

三维尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米丝网状电极的构置与电化学性能

陆海纬 周永宁 曾 轶 李越生 傅正文*

(复旦大学化学系激光化学研究所, 复旦大学材料科学系, 上海市分子催化
和功能材料重点实验室, 上海 200433)

摘要: 首次采用电纺丝技术结合高温退火成功地构置了含尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的纳米纤维丝三维(3D)网状结构, 并测量了三维电池的充放电性能。X 射线衍射谱(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和电池循环性能测试等方法表征纤维丝 3D 结构和电化学性能。研究结果表明了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米丝的零应变特性、构建的 3D 阵列的结构稳定性和在大电流密度下较好的充放电性能。显示了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可作为 3D 电池的电极材料。

关键词: 电纺丝; 纳米纤维丝; 尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 三维锂离子电池

中图分类号: O614.111; O614.41⁺1; O646.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1802-05

Fabrication and Electrochemical Properties of 3-dimensional Net Architectures of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanofibers

LU Hai-Wei ZHOU Yong-Ning ZENG Wei LI Yue-Sheng FU Zheng-Wen*

(Department of Chemistry & Laser Chemistry Institute, Department of Material Science, Shanghai Key Laboratory of
Molecular Catalysts and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: In order to evaluate the possibility of 3-dimensional architectures of rechargeable lithium ion batteries, 3D net architectures of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers electrodes were prepared by an electrospinning method. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and the discharge and charge measurements were used to characterize their structures and electrochemical properties. The inorganic framework of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was achieved at calcination temperature of 750 °C. The high initial discharge capacity can be found to be 170 mAh·g⁻¹ for 3D $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / Li cell, and better cycling performance under large currents could be obtained. SEM and XRD data indicate the 3-dimensional net architectures of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ keep a constant when Li ions are inserted into spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The result demonstrates that spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ could be selected as one of promising candidates for the realization of 3D batteries considering its structure stability of 3D spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers associated with well cyclability.

Key words: electrospinning; nanofibers; spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 3-dimensional Li ion batteries

为了优化电池的结构, 一种三维锂离子电池(3D)的概念应运而生。它是将平面层状的电极改为一种伴有多孔或凹凸曲面的电极形式, 以增加反应面积。另外, 三维结构允许锂离子从正极到负极的

径向流动, 增加了电流密度, 缩短了充放电时间, 从根本上达到对锂离子电池的优化^[1]。最近, 三维锂离子电池的发展逐渐形成了 2 个主要的趋势: 一种是采用如动物大肠一样凹凸不平的表面来增加表面

收稿日期: 2006-05-09。收修改稿日期: 2006-08-10。

国家自然科学基金资助项目(No.20203006)。

*通讯联系人。E-mail: zhengwen@sh163.net; Tel: 021-65642522

第一作者: 陆海纬, 男, 26 岁, 复旦大学材料科学系博士研究生; 研究方向: 微纳米材料研究与锂离子电池材料制备。

积,达到对电池性能的优化。另一种是采用多孔材料,通常用模板法、化学刻蚀等。如利用聚合物模板制备三维孔洞结构的 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ^[2], SnO_2 ^[3] 和 V_2O_5 ^[4] 等。前人的研究表明三维电池电极与电解液的接触面积增大,大电流的充放电性能得到了改善。然而,3D 电池设计概念的实现还存在许多困难,主要是对具有三维结构电池材料的物理化学性能缺乏了解。

电纺丝(Electrospinning)是一种制备纳米纤维丝材料的技术。Xia 小组^[5-7]最近的研究表明,利用电纺丝技术制备纳米纤维丝时,由于带电雾滴在喷射时的运动轨迹沿电力线方向,通过改变接收电极的图形而改变电力线的分布,可以控制单层纳米纤维丝排列的方向。因此,利用该技术,通过转动收集电极的方向可以得到正交的多层有序纳米丝,从而能够构建纵横交织的固体纤维丝网络,形成三维微结构电极。最近我们首次使用锐钛矿 TiO_2 材料进行了 3D 电极的构建,但是由于 Li^+ 嵌入 TiO_2 时产生 3% 左右的形变,3D 结构在充放电反应后大量断裂、坍塌,严重影响电极的循环性能^[8]。尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是一种十分吸引人的“零应变”电极材料,被广泛应用于稳定的锂离子电池正极材料^[9-11]。以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为 3D 纳米丝网络的基本材料可避免 3D TiO_2 的结构不稳定问题。目前采用 3D $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极的三维电池的研究尚未见报道。本文采用电纺丝技术制备尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米纤维丝,首次尝试构置成三维网状结构的尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米纤维丝电极,测试 3D 结构尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极的充放电性能,探索新型 3D 电池特性。

1 实验部分

1.1 溶胶凝胶法制备前驱体溶胶

在手套箱中,将 1 g (约 0.015 1 mol) 异丙醇锂 ($\text{Li}(\text{O}^i\text{Pr})$, Aldrich), 5.6 mL (约 0.189 mol) 四异丙醇钛 ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, Aldrich), 加入 3 mL 异丙醇,搅拌 10 min 后,加入 4 mL 溶解了 0.30 g PVP (Aldrich, $M_w=1\,300\,000$) 的异丙醇溶液,在磁性搅拌台上搅拌 1 h。

1.2 静电喷雾法制备有序聚合物纳米丝

静电喷雾法制备有序聚合物纳米丝的装置如图 1(a)。溶胶制备完成后,装入一次性塑料注射器内,并换上 6 号不锈钢针头。注射器装入注射泵中 (KDS-200, Stoeling Co., Wood Dale, IL)。针头接高压电源,高压调节范围从 0~30 kV。使用一块直径 20 cm 的不锈钢板,放置在距离针头 20 cm 的位置,并

接地作为负极,形成加速电场。喷射纳米丝时,加速电压设为 20 kV,喷速为 $0.5\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。溶胶在喷出针头后,由于溶胶分子雾滴受加速电场作用向负极靶加速运动,溶剂挥发,得到聚合物纳米丝。选用分子量较大的 PVP ($M_w=1\,300\,000$),纳米丝的长度可达数厘米。

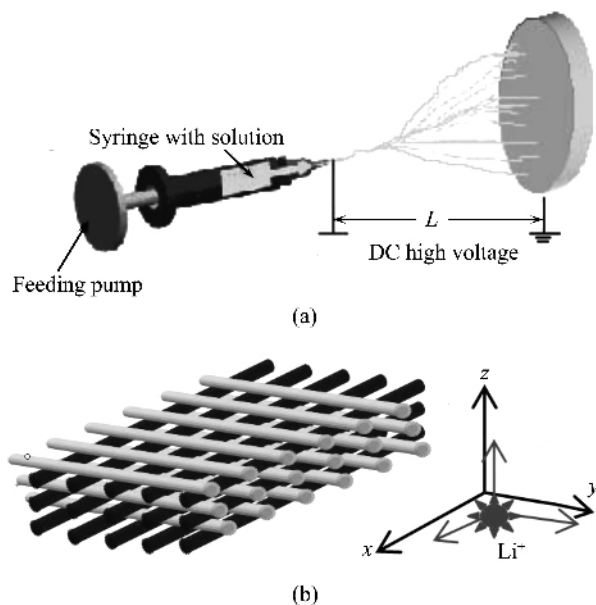


图 1 (a) 电纺丝实验装置示意图, (b) 纳米丝构建的三维网状结构电极示意图

Fig.1 (a) Schematic illustration of electrospinning equipment; (b) 3D net architecture electrode with nanofibers

1.3 纳米纤维丝的定向排列

为了收集到同轴排列的纳米纤维丝,使用图形化的收集电极(由 2 根长 10 cm, 宽 1 cm, 间隔为 1 cm 的平行不锈钢条构成)。由于纳米丝在喷出针头时带正电荷,当其向基片加速运动时,受到电力线偏转的作用,垂直于收集电极的长边排列。改变平行不锈钢条的方向,可以得到不同方向上有序的纳米丝。在水平方向接收 90 s 获得一层纳米纤维丝后,将不锈钢条旋转 90°,接收下一层纳米丝,依此重复便可得到正交的 3D 纳米纤维丝网状结构。这个结构可以为锂离子提供扩散和反应的三维通道。

1.4 纳米纤维丝退火形成尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

接收到的纳米纤维丝网状结构,在马弗炉中以 750 °C 退火 1 h,得到尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米纤维丝三维网状结构薄膜。

1.5 安装电池及物理化学性能表征

使用三维尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为工作电极,用一

片金属锂作为对电极,构成 3D $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池。电解液由 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的无水乙烯基碳酸盐(EC)溶液和体积比 1:1(Merck)的二甲基碳酸盐溶液组成,在充满 Ar 气的手套箱中装配。两电极电池在室温下使用 Land BT 1-40 电池测试系统进行充放电测试。电池在 1.0 V 和 3.0 V 之间循环工作,最高电流密度为 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

采用全自动电子天平(Sartorius, BP-211D)测量基片在纳米丝沉积前后的质量变化,从而确定薄膜的质量。使用 Rigata/max-C 衍射仪中 $\text{Cu K}\alpha$ 射线测试电极材料的 X 射线衍射(XRD)图形,用扫描电子显微镜(Pillips XL-30)观察纳米纤维丝构置的 3D 结构特征。

2 结果与讨论

在电纺丝过程中纳米丝受到横向电场分量的作用沿垂直收集电极狭缝的方向拉伸,得到同轴排列的纳米丝^[7]。在接收了一层纳米纤维丝之后, 90° 旋转收集电极,得到相互垂直的纳米丝阵列。如此重复多次,可以得到多层纳米纤维丝三维阵列。图 2 (a)是在电极上收集 8 层后得到的纳米纤维丝形貌。能够看见由多层纳米纤维丝构置成 3D 阵列的结构,而且纳米丝表面光滑平直,宽度在 200~300 nm 之间,此时得到纳米丝的主要成分是异丙醇锂、异丙醇钛和 PVP 的混合物。

纳米纤维丝的三维阵列经过退火工艺,选择性去除 PVP,得到尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米丝阵列。退火后的纤维丝表面能够观察到明显的晶粒结构,见图 2(b)所示。由于 PVP 被气化,纳米纤维丝的直径减小到 100 nm 左右,但三维网状结构仍完好保持。需要注意的是纳米丝的直径减小将在三维阵列中产生应力,使得纳米丝网络发生扭曲形变,甚至卷曲断裂。为了减小应力,退火过程中升温速度控制在 $2.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 以内,使得应力缓慢释放。

高温退火后纳米纤维丝结构通过 XRD 进行表征。图 3(a)为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米纤维丝的 XRD 图。除了在 $2\theta=43.6^\circ$ 的不锈钢基片峰之外,退火后纳米纤维丝在 $2\theta=18.3^\circ, 35.6^\circ$ 和 43.2° 均有明显的散射峰。这组散射峰可归属为尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111)、(311)和 (400)面的衍射峰(PDF#89-4921),说明退火后纳米纤维丝的成分主要是尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

以 3D $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为正极的锂离子电池,在不同的电流密度下(0.9 C 和 4.5 C)进行充放电循环测量。

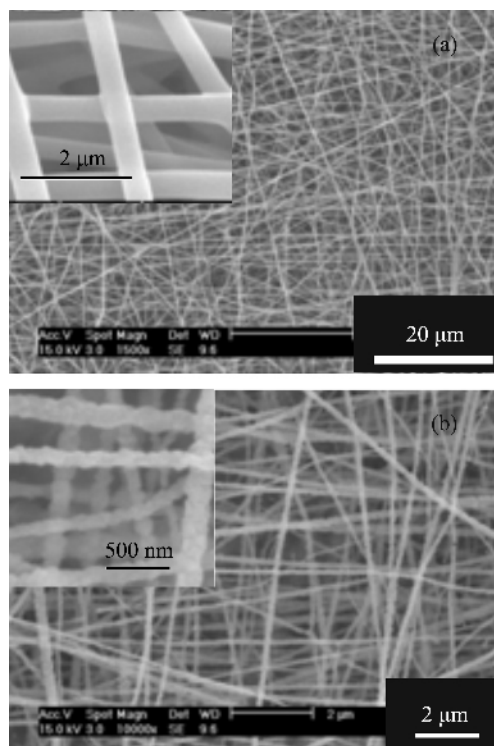


图 2 (a) 8 层正交排列的异丙醇锂/异丙醇钛/PVP 纳米纤维丝阵列的 SEM 图像,(b) 经 750 $^\circ\text{C}$ 空气中退火后尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米纤维丝的 SEM 图像

Fig.2 SEM micrographs of 8 layers of $\text{Li}(\text{OiPr})/\text{Ti}(\text{OiPr})_4 / \text{PVP}$ nanofiber arrays (a); annealed nanofiber arrays under 750 $^\circ\text{C}$ (b)

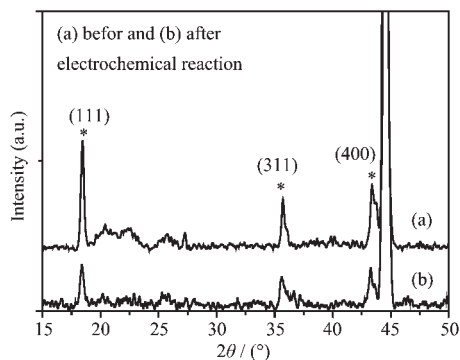


图 3 经 750 $^\circ\text{C}$ 空气中退火后纳米纤维的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of annealed nanofiber arrays

充放电曲线如图 4(a)和 4(b)所示,在 4.5 C 下首次放电容量为 $167.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,与 0.9 C 下首次放电容量相近。5 次充放电后 4.5 C 下容量衰减为 $138.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.9 C 为 $134.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$);10 次充放电后放电容量为 $114.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,比 0.9 C ($125.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)减小约 9.6%。当充放电循环 30 次后,4.5 C 下放电容量比 0.9 C 下的放电容量减小约 22.4%。与前人的结果($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜电极在 5 C 下充放电容量为 1 C

下的 50%^[12,13]比较,我们与前人的充放电倍率若有不同,但均显示了较好的电化学性能。

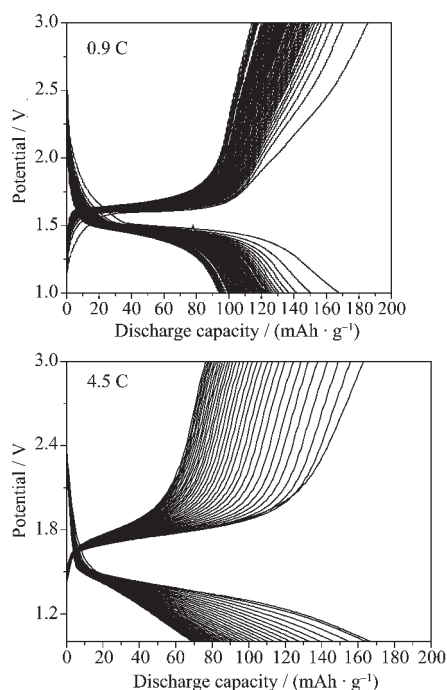
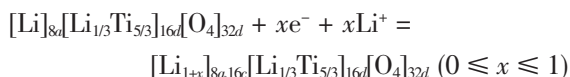


图 4 3D $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Li 电池循环测试曲线

Fig.4 Charge-discharge profiles of 3D $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Li cell

尽管 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是一个零应力的材料,但 3D $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池仍表现出了明显的容量衰减。这可能由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极结构与收集电荷的电极之间的接触没有优化。但是在高电流充放电时,3D 阵列比薄膜 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表现出显著优越循环性能,这是因为 3D 结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池为 Li^+ 提供了大量三维通道,使得 Li^+ 能够大量快速地嵌入和脱出。

尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 嵌锂反应过程可用下式描述:



当 $x=1$ 时 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 饱和嵌锂产物为 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 岩盐结构,其晶格常数与尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 非常接近^[14]。所以锂离子嵌入反应后尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 各晶面的衍射峰保持不变。图 3(b)显示了 3D $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Li 电池经过初次放电后纳米纤维丝三维网状结构的 XRD 图。图中散射峰的个数和位置均未出现变化。但是峰的强度略有减弱,显示了锂的嵌入。这个结果验证了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶体结构保持不变,近似于“零应变”的特性。

如图 5 为 SEM 观察 3D $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Li 电池在充放电循环 10 次后的表面形貌。能够发现大多数纳米丝三维阵列在反应后保持原来的形态,未出现像

3D TiO_2 结构的大量断裂、坍塌现象^[8]。说明锂离子从 3D $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 脱出或嵌入后,网状结构能够保持稳定。电化学反应后的纳米纤维丝的直径与反应前的直径相近,在 100 nm 左右。

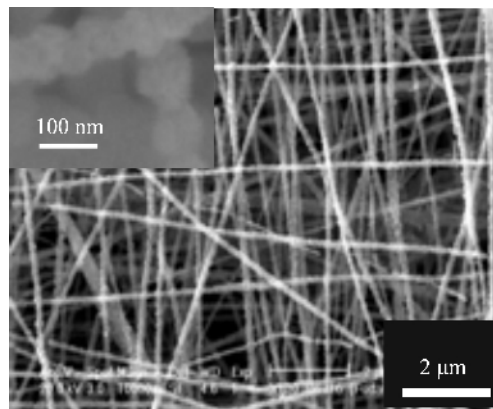


图 5 电化学反应后尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米纤维丝三维网状结构的 SEM 图像

Fig.5 SEM micrographs of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers arrays after electrochemical reaction

由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电导率很低,三维纳米丝结构只是有利于离子的传输和界面反应,无导电添加剂存在的情况下,高倍率性能还没有完全体现出来。今后可以通过制备出高导电的掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 3D 纳米阵列可以使高倍率性能更佳。

3 结 论

使用电纺丝方法成功地制备了由尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米纤维丝构造的三维网状结构电极。通过控制电力线的方向可以得到有序多层纳米纤维丝网络。750 °C 退火 1 h 后,得到尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米纤维丝三维网状结构。尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米纤维丝三维网状电极显示了在大电流密度下较好的充放电性能。XRD 和 SEM 分析显示了锂离子嵌入 3D 电极前后尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 三维网络结构的变化,揭示了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米丝的零应变特性及其构建的 3D 阵列的结构稳定性。初步的结果表明了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 能够可作为 3D 锂离子电池中的电极材料,可突出 3D 电池的特征。

参考文献:

- [1] Long J W, Dunn B, Rolison D R, et al. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**:4463~4492
- [2] Sokolov S, Stein A. *Mater. Lett.*, **2003**, **57**:3593~3597
- [3] Lytle J C, Yan H W, Ergang N S, et al. *J. Mater. Chem.*,

- 2004,14**:1616~1622
- [4] Yan H W, Sokolov S, Lytel J C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003,150**(8):A1102~A1107
- [5] Li D, Xia Y N. *Nano Lett.*, **2003,3**(4):555~560
- [6] Li D, Gong O Y, McCann J T, et al. *Nano Lett.*, **2005,5**(5): 913~916
- [7] Li D, Wang Y L, Xia Y N. *Nano Lett.*, **2003,3**(8):1167~1171
- [8] Zhang B, Yuan Y, Wang Y, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006,9**(3):A101~A104
- [9] HoRho Y, Kanamura K. *J. Electrochem. Soc.*, **2004,151**(1): A106~A110
- [10] SU Yue-Feng(苏岳锋), WU Feng(吴 锋), CHEN Chao-Feng(陈朝峰), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2004,20**(7):707~711
- [11] Wang C L, Liao Y C, Hsu F C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005,152**(4):A653~A657
- [12] Amatucci G G, Badway F, Pasquier A D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001,148**(8):A930~A939
- [13] Wang Q, Zakeeruddin S M, Exnar I, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004,151**(10):A1598~A1603
- [14] Aldon L, Kubiak P, Womes M, et al. *Chem. Mater.*, **2004,16**: 5721~5725