddin S, Exnar M *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151: A1598

[7] Birke P, Salam F, Do¨ring S *et al. Solid State Ionics*[J], 1999, 118: 149

[8] Reale P, Panero S, Scrosati B. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2005, 152: A1949

[9] Li Ming(李　明), Zhao Hailei(赵海雷), Qiu Weihua(仇卫华) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2007, 26(1): 92

[10] Rho Y H, Kanamura K. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151: A106

[11] Guerfi A, Charest P, Kinoshita K *et al. Journal of Power Sources*[J], 2004, 126: 163

[12] Nakahara K, Nakajima R, Matsushima T *et al. Journal of Power Sources*[J], 2003, 117: 131

[13] Gao Jian(高　剑), Jiang Changyin(姜长印), Ying Jierong(应皆荣). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2007, 22(1): 176

[14] Venkateswarlu M, Chen C H, Do J S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2005, 146: 204

[15] Shen C, Zhang X, Zhou Y *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2002, 78: 437

[16] He Hui(贺　慧), Cheng Xuan(程　璇), Zhang Ying(张　颖). *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报)[J], 2007, 21(1): 83

[17] Liu Dongqiang(刘东强), Lai Qiongyu(赖琼钰), Hao Yanjing(郝艳静) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2004, 20(7): 829

[18] Li J, Tang Z, Zhang Z. *Electrochemical Communications*[J], 2005, 7: 894

[19] Hao Y, Lai W, Xu Z *et al. Solid State Ionics*[J], 2005, 176: 1201

[20] Fattakhova D, Drtil P. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2002, 149: A1224

[21] Yu Y, Shui J L, Chen C H. *Solid State Communications*[J], 2005, 135: 485

Preparation and Electrochemical Properties of $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode for Lithium Ion Battery

Zhao Yaomin[1], Liu Guoqun[1], Jiang Zhiyu[2]

(1. Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

(2. Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Submicron sized $Li_4Ti_5O_{12}$ anode with high discharge capacity and excellent cycle stability for rechargeable lithium ion batteries was prepared by solid state reaction adoping wet ball milling process using acetone as medium. The prepared $Li_4Ti_5O_{12}$ were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, cyclic voltammograms, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge-discharge measurements. The first discharge capacity and coulumbic efficiency was 155 mAh/g and 98.3% at the current density of 16 mA/g in the potential range of 1.0~2.0 V vs Li^+/Li, respectively. In addition, the specific discharge capacity maintaining 150.8 mAh/g (97.3% of the first discharge capacity) showed the superior cycle stability of the prepared $Li_4Ti_5O_{12}$ anode materials.

Key words: $Li_4Ti_5O_{12}$; lithium ion battery; solid state reaction

---

Biography: Zhao Yaomin, Ph. D., Associate Professor, School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, P. R. China, Tel: 0086-371-65319981, E-mail: zhaoyaomin@zzti.edu.cn