

无定形 TiO₂ 合成尖晶石 Li₄Ti₅O₁₂ 的性能

杨建文, 钟晖, 钟海云, 戴艳阳, 赵绚

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 用无定形 TiO₂ 与 Li₂CO₃ 高温固相反应合成了性能良好的“零应变”电极材料 Li₄Ti₅O₁₂。XRD, SEM 和激光粒度分析表明, 产物结晶度好, 无杂质相, 为纯立方尖晶石相, Li₄Ti₅O₁₂ 颗粒呈砾石状形貌, 有团聚现象, 平均粒度约 2.66 μm。Li₄Ti₅O₁₂ 电极具有较宽的充放电平台, 循环性能稳定。以 0.1 C 电流比率恒电流充放电, 首次放电容量和循环容量分别达 180 和 150 mA·h/g。交流阻抗谱研究发现, Li₄Ti₅O₁₂ 不同嵌锂程度下的电导率对其电极的电化学阻抗具有较大影响, 电极的 Warburg 阻抗曲线斜率与其荷电状态相关。

关键词: Li₄Ti₅O₁₂; 无定形 TiO₂; 性能; 合成

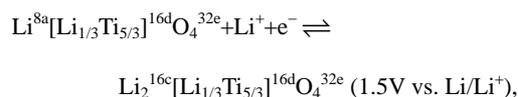
中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2005)02-0170-05

1 前言

最近几年, 尖晶石结构 Li₄Ti₅O₁₂(Fd $\bar{3}m$) 得到了积极研究^[1-13]。Li₄Ti₅O₁₂ 是一种嵌锂反应电极材料, 其嵌锂反应如下:



其理论容量为 175 mA·h/g, 实际容量为 120~160 mA·h/g^[1,2]。Scharner 等^[3]对 Li₄Ti₅O₁₂ 嵌锂反应的 XRD 高角衍射研究表明, 反应过程中存在两种不同相, 它们的晶格常数极其接近, 避免了充放电循环过程中材料来回伸缩而导致的结构破坏, 所以 Li₄Ti₅O₁₂ 具有非常优良的循环性能, 被称为“零应变”材料。与碳负极材料相比, Li₄Ti₅O₁₂ 平衡电位较高, 避免了金属锂的沉积, 并且其平台容量超过总容量的 85%, 充电结束时电位迅速上升, 此现象可用于指示终止充电, 避免了过充电, 因此 Li₄Ti₅O₁₂ 负极的安全性比碳负极材料高。Li₄Ti₅O₁₂ 比容量虽然比碳负极材料小, 但通过对电池其他部分改进, 两者分别与 LiCoO₂ 正极组成电池时比能量相当^[4]。已经证明 Li₄Ti₅O₁₂ 电极还具有大电流充放电性能^[5-7]。Li₄Ti₅O₁₂ 作为负极材料与 LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂ 和活性炭等可以组成锂离子电池或全固态电池和混合型超级电容器, 表现出良好的应用性能^[6,8-10]。

Li₄Ti₅O₁₂ 合成方法主要有固相反应法、溶胶-凝胶法。溶胶-凝胶法可以合成粒度分布均匀的高性能纳米粉末, 但工序复杂, 常采用价格较高的有机物^[11-13]为原料。固相反应法一般以具有较高反应活性的亚稳态二

氧化钛^[14,15], 即锐钛型(Anatase)TiO₂ 为钛源, 以 Li₂CO₃ 或 LiOH 为锂源, 反应物混合后经过一段或两段高温反应, 粉碎、筛分, 得微米级 Li₄Ti₅O₁₂ 粉末。固相反应法工序简单, 易进行规模化生产, 在 Li₄Ti₅O₁₂ 研究中占主导地位^[1-10,14]。Peramunage 等^[16]实验表明, 在相同条件下(Ana-TiO₂ 粒径 32 nm, 800 °C, O₂ 流), 由于 LiOH 熔点比 Li₂CO₃ 低, 导致其产物粒度粗大, 宜选择 Li₂CO₃ 作为锂源; Amatucci 等^[5]采用纳米 TiO₂ 与 Li₂CO₃ 的固相反应合成了纳米结构 Li₄Ti₅O₁₂, 其大电流充放电性能比一般固相反应产物好得多, 但目前还不了解制备的详细过程。所以, 原料性能对 Li₄Ti₅O₁₂ 固相反应制备具有重要意义^[17]。

二氧化钛常见形态为金红石、锐钛矿、板钛矿、无定形(Amorphous)等, 除 Ana-TiO₂ 之外, 目前还未发现使用其他形态二氧化钛制备 Li₄Ti₅O₁₂ 的报道。我们认为 Amor-TiO₂ 属非晶态, 比表面高, 其结构比 Ana-TiO₂ 更不稳定, 也应该具有很高的反应活性; 另外, 用成本低廉的液相法合成各种 TiO₂ 时, 在室温下首先形成 Amor-TiO₂, 无需晶化或高温处理^[18,19], 工艺简单, 以其作为 Li₄Ti₅O₁₂ 制备原料比纳米 Ana-TiO₂ 成本更低。本研究用 Amor-TiO₂ 制备了纯尖晶石相 Li₄Ti₅O₁₂, 并对产物性能进行了研究。

2 实验

2.1 主要原料

无定形二氧化钛(Amor-TiO₂, AR, 广东汕头市西陇化工厂), TiO₂ ≥ 99.0%, 粒度 ≤ 1.0 μm, XRD 分析证明为无定形, 使用前在 105 °C 下干燥; 锐钛型二氧化钛

(Ana-TiO₂, 特种型, 江苏五菱常泰纳米材料有限公司), TiO₂≥99.5%, 平均粒度≤100 nm; 碳酸锂(AR, 湘中地质实验研究所), Li₂CO₃≥97.0%; 金属锂片(电池级, 北京有色金属研究总院), Li 99.9%, 尺寸为 16 mm×0.4 mm.

2.2 Li₄Ti₅O₁₂ 制备

按 $n_{\text{Li}}:n_{\text{Ti}}=0.84$ (摩尔比)准确称取 Li₂CO₃ 和 TiO₂ 并分散于乙醇中, 用三头研磨机连续研磨 2 h, 除去乙醇, 盛于刚玉舟中, 置于管式炉内. 在空气中, 用 Pt-Rh 热电偶测定温度, 采用 AI 人工智能工业调节器控制升温速度(5 °C/min), 温度达到 950 °C 后维持 24 h, 缓慢降温至 100 °C 以下, 再用三头研磨机连续研磨 2 h(空气中), 250 °C 烘干, 保存于干燥器中备用.

2.3 Li₄Ti₅O₁₂ 性能测试

以 *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂, 将活性物质 Li₄Ti₅O₁₂、导电剂碳黑、粘结剂 PVDF 依次按 8:1:1 质量比配制成浆料, 用刮刀将新配制的浆料均匀涂敷于铝箔集电极上, 烘干, 碾压, 裁剪成直径 16 mm 的极片, 称重并准确计算活性物质的质量. 在充氩气的烘箱中, 将待测试的电极涂片在 150 °C 下继续烘烤 2~4 h 后备用. 以金属锂片作负极, Clegard2300 型聚丙烯膜作隔膜, 1 mol/L LiPF₆ 的 EC+DEC(体积比 1:1)溶液为电解液; 电池模具用 PTFE 自制, 内腔直径 20 mm, 引出电极依次为不锈钢片、不锈钢弹簧、不锈钢螺钉; 在充氩气的干燥手套箱内装配成两电极电池, 室温下放置 10 h 以上, 用 CHI660B 电化学工作站进行电化学性能测试. 以 0.1 C 倍率恒电流充放电, 充放电终止电压为 3.0~1.0 V; 交流阻抗实验频率范围 1×10⁵~0.01 Hz, 振幅 5 mV.

用日本理学 X 射线衍射仪测定产物相组成和结构(Cu-K_α1, λ=15.4056 nm, 50 kV×100 mA, 扫描范围 10°~70°, 步宽 0.01°); 用 JEOL JSM-5600L V 型扫描电子

显微镜观察其形貌; 在乙醇分散介质中, 用法国 CILAS1064 激光粒度仪检测样品的粒度分布.

3 结果与讨论

3.1 Li₄Ti₅O₁₂ 的 X 射线衍射分析

在相同实验条件下, 分别以 Amor-TiO₂, Ana-TiO₂ 为钛源制备 Li₄Ti₅O₁₂, 以二氧化硅为标准物, 对两种 Li₄Ti₅O₁₂ 粉末样品分别进行 X 射线衍射分析, 结果如图 1 所示. 两个 XRD 谱中, 衍射峰位置、峰数几乎一样, 为纯立方尖晶石相 Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄, 无其他杂质相; 以 Amor-TiO₂ 为原料的样品, 其主衍射峰(111)略高, 说明其产物结晶度较好; 两种 Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ 也具有近似的晶格常数, 其计算值分别为 0.8364, 0.8367 nm, 与文献^[3,5,6]一致. 可见, Amor-TiO₂ 具有较高反应活性, 以其作为固相反应法制备 Li₄Ti₅O₁₂ 的原料, 可以获得与 Ana-TiO₂ 几乎一样的结果. 同时, Amor-TiO₂ 制备工艺简单, 价格低廉, 有可能获得实际应用.

3.2 Li₄Ti₅O₁₂ 粒度与形貌分析

粉末电极材料的粒度及粒径分布对其电化学性能具有较大影响, 粒度较大时不利于大电流充放电, 此时由于 Li⁺嵌脱路径较长, 阻力较大, 极化严重, 使比容量迅速下降, 所以, 粒径越小, 粒度分布越均匀, 电极各部位的电阻、电流密度以及反应状态较稳定, 对电极的整体性能越有利. 图 2 是用 Amor-TiO₂ 制备的 Li₄Ti₅O₁₂ 粉末粒度分布图, 呈正态分布, 粒径 $d < 1.0 \mu\text{m}$ 的占约 28.9%, 其余分布在 1.0~10.0 μm 之间, 平均粒径为 2.66 μm , 与文献^[2,5]中日本 Toho 钛有限公司的 Li₄Ti₅O₁₂ 粉末粒度接近(约 1.0~7.0 μm). 可见, 本研究制备的 Li₄Ti₅O₁₂ 粉末粒度较细.

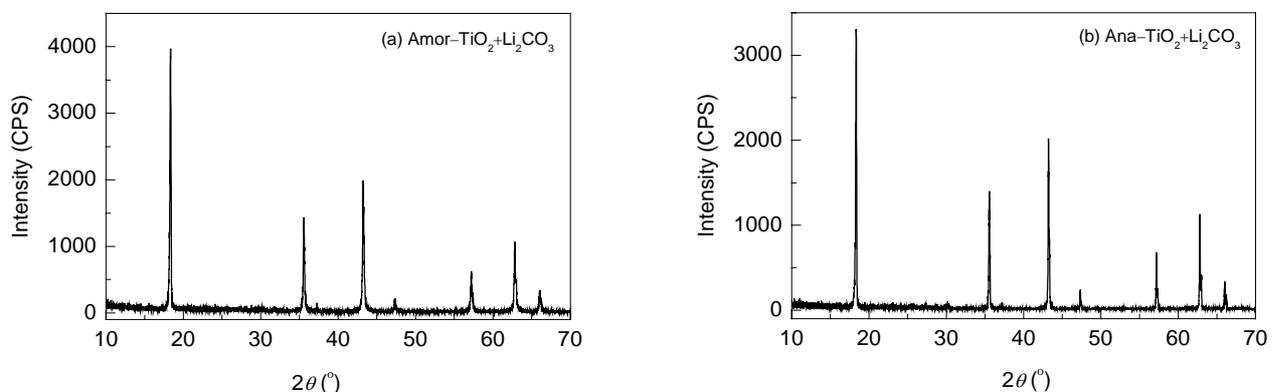


图1 不同形态 TiO₂ 制备的 Li₄Ti₅O₁₂ 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Li₄Ti₅O₁₂ samples prepared from TiO₂ with different particle morphologies

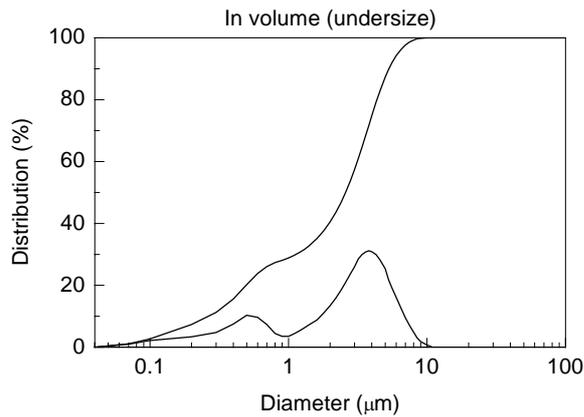


图2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的粒度分布
Fig.2 Granularity analysis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

图3所示为用 Amor-TiO_2 制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的 SEM 照片. 图3(a)显示, 粒度及粒径分布与激光粒度仪测试结果基本一致, 有团聚现象. 图3(b)显示, 颗粒呈砾石形状, 较大颗粒表面吸附有许多碎屑状物质, 表面不光滑. 团聚体可能因小颗粒表面能较高而聚积在一起, 大颗粒表面的碎屑可能由于表面吸附或微小颗粒重结晶导致.

3.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能测试

将用 Amor-TiO_2 制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末制作成涂片电

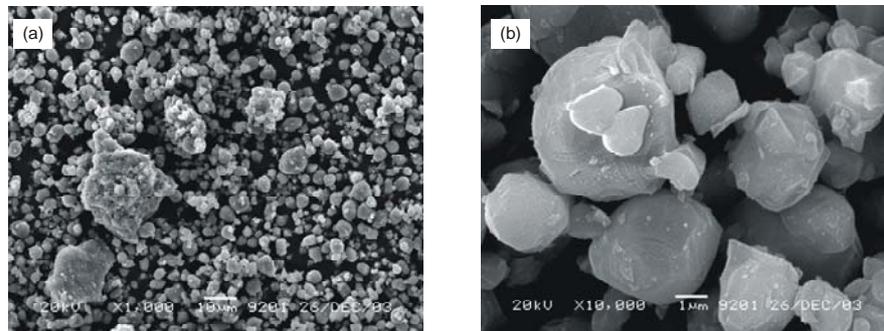


图3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的扫描电镜照片
Fig.3 SEM photos of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

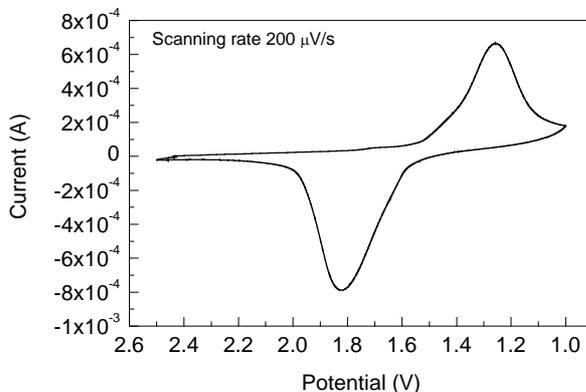


图4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极的循环伏安曲线
Fig.4 Cycle voltammetric curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes

极, 对 $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池装置进行循环伏安实验, 结果如图4所示. 与文献^[6]相似, 在 3.0~1.0 V 之间只有一组氧化还原峰, 说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 嵌锂反应无中间相生成. 其氧化、还原容量近似相等, 但极化较严重, 主要是由于采用两电极系统, 欧姆阻抗较大. Ana-TiO_2 合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 也具有上述特性.

$\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池装配后, 开路电压约 3.0 V, 其恒电流充放电曲线如图5所示, 呈“L”型, 属典型的两相反应特征. 充放电开始和结束时电位变化较快, 平台电位保持时间较长, 占总时间的 85% 以上. 充、放电平台电位分别约 1.60 和 1.50 V, 略偏离 1.55 V, 可能与电极的欧姆极化有关. 放电结束时, $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池开路电压逐渐恢复至 1.56 V, 之后恒定不变; 充电结束后, $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池开路电压逐渐下降至 2.6 V 左右, 维持恒定. $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的首次放电容量达 180 mA·h/g, 之后充放电容量很快稳定在 150 mA·h/g 左右, 经过 50 次连续循环后几乎保持不变, 可见 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极具有良好的循环性能. 此结果与文献^[1,2]报道的充放电特征和比容量 (约 150~160 mA·h/g) 一致. Ana-TiO_2 合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 充放电性能与其相似, 在相同条件下, 其首次放电容量为 174 mA·h/g, 第 50 次循环容量为 145 mA·h/g.

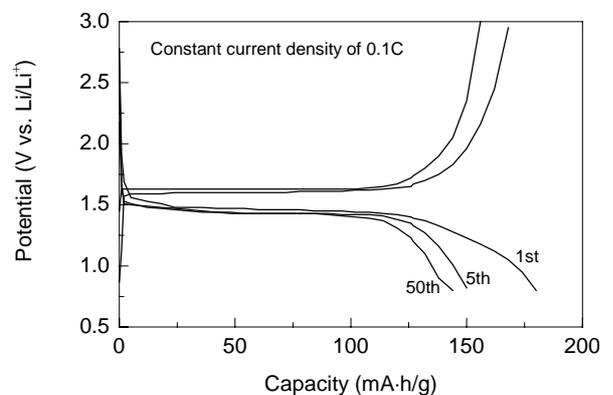


图5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的充放电曲线
Fig.5 Charge and discharge curves of $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cell

$\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池经过连续 5 次充放电循环后, 充电至 3.0 V、放电至 1.0 V 后, 分别弛豫 10 h, 其开路稳定电压分别为 2.56 和 1.56 V, 然后测定交流阻抗谱, 结果如图 6 所示. 两种状态下, Nyquist 曲线在高频区均呈半圆形, 在中、低频区均为直线对应着电极的 Warburg 阻抗, 此结果与文献^[2]的两电极体系非常一致. 图 6 观察不到金属锂阳极表面必然形成的钝化膜半圆^[19], 这是由于在两电极体系中, 阻抗谱体现的是金属锂阳极和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 阴极分别进行的法拉第与非法拉第过程的复合结果^[20], 可能由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极高频区的一个半圆与

锂电极钝膜半圆叠加使阳极特征阻抗谱不明显. 从图 6 还可以发现, 充放电后体系的溶液电阻相等(10.8 Ω)而电化学阻抗相差较大(分别约 400 和 85 Ω), 这可能与不同状态时钛酸锂的电导率有一定关系, 因为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电导率仅约 10^{-9} S/cm, 而放电产物 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电导率竟高达 10^{-2} S/cm. $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池充电后 Warburg 阻抗曲线与实轴呈 45° 夹角, 放电过程中夹角逐渐变小, 放电结束时夹角如图 6(b)所示, 利用此特性有可能对电极荷电状态进行粗略估计.

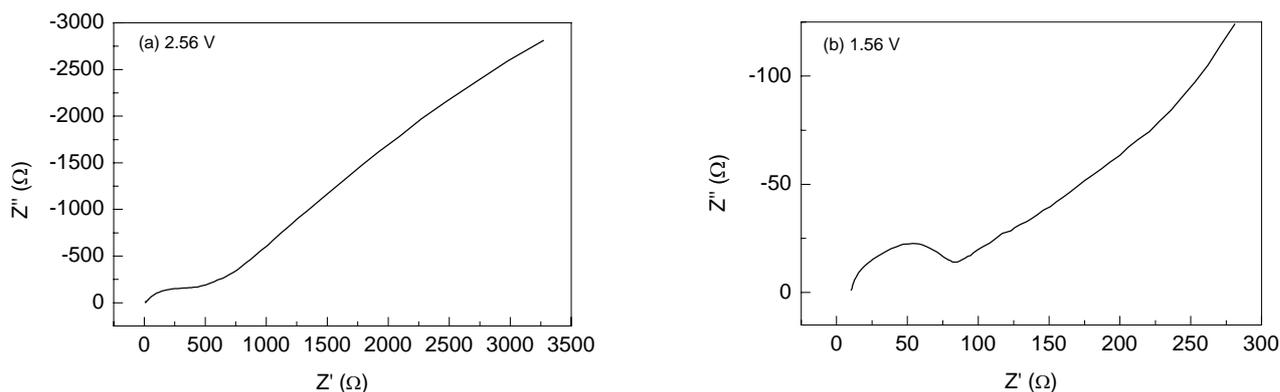


图 6 充放电后 $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的交流阻抗谱
Fig.6 AC impedance spectra of the cell at different potentials

4 结论

(1) 采用 Amor- TiO_2 与 Li_2CO_3 一步固相反应法合成了理想的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 产物为结晶程度较高、无杂质相的纯立方尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 颗粒为砾石形貌, 聚集较明显, 粒度呈正态分布, 平均粒径较细.

(2) 以 Amor- TiO_2 制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 也具有良好的电化学性能, 嵌/脱锂过程具两相反应特征, 电位平台宽, 循环性能稳定.

(3) 电化学阻抗谱研究表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 不同嵌锂程度下的电导率可能对电极的电化学阻抗具有较大影响, 利用 Warburg 阻抗曲线与实轴的夹角随充放电过程变化的特性有可能进行 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 荷电状态估计.

参考文献:

- [1] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. Zero-strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells [J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(5): 1431-1435.
- [2] Wang G X, Bradhurst D H, Dou S X, et al. Spinel $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ as an Anode Material for Lithium Ion Batteries [J]. J. Power Sources, 1999, 83: 156-161.
- [3] Scharner S, Weppner W, Schmid-beumann P. Evidence of Two-phase Formation upon Lithium Insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ Spinel [J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(3): 857-861.
- [4] Du Pasquier A, Plitz I, Gural J, et al. Characteristics and Performance of 500 F Asymmetric Hybrid Advanced Supercapacitor Prototypes [J]. J. Power Sources, 2003, 113: 62-71.
- [5] Amatucci G G, Badway F, Du Pasquier A, et al. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(8): A930-A939.
- [6] Zaghbi K, Simoneau M, Armand M. Electrochemical Study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Negative Electrode for Li-ion Polymer Rechargeable Batteries [J]. J. Power Sources, 1999, 81/82: 300-305.
- [7] Ladislav K., Michael G. Facile Synthesis of Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel) Exhibiting Fast Li Insertion [J]. Electrochem. Solid-state Lett., 2002, 5(2): A39-A42.
- [8] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N, et al. Factor Affecting the Capacity Retention of Lithium-ion Cells [J]. J. Power Sources, 1995, 54: 99-102.
- [9] Jansen A N, Kahaian A J, Kepler K D, et al. Development of a High-power Lithium-ion Battery [J]. J. Power Sources, 1999, 81/82: 902-905.
- [10] Prossini P P, Mancini R, Petrucci L, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode in All-solid-state, Plastic, Lithium-ion Batteries for Low-power Applications [J]. Solid State Ionics, 2001, 144: 185-192.
- [11] Bach S, Pereira-Ramos J P, Baffier N. Electrochemical Properties of Sol-Gel $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ [J]. J. Power Sources, 1999, 81/82: 273-276.
- [12] Young Ho Rho, Kiyoshi Kanamura, Minoru Fujisaki, et al. Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiCoO_2 thin Film Electrodes from Precursors Obtained by Sol-Gel Method [J]. Solid State Ionics, 2002, 151: 151-157.
- [13] 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]. Mater. Chem. Phys., 2002, 78: 437-441.
- [14] 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学 [M]. 北京: 高等教育出

- 版社, 2002. 38–40.
- [15] 施利毅, 李春忠, 房鼎业. 氯化法制备金红石型二氧化钛的研究进展 [J]. 化工生产与技术, 1997, 16(4): 1–5.
- [16] Peramunage D, Abraham K M. Preparation of Micron-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Its Electrochemistry in Polyacrylonitrile Electrolyte-based Lithium Cells [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(8): 2609–2615.
- [17] Takami N, Ohsaki T, Inada K. The Impedance of Lithium Electrodes in LiPF_6 -based Electrolytes [J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139(7): 1849–1854.
- [18] 余家国, 余济美, 程蓓, 等. 高光活性纳晶二氧化钛粉末的溶剂蒸发诱导结晶方法制备与表征 [J]. 中国科学(B 辑), 2003, 33(4): 280–286.
- [19] 张青红, 高濂, 孙静. 煅烧温度对二氧化钛纳米晶性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(5): 833–838.
- [20] Peramunage D, Abraham K M. The $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ //PANElectrolyte// LiMn_2O_4 Rechargeable Battery with Passivation-free Electrodes [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(8): 2615–2622.

Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Prepared with Amorphous TiO_2

YANG Jian-wen, ZHONG Hui, ZHONG Hai-yun, DAI Yan-yang, ZHAO Xuan

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: Micron-sized powder $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was prepared in a single-step solid state reaction involving amorphous TiO_2 and Li_2CO_3 , and its microcosmic characteristics and electrochemical behavior were studied. X-ray diffraction analysis indicated that the products of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were of single cube-spinel phase structure with good crystallization. The laser particle size and scanning electron microscopy analysis showed uniformly distributed gravel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles with average grain size of 2.66 μm . The lithium cell, consisting of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cathode and lithium anode, displayed a wide discharge/charge plateau at 1.5 V, a very stable characteristic for Li ion insertion and emission. The first discharge and cycle specific capacitance were 180 and 150 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ at 0.1 C current respectively. AC impedance spectra of the $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cell at charge/discharge potentials showed that electrochemical impedance was possibly influenced by the corresponding conductivity at the Li^+ insertion extend, and the slopes of Warburg impedance lines were correlated with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ charge-states.

Key words: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; amorphous TiO_2 ; properties; preparation