

碳氮/石墨烯改性钛酸锂负极材料研究

袁菁菁^{1,2} 刘珍珉² 何大方^{2*} 暴宁钟^{2,3} 车剑飞^{1*}

(1.南京理工大学,南京 210094;2.江南石墨烯研究院,常州 213149;3.南京工业大学,南京 211800)

摘 要 以钛酸四丁酯和氢氧化锂为原料,采用水热法和高温固相结合方法,合成了碳氮/石墨烯改性的钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO)复合材料,通过 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和恒电流充放电仪等,对 LTO 复合材料进行表征及测试。发现改性后的 LTO 复合材料,在大倍率 5.0C 充放电条件下,其放电比容量可达到 107.3mAh/g,200 次循环后,LTO 复合材料的放电容量为 86.4mAh/g。与未改性的 LTO 相比,碳氮/石墨烯改性的 LTO 复合材料的电化学性能明显提高。

关键词 钛酸锂,石墨烯,锂离子电池,放电比容量

Study on carbonitride/graphene modified $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as lithium cathode material

Yuan Jingjing^{1,2} Liu Zhenmin² He Dafang² Bao Ningzhong^{2,3} Che Jianfei¹

(1.Nanjing University of Science and Technology,Nanjing 210094;

2.Jiangnan Graphene Research Institute,Changzhou 213149;

3.Nanjing Technology University,Nanjing 211800)

Abstract The carbonitride/graphene modified lithium titanate composites were synthesized used the combination of tetrabutyl titanate and lithium hydroxide as raw materials and by hydrothermal and high-temperature solid phase method.XRD,FE-SEM and constant current charge-discharge measurement were used to characterize and tested the composite.It was found that the specific capacity can be achieved 107.3mAh/g at 5C,which can be retain 86.4mAh/g after 200 cycles.Compared with unmodified lithium titanate material,the electrochemical property of carbonitride/graphene modified lithium titanate composites were significantly improved.

Key words lithium titanate,graphene,lithium ion battery,discharge capacity

近年来,钛基化合物成为锂离子电池负极材料的研究热点,以二氧化钛,钛酸锂(LTO)材料研究居多,作为锂离子电池负极材料,LTO 表现出优异的电化学性能^[1-2]。LTO 晶体为尖晶石型结构,属于 Fd3m 空间群,晶格常数为 0.8364nm。在 LTO 晶胞中,75% 锂占据四面体空隙,25% 锂和钛占据八面体空隙,所有的氧原子形成面心立方点阵^[3]。当锂离子嵌入,将沿着不同路线传输,因此与现用的碳负极材料相比,LTO 的锂离子扩散系数高出多倍,而且该相的晶胞参数变化小,避免了锂离子反复嵌入脱出对结构的破坏。

LTO 的合成方法有:高温固相法、微波合成法、

溶胶-凝胶法和溶剂水热法等^[4-5]。其中,高温固相法是传统制备方法,工序简单易控制,适合规模化生产,将锂源和钛源按照一定配合比混合后,进行高温烧结制得 LTO 材料;微波合成法通过微波加热系统,控制加热功率和加热时间,可快速制备出不同粒径的 LTO 材料;溶胶-凝胶法适合原位制备 LTO 复合材料;水热溶剂法是将钛源和锂源在高温高压下反应,是常用的高效制备方法。

虽然 LTO 材料结构稳定,循环性能好,但是其本征电子电导率较低,导致高倍率的充放电性能不佳,尤其在大规模应用时,LTO 电池还会发生胀气情况^[6]。但是该缺陷,可通过改性掺杂等方法,提高

基金项目:国家自然科学基金项目(21808103);江苏省自然科学基金项目(BK20171012);常州市工业支撑项目(CE20150054)

作者简介:袁菁菁(1988-),女,硕士,工程师,从事锂离子电池和超级电容器电极材料的研究。

联系人:何大方(1986-),男,博士,高级工程师,主要研究方向为新型碳材料的规模化制备及应用研究。

车剑飞(1968-),男,博士,教授,主要从事碳材料及高分子新型材料的界面设计及应用。

现有 LTO 材料的电化学性能,特别是与碳材料的复合改性。这是因为:(1)通过制备纳米结构的 LTO 复合材料,可增大材料的比表面积,缩短锂离子传输路径;(2)如果引入掺杂离子,改变离子传输通道,可提高锂离子迁移浓度,改善电导率;(3)采用碳材料进行表面改性,可提高材料在大倍率的电化学性能^[7-8]。

本研究采用碳包覆和表面氮化的方法,制备了一种碳氮/石墨烯改性的 LTO 复合材料。研究表明,该复合材料在大倍率 5C 的电流密度下,放电比容量可达到 107.3mAh/g,并具有良好的循环稳定性,改性后的 LTO 材料可应用于锂离子电池的负极材料。

1 实验部分

1.1 原料

钛酸四丁酯、氢氧化锂(99.9%)、双氰胺、高锰酸钾、浓硫酸、双氧水、水合肼、N-甲基吡咯烷酮(NMP),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;石墨粉(500目)、乙炔黑(碳含量 99.9%)、聚偏氟乙烯(PVDF)、金属锂片(纯度 99.9%),阿拉丁化学试剂有限公司;电解液[电解质为 1mol/L 的六氟磷酸锂(LiPF₆),溶剂为碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC),EC 和 DEC 的体积配合比为 1:1],张家港国泰华荣化工新材料有限公司。

1.2 仪器

磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;管式炉(OTF-1200X 型),合肥科晶有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;恒温水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;冲片机(MRX-CP 型),深圳铭锐祥自动化设备有限公司;手套箱(GBL-1 型),长沙天创粉末技术有限公司;微型全方位行星式球磨机(F-P400E 型),湖南氟卡斯实验仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD,D/max-2500 型),日本 Rigaku 公司;场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,SEM450 型),美国 Nova Nano 公司;恒电流充放电仪(BTS 型),深圳新威尔有限公司。

1.3 LTO 复合材料的制备

采用改进 Hummers 法制备石墨烯^[9]:将高锰酸钾加入石墨粉和浓硫酸混合物中,一段时间后加入双氧水和去离子水洗涤得到氧化石墨烯,再使用水合肼还原得到石墨烯,将石墨烯溶解于 NMP 待用。

将钛酸四丁酯溶于乙醇,配置 2mol/L 钛酸四丁酯溶液 A,并配置 2mol/L 氢氧化锂水溶液 B,取 45mL 溶液 B 逐滴加入到 50mL 溶液 A 中,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌 1h,形成溶液 C,随后取制得的石墨烯溶液 5mL 和双氰胺 3g 相继加入溶液 C 中,采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)180℃水热 24h,随后洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥,采用管式炉(OTF-1200X 型,合肥科晶有限公司)于 600℃煅烧 8h,即制得 LTO 复合材料。

1.4 扣式电池极片制作

以制得的 LTO 及其复合材料分别为活性物质,与乙炔黑、PVDF 三者按质量配合比 80:10:10 混合,以 NMP 为溶剂,混合均匀制得浆料。将浆料涂覆在集流体铝箔上,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)120℃干燥 12h。再采用对辊压机滚压铝箔五次,采用冲片机(MRX-CP 型,深圳铭锐祥自动化设备有限公司)裁成正极电极片(直径为 14mm,厚 0.016mm),采用手套箱(GBL-1 型,长沙天创粉末技术有限公司)在氩气气氛中,将锂片、隔膜、电解液和正极片组装成 CR2032 型扣式电池^[10]。

1.5 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D/max-2500 型,日本 Rigaku 公司)对样品进行测试。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,SEM450 型,美国 Nova Nano 公司)对样品的形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

LTO 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,LTO 复合材料的特征峰分别在 18.40°、35.60°、43.28°、47.40°、57.24°、62.86°、66.10°,对应(111)、(311)、(400)、(331)、(333)、(440)、(531)晶面,材料的晶体结构特征峰与立方体尖晶石型 LTO 标准卡片图谱(JCPDS CARD No. 490207)基本吻合,LTO 复合材料具有 Fd3m 空间结构^[11];在 LTO 复合材料制备过程中,600℃煅烧 3h 后制得的 LTO 复合材料的谱图中,有一部分 TiO₂ 相出现,但是在煅烧 8h 后,TiO₂ 相消失,生成的产物为 LTO 复合材料;由于在制备过程中石墨烯添加量较少,谱图中并未出现石墨烯的衍射峰,特别是碳氮改性的 LTO 复合材料,并没有破坏尖晶石型 LTO 的晶体结构。

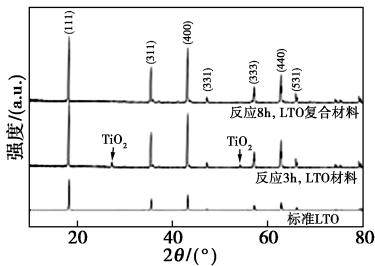


图 1 LTO 的 XRD 谱图

2.2 FE-SEM 分析

LTO 复合材料的 FE-SEM 图见图 2。从图可以看出,LTO 复合材料的颗粒均匀生长,晶粒尺寸均在 1 μm 以下,均匀且较小的微纳米尺寸可充分展现出材料本身的电化学性能,并能明显看到薄层状石墨烯存在,碳氮/石墨烯掺杂在 LTO 中,使得 LTO 颗粒接触更加紧密,有利于提高电化学过程中电子传输能力。

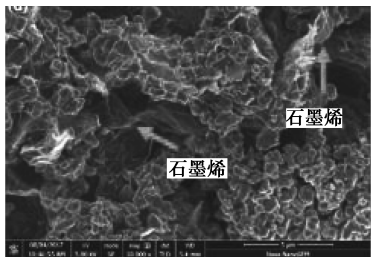


图 2 LTO 复合材料的 FE-SEM 图

2.3 电化学性能分析

将 LTO 复合材料(2g 以上)组装成扣式电池,与工业规模化测试手法类似,更加贴近实际应用。不同倍率 LTO 复合材料的放电比容量曲线见图 3。从图可以看出,LTO 复合材料的放电平台在 1.55V 左右,与文献报道一致^[12],在 0.1C 倍率条件下,LTO 复合材料的放电比容量达到 185.6mAh/g,随着放电倍率增加,比容量呈逐渐减少态势,在 5.0C 倍率条件下,LTO 复合材料的放电比容量为 107.3mAh/g。这是由于大电流充放电条件下,电池极化损失较为严重,造成容量损失^[13]。

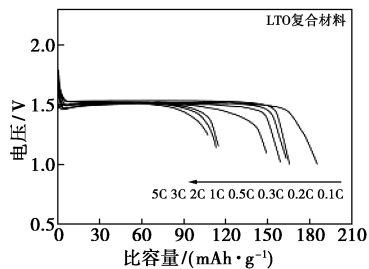


图 3 不同倍率 LTO 复合材料的放电比容量图

不同倍率 LTO 和 LTO 复合材料的放电比容量见表 1。从表 1 可知,在倍率从 0.1C 提升到 5.0C 条件下,LTO 及 LTO 复合材料的放电比容量均呈逐渐下降态势,但是 LTO 复合材料的放电比容量均比 LTO 的放电比容量高,尤其在 5C 高倍率条件下,LTO 复合材料的放电比容量达到 107.3mAh/g,比 LTO 提高了 24.6%,这可能是由于碳氮/石墨烯的掺杂,增强了 LTO 复合材料的电子转移速率,有利于缓解电池极化。

表 1 不同倍率 LTO 和 LTO 复合材料的放电比容量

放电 比容量	LTO/ (mAh·g ⁻¹)	LTO 复合材料/ (mAh·g ⁻¹)	增长率/ %
0.1C	160.9	185.6	15.4
0.2C	150.3	165.7	10.2
0.3C	146.9	163.3	11.2
0.5C	143.9	159.1	10.6
1.0C	126.7	149.3	17.8
2.0C	109.7	114.8	4.6
3.0C	101.2	113.0	11.7
5.0C	86.1	107.3	24.6

LTO 和 LTO 复合材料的循环性能图(a)和倍率性能图(b)见图 4。从图 4(a)可以看出,在 5.0C 条件下,200 次循环后,LTO 和 LTO 复合材料的放电比容量分别为 64.6mAh/g 和 86.4mAh/g,分别比第 1 次的放电比容量下降 24.97% 和 19.48%。从图 4(b)可以看出,不同放电倍率下,LTO 复合材料的放电比容量高于 LTO,并且随着放电倍率提高,LTO 复合材料的比容量明显优于未改性 LTO

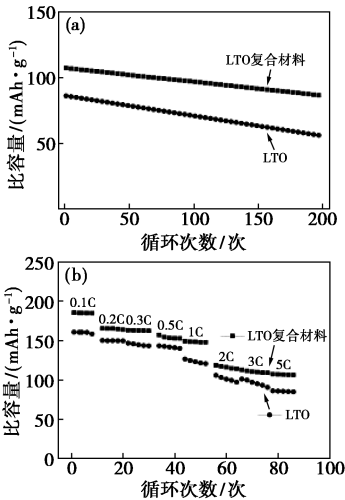


图 4 LTO 和 LTO 复合材料的循环性能图(a)和倍率性能图(b)

材料。碳氮/石墨烯掺杂 LTO, 不仅提高了 LTO 复合材料在大倍率下的放电容量, 而且有利于材料的循环稳定性。

3 结论

以钛酸四丁酯和氢氧化锂为原料, 采用水热法和高温固相结合方法, 成功制得碳氮/石墨烯改性 LTO 复合材料。在不同倍率条件下, 与未改性的 LTO 材料相比, LTO 复合材料的放电比容量在不同倍率下提升了 4.6%~24.6%。尤其是, 在 5.0C 倍率条件下, LTO 复合材料的放电比容量达到 107.3mAh/g, 200 次循环后, LTO 复合材料的放电容量为 86.4mAh/g。碳氮/石墨烯改性有利于提高 LTO 材料的电子传输能力, 填补了 LTO 颗粒间的空隙, 减少了电极材料的极化, 改性后的 LTO 复合材料是一种很有应用前景的锂离子电池的负极材料。

参考文献

- [1] Shen C M, Zhang X G, Zhou Y K, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by sol-gel method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78(2): 437-441.
- [2] Tang Y F, Yang L, Qiu Z, et al. Preparation and electrochemical lithium storage of flower-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel consisting of nanosheets [J]. *Electrochemistry Communication*, 2008, 10(10): 1513-1516.
- [3] Ouyang C Y, Zhong Z Y, Lei M S. Ab initio studies of structural and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel [J]. *Electrochemistry Communication*, 2007, 9(5): 1107-1112.
- [4] Guo X F, Wang C Y, Chen M M. A novel non-organic hydro-

thermal/hydrolysis method for preparation of well dispersed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Materials Letter*, 2012, 83(1): 39-41.

- [5] Lai C, Wu Z Z, Zhu Y X, et al. Ball-milling assisted solid-state reaction synthesis of mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226(15): 71-74.
- [6] Hao Y J, Lai Q Y, Lu J Z, et al. Influence of various complex agents on electrochemical property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 439(1): 330-336.
- [7] Ohzuku T, Yamamoto A. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cell [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, 142(5): 1431-1435.
- [8] Zheng S W, Xu Y L, Zhao C J, et al. Synthesis of nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite anode material with excellent high-rate performance [J]. *Material Letters*, 2012, 68(1): 32-35.
- [9] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [10] Ho C S, Sung B P, Ho J, et al. Rate performance and structural change of Cr-doped LiFePO_4/C during cycling [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(27): 7946-7951.
- [11] Chen C C, Huang Y N, An C H, et al. Copper-doped dual phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{TiO}_2$ nanosheets as high-rate and long cycle life anodes for high-power lithium-ion batteries [J]. *ChemSuschem*, 2015, 8(1): 114-122.
- [12] Huang S H, Wen Z Y, Zhu X J, et al. Preparation and electrochemical performance of Ag doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Electrochemical Communication*, 2004, 6(11): 1093-1097.
- [13] Shi Y, Wen L, Li F, et al. Nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene hybrid materials with low polarization for high rate lithium ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(20): 71-74.

收稿日期: 2017-08-14

修稿日期: 2018-09-20

(上接第 128 页)

- [13] 贺琼, 祁秀秀, 赵欢迎, 等. 氧化石墨烯/壳聚糖复合材料的制备及其吸附铜离子应用研究 [J]. *化工新材料*, 2016, 44(10): 141-143.
- [14] Peng Weijun, Li Hongqiang, Liu Yanyan, et al. Comparison of $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption onto graphene oxide prepared from natural graphites: diagramming the $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption sites [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 364(28): 620-627.
- [15] Lingamdinne Lakshmi Prasanna, Koduru Janardhan Reddy, Roha Hoon, et al. Adsorption removal of $\text{Co}(\text{II})$ from wastewater using graphene oxide [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165 (Part1): 90-96.
- [16] Guo Yongfu, Deng Juan, Zhu Junyan, et al. Removal of

mercury(II) and methylene blue from a wastewater environment with magnetic graphene oxide: adsorption kinetics, isotherms and mechanism [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(86): 82523-82536.

- [17] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [18] Samani M R, Borghei S M, Olad A, et al. Removal of chromium from aqueous solution using polyaniline-poly ethylene glycol composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1-3): 248-254.

收稿日期: 2017-03-18

修稿日期: 2017-05-05