

离子交换法制备 $\text{LiCe}_x\text{Eu}_{1-x}\text{TiO}_4$ 及其结构与电化学性能

朱德澄 陈亦新 季崇星 朱贤雨 李德成*

(苏州大学能源学院, 苏州 215006)

摘要: 选用六水合硝酸铈作为 Ce 源, 利用溶胶凝胶结合离子交换法, 成功合成了 $\text{LiCe}_x\text{Eu}_{1-x}\text{TiO}_4$, 并利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、循环伏安(CV)和充放电循环测试等方法对 $\text{LiCe}_x\text{Eu}_{1-x}\text{TiO}_4$ 的结构、形貌和电化学性能方面做了系统地表征。研究表明, 与未掺杂的 LiEuTiO_4 相比, 在晶格中引入 Ce^{3+} 能显著改善材料的动力学性能, 这可能与 Ce-Eu-Ti 协同效应有关。这种协同效应表现为晶格参数的复杂变化导致 Ti 和 Ce 处于混合价态。其中 $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{TiO}_4$ 的电化学性能最好。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 钙钛矿结构; 离子交换法; 电化学性能

中图分类号: O646.541 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2020)10-1925-09

DOI: 10.11862/CJIC.2020.197

Structure and Electrochemical Properties of $\text{LiCe}_x\text{Eu}_{1-x}\text{TiO}_4$ through Ion Exchange Method

ZHU De-Cheng CHEN Yi-Xin JI Chong-Xing ZHU Xian-Yu LI De-Cheng*

(College of Energy, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: Using Cerium(III) nitrate hexahydrate as Ce source, $\text{LiCe}_x\text{Eu}_{1-x}\text{TiO}_4$ was synthesized by sol-gel and ion exchange method. The structural, morphological and electrochemical properties of $\text{LiCe}_x\text{Eu}_{1-x}\text{TiO}_4$ were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), cyclic voltammogram (CV), and charge-discharge cycling tests. The results show that the introduction of Ce^{3+} into the lattice can significantly improve the dynamic properties of the material, which is probably related to Ce-Eu-Ti synergistic effect. This synergistic effect appears as the complicated modulations in terms of lattice parameters and resulted in Ti and Ce in mixed valences. $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{TiO}_4$ shows the best electrochemical performances.

Keywords: lithium-ion battery; anode material; perovskite structure; ion-exchange method; electrochemical performance

0 引言

目前大多数商业化的锂离子电池仍然采用成本低廉、循环稳定、环境负担小的石墨类材料作为负极, 但由于石墨在低温环境下充电容易产生析锂问题, 而且比容量也比较低(理论比容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 使其无法满足锂离子动力电池在安全性和能量密度方面进一步提升的要求^[1]。开发具有更高安全性和更高比容量的新型负极材料已经成为当前锂离子动力电池相关研究中的重点方向^[2]。

钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 简称 LTO)是近年来受到广泛关注的一种负极材料, 由于其在充放电过程中体积变化很小, 具有优异的循环性能和良好的安全性^[3], 已经成功地得到商业化应用。令人感到遗憾的是, 由于 LTO 的嵌锂电势较高($1.55 \text{ V vs Li/Li}^+$), 采用钛酸锂材料作负极的电池通常在能量密度上性能较差^[4], 极大地限制了它的应用范围。研究人员又提出了诸如 $\text{Li}(\text{V}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{S}_2$ ^[5]、 LiTiS_2 ^[6] 和 $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ^[7] 等嵌锂电位在 1 V 左右的钛基氧化物材料。其中, 最引人注目的是具有层状钙钛矿结构的 LiEuTiO_4

收稿日期: 2020-04-30。收修改稿日期: 2020-06-28。

*通信联系人。E-mail: lidecheng@suda.edu.cn

(以下简称LETO),其晶体结构如图1所示。它的嵌锂电势较为理想(0.8 V vs Li/Li⁺),可以有效避免嵌锂过程中的析锂问题。同时,它的可逆容量在200 mAh·g⁻¹以上,比LTO高出20%以上,并且表现出良好的可逆脱/嵌锂行为^[8-9]。嵌锂电位的降低以及可逆容量的提高使得LETO具有更好的安全性能和更高的能量密度,从而更具有竞争力^[10]。

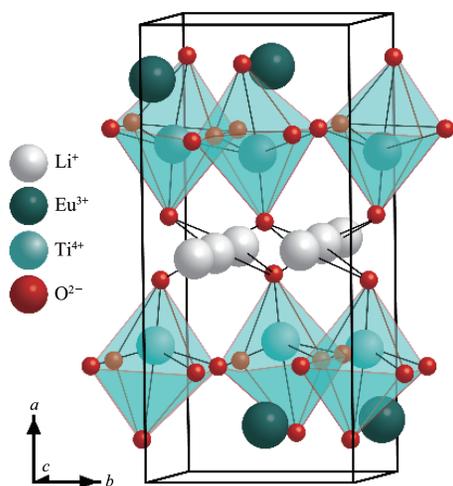


图1 LETO的晶体结构示意图

Fig.1 Schematic representation of the crystal structures of LETO

目前,对于LETO的研究还处在较为初级的阶段,对于其脱/嵌机理还需深入研究。现有的研究表明,该材料的动力学特性还不是很好,这方面的不足可能会制约其未来的商业化应用。从以往的材料研究中我们发现,提升电极材料动力学特性的方法主要包括缩小晶粒尺寸、表面包覆或是掺杂异种元素等^[11-13]。具体来说,表面包覆方法通常是使用碳材料以及氮掺杂的导电碳等材料对储锂电极材料表面进行修饰。导电碳材料以及氮掺杂的导电碳材料可以显著增强晶粒间的电接触,减少电极极化,从而提高材料的可逆容量和循环稳定性^[14-16]。Chen等^[17]利用尿素作为碳源和氮源,对LETO材料进行了表面改性研究,发现氮掺杂的导电碳包覆后,LETO材料的电化学性能得到了显著提高。

众所周知,在稀土发光材料中,Ce³⁺与Eu²⁺可以发生能量传递,从而对Eu²⁺的发光起到很好的敏化作用。另外,Xu等^[18]发现在TiO₂中,通过Ce³⁺与Eu³⁺的协同作用能够显著增加有效的空穴电子数,从而显著提高了TiO₂的光电性能。而在LETO中的主要

氧化还原电对就是Eu³⁺/Eu²⁺,因此我们提出一种设想:在晶格LETO中引入Ce³⁺,使其与Eu³⁺形成协同效应,进而从本征上提高材料的动力学特性。

文中选用六水合硝酸铈作为Ce源,利用溶胶凝胶结合离子交换法对LETO进行了Ce³⁺掺杂,发现掺杂Ce³⁺的LETO具有更高的比容量和更好的倍率特性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂包括:无水碳酸钠(AR,国药集团化学试剂有限公司)、三氧化二铈(99.99%,Adamas-beta)、六水合硝酸铈(99.99%,Adamas-beta)、钛酸四丁酯(AR,上海麦克林生化科技有限公司)、乙醇(AR,国药集团化学试剂有限公司)、乙酸(AR,国药集团化学试剂有限公司)、硝酸(AR,国药集团化学试剂有限公司)、电解液(AR,国泰华荣化工新材料有限公司)、炭黑(super P)(电池级,M.M.M Carbon Belgium)、羟甲基纤维素钠(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),去离子水为自制。

主要仪器有:集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,郑州市恒鑫仪器有限公司)、马弗炉(SXR4-10,上海仪器有限公司)、电子分析天平(TB-114,北京赛多斯仪器系统有限公司)、粉末压片机(5YB-40,天津市思创精实科技发展有限公司)、充放电测试仪(CT2001A,武汉金诺电子有限公司)、电化学工作站(CHI660C,上海辰化仪器有限公司)、X射线衍射仪(XRD,D8 Advance,德国Bruker)、X射线光电子能谱(XPS,EALAB 250Xi,美国Thermo Scientific)、扫描电子显微镜(SEM,SU801,日本日立公司)。

1.2 实验过程

称取化学计量比的Eu₂O₃(99.99%)、Ce(NO₃)₃·6H₂O和Na₂CO₃(过量30%)溶于50 mL 2 mol·L⁻¹的HNO₃中,于80 °C加热搅拌至完全溶解以除去多余的HNO₃,然后加入适量去离子水,搅拌获得透明溶液A。取适量乙酸和乙醇,混合后加入钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄),搅拌获得黄色溶液B。一边搅拌A溶液一边逐滴加入B溶液,获得白色透明溶液C。溶液C依次在70和120 °C烘箱干燥各24 h,获得白色干凝胶,随后经500 °C预烧2 h之后研磨,接着在马弗炉中900 °C煅烧7 h得到NaEuCeTiO₄。最后在熔融的LiNO₃(与NaEuCeTiO₄化学计量比为1:1)中采用熔融盐法进行Na与Li的离子交换,得到LiEu_{1-x}Ce_xTiO₄(x

$=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$ 。

1.3 性能表征测试

将样品用乙醇超声分散后滴在硅片上,干燥后,通过扫描电子显微镜(SEM, SU801 日本)观察材料的微观结构,测试电压 10 kV,测试电流 10 mA。

样品的晶体结构通过 X 射线衍射分析(XRD, Bruker D8 advance, 德国)测试得到。以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,波长 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,测试速率为 $10\ (^\circ)\cdot\text{min}^{-1}$ 。通过 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, 美国)研究酸处理对材料晶体结构的影响,以 $\text{C}1s$ 的 284.8 eV 为标准峰,测试电压为 10 kV,测试电流为 10 mA。

将活性材料、Super-P(导电碳)和粘结剂(NaCMC, 国药沪试, CP)按照质量比 7:2:1 研磨混合后,加入少量水,搅拌 8 h。将所得到的浆料用自动涂膜剂均匀涂抹在铜箔的表面,然后转移至 $110\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h。

在氩气氛围的手套箱中,以 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{LiPF}_6$ 的碳酸二乙酯+碳酸乙烯酯溶液(1:1, V/V)作为电解液,将极片、隔膜(Celgard 2400)和金属锂片(15 mm \times 1 mm)组装成 CR2016 型扣式半电池。新制的电池静置 6 h 后,转移至 Land CT 2001 A(武汉蓝电)在恒温下($25\ ^\circ\text{C}$)进行充放电测试以及倍率循环测试。电压测试区间为 0.01~3.0 V,电流密度为 $100\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。电化学循环伏安(CV)测试在电化学工作站(辰华 CHI660D 武汉)上进行,扫描速率为 $0.1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

图 2a 是通过溶胶凝胶结合离子交换法得到的

$\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$) 的 XRD 图。由图可知,未掺杂的 LETO 的 XRD 图与 LETO 的标准卡片(PDF No.89-0380)基本一致,没有杂质峰的出现,说明获得的产物为纯 Ruddlesden-popper 相的 LETO。

通过对比 Ce^{3+} 掺杂前后样品的 XRD 图,发现 Ce^{3+} 掺杂后样品的 XRD 图中并没有新的衍射峰的出现,但是掺杂后样品的衍射峰强度明显增强。如图 1b 中所示,我们将 XRD 图进行局部放大后发现,掺杂 Ce^{3+} 后主要衍射峰位向小角度方向偏移,这意味着掺杂后 LETO 的晶格体积有变大的趋势。这种晶格体积变化行为常见于在晶格中掺入的离子半径大于被取代离子的情况^[9]。由于 Ce^{3+} (0.103 4 nm)的价态半径大于 Eu^{3+} (0.095 0 nm),我们推断 Ce^{3+} 应该进入了 LETO 晶格之中。

我们粗略计算了 $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ 各个样品的晶格参数,结果如表 1 中所示。未掺杂的 LETO 的晶格参数分别为 1.137 0、0.535 5 和 0.532 6 nm,体积为 $0.324\ 3\ \text{nm}^3$,与文献报道的值非常接近^[10]。在掺杂 Ce^{3+} 之后,随着掺杂量的增加,晶格体积从 $0.324\ 3\ \text{nm}^3$ 逐渐上升到 $0.326\ 2\ \text{nm}^3$,我们认为这是由离子半径较大的 Ce^{3+} 取代了离子半径较小的 Eu^{3+} 后引起的晶格膨胀。但是,具体到各个轴来说,情况就有较大的不同。在长轴 a 方向,其数值先从 $x=0$ 时的 1.137 0 nm 增大到 $x=0.02$ 时的 1.142 7 nm,表明 Ce^{3+} 掺杂使长轴方向变得更长。从结构示意图 1 中可知,锂离子应该是在 bc 面内进行脱/嵌的。因此,这种长轴 a 变长能够降低内电场的强度,从而更加有利于锂离子的嵌入和脱出。在短轴 b 方向上的变化趋势与长轴 a 方向的基本相同,先从 $x=0$ 时的 0.535 5 nm 增大到 $x=0.02$ 时的 0.536 4 nm;而短轴 c

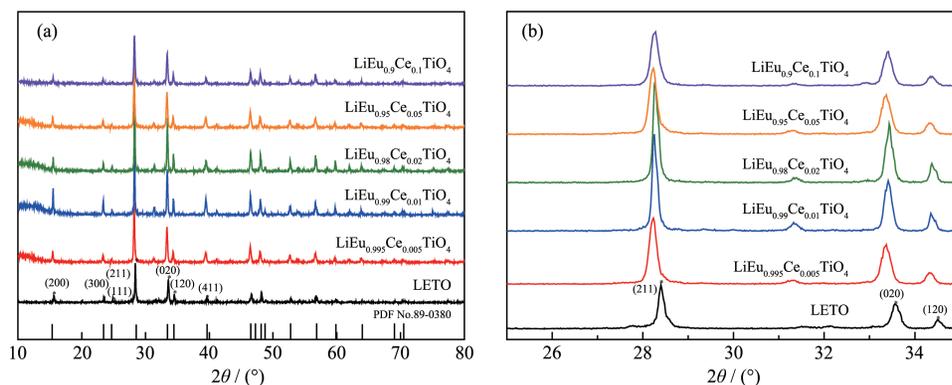


图 2 (a) $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ 的 XRD 图及(b) 局部放大图($25^\circ\sim 35^\circ$)

Fig.2 (a) XRD patterns of $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$) and (b) corresponding partial enlargement ($25^\circ\sim 35^\circ$)

的变化趋势则相反,先从 $x=0$ 时的 0.5326 nm 减小到 $x=0.02$ 时的 0.5311 nm 。我们认为,这应该这是由于掺杂的 Ce^{3+} 离子保留在 $(\text{EuO})_2$ 岩盐层中,与 Eu^{3+} 相同,分别与9个氧离子和12个氧离子配位,导致 $\text{TiO}_{6/2}$ 八面体沿 $\langle 011 \rangle$ 方向发生协同旋转,使胞参数发生变化^[8]。进一步增加 Ce^{3+} 的掺杂量至0.1时,长轴 a 减小到 1.1379 nm ,短轴 b 减小到 0.5354 nm ,短轴 c 增加到 0.5354 nm 。这表明较多 Ce^{3+} 掺杂后,长轴方向又开始发生收缩,暗示内电场强度的增强可能不利于锂离子的脱出和嵌入。

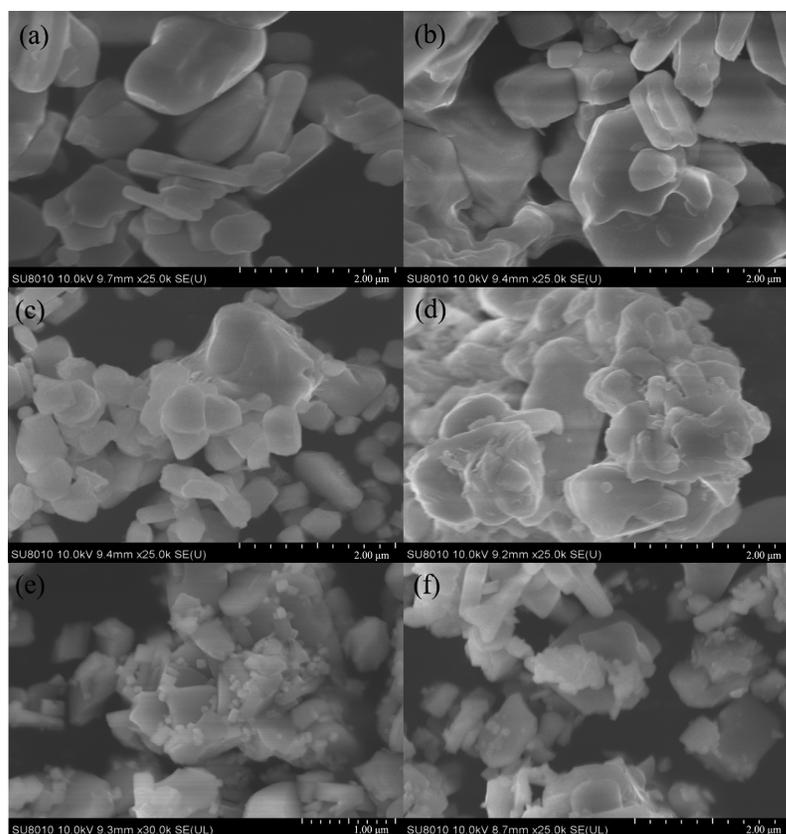
我们研究了掺杂前后样品在晶粒形貌上的变

化,结果如图3所示。未掺杂的LETO的晶粒表现为纳米片形态,形状较为规则且表面光滑,晶粒尺寸在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 之间,厚度在 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右。在 $x=0.005$ 时,样品开始出现结晶度退化现象。随着掺杂量的增加,晶粒的结晶度和规整度都明显下降。当 $x=0.05$ 时,晶粒开始出现粉化、粒径变小的现象。当 $x=0.1$ 时,样品表面存在大量小粒径碎屑。这些结果表明,较大离子半径的 Ce^{3+} 掺杂会导致晶粒结晶度下降。这说明形貌变化与晶格常数的变化是吻合的,即晶胞会在短轴 c 方向变薄,使晶粒在研磨过程中更容易碎裂。

表1 $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ 样品的晶格参数和体积

Table 1 Lattice parameters and volume of $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$

x	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
0	1.137 0	0.535 5	0.532 6	0.324 3
0.005	1.139 2	0.535 1	0.532 1	0.324 4
0.01	1.142 1	0.535 1	0.531 5	0.324 8
0.02	1.142 7	0.536 4	0.531 1	0.325 5
0.05	1.138 5	0.535 6	0.534 8	0.326 1
0.1	1.137 9	0.535 4	0.535 4	0.326 2



(a) $x=0$; (b) $x=0.005$; (c) $x=0.01$; (d) $x=0.02$; (e) $x=0.05$; (f) $x=0.1$

图3 $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ 的表面SEM图

Fig.3 Surface SEM images of $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$

2.2 电化学性能

图4是LiEu_{1-x}Ce_xTiO₄样品在电流密度为10 mA·g⁻¹,电压范围为0.01~3 V时的首次充放电曲线图。从图中可以看出,所有样品都具有良好的电化学活性,且初始充放电曲线都在0.8~0.9 V左右有一个较为明显的脱/嵌锂平台,对应于循环反应过程中发生的Eu³⁺/Eu²⁺氧化还原反应^[10]。LETO的首次放电与充电比容量分别为149.2和223.5 mAh·g⁻¹,不可逆容量较大(约73 mAh·g⁻¹)。不可逆容量的产生应该与电解液在晶粒表面分解形成SEI膜有关。掺杂Ce³⁺后的样品首次充放电容量明显增加,说明适量的Ce³⁺掺杂能够明显改善LETO的电化学性能,这可能与长轴a方向变长有助于锂离子的嵌入和脱出有关。随着Ce³⁺掺杂量的上升,充放电容量又开始下降,当掺杂量x=0.1时样品的首次充放电容量低于未掺杂的LETO。这一变化可能与长轴a方向又发生收缩有关。

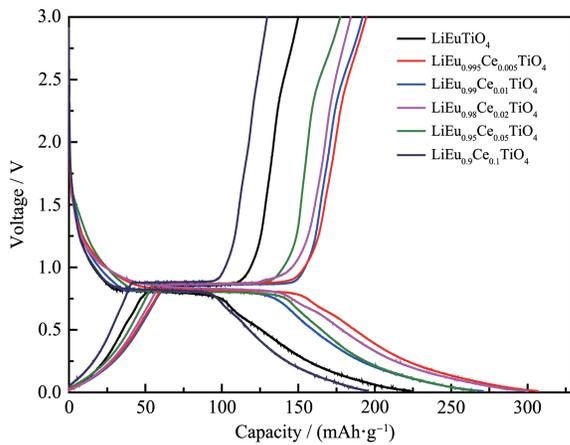


图4 LiEu_{1-x}Ce_xTiO₄的首次充放电曲线

Fig.4 First charge-discharge curves of LiEu_{1-x}Ce_xTiO₄

为了进一步研究储锂行为,我们探究了当x=0.005时的不同充放电状态的电极的非原位XRD,如图5所示。由图5可知,与未进行充放电的电极

相比,位于42.8°的峰强度随着电池放电逐渐变弱,在放电到0.6 V后基本消失,直到重新充电到1 V时该峰重新出现,这一结果表明锂离子在LECTO中进行了可逆地嵌入和脱出,与文献中报道的结果相吻合^[10]。我们计算了x=0.005时充放电过程中的晶格常数,结果如表2所示。未放电的LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO₄的晶格参数分别为1.139 2、0.535 1和0.532 1 nm。在放电过程中,由于锂离子的嵌入使得长轴a方向收缩,而短轴b和c方向伸长。这一变化趋势与文献中报道的相吻合^[8]。当放电到0.01 V时,a减小到1.134 3 nm,b和c分别增大到0.535 7和0.535 2 nm。这与前面高掺杂量时的情形相似,所以我们推测,锂离子的大量嵌入也会使得TiO_{6/2}八面体沿<011>方向进行协同旋转。

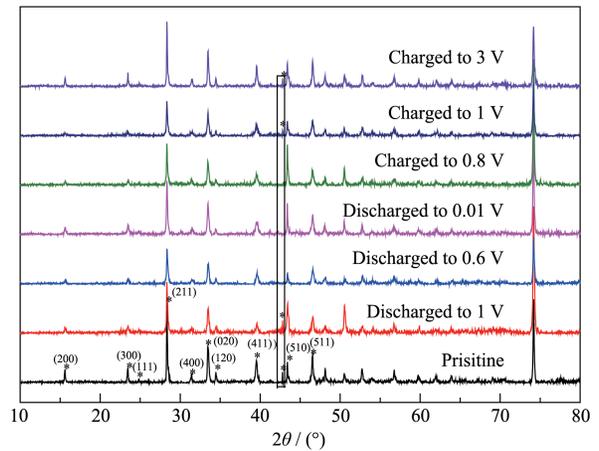


图5 LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO₄电极在不同充放电状态下的非原位XRD图

Fig.5 Ex-situ XRD patterns of LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO₄ in different charge/discharge states

当锂离子脱出后,a轴又开始伸长,直到充电至3 V时,恢复到1.138 9 nm,而b与c开始收缩到0.534 9和0.532 3 nm,与初始样品相近,表现出良好的可逆性。我们对充放电过程中的各晶轴及体积

表2 LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO₄样品的充放电过程中的晶格参数与体积

Table 2 Lattice parameters and volume in different charge/discharge states of LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO₄

Stage	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm ³
Pristine	1.139 2	0.535 1	0.532 1	0.324 4
Discharge to 1 V	1.137 3	0.535 4	0.533 2	0.324 6
Discharge to 0.6 V	1.136 3	0.535 6	0.533 8	0.324 9
Discharge to 0.01 V	1.134 3	0.535 7	0.535 2	0.325 2
Charge to 0.8 V	1.137 2	0.535 3	0.533 6	0.324 8
Charge to 1 V	1.138 7	0.534 9	0.532 9	0.324 6
Charge 3 V	1.138 9	0.534 9	0.532 3	0.324 3

变化做了分析,并与文献报道的数值对比^[8],如图6所示。在放电过程中 a 、 b 、 c 三个轴方向上的变化趋势与文献报道一致。并且在放电到0.6 V时, a 减小了2.6%, b 增加了3%, c 增加了3.3%,总体积增大了1.6%,这一结果表明LECTO表现出了“低应变”的特性。文献^[8]中报道LETO的 a 减小3%, b 增了3.6%, c 增加1%,总体积增大3%。由此可知,少量的 Ce^{3+} 掺杂减小了放电过程中的体积变化,进而从结构上提高了材料的循环稳定性。

为了进一步探究 Ce^{3+} 掺杂对于LETO充放电机理的影响,我们对样品进行了CV测试。图7为

LETO与 $LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO_4$ 样品在电压范围为0.01~3 V,扫描速度为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的CV曲线。LETO的CV曲线在0.67/0.98 V附近出现一对氧化还原峰,与在脱/嵌锂过程中的 Eu^{3+}/Eu^{2+} 氧化还原对应,这与之前报道的结果一致^[20]。在 Ce^{3+} 掺杂后的CV曲线中,仍只有一对位于0.68/0.99 V附近的氧化还原峰,且在循环3次后的CV曲线中也未出现新峰。我们认为这可能包含有2种原因:(1) Ce^{3+} 离子并没有参与到氧化还原反应中;(2)尽管 Ce^{3+} 离子参与氧化还原反应,但是由于其含量较低,在循环伏安或者充放电曲线上与 Eu^{3+} 离子的氧化还原峰合并,难以被观

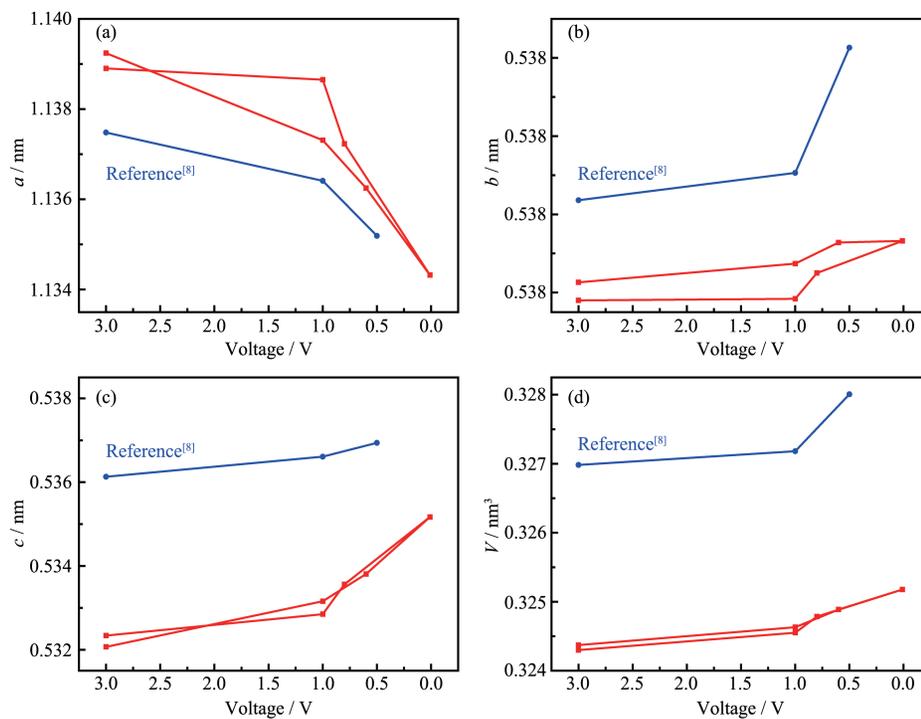


图6 $LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO_4$ 电极在不同充放电状态下电极的晶格参数

Fig.6 Lattice parameters of $LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO_4$ electrodes with different charge/discharge states

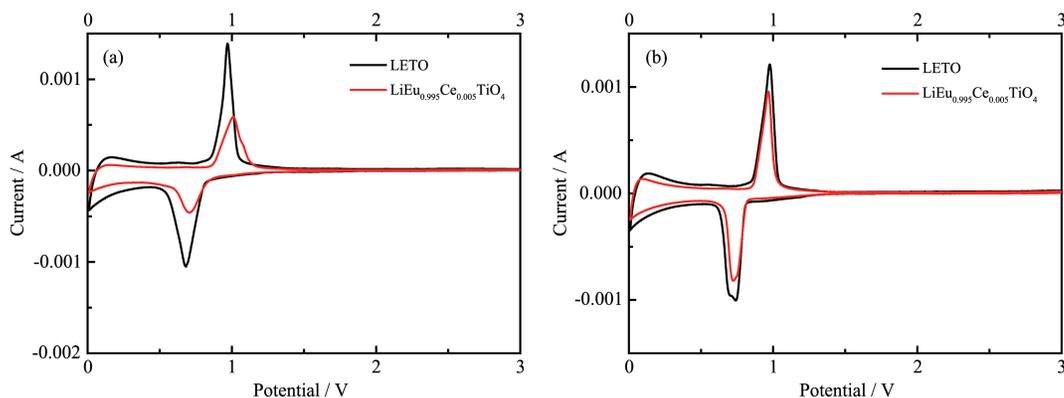


图7 LETO和 $LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO_4$ 循环(a)首圈和(b)第3圈的CV曲线

Fig.7 CV curves of (a) 1st and (b) 3rd cycle for LETO and $LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO_4$

测。 $\text{LiCe}_x\text{Eu}_{1-x}\text{TiO}_4$ 的初始充放电曲线的形状并没有因为Ce的掺杂而发生变化。目前,我们正尝试通过 LiCeTiO_4 的电化学行为来研究Ce是否直接参与氧化还原反应。

为了揭示 Ce^{3+} 掺杂后样品在充放电反应过程中过渡金属的价态变化,我们对LETO和 $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{TiO}_4$ 进行了XPS测试,结果如图8所示。未掺杂的LETO的 $\text{Eu}3d_{3/2}$ 和 $\text{Eu}3d_{5/2}$ 峰位分别位于1 164.6和1 134.5 eV,与 $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{TiO}_4$ 中 $\text{Eu}^{3+}3d_{3/2}$ 和 $\text{Eu}^{3+}3d_{5/2}$ 的位置一致,且循环后Eu的价态未改变,说明 Ce^{3+} 掺杂不影响Eu的化合价状态。LETO中 $\text{Ti}2p$ 的2个主要峰位于463.4和457.6 eV处,分别对

应于 $\text{Ti}^{4+}2p_{1/2}$ 和 $\text{Ti}^{4+}2p_{3/2}$ 。掺杂 Ce^{3+} 后的样品 $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{TiO}_4$ 以及充放电循环后的 $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{TiO}_4$ 样品中 $\text{Ti}2p$ 峰位中心有向低束缚能方向移动的趋势,表明Ti的平均价态有所降低,可能处于类似于 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 混合共存的状态^[21]。混合价态的存在能够有效改善材料的电子导电性,所以价态变化应该有利于改善材料的动力学特性^[22]。关于这种变化,我们认为,掺杂 Ce^{3+} 后晶体中沿 a 方向的内电场减弱,使与Li原子层相连的 $\text{TiO}_{6/2}$ 八面体中Ti的位置从中间向Li原子方向移动,导致电子云密度发生变化,从而产生类似于混合价态的特征^[8]。

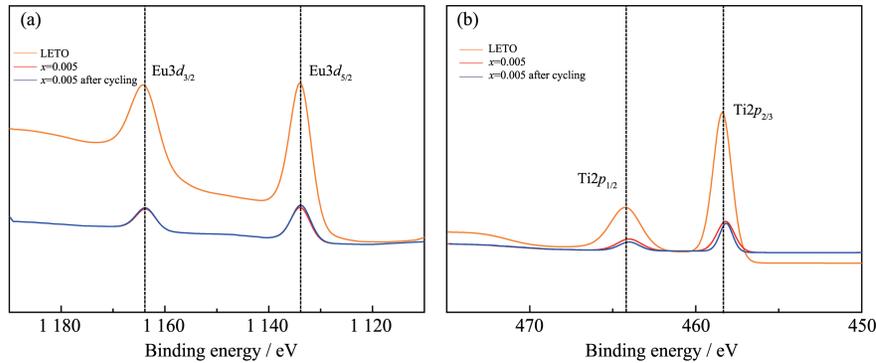


图8 $\text{LiCe}_x\text{Eu}_{1-x}\text{TiO}_4$ 的(a) $\text{Eu}3d$ 和(b) $\text{Ti}2p$ XPS谱图

Fig.8 XPS spectra of (a) $\text{Eu}3d$ and (b) $\text{Ti}2p$ for $\text{LiCe}_x\text{Eu}_{1-x}\text{TiO}_4$

我们同时也对比了 $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{TiO}_4$ 样品充放电前后Ce元素的价态变化,结果如图9所示。对比发现,循环前 $\text{Ce}3d$ 的特征峰位于904.3、898.9、885.8和880.7 eV,分别对应于 $\text{Ce}3d_{3/2}$ 、 $\text{Ce}3d_{3/2}$ 、 $\text{Ce}3d_{5/2}$ 和

$\text{Ce}3d_{5/2}$,这表明掺入到晶格中的Ce以 Ce^{3+} 的形式存在。循环后 $\text{Ce}3d$ 的XPS谱图中916.7和888.9 eV附近的2个峰对应的是 Ce^{4+} 的 $\text{Ce}3d_{3/2}$ 、 $\text{Ce}3d_{5/2}$ 峰,位于904.3、900.8、885.8和880.7 eV处的特征峰对应 Ce^{3+} 的 $\text{Ce}3d_{3/2}$ 、 $\text{Ce}3d_{3/2}$ 、 $\text{Ce}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ce}3d_{5/2}$ 峰^[23],这表明Ce也是以 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 混合共存的状态存在。

Ce价态的这种变化可能与 $\text{TiO}_{6/2}$ 八面体的协同旋转有关。 $\text{TiO}_{6/2}$ 八面体的协同旋转会导致结构内Eu-Eu沿 $\langle 011 \rangle$ 方向的离子距离为了协调分子结构而发生改变,进而改变LETO中Eu原子的晶体环境,形成了沿 $\langle 001 \rangle$ 方向的-Eu-O-Eu-O-链和沿 $\langle 011 \rangle$ 方向的-Eu-Eu-链^[8]。在 $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ 中可能形成-Eu-O-Ce-O-Eu链和-Eu-Ce-链,这使Ce的价态呈现出类似于混合价态的特征。

图10是 $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$)样品的倍率循环曲线。未掺杂的LETO在 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的低电流密度下,材料的平均可逆比容量为 $148.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在较高电流密度下可逆比容量出现明显的下降,在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下材料

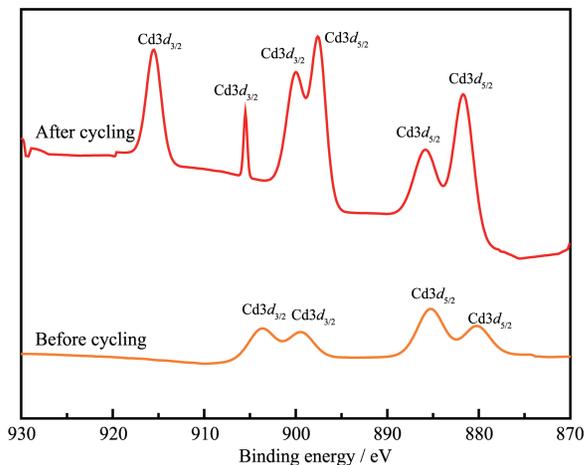


图9 循环前后 $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ 中 $\text{Ce}3d$ 的XPS谱图

Fig.9 $\text{Ce}3d$ XPS spectra of $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ before and after cycling

的平均可逆比容量为 $67.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 仅为 $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时容量的 45.3%, 说明 LETO 的倍率性能较差。Ce 掺杂后的材料展现出较高倍率性能。 $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{TiO}_4$ 表现出最佳的倍率性能: 在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 其平均可逆比容量为 $210.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 当电流密度提高到 $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 其平均可逆比容量可保持在 $122.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 当放电电流密度恢复到 $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{TiO}_4$ 的平均可逆比容量仍保持为 $182.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 具有良好的循环性能。

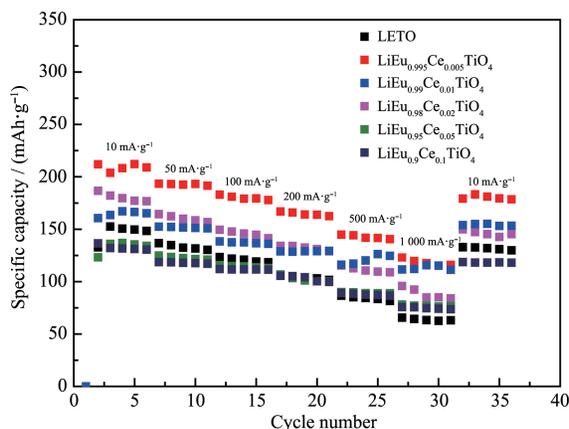


图 10 $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$) 的倍率性能

Fig.10 Rate performance of $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$)

图 11 是 LETO 和 $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{TiO}_4$ 材料放电到 0.01 V 后的阻抗图, 插图为相应的等效电路图, 其中 R_{SEI} 代表电解液、电极和隔膜的阻抗, R_{ct} 和 CPE 分别代表循环后电极材料的阻抗和常相位角元件, R_{Warburg} 为锂离子在材料中的韦伯扩散。循环后, R_{SEI} 半圆直

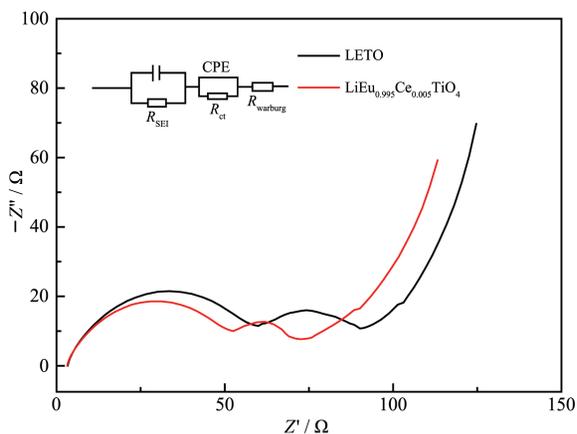


图 11 LETO 与 $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}$ 放电至 0.01 V 时的阻抗图

Fig.11 Nyquist plots of LETO and $\text{LiEu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}$ discharged to 0.01 V

径略微减小, 而 R_{ct} 半圆半径明显减小。这可能是因为在循环过程中, Ce^{3+} 掺杂后 a 变大, 这使锂离子的嵌入和脱出更为容易, 同时 Ti 和 Ce 处于类似于混合价态的状态, 这使材料的导电性有所改善, 从而表现为电荷转移阻抗显著减小。

图 12 是 $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$) 样品在 $10 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度和 0.01~3 V 的电压范围下循环 200 次的充放电循环曲线图。由图可知, 经过 200 次充放电循环后, LETO 样品的可逆容量为 $143.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 当掺杂量 $x=0.005$ 时, 其可逆容量提高到 $213.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着掺杂量的提高, 材料的可逆容量开始下降, 当掺杂量提高到 $x=0.01$ 时, 其可逆容量下降到 $188.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 当掺杂量提高到 $x=0.02$ 时, 可逆容量为 $176 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 当掺杂量提高到 $x=0.05$ 时, 可逆容量为 $178.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 当掺杂量提高到 $x=0.1$ 时, 可逆容量减小到 $132 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于少量 Ce^{3+} 掺杂会引起 Ce-Eu-Ti 协同效应, 提高了材料的电子电导率和离子电导率, 减小了电荷转移阻抗, 提升了动力学特性, 其中 $x=0.005$ 时效果提高得最为明显。由于活性物质的活化, 放电比容量在前几个循环上升后趋于稳定。在 10~200 次循环中 $x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$ 时材料的容量保留率分别为 86.4%、93.9%、91.1%、93.1%、104.7% 和 95.6%, 呈现先下降后上升的趋势。在诸如 Co_3O_4 和 ZnMn_2O_4 的其他材料中也已报道过容量保持率大于 100% 的情况, 这种现象一部分是由于在循环过程中存储锂的聚合物层在电极材料的表面形成^[24]; 另一方面, 由于活性物质发生粉化, 与电解质接触的比表面积增加, 使样品表现出该行为^[25]。

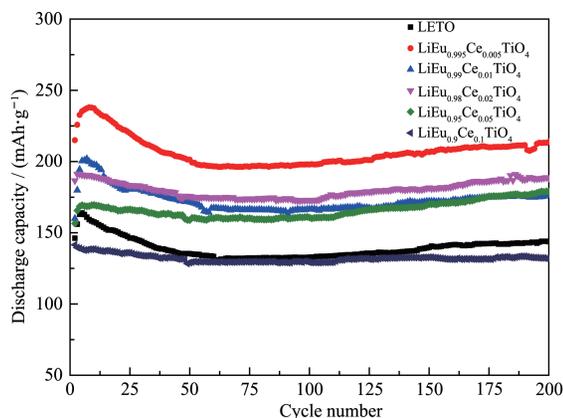


图 12 $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$) 的循环性能图

Fig.12 Cyclic performance of $\text{LiEu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_4$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$)

3 结 论

本文介绍了Ce³⁺掺杂对LETO电化学性能的影响,并对其结构和电化学性能进行了分析研究。研究结果表明:

(1) 通过溶胶凝胶结合离子交换的方法,可以制备出高纯度的Ce³⁺掺杂的LETO。

(2) 少量Ce³⁺掺杂后,晶格参数发生较为复杂的协调变化,并使Ti与Ce处于类似于混合价态的状态,Ce-Eu-Ti之间产生了协同效应。该协同效应减小了充放电时电荷转移阻抗,从而显著提升了其动力学特性。由于较多的Ce³⁺掺杂会导致内电场作用增强,不利于锂离子的脱出和嵌入,降低了材料的电化学性能。

(3) LiEu_{0.995}Ce_{0.005}TiO₄的循环稳定性(首次放电比容量为178.9 mAh·g⁻¹,200次循环后的容量保持率为93.9%) and 倍率性能(在1 000 mA·g⁻¹电流密度下的放电容量仍有122.8 mAh·g⁻¹)等明显优于未掺杂样品。

参考文献:

- [1] ZHOU You-Yuan(周友元), LI Xin-Hai(李新海), GUO Hua-Jun(郭华军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2007**,**23**(2):353-356
- [2] Cao G S, Zhu T J, Yu H M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**,**21**(2):348-355
- [3] Zhao B, Ran R, Liu M, et al. *Mater. Sci. Eng.*, **2015**,**98**:1-71
- [4] Han C P, He Y B, Li H F, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**157**:266-273
- [5] Clark S J, Wang D, Armstrong A R, et al. *Nat. Commun.*, **2016**,**7**:10898
- [6] Reshak A H, Kityk I V, Auluck S. *J. Chem. Phys.*, **2008**,**129**(7):074706
- [7] Wu K Q, Lin X T, Shao L Y, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2014**,**717/718**:10-16
- [8] Song S H, Alonso J A, Cheng J G, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2014**,**18**(7):2047-2060
- [9] Song S H, Ahn K, Kanatzidis M G, et al. *Chem. Mater.*, **2013**,**25**(19):3852-3857
- [10] Huang J, Yang K H, Zhang Z X, et al. *Chem. Commun.*, **2017**,**53**(55):7800-7803
- [11] Wang K X, Li X H, Chen J S. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(3):527-545
- [12] Yang X, Liu L L, Yuan R. *J. Nanopart. Res.*, **2016**,**18**(10):313
- [13] Guo Y G, Hu J S, Wan L J. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**(15):2878-2887
- [14] Zhao H M, Song W, Xin F C, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(85):54258-54265
- [15] Ming H, Ming J, Li X W. *Electrochim. Acta*, **2014**,**116**:224-229
- [16] Fu Z B, Chen L H, Wan L, et al. *Ionics*, **2017**,**24**:1579-1586
- [17] Chen Y X, Zhu D C, Ji C X, et al. *Ionics*, **2019**,**25**:3041-3050
- [18] XU Xiao-Hong(徐晓虹), YE Fen(叶芬), WU Jian-Feng(吴建锋), et al. *China Ceramic Industry*(中国陶瓷工业), **2017**,**24**(2):1-9
- [19] LIU Xiao-Li(刘肖丽), YANG Li-Xin(杨立新), WU Sai-Xiang(邬赛祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(8):1673-1679
- [20] Wei D, Tang Q J, Tong D G. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2019**,**96**:223-228
- [21] Kurtz R L, Henrich V E. *Surf. Sci. Spectra*, **1998**,**5**:179
- [22] FANG Xin(唐鑫), ZHONG Sheng-Kui(钟胜奎), LÜ Hai-Feng(吕海峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**(6):62-67
- [23] Pinheiro D S M, Soeira L, Daghestanli K, et al. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2010**,**102**(3):907-913
- [24] Anh L T, Rai A K, Thi T V. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(19):6966
- [25] Wang L, Yu Y, Chen P C. *J. Power Sources*, **2008**,**183**:717-723