

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片的合成及储锂性能研究

王怡菲, 唐宇峰, 仇 征, 杨 立*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 以无定形的水合二氧化钛为前驱物, 水热法合成了 200 ~ 400 nm 大小的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片作为锂离子电池负极材料. XRD (X 射线衍射)、SEM (扫描电子显微镜) 和 TEM (透射电镜) 分析表征样品的物相结构、表面形貌; 循环伏安、充放电循环和电化学交流阻抗技术分别测定该纳米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在有机电解液和室温离子液体 S_{114} TFSI 电解液中的电化学性能. 结果表明, 该材料具有较高的放电容量和良好的循环性能, 有望成为锂二次电池新型负极材料.

关键词: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 纳米片; 离子液体; 电解液; 锂离子电池

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

研究开发可用于电动汽车 (EV、HEV) 等方面的高功率、动力型锂离子电池已成为当今化学能源研究热点, 其中性能优异的电极材料是关键. 尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为锂离子电池负极材料, 在充放电过程中几乎不发生结构变化, 是一种“零应变”材料, 且嵌锂电位高 (1.55 V vs. Li/Li^+), 不易引起金属锂析出, 也不与电解液发生反应, 因而具有非常优越的循环性能和安全性能^[1-3]. 本课题组前期研究^[4-6]证明, 电极材料的储放锂性能受其结构和形貌的影响非常显著. 比如厚度仅几个纳米的纳米片具有比表面大、锂离子嵌/脱深度小、行程短的特点, 能够减小电极在大电流下充放电时的极化程度, 提高可逆容量和循环寿命. 因而, 本文即以无定形的水合二氧化钛为前驱物, 应用水热法制备了纳米片结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料.

在新型电极材料不断开发的同时, 安全型电解液 (如聚合物电解质^[7-8]和离子液体电解液^[9-11]) 的研究也应运而生, 离子液体与电极材料的相容性是它能否成功应用于锂二次电池的关键^[12-13]. 有鉴于此, 本文研究了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片在室温离子液体 S_{114} TFSI (二甲基丁基脒二(三氟甲基磺酰)亚胺盐)^[14] 中的电化学性质, 并与该材料在传统电解液中的电化学行为做了比较, 分析讨论两者电化学性能差异的原因.

1 实验部分

1.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 合成

取 2.2 mL 的四异丙基化钛 (纯度 98%) 水解生成无定型水合二氧化钛 ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)^[15], 分散在 20 mL 0.2 mol · L⁻¹ LiOH 水溶液中, 然后移置于特氟隆 (聚四氟乙烯) 内衬的水热釜中, 180 °C 恒温 10 h. 反应生成的沉淀物依次用去离子水和乙醇洗涤干净, 60 °C 下真空干燥 3 h, 之后在 500 °C 的马弗炉中煅烧 2 h, 即得纳米片状的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

1.2 S_{114} TFSI 合成

二甲基丁基脒二(三氟甲基磺酰)亚胺盐 (S_{114} TFSI) 的合成方法和性能见文献^[14].

1.3 电极制备及模拟电池组装

将活性物质 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶液按质量比 70: 15: 15 混合均匀, 涂覆于铝箔上, 110 °C 真空干燥 10 h, 制成电极片. 在充满氩气的手套箱中分别以 1 mol · L⁻¹ $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (体积比为 1: 1) 和 0.4 mol · L⁻¹ $\text{LiTFSI}/\text{S}_{114}$ TFSI 为电解液, 金属锂片为对电极、GA/F 玻璃微纤维为隔膜, 组装成扣式电池.

1.4 材料性能测试

使用 X 射线衍射仪 (Rigaku, 日本产) 作样品

的物相分析 ,CuKα 辐射 ,管电压 40 kV ,管电流 300 mA ,扫描范围 5° ~ 70° ,扫描速率 6°/min; JSM-7401F 场发射扫描电子显微镜 (FESEM ,日本产) 和 JEM-2010 透射电镜 (TEM ,日本产) 观察样品的微观形貌. 模拟电池的循环伏安 ,电化学阻抗使用电化学工作站 CHI604B 测试; 充放电循环测试使用 Roofer 多通道电池程控测试仪 ,室温 (25 ± 2 °C) 下实验.

2 结果与讨论

2.1 材料结构形貌表征

图 1 为 Li₄Ti₅O₁₂ 样品的 XRD 衍射图谱. 可以看出 ,各衍射峰均与尖晶石相 Li₄Ti₅O₁₂ (标准 JCP-DF 卡) 的谱峰相对应 ,没有发现明显的杂质峰 ,表明合成的样品为纯相的 Li₄Ti₅O₁₂. 由于材料的纳米属性 ,观测到的衍射峰较宽. 根据图谱分析 ,该样品晶格参数 $a = 8.372 \text{ nm}$ 与文献 [16] 报道的 Li₄Ti₅O₁₂ 晶格参数相接近.

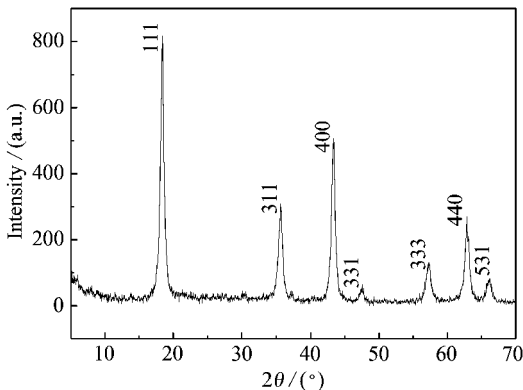


图 1 Li₄Ti₅O₁₂ 纳米片的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 The X-ray diffraction pattern of Li₄Ti₅O₁₂ nanosheets

图 2 示出 Li₄Ti₅O₁₂ 样品的场发射扫描电镜照片 (a) ,如图可见样品呈不规则片状结构 ,透射电镜照片 (b) 观测到该样品乃为大小 200 ~ 400 nm 、厚度 2 ~ 5 nm 左右的薄片.

2.2 循环伏安曲线

图 3 分别示出 Li₄Ti₅O₁₂ 纳米片在有机电解液 (a) 和 S₁₁₄TFSI 离子液体电解液 (b) 中前两周的循环伏安曲线 ,扫描区间 1 ~ 3 V ,扫描速率 0.5 mV/s. 如图所示 ,该材料在两种电解液中均能够有效地完成嵌脱锂循环 ,图中出现的氧化峰和还原峰分别表征 Li₄Ti₅O₁₂ 电极的脱锂和嵌锂 ,而且对应的氧化还原峰值电流也相近. 比较图 3a 和 b ,在两种不同的电解液中显示的氧化还原峰值电位很一致 ,两次循环的重复性亦甚好 ,表明该纳米电极有较好的脱嵌锂性能.

此外 ,图 3a 仅在 1 ~ 3 V 之间出现一对氧化还原峰 ,这与文献 [17] 基本一致 ,说明 Li₄Ti₅O₁₂ 在有机电解液中嵌锂反应无中间相生成 ;但在图 3b 中 ,除了上述的氧化还原峰外 ,伏安曲线还在 1.65 V 和 2.1 V 出现了微弱的反应峰 ,这可能是由于 S₁₁₄TFSI 与锂片直接发生了反应 [18-21] ,从而对电池的电化学性能造成不利影响.

2.3 充放电循环曲线

图 4 分别给出 0.2 C、1 C 倍率下 ,Li₄Ti₅O₁₂ 纳米片在有机电解液 (a) 和 S₁₁₄TFSI 离子液体电解液 (b) 中 ,1 ~ 2.5 V 电位区间的首次充放电曲线. 由图可见 ,在两种不同电解液中 ,充放电曲线均在 1.55 V 左右出现一个较平稳的充放电平台 ,随着电流密度的增加 ,充放电容量和库仑效率均呈现下降的趋势 ,且在离子液体电解液中下降趋势更明显. 据图 0.2 C 倍率下 ,Li₄Ti₅O₁₂ 纳米片电极在有机电解液的首次充、放电比容量和库仑效率分别为 199 mAh/g、216 mAh/g 和 92% ;在离子液体

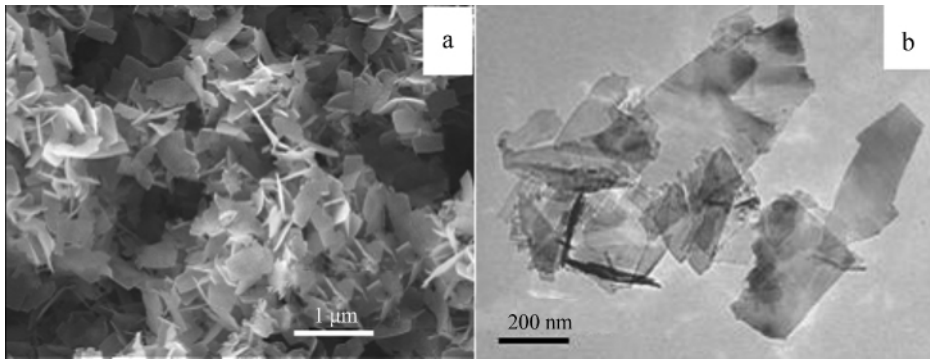


图 2 Li₄Ti₅O₁₂ 纳米片的 SEM (a) 和 TEM (b) 照片
Fig. 2 The SEM (a) and TEM (b) images of Li₄Ti₅O₁₂ nanosheets

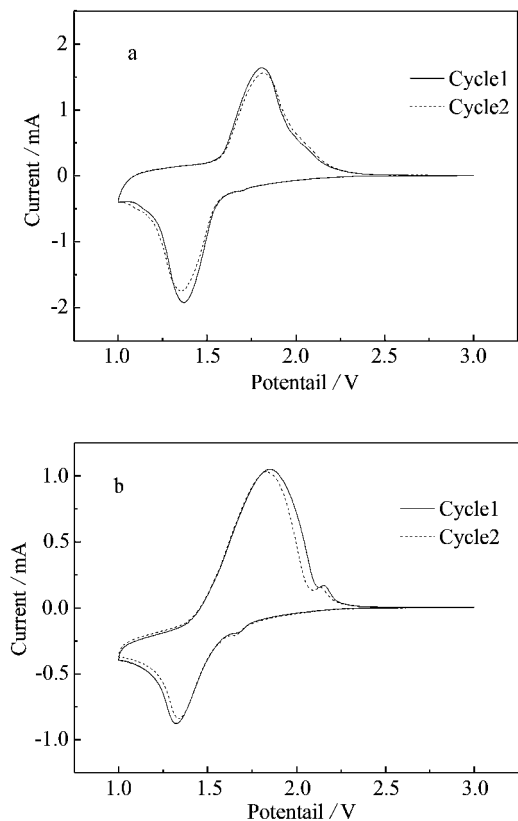


图 3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片在有机电解液 (a) 和离子液体电解液 $\text{S}_{114}\text{TFSI}$ (b) 中的前两周循环伏安曲线

Fig. 3 The initial two cyclic voltammograms of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets electrode in organic electrolyte (a) and $\text{S}_{114}\text{TFSI}$ ionic liquid electrolyte (b)

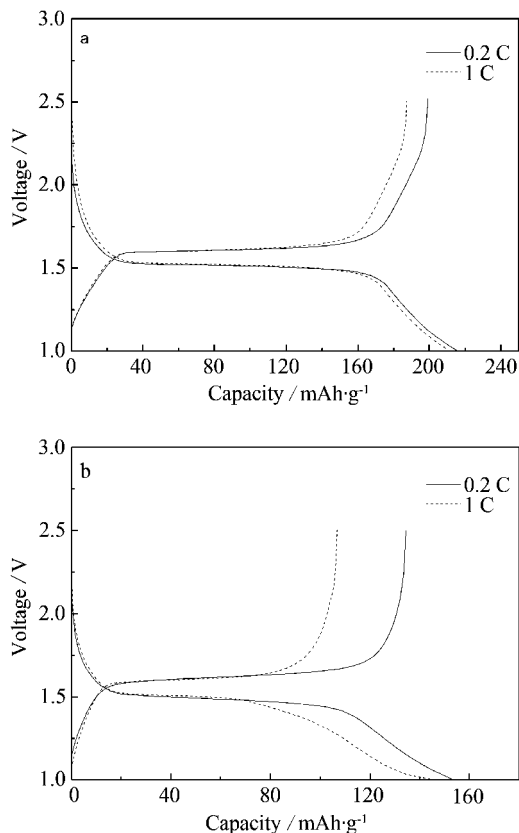


图 4 不同倍率下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片在有机电解液 (a) 和离子液体电解液 $\text{S}_{114}\text{TFSI}$ (b) 中的首次充放电曲线

Fig. 4 The first charge-discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets electrode in organic electrolyte (a) and $\text{S}_{114}\text{TFSI}$ ionic liquid electrolyte (b) at different rates

电解液 $\text{S}_{114}\text{TFSI}$ 中首次充、放电比容量和库仑效率分别为 134 mAh/g、153 mAh/g 和 88%。1 C 倍率下,有机电解液的首次充、放电比容量和库仑效率分别为 187 mAh/g、211 mAh/g 和 89%;离子液体电解液 $\text{S}_{114}\text{TFSI}$ 中首次充、放电比容量和库仑效率分别为 106 mAh/g、145 mAh/g 和 73%。

图 5 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在有机电解液和 $\text{S}_{114}\text{TFSI}$ 离子液体电解液中 50 次充放电循环的性能变化曲线。如图所示,在有机电解液中,0.2 C 倍率下经 50 次循环后放电容量约为 176 mAh/g,容量保持率为 81%;1 C 倍率下经 50 次循环后放电容量降至 166 mAh/g 左右,容量保持率为 79%。而在 $\text{S}_{114}\text{TFSI}$ 离子液体电解液中,0.2 C 倍率下经 50 次循环后放电容量为 128 mAh/g 左右,容量保持率为 84%;1 C 倍率下经 50 次循环后放电容量为 96 mAh/g 左右,容量保持率为 66%。

总而言之,上述 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片电极材料在

两种电解液中均能够进行有效的充放电循环,在有机电解液中表现出较高的放电容量和较好的循环稳定性。由于离子液体粘度大,锂离子迁移阻力大^[22-23],故该电极在离子液体电解液中的放电容量与有机电解液相比较低。此外,其于 1 C 倍率下的循环容量与 0.2 C 倍率下的容量相比也下降更多。尽管如此,这一电极材料在离子液体电解液中仍具有满意的放电容量和良好的循环稳定性。

2.4 电化学阻抗

图 6 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片在有机电解液和 $\text{S}_{114}\text{TFSI}$ 离子液体电解液中的交流阻抗图谱,测试电压为开路电压,频率扫描范围从 100 kHz 到 0.1 Hz,微扰 5 mV。图中,高频区阻抗曲线与实轴的截距表征电解质的体电阻,高频区的半圆体现了锂离子在电极和电解液相界面的电荷迁移电阻。可以看出在 $\text{S}_{114}\text{TFSI}$ 离子液体电解液中,界面阻抗

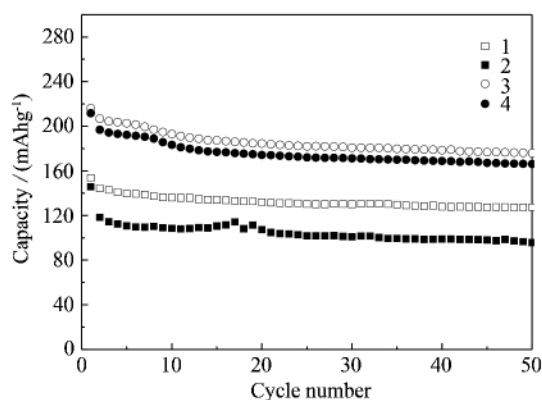


图 5 不同倍率下, Li₄Ti₅O₁₂ 在两种电解液中循环性能变化曲线
有机电解液: 0.2 C 倍率(1), 1 C 倍率(2); S₁₁₄ TFSI 离子液体电解液: 0.2 C 倍率(3), 1 C 倍率(4)

Fig. 5 The cyclic performance variations of Li₄Ti₅O₁₂ nanosheets in two electrolytes at different rates or-
ganic electrolyte: 0.2 C rate (1), 1 C rate (2); S₁₁₄ TFSI ionic liquid electrolyte: 0.2 C rate (3), 1 C rate (4)

(高频区域半圆) 较高, 这主要是由于离子液体粘度大, 锂离子的快速移动和嵌脱能力受到阻碍所致. 由此而言, 如以离子液体作为锂离子电池电解液, 高界面阻抗当成为电池容量相对较低的一个重要原因.

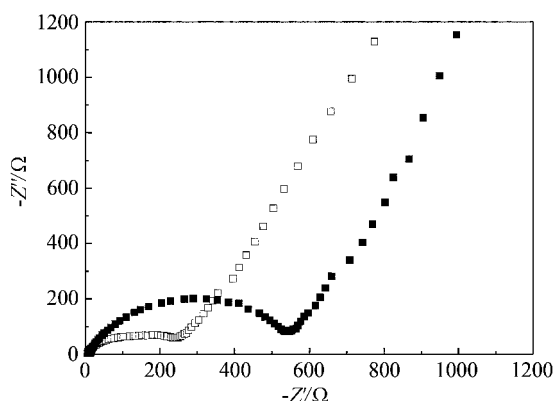


图 6 Li₄Ti₅O₁₂ 纳米片在两种电解液中的交流阻抗图谱
Fig. 6 Nyquist plots of Li₄Ti₅O₁₂ nanosheets measured in two different electrolytes

□ · organic electrolyte, ■ · S₁₁₄ TFSI ioganic electrolyte

3 结 论

应用水热合成法制备的纳米片状尖晶石型 Li₄Ti₅O₁₂ 电极材料在有机电解液中表现出较高的

放电容量和良好循环稳定性; 由于 S₁₁₄ TFSI 离子液体电解液粘度较大, 锂离子迁移受到一定阻碍, 导致该体系的放电容量较有机电解液体系稍低, 但也表现出可观的放电容量和稳定的循环性能, 是一种比较有潜力的安全型电池体系, 有希望在锂二次电池中望得到实际应用.

参考文献 (References) :

- [1] Aldon L, Kubiak P, Womes M, et al. Chemical and electrochemical Li-insertion in to the Li₄Ti₅O₁₂ spinel [J]. Chem Mater 2004, 16:5721.
- [2] Pao P, Prosini O, Mancini R, et al. Li₄Ti₅O₁₂ as anode in all-solid-state plastic lithium-ion batteries for low-power application [J]. Solid State Ionics 2001, 144:185-192.
- [3] Wang C L, Liao Y C, Hsu F C, et al. Preparation and characterization of thin film Li₄Ti₅O₁₂ electrodes by magnetron sputtering [J]. J Electrochem Soc 2005, 152 (4): A653-A657.
- [4] Tang Y F, Yang L, Qiu Z, et al. Preparation and electrochemical lithium storage of flower-like spinel Li₄Ti₅O₁₂ consisting of nanosheets [J]. Electrochem Commun, 2008, 10:1513-1516.
- [5] Tang Y F, Yang L, Qiu Z, et al. Template-free synthesis of mesoporous spinel lithium titanate microspheres and their application in high-rate lithium ion batteries [J]. J Mater Chem 2009, 19:5980-5984.
- [6] Tang Y F, Yang L, Fang S H, et al. Li₄Ti₅O₁₂ hollow microspheres assembled by nanosheets as an anode material for high-rate lithium ion batteries [J]. Electrochim Acta 2009, 54:6244-6249.
- [7] Yan F, Yu X M, Zhang X W. Enhanced proton conduction in polymer electrolyte membranes as synthesized by polymerization of protic ionic liquid-based microemulsions [J]. Chem Mater 2009, 21:1480-1484.
- [8] Martinelli A, Matic A, Jacobsson P. Physical properties of proton conducting membranes based on a protic ionic liquid [J]. J Phys Chem B 2007, 111:12462-12467.
- [9] Welton T. Room-temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis [J]. Chem Rev, 1999, 99 (8): 2071-2083.
- [10] Fang S H, Yang L, Wei C, et al. Low-viscosity and low-melting point asymmetric trialkylsulfonium based ionic liquids as potential electrolyte for lithium battery [J]. Electrochem Commun 2007, 9(11): 2696-2702.
- [11] Fang S H, Yang L, Wei C, et al. Ionic liquids based on guanidinium cations and TFSI anion as potential elec-

- trolytes [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54 (6): 1752–1756.
- [12] Galiński M, Lewandowski A, Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes [J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51 (26): 5567–5580.
- [13] Fericola A, Scrosati B, Ohno H. Potentialities of ionic liquids as new electrolyte media in advanced electrochemical devices [J]. *Ionics*, 2006, 12 (2): 95–102.
- [14] Yang L, Zhang Z X, Gao X H, et al. Asymmetric sulfonium-based molten salts with TFSI- or PF₆-anion as novel electrolytes [J]. *J Power Sources*, 2006, 162 (1): 614–619.
- [15] Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G. Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO₂ particles [J]. *Chem Mater*, 2004, 16 (1): 6.
- [16] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. Zero-strain insertion material of Li [Li_{1/3}Ti_{5/3}Ti_{5/3}]O₄ for rechargeable lithium cells [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142 (5): 1431.
- [17] Zaghbi K, Simoneau M, Armand M. Electrochemical study of Li₄Ti₅O₁₂ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries [J]. *J Power Sources*, 1999, 81: 300–305.
- [18] Sato T, Maruo T, Marukane S, et al. Ionic liquids containing carbonate solvents as electrolytes for lithium ion cells [J]. *J Power Sources*, 2004, 138 (1/2): 253–261.
- [19] Seki S, Kobayashi Y, Miyashiro H, et al. Lithium secondary batteries using modified-imidazolium room-temperature ionic liquid [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110 (21): 10228–10230.
- [20] Sakaebe H, Matsumoto H. N-Methyl-N-propylpiperidinium bis (trifluoromethane-sulfonyl) imide (PP13-TF-SI)-novel electrolyte base for Li battery [J]. *Electrochem Commun*, 2003, 5 (7): 594–598.
- [21] Sakaebe H, Matsumoto H, Tatsumi K. Discharge-charge properties of Li/LiCoO₂ cell using room-temperature ionic liquids (RTILs) based on quaternary ammonium cation-effect of the structure [J]. *J Power Sources*, 2005, 146 (1/2): 693–697.
- [22] Holzapfel M, Jost C, Schwab A P, et al. Stabilisation of lithiated graphite in an electrolyte based on ionic liquids: an electrochemical and scanning electron microscopy study [J]. *Carbon*, 2005, 43 (7): 1488–1498.
- [23] Zheng H, Jiang K, Abe T, et al. Electrochemical intercalation of lithium into a natural graphite anode in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolytes [J]. *Carbon*, 2006, 44 (2): 203–210.

Preparation and Electrochemical Behavior of Li₄Ti₅O₁₂ Nanosheets as Anode Material for Lithium Ion Battery

WANG Yi-fei, TANG Yu-feng, QIU Zheng, YANG Li*

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Spinel lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) nanosheets with a size range of 200 ~ 400 nm were synthesized by hydrothermal process from the amorphous hydrous titanium oxide precursors. The as-prepared products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical behaviors of Li₄Ti₅O₁₂ electrode in conventional organic electrolyte and ionic liquid electrolyte were investigated by using cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and AC impedance techniques. The experimental results indicate that the as-prepared nanostructured Li₄Ti₅O₁₂ evaluated as anode material exhibited good reversibility and cycle performance. It is expected to be a potential anode material for commercial battery applications.

Key words: Li₄Ti₅O₁₂; nanosheet; ionic liquid; electrolyte; lithium ion battery