

离子交换法合成纳米级锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

张 欢¹ 其 鲁^{*1} 高学平² 杨 坤¹ 张 鼎¹

(¹ 北京大学应用化学系, 北京 100871)

(² 南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 用钛酸纳米管和 LiOH 溶液进行离子交换法得到了水合钛酸锂前驱体, 而在不同温度热处理制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、热分析(TG-DSC)和恒电流充放电测试对反应产物进行了研究。结果表明所得前驱体在 500~700 °C 热处理可得到纳米结构的纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的可逆容量约为 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环稳定性随热处理温度的提高而增强, 并因具有较短的锂离子扩散距离表现出极佳的倍率性能, 在 $1600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (约 10C) 的电流密度下放电下还保持 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。

关键词: 离子交换法; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 锂离子电池; 倍率性能

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1539-05

Preparation of Nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for Lithium-Ion Batteries via Ion-Exchange Method

ZHANG Huan¹ QI Lu^{*1} GAO Xue-Ping² YANG Kun¹ ZHANG Ding¹

(¹ Department of Applied Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

(² Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was prepared by calcination of the hydrated lithium titanate, which was synthesized from ion-exchange reaction of titanate nanotubes in aqueous LiOH. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis (TG-DSC) and galvanostatic charge/discharge test. The result shows that pure-phase nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ can be obtained by heating the precursor between 500~700 °C. The reversible capacity of the obtained $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is about $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, and its cycling stability is improved with increased calcination temperature. It is also demonstrated that the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ have excellent high rate discharge capability due to the short diffusion distances. A capacity of $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ is obtained at a high discharge current density of $1600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (about 10C).

Key words: ion-exchange method; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; lithium-ion battery; rate capability

0 引 言

最近人们正在将锂离子电池用于混合动力和纯电动汽车上, 对锂离子电池材料的安全性、使用寿命和倍率性能提出了更高的要求。与目前锂离子

电池中主要采用的碳负极材料相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的嵌锂电位较高 ($1.55 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$), 在过充或快充时不会析出锂枝晶刺穿隔膜造成电池内部短路, 同时 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 还是“零应变材料”^[1], 具有优异的循环性能, 是当前动力型锂离子电池负极材料的最佳候选

收稿日期: 2010-04-06。收修改稿日期: 2010-06-07。

国家 863 基金(No.2008AA11A102)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qilu@pku.edu.cn, Tel: +8610-62753868

第一作者: 张 欢, 男, 29 岁, 博士后; 研究方向: 锂离子电池材料。

之一^[2]。

大量研究表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的锂离子扩散系数不高^[3-4],为提高材料的快速充放能力,除了对材料进行掺杂和导电包覆^[5-6]外,将材料制成纳米级颗粒以缩短锂离子在材料中的扩散路径是其中一个主要的研究方向。传统的固相合成法以 TiO_2 和 LiOH 或 Li_2CO_3 为原料^[1,7-9],需要在高温下进行长时间的固相反应才能得到合格物相,产物粒径较大。采用溶胶-凝胶法^[10-12]、微乳法^[13]和喷雾裂解法^[14]等液相合成方法可制得纳米级的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,但是这些方法所用原料昂贵,工艺过程复杂。

最近文献^[15]介绍了用水热离子交换制备纳米结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的方法,该方法利用钛酸的高锂离子交换活性^[16-17],经离子交换反应得到了水合钛酸锂前驱体,在 350~500 °C 热处理即得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,不过所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米线的容量仅为 $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,倍率性能一般,1C 充放电容量为 $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Li 等^[18]曾以直径为 100~200 nm 钛酸纳米棒做原料采用该方法制得了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒,发现在 800 °C 热处理所得样品具有 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量,倍率性能较好。由于原料的粒径会对高温反应的过程和产物性能产生重大影响^[19],为得到具有更佳性能的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,本文选取直径为 10~20 nm 钛酸纳米管为原料,通过离子交换反应合成了具有一维纳米结构前驱体,研究了该前驱体在不同温度下热处理时结构和形貌的变化,并对所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能进行了考察。

1 实验部分

1.1 样品的制备与表征

将金红石型 TiO_2 ^[20-21]和 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液在超声器中混合均匀后倒入以聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 150 °C 下水热反应 48 h。待

反应釜冷却至室温后,将沉淀物用蒸馏水和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 水溶液洗涤至 pH 值接近 7 后在 60 °C 下干燥得到钛酸纳米管。

将 0.5 g 所得钛酸纳米管与 50 mL $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiOH 溶液混合后倒入以聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 100 °C 下进行离子交换 20 h,待反应釜冷却至室温后,将所得沉淀物用少量无水乙醇洗涤后在 60 °C 下干燥得到前驱体。随后将所得的前驱体在 300~800 °C 下进行热处理 6 h。

产物的形貌采用扫描电镜 (SEM, Hitachi S-3500N) 进行表征。产物的结构用 X 射线粉末衍射仪 (XRD Rigaku, D/max-2500) 进行测定,测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶,石墨单色器,电压 40 kV,电流为 100 mA,扫速 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 2θ 测试范围为 $3^\circ\sim 80^\circ$ 。热重分析在 NETZSCH TG 209 仪器上进行,差热分析在 NETZSCH DSC 204 仪器上进行,采用 Ar 氛,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2 电化学性能测试

按质量比 $m_{\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}}:m_{\text{PTFE}}:m_{\text{乙炔黑}}=80:15:5$,将上述材料充分混合后制成直径 8 mm 的研究电极,以金属锂作为对电极和参比电极,以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 ($V_{\text{EC}}:V_{\text{DMC}}:V_{\text{EMC}}=1:1:1$) 溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成两电极电池。将组装好的电池经 24 h 静置后采用 Land 电池测试系统 CT 2001A 进行恒电流充放电测试,充放电范围为 2.5~1.0 V (vs Li^+/Li)。

2 结果与讨论

2.1 物相结构、形貌观察和热分析

如图 1 所示,所合成的钛酸纳米管长度数百纳米,直径 10~20 nm,经离子交换反应后这种一维形貌大部分得到保持,表明离子交换反应基本不会影

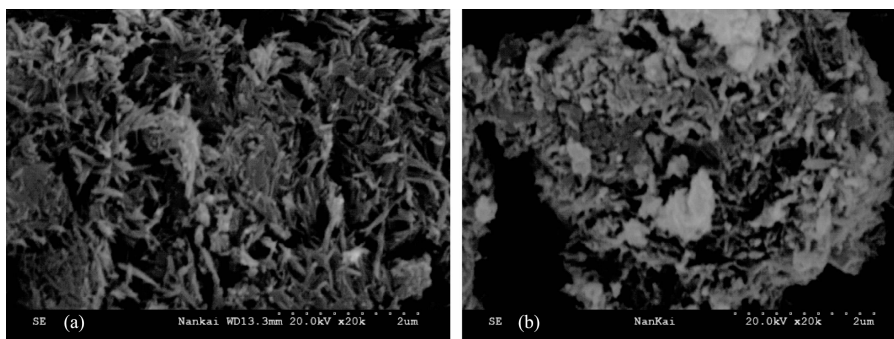


图 1 所得(a)钛酸纳米管和(b)经离子交换反应后所得水合钛酸锂的 SEM 图

Fig.1 SEM images of (a) original titanate nanotubes and (b) the hydrated lithium titanates obtained after ion-exchange

响样品的形貌。从样品的 XRD 图(图 2)可以看出钛酸纳米管为具有层状结构的质子钛酸盐 (PDF 47-0124),经离子交换后这种层状结构基本上没有发生变化,所得前驱体可归属为一种层状结构的水合钛酸锂(PDF 47-0123)。

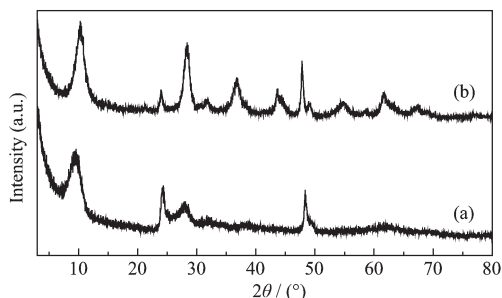


图 2 所得(a)钛酸纳米管和(b)经离子交换反应后所得水合钛酸锂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of (a) original titanate nanotubes and (b) the hydrated lithium titanates obtained after ion-exchange

图 3 所示为将水合钛酸锂前驱物在 300~800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 6 h 后所得样品的 XRD 图。从图中可以看出,前驱物的层状结构在 300 $^{\circ}\text{C}$ 即被破坏转变为一种无定型结构,在 400 $^{\circ}\text{C}$ 进行热处理所得的样品具有纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的物相(PDF 49-207),但衍射峰的衍射强度较低,样品的结晶度较低。而随着热处理温度的逐步升高,衍射峰的峰宽逐渐变窄,峰强不断增加,表明所得样品的结晶度不断提高。

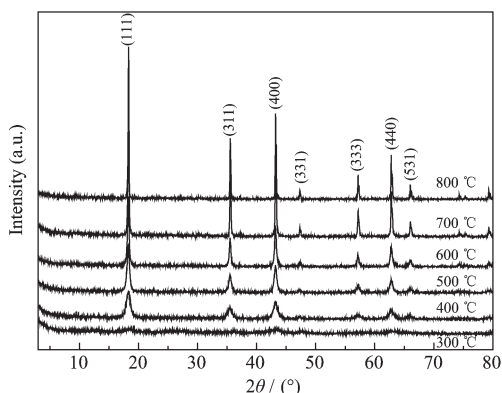


图 3 将水合钛酸锂前驱体在不同温度下(300~800 $^{\circ}\text{C}$)热处理后所得样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the samples after calcination at different temperatures (300~800 $^{\circ}\text{C}$)

图 4 所示为所得水合钛酸锂前驱物的热分析结果。在其差热曲线上于 106 和 257 $^{\circ}\text{C}$ 处出现 2 个吸热峰,对应于样品依次脱去吸附水和结构水的过程,而随后在 350 $^{\circ}\text{C}$ 处出现的 1 个放热峰。结合样

品的 XRD 图可以推断水合钛酸锂在进行热处理时先在较低的温度下脱去吸附水和大量的结构水,同时由层状结构转变成为一种无定形结构。这种无定形结构在 350 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始向尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 发生转化,从热重曲线上可见样品在 500 $^{\circ}\text{C}$ 后无明显失重,表明转化过程在 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右基本完成,这种结构转变和传统的固相合成法区别很大。在传统的固相合成法中^[7-9],在 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右发生的主要反应是含锂原料的分解并和部分 TiO_2 反应生成 Li_2TiO_3 ,在更高的温度下发生的主要为 Li_2TiO_3 和剩余的 TiO_2 经固相反应向尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 转化的过程,这种过程通常需在 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上温度经较长时间才可转化完全。由上可知采用离子交换法在 500 $^{\circ}\text{C}$ 即可合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,远低于采用传统固相法所需的 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上温度。

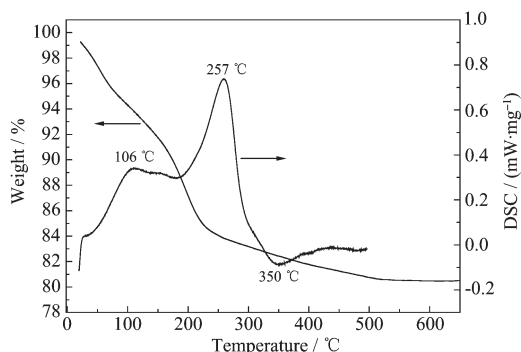


图 4 经离子交换反应后所得水合钛酸锂 TG-DSC 图

Fig.4 TG-DSC profiles of the hydrated lithium titanate obtained after ion-exchange

图 5 所示为将水合钛酸锂前驱物在 500~800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 SEM 图。从图上可以看出,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 大部分保持着前驱体的一维纳米形貌,该一维形貌在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时转变为 100 nm 左右的纳米颗粒。当热处理温度提高到 700 $^{\circ}\text{C}$ 时样品的颗粒尺寸长大到 200 nm 左右。而在 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的颗粒明显变大,可达微米级,并且烧结严重。该形貌变化规律与采用钛酸纳米棒^[18]为原料时不一样,这是由于所得前驱体的直径为 10~20 nm,具有很大的表面能,在高温时更容易烧结长大^[19]。

2.2 电化学性能

图 6 为各样品在 50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的恒电流密度下进行充放时的放电容量-循环图。从图中可以看出,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理所得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表现出大于 180 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次比容量,不过首次库仑效率仅为

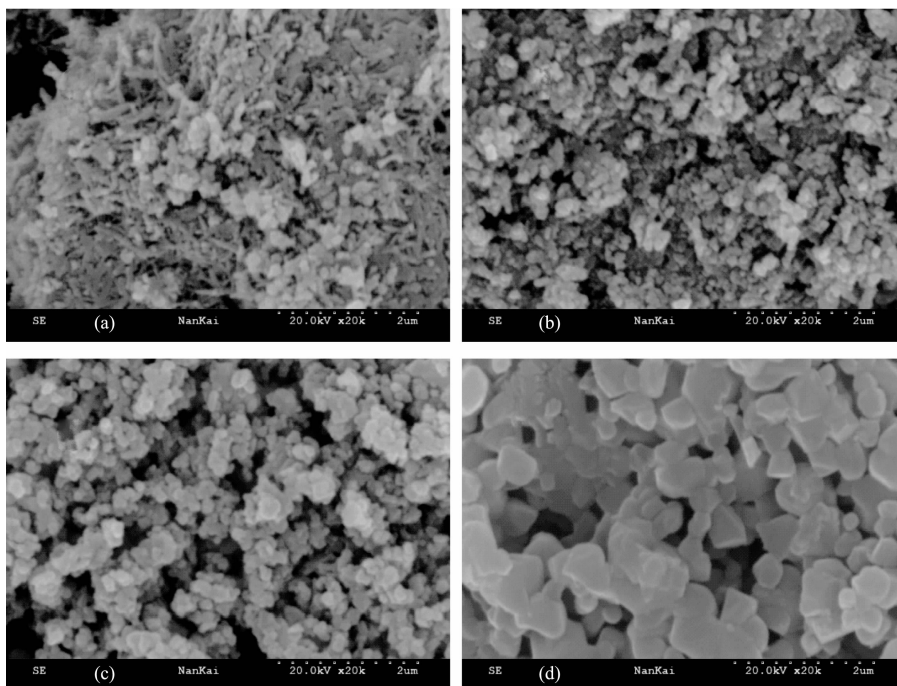


图 5 在(a) 500 °C、(b) 600 °C、(c) 700 °C和(d) 800 °C下热处理所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 SEM 图

Fig.5 SEM images of as-obtained $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples after calcination at (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C and (d) 800 °C

91%, 并且容量随循环的进行下降较快, 在 80 个循环后仅保持 $145 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (约 88%) 的容量。在更高的温度下所得样品表现出了较高的首次库仑效率, 达 97%。样品的循环稳定性随热处理温度的提高而增强。其中在 600 和 700 °C 所得样品的可逆比容量分别为 161 和 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在经过 80 次充放电循环后容量保持率分别为 94% 和 97%, 而在 800 °C 所得样品的比容量在经过 80 次充放电循环后基本不变, 保持为 $163 \sim 164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的循环性能随热处理温度的升高而改善, 这与文献^[18,22]的结果一致, 可归结为样品结晶度的提高。

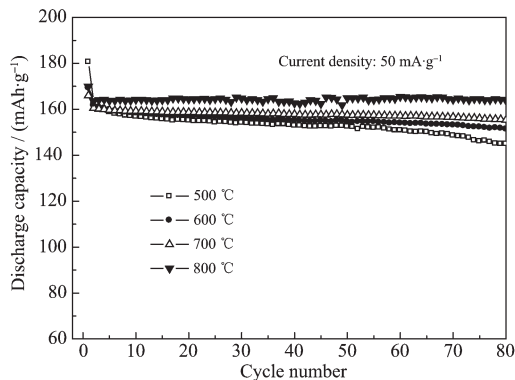


图 6 在不同温度(500~800 °C)下热处理后所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的放电容量-循环图

Fig.6 Cycle performance of as-obtained $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ after calcination at different temperatures (500~800 °C)

对样品的倍率性能的测试结果如图 7 所示, 从图中可以看出, 在 500、600 和 700 °C 所制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表现出了良好的高倍率性能, 在 $1600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (约为 10C) 的放电电流密度下仍可放出 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。这与之之前 SEM 图中所示这些样品由纳米尺寸的颗粒组成, 锂离子在其中需要的扩散距离较短相一致。而 800 °C 所得样品由于粒度较大且烧结严重, 倍率性能较差, 在 $1600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下只可放出 $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。

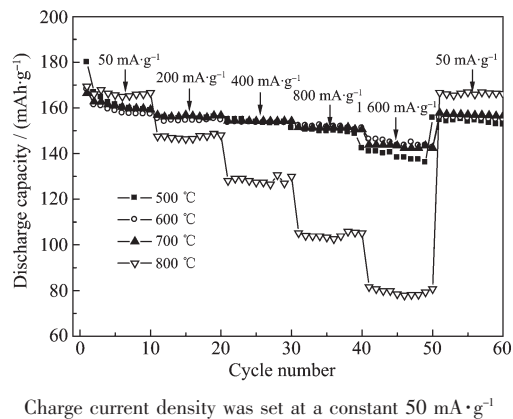


图 7 500~800 °C 热处理所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在不同放电电流密度下的放电比容量-循环图

Fig.7 Discharge capacity versus cycle number at different discharge currents for the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples obtained between 500 °C and 800 °C

3 结 论

用钛酸纳米管和 LiOH 溶液进行离子交换法得到了水合钛酸锂前驱体,离子交换反应后样品的结构和形貌基本上不会改变。将前驱体在 $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理可得到纳米结构的纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,而在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 所得样品的颗粒明显变大,可达微米级。其中在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时所得样品仍保持前驱体的一维形貌,而在更高的温度热处理时由于粒径的长大使一维形貌消失,提高热处理温度的带来的另一个结果为产物结晶度的增强。所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的可逆容量约为 $160\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环性能随结晶度的改善而提高,倍率性能随粒径的增大而降低。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 所制得的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有最佳的综合性能,在 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行充放电时 80 个循环容量保持率为 97%,在 $1\ 600\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (约 10C)的电流密度下放电下还可放出 $140\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。

参考文献:

- [1] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**:1431-1435
- [2] CHEN Zong-Hai (陈宗海), QIN Yan (秦 燕). *Battery (Dianchi)*, **2008**,**38**(5):293-296
- [3] Wilkening M, Amade R, Iwaniak W, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**,**9**:1239-1246
- [4] Wagemaker M, Eck E, Kentgens A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2009**,**113**:224-230
- [5] YAO Jing-Wen(姚经文), WU Feng(吴 锋). *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2007**,**38**(8):1294-1296
- [6] Wang G J, Gao J, Fu L J, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**174**:1109-1112
- [7] Guerfia A, Seignya S, Lagacea M, et al. *J. Power Sources*, **2003**,**119-121**:88-94
- [8] Abe Y, Matsui E, Senna M. *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**,**68**:681-686
- [9] Senna M, Kinoshita T, Abe Y. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**,**27**:4301-4306
- [10] Bach S, Pereira-Ramos J P, Baffier N. *J. Power Sources*, **1999**,**81-82**:273-276
- [11] Jiang C H, Ichihara M, Honma I, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**,**52**:6470-6475
- [12] Kavan L, Gratzel M. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**,**5**:A39-A42
- [13] Huang J J, Jiang Z Y. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**,**11**:A116-A118
- [14] Ju S H, Kang Y C. *J. Power Sources*, **2009**,**189**:185-190
- [15] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T. *Electrochem. Commun.*, **2005**,**7**:894-899
- [16] Sugita M, Tsuji M, Abe M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**,**63**:1978-1984
- [17] HONG Hui(钟 辉), YIN Hui-An(殷辉安). *Ion Exchange and Adsorption(Lizi Jiaohuan Yu Xifu)*, **2003**,**19**:55-60
- [18] Li Y, Pan G L, Liu J W, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**,**156**:A495-A499
- [19] Hsiao K C, Liao S C, Chen J M. *Electrochim Acta*, **2008**,**53**:7242-7247
- [20] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**(15):1307-1311
- [21] Gao X P, Lan Y, Zhu H Y, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**,**8**:A26-A29
- [22] Wang D, Ding N, Song X H, et al. *J. Mater. Sci.*, **2009**,**44**:198-203