

非整比 $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_y\text{O}_{12}$ 化合物的合成及电化学性能的研究

汤 晶 冯传启* 江雪娅 但美玉 郑 浩

(湖北大学化学化工学院, 武汉 430062)

摘要: 采用流变法合成了锡掺杂的非整比锂钛氧尖晶石化合物, 并研究了不同比例的 Sn(IV) 离子掺杂对锂钛氧尖晶石结构及性能的影响。采用 XRD、SEM 技术对合成材料的晶体结构和微观形貌进行表征, 采用恒流充、放电系统及交流阻抗测试法对合成材料的电化学性能进行了测试, 结果表明: Sn(IV) 离子掺杂在一定程度上改善了锂钛氧尖晶石作为负极材料时, 不同的掺杂量, 对材料的电化学性能影响不同, 其中 $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 材料的性能为最佳, 当电池在较低电流密度下 ($50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 充、放电时, $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 材料的首次放电比容量为 $236 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在随后提高充、放电倍率过程中 (由 1C 增到 4C 进行充、放电), 当循环 105 次后, $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 材料的放电比容量仍保持在 $109.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与纯样品或其它非整比掺杂样品锂钛氧尖晶石比较, $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 表现优良的电化学循环性能。本文还对锡掺杂导致锂钛尖晶石材料性能改善的原因也进行了初步探索。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 流变相反应法

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2193-05

Synthesis and the Electrochemical Performance for Non-stoichiometric Spinel $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_y\text{O}_{12}$

TANG Jin FENG Chuan-Qi* JIANG Xue-Ya DAN Mei-Yu ZHENG Hao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: A non-stoichiometric Spinel $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_y\text{O}_{12}$ was synthesized by rheological phase method, and the effects of different tin-doping ratios on $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_y\text{O}_{12}$ were studied. The crystal structure and microstructure were characterized by XRD and SEM. And the electrochemical properties of the samples were investigated by galvanostatic charge/discharge testing system and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that suitable tin doping in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ has better high-rate performance and cycling stability. $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ ($n_{\text{Ti}}:n_{\text{Sn}}=1:0.06$) exhibited the best electrochemical performance. The first discharge specific capacity was $236 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. When rate of charge and discharge is increased to 4C, the discharge specific capacity remained $109.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 105 cycles. The $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ behaved outstanding electrochemical performances. The reason for $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ to be improved at electrochemical properties was discussed also.

Key words: Li-ion batteries; anode materials; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; rheological phase reaction method

锂离子电池负极材料除了对碳的研究之外, 还包括氧化物、硅负极、硫化物、锡基合金等, 但实验证明这些材料效果不够理想, 有的材料容量较高, 但循环性能差, 有的材料循环性能可以, 但容量较低。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以其节能、环保以及高效等特点, 近年来作

为锂离子电池负极材料受到广泛关注^[1-6]。锂钛氧尖晶石化合物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 具有缺陷的立方尖晶石结构, 空间群为 $Fd3m$, 有可供锂离子扩散的三维通道^[7], 是一种“零应变”插入型材料^[8-9]。然而, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 本身具有较低的电导率 ($10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[7], 在进行大电流充

收稿日期: 2012-03-13。收修改稿日期: 2012-06-04。

湖北省教育厅重点课题 (No.20101006) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: pfccq@263.net

放电时,循环性能较差。目前的研究主要集中在掺杂和表面修饰^[11,12]。金属离子掺杂^[13-15]是一种通过制造材料晶格缺陷从而有效调节材料电性能的途径。改性后的锂钛尖晶石的可逆容量和倍率性能会有明显的提高。本文报道采用流变相法合成非整比的锡掺杂的锂钛氧尖晶石型,并研究其电化学性能进行研究,研究结果对开发利用锂钛氧类负极材料将提供理论基础与实验依据。

1 实验部分

1.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 的合成及表征

将原料 LiAc 、 TiO_2 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和柠檬酸按物质的量比 4:5:5:9 称取一定的量,分别按 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Sn}}$ 比为 1:0、1:0.02、1:0.06 和 1:0.1 称取 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入反应物中,将反应物放入研钵中研细,使其充分混合,加入适量去离子水,将原料搅匀形成均匀的流变态,转移至烧杯,在 90 °C 下保温 12 h,得到先驱物。将先驱物在空气气氛中分两步煅烧,先在 580 °C 加热 3 h,取出后研细;然后在 750 °C 煅烧 6 h,可得到产物(将所得样品分别标为 LTO、LTO/Sn(1)、LTO/Sn(2)和 LTO/Sn(3))。

将合成的材料在 XRD-600 型 X 射线衍射仪(日本产)进行 XRD 测试, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$, 石墨单色器,管压 40 kV、管流 50 mA,扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。

采用 JOEL JSM-6510LV 型扫描电子显微镜观察产品的表面形貌及颗粒大小,所用电压为 20 kV,发射电流为 95 mA。

1.2 电化学性能测试

将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及各种比例锡掺杂的锂钛氧尖晶石样品、乙炔黑、聚四氟乙烯(PVDE)按 60:30:10 的质量比混合,加入适量异丙醇(上海产,AR),在玛瑙研钵中研磨,得到易压成膜的膏状混合物。然后在压膜机上压成厚度为 0.5~1.0 mm 的膜,在 125 °C 下恒温干燥 24 h,取出后切割成直径为 1 cm 的圆片,紧压在镍网上并放入干燥器备用。在充满氩气的手套箱中装配 CR2016 型扣式电池,对电极为金属锂片(天津产,99.99%),电解液为 $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (体积比 1:1,江苏产),隔膜为 Celgard2400 聚烯微孔膜(美国产)。在 Neware 电池综合测试系统上进行充放电实验,电压范围为 0.01~3 V,在不同电流密度下进行测试($50\ \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、1C、2C、3C、4C)。将装配好的扣式电池在上海辰华(CHI660)电化学工作站上

进行交流阻抗谱的测量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 衍射图如图 1(LTO)所示。对照 PDF No.49-0207,标准衍射峰谱线与样品 LTO 衍射峰一致,说明纯相样品均保持了尖晶石结构,且结晶度较高^[16],图 1(LTO)中 $2\theta=27.4^\circ$ 处有一微弱的衍射峰,说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品中含有少量的金红石型 TiO_2 ^[17]。由图 1 中 LTO/Sn(1)~LTO/Sn(3)可以看出,掺杂后没有出现新的衍射峰,纯相及掺杂样品的 XRD 表现出了较高的一致性,说明 Sn^{4+} 已掺入 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶格中, Sn^{4+} 有 3 种占位可能,一种是将占据钛位中的 Li^+ 位置换(八面体空隙),而锂在加热中损失一部分;另一种可能是直接占据锂离子的位置(四面体空隙),锂在高温中损失一部分;还有一种情况是以上 2 种位置都部分地被锡离子占据,而锂在高温加热中损失一部分;究竟是哪种情况有待于进一步研究。考虑到电荷平衡,样品的化学式可写做 $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 。但掺杂后的样品 $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_x\text{O}_{12}$,其结构仍然保持锂钛氧尖晶石的结构,即形成了以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为基质的非整比尖晶石固溶体。由图还可以看出,掺杂后的样品特征峰变宽,特征峰的相对强度有所变化。通过计算发现:随着 Sn^{4+} 掺杂量的增加,该固溶体的晶胞参数 a 略微增大,4 个样品的晶胞参数 a 分别为:LTO (0.836 2 nm);LTO/Sn (1) (0.836 4 nm),LTO/Sn (2) (0.836 7 nm);LTO/Sn (3) (0.837 2 nm)。这是由于锡离子半径 $r_{\text{Sn}^{4+}}$ (0.069 nm)与钛离子半径 $r_{\text{Ti}^{4+}}$ (0.060 nm)不同,导致晶胞参数发生微小的变化。

选取未掺杂样品 LTO 和掺杂锡样品中的 LTO/

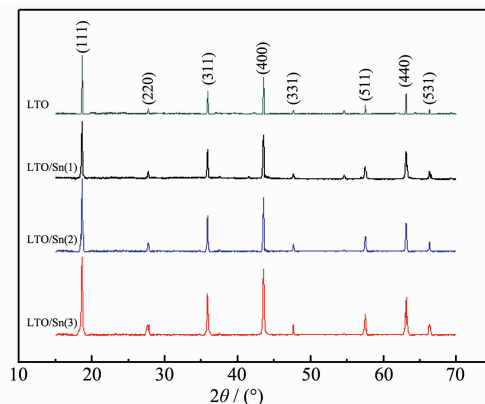


图 1 不同掺杂锡量 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples

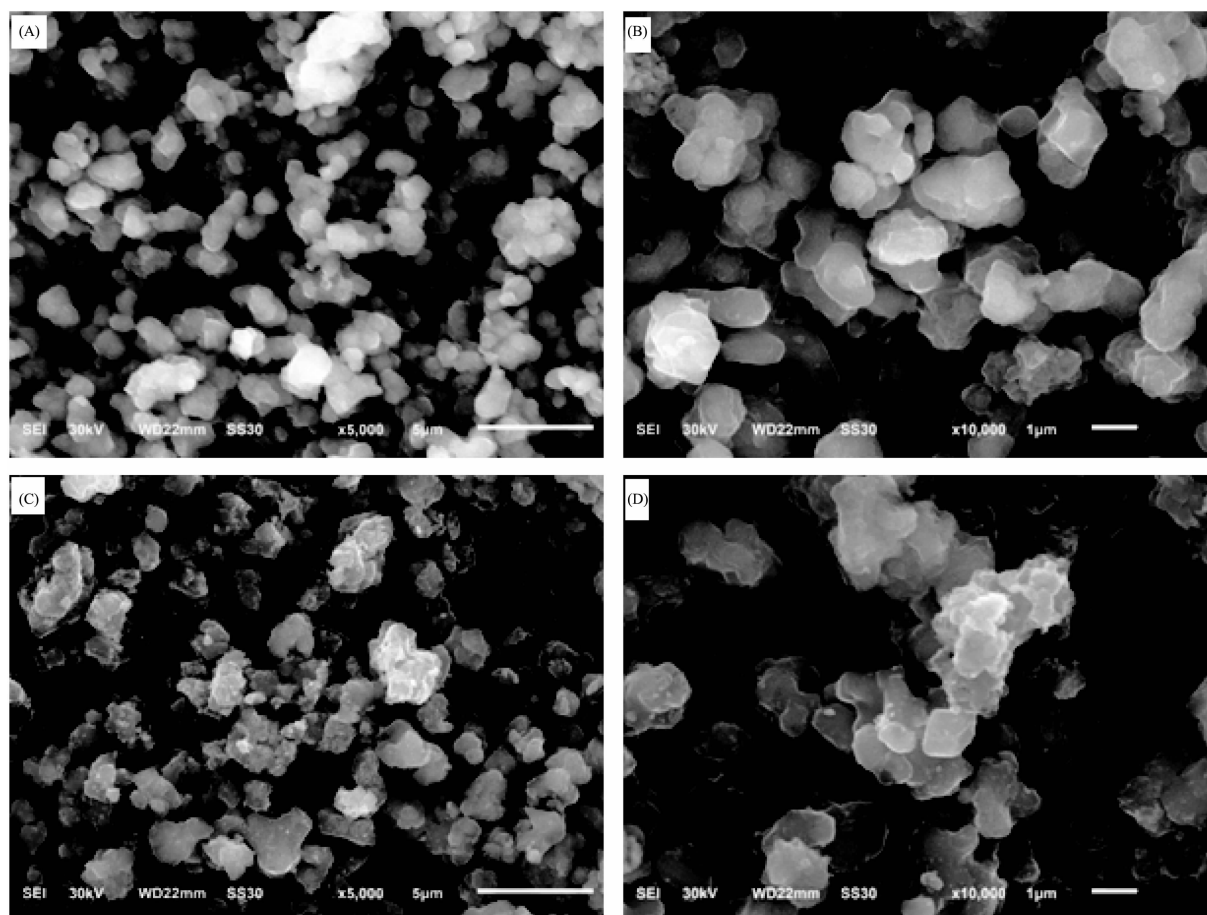


图 2 样品 LTO (A, B)和 LTO/Sn (2)(C, D)的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Sample LTO (A, B) and Sample LTO/Sn (2) (C, D)

$\text{Sn}(2)$ 进行扫描电镜分析,结果如图 2 所示。由图中可以看出,2 个样品的晶体颗粒的形貌相似。两者的颗粒分布都在 0.5 至 $1\ \mu\text{m}$ 左右范围。但掺杂锡离子样品 LTO/Sn(2)的粒子的表面粗糙,甚至出现一些微孔。这说明掺杂的 Sn^{4+} 在一定程度上影响了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的形貌。晶体颗粒的形貌差异,对锂离子在固相中扩散的速率有一定影响,从而改善材料的电化学性能。

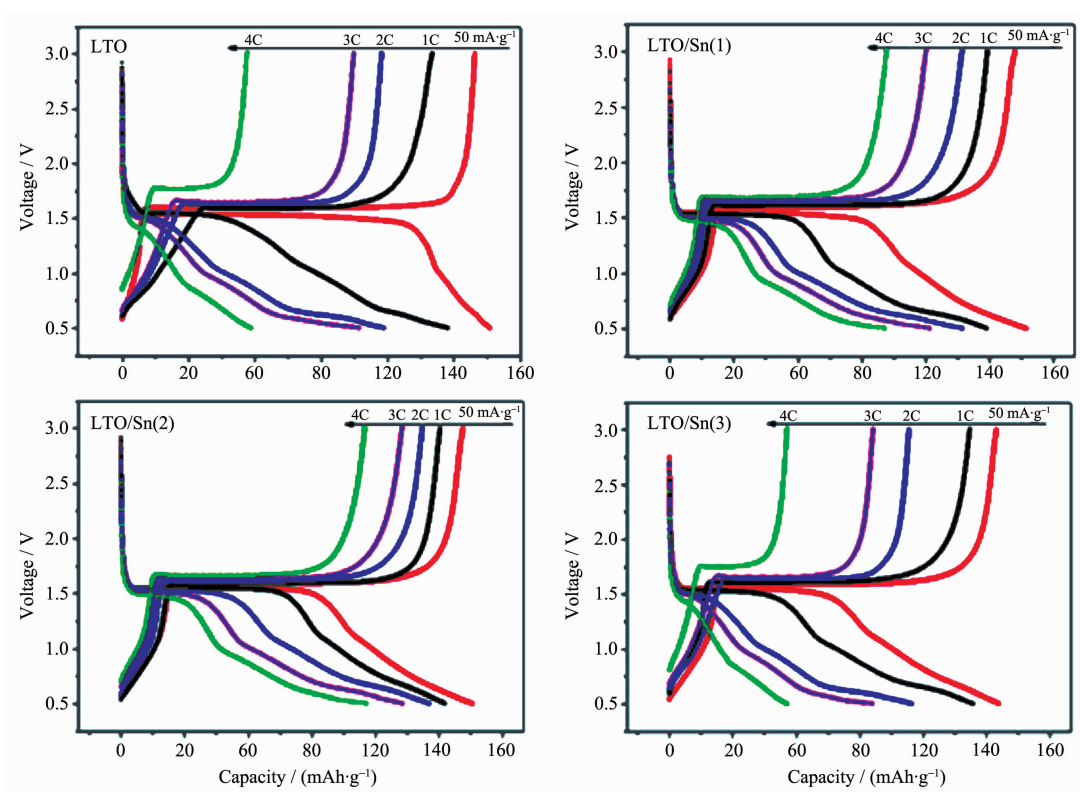
2.2 电化学性能

对产物 LTO、LTO/Sn(1)、LTO/Sn(2)和 LTO/Sn(3)进行不同电流密度($50\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 1C , 2C , 3C , 4C)下的充、放电测试。当电流密度为 $50\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$,电压范围为 3 至 $0.5\ \text{V}$ 时,虽然 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、LTO/Sn(1)、LTO/Sn(2)和 LTO/Sn(3) 4 种样品的初始比容量有些差异,但第二次充放电后,4 个样品的可逆比容量相差不大。

根据充放电数据,绘出不同电流密度下 4 种材料的第二次充放电曲线,如图 3 所示。在图 3(a)中,

充放电电流密度为 $50\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的曲线在 $1.5\ \text{V}$ 左右出现非常平稳的充电及放电平台,但随着充、放电倍率的提高,该平台缩短,甚至消失。而图 3(b)和图 3(c)中,大电流下的曲线仍在 $1.5\ \text{V}$ 处保持较长的充电平台,放电平台也长于未掺杂样品 LTO。这一特点将有利于该材料在锂离子电池体系中的实际应用。但掺杂量较大的 LTO/Sn(3)在各电流密度下的充放电比容量和平台曲线结果均不理想,可能是由于 Sn 元素掺杂过多,导致锂的位置被锡或钛离子占据,使 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶相中的锂离子的脱嵌受到影响,可见,控制合适的掺杂量较为重要。

图 4 为 4 种锂钛氧化物在不同倍率下的循环衰减曲线。由图中可以看出,在 $50\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下充放电 25 次后, LTO/Sn (1) 的比容量略高,为 $159.5\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但在大电流密度下, LTO/Sn(2)的优势开始表现出来,以 1C 、 2C 、 3C 、 4C 倍率充放电 20 次后,容量保持率分别为 99.8% 、 98.0% 、 96.7% 和 95.3% 。不同倍率充放电 105 次后, LTO/Sn(2)的比容

图 3 四种 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品在不同倍率下的第二次充放电曲线Fig.3 Second charge-discharge curves of four samples of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at various C-rates

量为 $109.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显优于其他 3 个样品(LTO 为 $55.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, LTO/Sn(1)为 $95.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, LTO/Sn(3)为 $46.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。)

在扣式电池的开路电压下,对 4 种 $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 材料($x=0;0.1;0.3;0.5$)装配的扣式电池进行电化学阻抗测试(控制相同条件),所得测试结果如图 5 所示。2 个样品的交流阻抗曲线都由高频区的 Nyquist 半圆弧和中低频区的 Warburg 斜线组成。Nyquist 曲线代表电荷迁移过程,Warburg 斜线代表锂离子扩

散至宿主晶格过程中引起的阻抗^[18,19]。从图中可以清楚的看到,掺杂后的 LTO/Sn(1)和 LTO/Sn(2)的半圆直径小于未掺杂样品 LTO 的半圆直径,但以较大比例掺杂的样品 LTO/Sn(3)半圆直径最大,说明 4 个样品的阻抗大小为: $\text{LTO/Sn(3)} > \text{LTO} > \text{LTO/Sn(1)} > \text{LTO/Sn(2)}$ 。即在一定比例范围内用 Sn^{4+} 掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 后,电荷迁移阻抗明显减小。这是因为

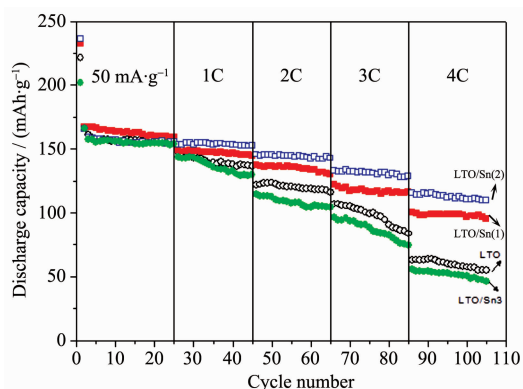
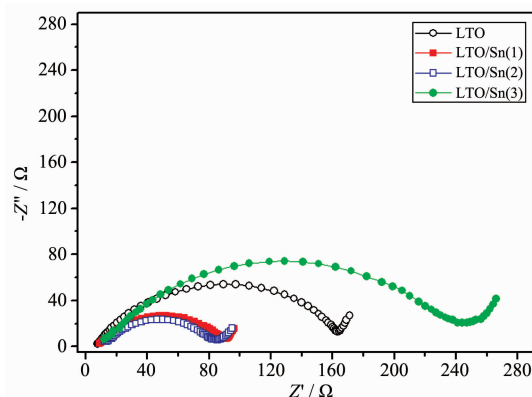
图 4 4 种 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品在不同倍率下的循环性能曲线Fig.4 Cycle performance of four samples of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at various C-rates图 5 4 种 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品制成电极在 100 kHz 到 10 mHz 频率范围内的电化学阻抗图谱

Fig.5 AC impedance spectra of four electrodes made from different samples in the frequency range between 100 kHz and 10 mHz

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 本身电子导电性很差,但由于一定量的 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的存在,改变了沿着化学计量比的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 至 LiTi_2O_4 尖晶石连接线上 $n_{\text{Li}}:n_{\text{Ti}}$ 的比例^[20],掺杂锡后的锂-钛尖晶石样品为具有 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 混合价态的氧化物,有效地提高了尖晶石的导电性能。但过高比例的掺杂会对晶体结构有不良影响,部分电子传输通道也随之损坏,反而不利于电导率的提高。这就说明了合适量的掺杂可以提高该负极材料的导电率,减小电极极化,使该材料在大电流密度小工作时,可保持较高的比容量和循环性能。

3 结 论

通过流变相法成功地合成了锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,并对该材料进行了 Sn 掺杂,合成非整比锂钛氧尖晶石($\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$)。适当锡离子的掺杂,不会改变晶体结构,但会改善其电化学性能。掺锡的非整比化合物($\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 标记为 LTO/Sn(2))在大倍率下充、放电时,表现较高的可逆比容量和优良的电化学循环性能。这一非整比掺杂锂钛氧材料有望应用于锂离子电池工业中的负极材料。

参考文献:

- [1] Peramunage D, Abraham K M. *Electrochem. Soc.*, **1998**,**145**: 2609-2615
- [2] Prosini P P, Mancini R, Petrucci L, et al. *Solid State Ionics.*, **2001**,**144**:185-192
- [3] LIU Yao(刘瑶), CHEN Meng(陈猛), WU Hong-Bin(武洪彬), et al. *J. Appl. Sci. Technol.(Yingyong Keji)*, **2009**,**36**(4):1-3
- [4] YAO Jing-Wen(姚经文), WU Feng(吴锋), GUAN Yi-Biao(官亦标). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(8):1439-1442
- [5] JIANG Zhi-Jun(蒋志军), LIU Kai-Yu(刘开宇), CHEN Yun-Yang(陈云扬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(2):239-244
- [6] ZHANG Huan(张欢), QI Lu(其鲁), GAO Xue-Ping(杨坤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(9):1539-1543
- [7] CHEN Fang(陈方), LIANG Hai-Chao(梁海潮), LI Ren-Gui(李仁贵), et al. *Chin. J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(3):537-544
- [8] Kubiak P, Garcia A, Womes M, et al. *J. Power Sources*, **2003**,**119**:125-130
- [9] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. *Electrochem Soc.*, **1995**, **142**:1431-1435
- [10] WANG Wei(王蔚), CAO Gao-Shao(曹高劭), YE Jing-Ya(叶静雅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(12):2151-2155
- [11] LV Yan(吕岩), ZHANG Hao(张浩), CAO Gao-Ping(曹高萍), et al. *Chin. Battery Ind.(Dianchi Gongye)*, **2010**,**15**(5):296-299
- [12] LI Xing(李星), QU Mei-Zhen(瞿美臻), YU Zuo-Long(于作龙). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(2):233-239
- [13] Capsoni D, Bini M, Massarotti V, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(45):19664-19671
- [14] Huang S H, Wen Z Y, Zhu X J, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**165**:408-412
- [15] Prosini P P, Mancini R, Petrucci L, et al. *Solid State Ionics.*, **2001**,**144**:185-192
- [16] Hao Y J, Lai Q Y, Liu D Q, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**,**94**:382-387
- [17] Shen C M, Zhang X G. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**,**78**:437-441
- [18] XU Yu-Hong(徐宇虹), GONG Gui-Ying(巩桂英) MA Ping(马萍), et al. *Chin. J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2007**, **5**(31):389-392
- [19] WU Hong-Bin(武洪斌), CHEN Meng(陈猛), KANG Liang(康亮), et al. *Chin. Battery Ind.(Dianchi Gongye)*, **2010**,**15** (5):304-307
- [20] FAN Yong-Li(樊勇利), LI Wen-Sheng(李文升). *Chin. J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2011**,**35**(3):319-324