

锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构和性能*

贺 慧 程 璇 张 颖

(厦门大学材料科学与工程系, 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 合成了锂离子电池负极材料钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 并将结构单一、组成较纯的钛酸锂负极材料组装成电池, 研究了合成温度对钛酸锂结构及物种的影响. 结果表明, 合成温度低于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成两种结构的 TiO_2 , 严重影响了钛酸锂的结构, 合成温度高于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时 TiO_2 逐渐消失, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 24 h 之后得到单相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 电化学性能良好.

关键词 无机非金属材料, 钛酸锂, 溶胶凝胶法, 负极材料

分类号 TB321, TM911

文章编号 1005-3093(2007)01-0082-05

Structure and performance of lithium battery anode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

HE Hui CHENG Xuan ZHANG Ying**

(Department of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.10472098.

Manuscript received April 20, 2006; in revised form August 20, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0592)2180999, E-mail:yzh@xmu.edu.cn

ABSTRACT The precursors of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were prepared by sol-gel method and the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples were synthesized by calcining. The structure and surface species of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were characterized by thermogravimetry(TG), X-ray diffraction(XRD), infrared spectroscopy (IR) and Raman spectroscopy. The effects of the synthesis temperatures on the structure and species of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were systematically investigated. The results revealed that two types of TiO_2 were formed and coexisted when the synthesis temperature was below $650\text{ }^\circ\text{C}$, which adversely influenced the structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, and TiO_2 gradually disappeared after the synthesis temperature was above $650\text{ }^\circ\text{C}$. Single-phase and pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with excellent electrochemical performance was obtained after the sample was prepared at $800\text{ }^\circ\text{C}$ and kept heated for 24 h.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, lithium titanate, sol-gel method, anode material

目前商用锂离子电池负极材料大多采用各种嵌锂碳/石墨材料. 但是, 含碳负极材料在第一次循环时形成一层表面钝化薄膜, 大大消耗正极材料中的锂离子, 造成很大的容量损失^[1~3]. 同时, 这种电池在高功率脉冲充电时固有的安全性不稳定. 其空间群位 $Fd-3m$ 的 $\text{Li}[M_2]\text{O}_4$ 具有尖晶石结构, 为锂的扩散提供了一个三维的通道. 由于 $[M_2]\text{O}_4$ 中的 $M-O$ 键很强, 在锂的脱嵌和嵌入过程中 $[M_2]\text{O}_4$ 的骨架不发生变化^[4]. 理论计算证明, 对于尖晶石结构的 $[\text{Li}]_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$, 经过多次循环之后, 其立

方单元晶胞的体积收缩小于 1% ^[5], 锂嵌入引起的张力变化基本上为零^[6~8], 所以该材料应该具有很好的稳定性和循环性能, 并有很好的电化学循环性能.

目前 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备主要是采用固体 TiO_2 (锐钛矿型) 与固体 Li_2CO_3 或 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 按一定比例混合, 然后在空气中烧结^[9~11]. 由于固相烧结的温度很高, 锂的挥发量增大, 组装的电池首次充电容量很高, 但放电容量很低^[11]. 本文以钛酸丁酯和硝酸锂为原料, 利用溶胶凝胶方法进行预处理, 将得到的干凝胶在高温下烧结制备出 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 研究其结构和性能.

* 自然科学基金 10472098 资助项目.

2006 年 4 月 20 日收到初稿; 2006 年 8 月 20 日收到修改稿.

本文联系人: 张 颖, 教授

1 实验方法

按比例称取分析纯的硝酸锂、钛酸丁酯和柠檬酸, 将硝酸锂和柠檬酸用一定量的乙醇充分溶解, 然

后加入钛酸丁酯的乙醇溶液 (钛酸丁酯与乙醇的体积比为 1:5), 并加入适量的冰醋酸以减缓钛酸丁酯的水解, 溶液混合均匀, 得到黄色透明溶胶, 溶胶中 Li 与 Ti 物质的量的比为 4:5. 将溶胶油浴加热至 80 °C, 搅拌后形成淡黄色的凝胶, 然后在 -50 °C 真空冷冻干燥, 得到前驱体干凝胶. 将干凝胶放入 400~800 °C 马弗炉中烧结 24 h, 将冷却后的产物在玛瑙研钵中研磨 30 min, 置于干燥器中保存待用.

采用德国 Netzsch 公司 STA 400 型热重分析仪对合成过程中的三种前驱体进行热分析, 以 50 mL/min 的空气为载体, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 25~1000 °C 内. 根据 DTG 谱图上的放热峰所对应的温度, 确定烧结温度. 用荷兰 Philips Panalytical X'pert 多晶 X 射线衍射仪对各个温度下保温不同时间的样品进行 XRD 测试, ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda=1.5406$ nm), 扫描步长为 0.0167°, 扫描范围 10°~90°. 用美国 Nicolet 公司的 OMNIC 显微红外光谱仪进行了透射傅立叶变换红外测试. 扫描范围 4000~400 cm^{-1} , 扫描次数 32 次. 在法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦纤维拉曼光谱仪上进行 Raman 光谱测试. 激光光源为 He-Ne 激光器, 波长 632.8 nm, 收集散射光透镜为 50 倍物镜, 照射在样品的激光功率为 4 mW, 曝光时间 10 s.

分别将在 600, 650, 750 和 800 °C 保温 24 h 的材料组装成电池, 测试电池电化学循环性能. 采用涂膜法制备电极, 按照比例 (样品: 乙炔黑: PVDF=85:10:5) 称取材料, 以 NMP 为溶剂, 球磨配成正极浆液, 将其涂在经过预处理的铝片上, 干燥, 压片得到负极片, 然后移入手套箱 (Lab master 100) 中, 以锂片为正极, $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比 1:1) 为电解液, Celgerd 2300 为隔膜, 组装成 2035 型扣式电池. 采用恒电流方式充放电, 电压范围为 0.5~2.1 V, 以 0.1 C 在 Arbin 充放电仪上进行充放电和循环性能测试.

2 结果与讨论

由图 1 可知, 前驱体在温度低于 200 °C 时质量变化大约为 7.35%, 在约 103 °C 有一个小的吸热峰, 是由前驱体凝胶粉末中的少量有机物和结晶水或者表面吸附的水的损失所造成的. 在 200 到 400 °C 之间一个很大的吸热峰, 为反应主要的失重, 表征主要物相的形成. 在该温度范围内硝酸锂燃烧, 含钛有机物在高温下反应生成 Ti-O 化合物, 质量热损失为 51.4%. 在高于 400 °C 的温度, 曲线基本上没有什么剧烈的变化, 表明反应已经基本上完成.

图 2 表明, 当烧结温度低于 450 °C 时, 产物主要为锐钛矿型 TiO_2 (I41/amd), 表明含钛有机物在 400 °C 以前基本上反应完全, 并生成了 TiO_2 . 当烧

图 1 前驱体干凝胶的热重曲线

Fig.1 TG and DTG curves of precursor

图 2 不同烧结温度样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of samples calcined at different temperatures for 24 h (●: anatase TiO_2 , ○: rutile TiO_2 , ⊙: spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

结温度高于 500 °C 时, 锐钛矿型 TiO_2 逐渐向金红石型 TiO_2 转变, 出现了两种类型的 TiO_2 共存的情况. 同时, 尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的峰也开始出现, 峰较弱但较宽, 说明结晶状况不是很好. 在 650 °C $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 已基本生成, 但还存在少量的金红石型 TiO_2 . 在 750 °C 以上金红石型 TiO_2 已经基本消失, 只有最终物相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. 在 750 °C 和 800 °C 烧结的样品其 XRD 谱图基本上没有太大的差别, 也即在 750 °C 目标产物已经基本形成. 但是在 800 °C 烧结的样品谱峰较强且较尖锐, 杂相比较少, 结晶状态好于在 750 °C 烧结的样品. 结构分析表明, 最终产物基本上是属于面心立方结构 (空间群为 $\text{Fd}\bar{3}m$), 部分锂离子位于四面体 8a 位置, 其余锂离子与钛离子位于八面体 16d 位置, 其中 $\text{Li}:\text{Ti}=4:5$, 氧离子位于 32e 位置^[9,12].

在图 3 中, 1500 cm^{-1} 左右为 C-O 键的伸缩振动峰^[13], 随着烧结温度的升高该峰逐渐减弱, 在 800 °C 保温之后完全消失. 这个结果表明, 在低温

图3 不同烧结温度样品的红外谱图

Fig.3 IR spectra samples calcined at different temperatures

可能硝酸锂燃烧生成了 Li_2CO_3 , 并且随着温度的升高和保温时间的加长, Li_2CO_3 逐渐分解并且与 Ti 生成最终的产物. Li_2CO_3 在低温下可能是无定形的, 所以在 XRD 谱图中没有相应的峰. 在 400 °C 烧结, Ti-O 键的伸缩振动峰 (460 cm^{-1} 和 650 cm^{-1})^[13] 比较弱, 随着烧结温度的升高, Ti-O 键的伸缩振动峰逐渐加强, 而且变得比较尖锐, 说明随着烧结温度的升高, Ti-O 键的强度增大, 产物的稳定性更好.

图 4 给出了 $300\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的拉曼谱图. 拉曼图谱进一步证实, 在烧结过程中, 在低温下随着烧结温度的升高, TiO_2 逐渐消失, 形成目标产物. TiO_2 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的拉曼振动特征峰与对称模式的关系如表 1 所示. 在 500 °C 以下主要为锐钛矿型 TiO_2 (I41/amd), 在 500 °C 金红石型 TiO_2 开始形成, 出现了 TiO_2 的两种结构共存; 在 550 °C 形成钛酸锂的结构 ($Fd-3m$), 但是同时还存在金红石型的 TiO_2 (P42/mmm), 在 800 °C 基本上只剩下钛酸锂的峰. 而在 400 °C 以下, 钛酸丁酯已经水解完全, 随着温度的升高, 硝酸锂分解生成碳酸锂, TiO_2 从锐钛矿型转变成了金红石结构, 在 550 °C 开始出现尖晶石结构钛酸锂. 当烧结温度升高到 800 °C 时, 得到了单一相结构组成较纯的钛酸锂 ($Fd-3m$). 比较 XRD 谱图和 Raman 谱图, 在 750 和 800 °C 分别保温 24 h 的样

图4 不同烧结温度样品的拉曼谱图

Fig.4 Raman spectra samples calcined at different temperatures

品 XRD 谱图没有太大的差别; 从其 Raman 谱图可以看出, 在这两个温度下得到的样品表面物种发生了变化, 随着烧结温度的升高金红石型的 TiO_2 逐渐消失. 由此可见, 烧结温度从 750 °C 到 800 °C 是物质纯化的温度区间.

根据以上分析, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的可能形成过程为: 首先, 原料中的钛酸丁酯作为一种金属醇盐极易发生水解, 生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ^[13~16], 氢氧化物一旦生成, 经过失水缩聚和失醇缩聚, 加热时先生成锐钛矿型的 TiO_2 ($T < 450\text{ °C}$), 进一步升温后生成金红石型的 TiO_2 ($T \approx 500\text{ °C}$), 形成两种结构的 TiO_2 共存区 ($T < 650\text{ °C}$); 烧结温度高于 750 °C 时, 硝酸锂加热分解生成 Li_2CO_3 , 和 TiO_2 反应生成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

图 5 给出了电池的电化学循环性能, 组装电池的材料分别在 600, 650, 750 和 800 °C 保温 24 h 得到. 四种样品的充放电曲线表明, 烧结温度为 600 °C 的样品基本上没有任何使用价值. 在 600~650 °C 保温 24 h 的样品, 其充放电曲线没有出现平台; 在 750 和 800 °C 保温 24 h 的样品, 在 1.5 V 左右出现了明显的充放电平台, 烧结温度为 800 °C 的样品平台更明显. 从表 2 可见, 烧结温度为 600 °C 的样品, 首次循环的电池容量只有 88 mAh/g, 放电容量只有 33 mAh/g, 而当第二次充电时, 其容量只剩下 20 mAh/g, 容量

表1 TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的拉曼振动特征峰与对称模式Table 1 Raman active phonon and vibration sources for TiO_2 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Sample	Position of peak/ cm^{-1}				
	A_{1g}	B_{1g}	$A_{1g}+B_{1g}$	E_g	T_{2g}
TiO_2 ^[15] (P42/mmm)	610			448	
TiO_2 ^[16] (I41/amd)		398	515	640	
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[17,18] ($Fd-3m$)	659				425, 353

图 5 不同烧结温度样品的第 1, 2 次循环充放电曲线

Fig.5 Cyclic discharge curves of the first and second cycle of samples calcined at different temperatures

表 2 第 1, 2 次循环充放电性能

Table 2 Properties of cycling performance from Fig.5

		Material			
		600 °C	650 °C	750 °C	800 °C
First	Charge capacity/(mAh/g)	88	169	170	191
	Discharge capacity/(mAh/g)	33	140	146	169
Second	Charge capacity/(mAh/g)	20	123	153	177
	Discharge capacity/(mAh/g)	19	115	144	165
	Loss/%	77	27	10	7

损失高达 77%. 对于烧结温度为 650 °C 的样品, 首次循环的电池容量为 169 mAh/g, 容量损失为 27%. 当样品的烧结温度为升高至 750 °C 时, 其首次充电容量为 170 mAh/g, 基本达到理论计算容量 (175 mAh/g^[9]), 容量损失为 10%, 烧结温度达到 800 °C, 材料表现出了良好的电化学性能, 其首次放电容量为 191 mAh/g, 超过了理论计算容量, 而且第一次循环的容量损失只有 7%.

综上所述, 烧结温度为 600 °C 的样品, 虽然 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的物相已经形成, 但是还存在有金红石型的 TiO_2 , 结构和成分不单一使材料的电化学性能下降; 随着烧结温度的升高, 金红石型的 TiO_2 逐渐消失, 材料的结构趋向单一的 $Fd-3m$ 结构, 成份也由两种逐渐变为单一 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 电化学性能也逐渐提高.

3 结 论

采用溶胶凝胶法可制备出材料结构单一、组成较纯、电化学性能和稳定性良好的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. 烧结温度低于 650 °C, 锐钛矿型和金红石型的 TiO_2 的存在影响了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构与组成, 当烧结温度高于 750 °C 时尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 基本形成, 但仍有少量的金红石型的 TiO_2 , 烧结温度 800 °C 时, 可以得到结构较好组成较纯的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

参 考 文 献

- 1 K.Tokumitsu, A.Mabuchi, H.Fujimoto, T.Kasuh, Charge/discharge characteristics of synthetic carbon anode for lithium secondary battery, J. Power Sources, 54, 444(1995)

- 2 Y.Masumura, S.Wang, J. Mondori, Mechanism leading to irreversible capacity loss in Li ion rechargeable batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2914(1995)
- 3 N.Imanishi, S.Ohashi, T.Ichikawa, Y.Takeda, O.Yamamoto, Carbon lithium anodes for lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, **39**, 185(1992)
- 4 M.M.Thackeray, Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2558(1995)
- 5 M.M.Thackeray, A.de Kock, M.H.Rossouw, D.Liles, Spinel electrodes from the Li-Mn-O system for rechargeable lithium battery applications, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 363(1992)
- 6 T.Ohzuku, A.Ueda, N.Yamamoto, Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431(1995)
- 7 T.Ohzuku, A.Ueda, Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries, *Solid State Ionics*, **69**, 201(1994)
- 8 K.Zaghib, M.Armand, M.Gauthier, Electrochemistry of anodes in solid-state Li-ion polymer batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(9), 3135(1998)
- 9 G.X.Wang, D.H.Bradhurst, S.X.Dou, K.H.Liu, Spinel $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ as an anode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **83**, 156(1999)
- 10 YANG Xiaoyan, HUA Shouan, ZHANG Shuyong, The study on lithiated titanium composite oxides as negative electrode for lithium-ion battery, *Electrochemistry*, **6**(3), 350(2000)
(杨晓燕, 华寿南, 张树永, 锂钛复合氧化物锂离子电池负极材料的研究, *电化学*, **6**(3), 350(2000))
- 11 K.M.Colbow, J.R.Dahn, R.R.Haering, Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, *J. Power Sources*, **26**, 397(1989)
- 12 D.W.Muphy, R.J.Cava, S.M.Zahurak, A.Santoro, Ternary Li_xTiO_2 phases from insertion reactions, *Solid State Ionic*, **9~10**, 413(1983)
- 13 WANG Yukun, WU Jinqiao, Effects of preparing conditions on size and morphology of nanometer TiO_2 particles, *Journal of Xi'an Shiyu University*, **18**(2), 45(2003)
(王玉琨, 吴金桥, 制备条件对纳米 TiO_2 粒子粒径与形貌的影响, *西安石油学院学报*, **18**(2), 45(2003))
- 14 YAO Minqi, WEI Yinghui, HU Lanqing, Fabrication of nanometer powders by the sol-gel method, *Rare Metal Materials and Engineering*, **5**, 325(2002)
(姚敏琪, 卫英慧, 胡兰青, 溶胶-凝胶法制备纳米粉体, *稀有金属材料与工程*, **5**, 325(2002))
- 15 Xie Dan, Pan wei, Study on $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ nanoscaled powders prepared by sol-gel method, *Journal of Materials Letters*, **57**, 2970(2003)
- 16 LIU Dongqiang, LAI Qiongyu, HAO Yanjing, Study on synthesis and mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by sol-gel method, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **20**(7), 829(2004)
(刘东强, 赖琼钰, 郝艳静, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 溶胶-凝胶法合成及其机理研究, *无机化学学报*, **20**(7), 829(2004))
- 17 K.A.Striebel, A.Rougier, C.R.Horne, Electrochemical studies of substituted spinel thin films, *J. Electrochem. Soc.*, **146**(12), 4339(1999)
- 18 H.S.Park, S.J.Hwang, J.H.Choy, Relationship between chemical bonding character and electrochemical performance in nickel-substituted lithium manganese oxides, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4860(2001)