

Synthesis and Performance Research of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$ Anode Materials

Hong-ming He, Jian-hui Fang*, Hai-dong Liu, Hong-jiang Liu, Li-yi Shi

Department of Chemistry,

Shanghai University, Shanghai, China

Email: jhfang@shu.edu.cn, wazkd@shu.edu.cn

Abstract: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$ composite was prepared by one-step solid state method directly and the properties for the samples with different contents of CNTs were also compared at the same time. The crystal phase and morphology of the materials were characterized by XRD and SEM, respectively. Electrochemical properties were measured by charge and discharge test, AC impedance and cyclic voltammetry. It can be found from the microstructure that the diameter of particles around CNTs was smaller than the ones far from CNTs. The results indicated the doping amount is not the more the better, and that the sample doped with 5% CNTs could improve the conductivity better because of its effective “conductivity bridge”. The capacity of the first cycle and the twentieth cycle were 154.8 mAh/g, 150.3 mAh/g at 0.5C, and the capacity retention was 97.1%.

Keywords: Lithium-ion battery; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; CNTs; Doping

负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$ 的合成及性能研究

何洪鸣, 方建慧*, 刘海东, 刘洪江, 施利毅

上海大学化学系, 上海, 中国, 200444

Email: jhfang@shu.edu.cn, wazkd@shu.edu.cn

摘要: 采用一步固相法直接合成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$ 复合材料, 对掺杂不同量CNTs的样品进行了比较。采用XRD、SEM对材料的晶相和形貌特征进行了表征, 电化学性能分别采用了充放电测试、交流阻抗和循环伏安。结果表明, 在碳管周围的颗粒粒径比远离碳管的小, 掺杂CNTs的量并非越多越好, 掺杂5%的CNTs可以有效的作为导电“桥”, 提高导电性, 在0.5C时, 第1周和20周的容量分别为154.8 mAh/g、150.3mAh/g, 容量保持率为97.1%。

关键词: 锂离子电池; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; CNTs; 掺杂

1 引言

具有尖晶石结构的钛酸锂作为锂离子电池负极材料由于其卓越的性能, 吸引了越来越多研究者的兴趣。与其它碳类负极材料相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的嵌锂电位是1.55V(vs Li/Li^+), 远高于金属锂的还原电位, 避免了锂枝晶的形成, 比较安全。在充放电过程中, 体积变化很小, 被称为“零应变”材料, 利于提高材料的循环性能。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的平台容量可以达到总容量的90%以上, 可以提供一个平稳的电压环境, 而且充电结束时, 电压迅速升高, 避免了过充现象。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为锂离子电池负极材料有众多优势, 但也存在一些固有的缺点, 最突出的就是导电性比较差, 固有电导率为 $10^{-9}\text{S}/\text{cm}$ 。为解决这些缺点, 研究者们采取了各种办法: 掺杂、包覆碳类材料^[1-6]或者高导电性金

基金项目: 上海市重点学科建设项目 S30107

属^[7,8], 提高材料外部接触导电性; 掺杂异价离子^[9-14], 提高材料本身电导, 电子导电或空穴导电; 制备粒径小的颗粒^[1,15,16]。CNTs修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 也有报道^[1-6], 但多少导电“桥”连接起来的“孤岛”最有效却没有进行考察, 我们采用一步固相直接掺杂CNTs在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料中, 研究了掺杂不同量的CNTs对材料性能的影响, 结果表明适量的导电“桥”可以很好的连接颗粒, 提高材料导电性, 表现出好的倍率性能和循环性。

2 实验

2.1 主要原料

锐钛型二氧化钛 (Ana- TiO_2 , AR): 上海晶纯试剂有限公司, 纯度 $\geq 99.8\%$, 粒径在 25nm 左右; 一水氢氧化锂 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR级): 国药集团化学试剂, 纯度 $> 95.0\%$; 纳米碳管 (CNTs): 深圳纳米港有限公

司, 直径 40-60nm, 长度几百纳米至微米级。

2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$ 的制备

先将纳米碳管在 6M 浓 HNO_3 中 80°C 处理 6 小时, 然后用去离子水冲洗至中性, 再在 70°C 下干燥 12 小时。按化学计量 $n_{\text{Li}}:n_{\text{Ti}}=4:5$ 的比例称取 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 TiO_2 , 再按合成产品质量的 0%、1%、3%、5% 和 8% 加入碳纳米管, 用无水乙醇做分散剂, 球磨 2.5 小时, 之后取出放在 80°C 干燥箱中干燥 8 小时, 原料分别放在刚玉舟中, 在 N_2 保护下置于管式炉中 850°C 烧结 10 小时, 所得产品分别标记为 LTO-0、LTO-1、LTO-3、LTO-5 和 LTO-8。

2.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$ 表征

采用日本理学公司 D\max-2550 X 射线衍射仪对样品进行物相分析 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射, 40kV, 200mA, 步宽 0.02° , 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 扫描范围 (2θ) 为 $10^\circ-90^\circ$)。采用 S-3400 型扫描电子显微镜观察其形貌。

2.4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNTs}$ 电化学性能测试

按照活性物质、导电碳黑、粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE) 质量比为 80: 15: 5 研磨混合均匀 (在阻抗测试中 LTO-0 电极组成比为 75: 20: 5), 用擀膜机压成厚度约 0.2mm 的电极膜, 在真空下 120°C 干燥 24 小时, 用切片机切成直径为 12mm 的电极片, 称重并准确计算活性物质的质量。以金属锂片作为对电极和参比电极, Clegard2500 作隔膜, 1mol/L LiPF_6 的 EC+DMC (体积比 1: 1) 溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中装配成 2016 型扣式电池。用武汉蓝电 CT2001A 型充放电测试仪进行恒电流充放电测试, 分别选取了 0.1C、0.2C 及 0.5C 三种倍率进行测试, 电压范围是 1.0-2.5V。上海辰华 CHI660C 电化学工作站进行循环伏安测试, 扫描速率是 0.2mv/s, 电压范围为 1.0-2.4V。交流阻抗采用 Solartron 1255B 频率响应分析仪测试, 频率范围是 $10^{-2}-10^6\text{Hz}$, 振幅 5mV。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射分析

如图1所示为样品的X射线衍射图。图中所有衍射峰都能与PDF标准卡片 (49-0207) 完全吻合, 表明合成产物具有面心立方结构尖晶石型的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 掺杂的碳纳米管没有改变 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶体结构, 同时也没有看见碳纳米管的衍射峰。图中还出现了二氧化钛的杂质峰,

说明在高温下挥发了部分锂源。

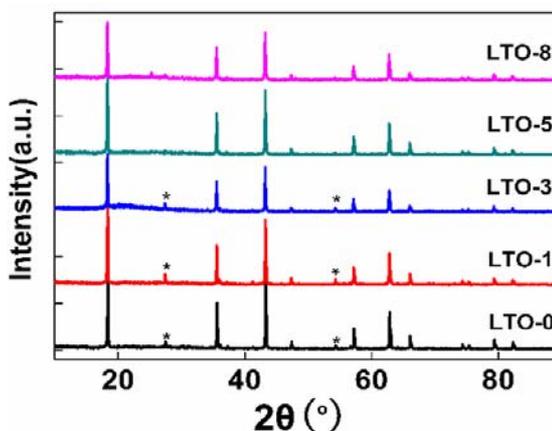


Fig.1. XRD patterns of samples with different CNTs contents

图1. 掺杂不同量CNTs样品的XRD图谱(*代表 TiO_2 杂质峰)

3.2 扫描电镜分析

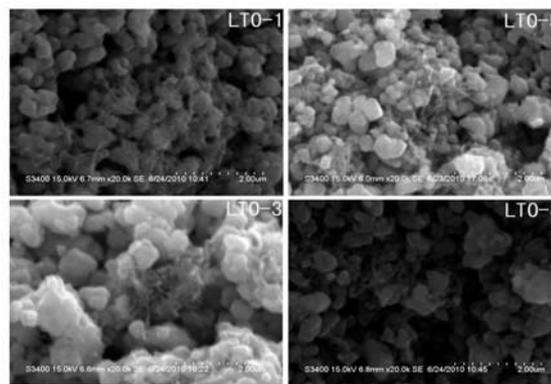


Fig.2. SEM images of different samples

图2. 不同样品的SEM图

图 2 所示为掺杂 1%、3%、5% 和 8% 样品的 SEM 图。图 LTO-1 显示 CNTs 交织在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒之间, 但是碳管在颗粒间又不是分散的很均匀, 容易造成连接上的“断路”现象。从图 LTO-3 看出, 颗粒表面比较光滑, 有团聚现象, 可能因为比表面积大聚集在一起。从图 LTO-5 看出, 在碳管周围的颗粒粒径明显比远离碳管的要小, Huang 等^[1]也对此现象做过解释, 在碳管的尾端和侧壁上有很多缺陷的点, 这些缺陷的点在烧结过程中作为活性中心, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 核在上面很容易形成, 同时形成和生长很多核就会导致小的结晶颗粒。图 LTO-8 显示, 颗粒的分布差异更小一些, 可能由于掺杂的碳管更多一些的原因, 碳管本身也有聚集, 颗粒也存在轻微的团聚现象。

3.3 电化学性能测试

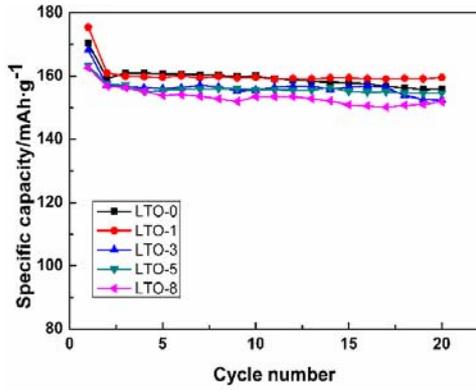


Fig.3. Cycling performance of different samples at 0.1C

图3. 不同样品在0.1C的循环性能

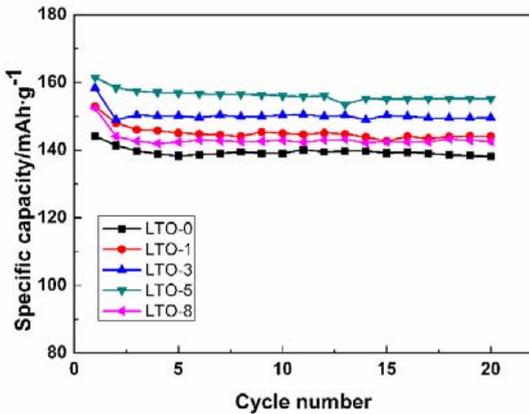


Fig.4. Cycling performance of different samples at 0.2C

图4. 不同样品在0.2C的循环性能

图3所示是不同样品在0.1C倍率循环性能。从图3看出，前10周LTO-0的循环容量最高，但是随着循环次数的增加LTO-0容量开始衰减，LTO-8在前20周循环中容量最低，这说明随着掺杂的CNTs量的增加容量是减小的，CNTs占了活性物质的质量，在计算比容量时表现出容量不高，从

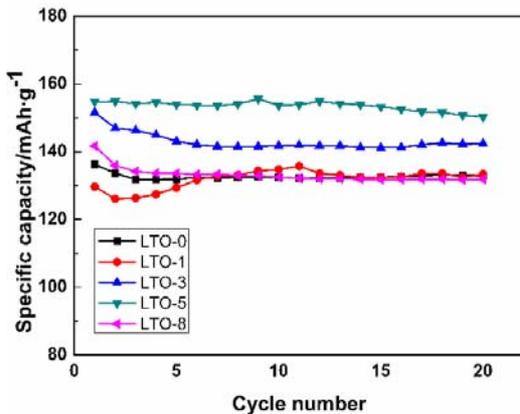


Fig.5. Cycling performance of different samples at 0.5C

图5. 不同样品在0.5C的循环性能

图3的LTO-1曲线看出，掺杂碳管提高了材料稳定性。图4为不同样品在0.2C倍率循环性能。从图4看出，当倍率达到0.2C时，LTO-0容量降低很多，可能是倍率增加时极化较严重，LTO-5的性能最优越，第1和20周时的比容量分别为161.5mAh/g、155.2mAh/g，容量保持率96.1%。图5是不同样品在0.5C倍率循环性能。从图5明显看出，LTO-5性能最佳，20周时保持在150.3mAh/g，为第1周容量的97.1%，LTO-3性能次之，LTO-0、LTO-1和LTO-8没有表现出较好的倍率性能。掺杂8% CNTs时，由于碳管本身也会产生聚集，并没有起到导电“桥”的作用，没有把颗粒有效的连接起来，所以导电性没有因为掺杂量的增多而增加；掺杂1% CNTs时，可能因为导电“桥”的数量还不够，很多颗粒处于连接“断路”状态，所以大电流放电时极化较严重。掺杂5% CNTs最合适，有效的把这些颗粒的“孤岛”连接起来，起到导电“桥”的作用提高了材料导电性。LTO-5在0.1C、0.2C和0.5C下首次放电比容量分别为163.3mAh/g、161.5mAh/g和154.8mAh/g，20周时容量保持率分别是94.7%、96.1%和97.1%，表现出较好的倍率性能和循环稳定性。

图6所示为掺杂5% CNTs和未掺杂样品的交流阻抗谱图，频率范围是0.01-10⁶Hz。从图中看出阻抗谱有两部分组成，高频区的半圆和中低频区的直线组成，分别代表了电极材料的电荷转移阻抗和锂离子扩散的Warburg阻抗。通过对比看出，掺杂5% CNTs的样品电荷转移阻抗明显小于未掺杂的样品，这是由于碳管提高了材料的导

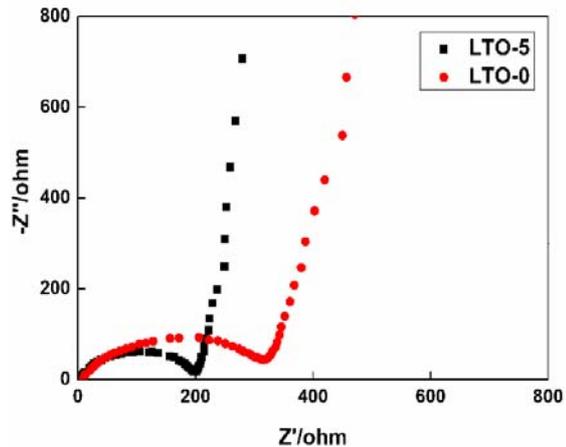


Fig.6. AC impedance spectra of LTO-5 and LTO-0

图6. LTO-5和LTO-0的交流阻抗图谱

电性，并且降低电极的极化。

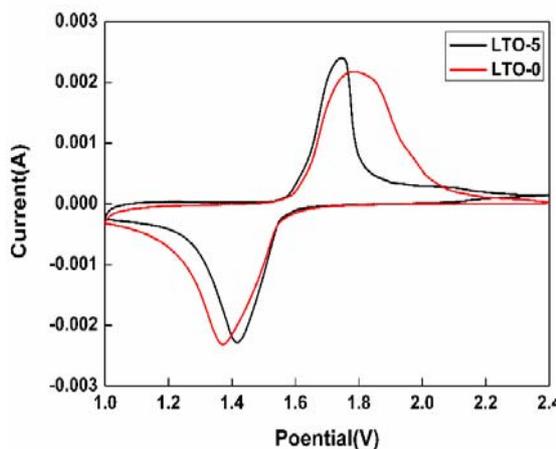


Fig.7. Cycle voltammetric curves of LTO-5 and LTO-0

图7. LTO-5和LTO-0的循环伏安曲线

图5所示为掺杂5% CNTs和未掺杂样品的循环伏安曲线，扫描速率为0.2mV/s。在图5中LTO-5曲线，1.42V左右的还原峰对应的是锂离子的嵌入过程，与充放电过程的放电平台所对应，1.73V左右的氧化峰对应着充电平台。还可以看出，LTO-5的CV曲线，峰形比较尖锐，峰电流值也比较接近，氧化还原峰的电位差较LTO-0的小，说明LTO-5有较好的循环可逆性。LTO-0的CV曲线峰形比较宽，说明极化较严重，循环稳定性也不及LTO-5。

4 结论

(1) 碳管周围生长的颗粒尺寸明显小于远离碳管的颗粒，如果碳管分散更均匀，不仅有效连接各颗粒提高导电性，更能减小颗粒的大小缩短锂离子扩散的路径。

(2) 掺杂5% CNTs的样品倍率性能和循环性最好，碳管充当导电“桥”有效的把分散的颗粒连接在一起，

提高了材料的导电性，在0.5C下第20周时的比容量为150.3mAh/g，容量保持率为97.1%。

(3) 交流阻抗和循环伏安表明，碳管的加入降低了电极的阻抗和极化作用。

References (参考文献)

- [1] Junjie Huang, Zhiyu Jiang, [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 7756-7759.
- [2] G. J. Wang, J. Gao, L. J. Fu, et al. [J]. *J. Power Sources*, 2007, 174: 1109-1112.
- [3] Jian Gao, Jierong Ying, Changyin Jiang, et al. [J]. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2008, 37: 817-820.
高 剑, 应皆荣, 姜长印, 等. [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37: 817-820.
- [4] Jian Gao, Jierong Ying, Changyin Jiang, et al. [J]. *J. Power Sources*, 2007, 166: 255-259.
- [5] Liuxiang Yang, Lijun Gao, [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 485(1-2): 93-97.
- [6] Xing Li, Meizhen Qu, Yongjian Huai, et al. [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 2978-2982.
- [7] Shahua Huang, Zhaoyin Wen, Jingchao Zhang, et al. [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 3704-3708.
- [8] Shahua Huang, Zhaoyin Wen, Bin Lin, [J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, 457: 400-403.
- [9] Yuhong Xu, Baohong Zhang, Guiying Gong, [J]. *Acta Phys-Chim Sin.*, 2006, 22(10): 1336-1341
徐宇虹, 张宝宏, 巩桂英, 等. [J]. *物理化学学报*, 2006, 22 (10): 1336-1341
- [10] Hailei Zhao, Jiu Lin, Weihua Qiu, [J]. *Battery Bimonthly*, 2006, 36: 124-126
赵海雷, 林 久, 仇卫华, 等. [J]. *电池*, 2006, 36: 124-126
- [11] Atef Y. Shenouda, K. R. Murali, [J]. *J. Power Sources*, 2008, 176: 332-339.
- [12] Hao Ge, Ning Li, Deyu Li, et al. [J]. *Electrochem. Commun.*, 2008, 10: 1031-1034.
- [13] Xing Li, Meizhen Qu, Zuolong Yu, [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 487(1-2): L12-L17.
- [14] Tingfeng Yi, J. Shu, Yanrong Zhu, et al. [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 7464-7470.
- [15] Guoqing Wang, Fei Lv, Ying Bai, et al. [J]. *J. Funct. Mater.*, 2008, 39: 1158-1160
王国庆, 吕 菲, 白 莹, 等. [J]. *功能材料*, 2008, 39: 1158-1160
- [16] Ying Bai, Feng Wang, Feng Wu, et al. [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54: 322-327.