

## 高温热处理对水热离子交换法制备钛酸锂纳米棒的结构和性能影响

吴士超, 郭云霞, 周建华, 赵建庆, 丁晓春, 何建平

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

**摘 要:** 采用水热离子交换法制备钛酸锂纳米棒, 用热重法(TG)分析钛酸锂在热处理过程中的重量损失, 用 X 射线衍射仪(XRD)和透射电子显微镜(TEM)测试水热反应温度(150 和 180℃)和高温热处理(600、750 和 900℃)对钛酸锂结构的影响, 用恒流充放电法和循环伏安法对钛酸锂进行电化学性能评价。结果表明, P25 与 NaOH 在 180℃ 水热反应并经过  $H^+$  与  $Li^+$  交换, 热处理后可以得到纳米棒状钛酸锂, 热处理温度为 750℃ 时, 初始放电比容量为 164 mAh/g, 在电压为 1.5V 左右有明显的充放电电压平台, 50 次充放电循环后比容量保持率达 98.33%, 表现出良好的电化学性能。

**关 键 词:** 锂离子电池; 纳米棒; 钛酸锂; 水热离子交换法

中图分类号: O646

文献标识码: A

## Effect of Heat-treatment Temperature on the Structure and Properties of $Li_4Ti_5O_{12}$ Nanorods Prepared by the Hydrothermal Ion Exchange Method

WU Shi-Chao, GUO Yun-Xia, ZHOU Jian-Hua, ZHAO Jian-Qing, DING Xiao-Chun, HE Jian-Ping

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:**  $Li_4Ti_5O_{12}$  nanorods were prepared by hydrothermal ion exchange method. The weight loss process of  $Li_4Ti_5O_{12}$  during the heat treatment was studied by thermogravimetric method (TG). The structure and composition of the samples obtained at different hydrothermal temperatures (150℃ and 180℃) and different heat-treatment temperatures (600℃, 750℃ and 900℃) were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The electrochemical performances were evaluated by means of various techniques including galvanostatic charge/discharge tests and cycle voltammetry (CV) in terms of cycling performance and rate capability. The results indicate that  $Li_4Ti_5O_{12}$  nanorods can be synthesized after hydrothermal reaction at 180℃ by the way of ion exchanges. The first specific discharge capacity of the samples heat-treated at 750℃ is 164 mAh/g with retention ratio of 98.33% after 50 charge-discharge cycling, and the voltage plateau at 1.5V could be seen in the discharge curves distinctively.

**Key words:** lithium ion cell; nanorods; lithium titanate; hydrothermal ion exchange

采用石墨作为负极的锂离子电池安全性能差, 原因是金属锂与石墨的电极电位接近, 反复充放电过程中金属锂形成枝晶穿透隔膜引起电池短路, 引发起火、爆炸等事故。钛酸锂作为锂离子电池负极材料, 电极电位远离金属锂的电位, 安全性能比石墨好<sup>[1-3]</sup>, 且锂离子嵌入和脱出对材料结构几乎没有影响, 充放电循环的容量损失小, 被称为“零应

变”电极材料<sup>[4-7]</sup>, 因而有关钛酸锂锂离子电池负极材料的研究受到了广泛的关注<sup>[8-11]</sup>。

1998 年, Kasuga 等首次报道了以  $TiO_2$  或  $TiO_2-SiO_2$  为原料, 与 NaOH 水热反应得到内径为 3nm, 外径为 10nm 的纳米管状产物<sup>[12-13]</sup>。2005 年, Li 等<sup>[14]</sup>以工业级  $TiO_2$  为原料, 130~200℃ 水热离子交换法制备钛酸锂并在 300~500℃ 进行热处理, 制备了纳

收稿日期: 2010-04-30; 收到修改稿日期: 2010-07-06

基金项目: 国家自然科学基金(50871053) National Nature Science Foundation of China (50871053)

作者简介: 吴士超(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: wushichao0201@163.com

通讯联系人: 何建平, 教授. E-mail: jianph@nuaa.edu.cn

米管状钛酸锂, 比容量可达 120~160mAh/g. 但关于水热离子交换法制备钛酸锂的高温热处理后的性能报道较少, Gao 等<sup>[15]</sup>2008 年初步研究了以金红石型  $\text{TiO}_2$  为原料, 水热离子交换法合成的纳米棒状钛酸锂经过 800℃ 热处理后的性能, 放电比容量为 130mAh/g, 比容量保持率为 95%.

水热离子交换法所得钛酸锂的结晶度直接影响材料的结构和性能. 钛酸锂的结晶度越高, 结构越稳定, 在充放电过程中  $\text{Li}^+$  的嵌入和脱出导致钛酸锂结构变化越小, 循环性能越好. 热处理是提高结晶度的一种简单且有效的方法<sup>[16-17]</sup>. 本工作采用 P25 为钛源, 水热离子交换法制备钛酸锂纳米棒负极材料, 水热反应温度分别选取 150、180℃, 高温热处理温度分别选取 600、750 和 900℃, 研究钛酸锂的结构和电化学性能的变化.

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

P25(北京安特普纳科贸有限公司, 纳米级  $\text{TiO}_2$ , 其中含锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  80wt%, 金红石型  $\text{TiO}_2$  20wt%), 其它实验用试剂如无特别说明均为国产分析纯.

称取 1g P25 溶于 25mL 10mol/L 的 NaOH 溶液, 超声波作用下处理 1 h, 磁力搅拌 1h 后, 将悬浊液转入高压反应釜, 150、180℃ 分别进行水热反应 3d. 取出沉淀物用去离子水洗涤至中性, 得到钛酸钠纳米材料. 用 0.01mol/L 盐酸酸化 8h 以上, 去离子水与乙醇洗涤至中性, 过滤后 80℃ 烘干, 得到钛酸锂纳米材料.

将 1.5g 钛酸与 40mL 的 1mol/L  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合均匀, 转移至容积为 50mL 的高压反应釜中反应 24h, 水热反应温度为 130℃. 反应结束后, 自然冷却至室温, 将釜内液体过滤, 并用去离子水洗涤沉淀物数次至中性, 再用无水乙醇洗涤数次, 80℃ 烘干, 所得产物在空气气氛中分别经 600、750 和 900℃ 热处理后, 得到尖晶石型的纳米棒状钛酸锂材料.

### 1.2 材料表征

用英国 BRUKER 公司的 D8 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析. 用 FEI Technai 20 型透射电子显微镜(TEM)进行结构表征. 用美国 ERKIECM-ER 的 Pyris Diamond TG/DTA 在空气气氛中热重分析, 室温至 1000℃, 升温速率 5℃/min.

### 1.3 电化学性能测试

按质量比 7: 2: 1 称取钛酸锂样品、乙炔黑和聚

偏二氟乙烯(PVDF), 在玛瑙研钵中研磨均匀, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 搅拌均匀后涂片, 130℃ 真空干燥 8 h 后滚压, 80℃ 真空干燥 12h. 制成  $\phi$  10mm 的电极片. 以金属锂为负极, 1.0mol/L 的  $\text{LiPF}_6$  为电解质, PC/EC/DMC(体积比为 1: 1: 1)为混合溶剂, Celgard 2400 为隔膜, 在氩气气氛的手套箱中进行模拟电池的装配. 用武汉金诺电子有限公司的 Land CT2001A 电池测试仪进行恒流充放电性能的测试, 充放电电流倍率为 0.2C, 电压范围为 1.0~2.5V. 用上海辰华仪器有限公司的电化学工作站 CHI 660C, 以 0.1mV/s 的扫描速率, 在 1.0~2.5V 的电位区间循环扫描, 测试电池的循环伏安性能.

## 2 结果与讨论

图 1 为 150℃(a 和 b)和 180℃(c 和 d)时, 水热反应所得钛酸钠的 TEM 照片. 150 和 180℃ 时, P25 与 NaOH 反应所得钛酸钠为纳米管/线状. 水热反应温度较低时, 二氧化钛与 NaOH 反应不充分, 钛酸钠为纳米管结构, 管长约 400nm, 管径约 10nm. 水热反应温度升高到 180℃, 钛酸钠为纳米线结构, 长度达 2000nm, 直径 100nm, 形状与结构较为均一, 这与 Umek 等<sup>[18]</sup>195℃ 以锐钛矿型二氧化钛与 10mol/L NaOH 水热反应所得钛酸钠有类似的纳米线结构. 一般说来, 线状的钛酸钠比管状的结构稳定性更好, 因此实验选定钛酸钠的水热反应温度为 180℃.

图 2 为钛酸钠经过  $\text{H}^+$  和  $\text{Li}^+$  的离子交换后得到的钛酸锂前驱体在空气气氛中的 TG 曲线.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  前驱体在低于 400℃ 范围内, 主要为结晶水和反应中残留 LiOH 的损失. 在 400 到 750℃ 之间, 样品质量减少 0.4wt%, 可能对应于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  从无定型到尖晶石型的转换. 在 760~960℃ 范围内, 样品质量相对降低 4.5wt%. 对比  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  分子式中 Li 的理论含量 6wt%, 分析认为, 较高温度下 Li 的挥发<sup>[19]</sup>是质量下降的主要原因. 综合考虑各种因素, 后续试验  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  样品的热处理温度选择为 600、750 和 900℃, 分别进行 XRD、TEM 和电化学性能测试与分析.

图 3 为不同热处理温度下钛酸锂样品的 XRD 图谱. 热处理温度 600℃ 时,  $2\theta$  为 18.3°、35.6°、43.2°、57.2°、62.8° 和 66.1° 的衍射峰与 JCPDS No.49-0201(Fd3m)卡片对应完好, 分别对应于尖晶石型钛酸锂的(111)、(311)、(400)、(331)、(333)和(440)晶面<sup>[15]</sup>. 热处理温度升高到 750℃, 各个角度上衍射峰的强度均明显增加, 表明样品的结晶度显

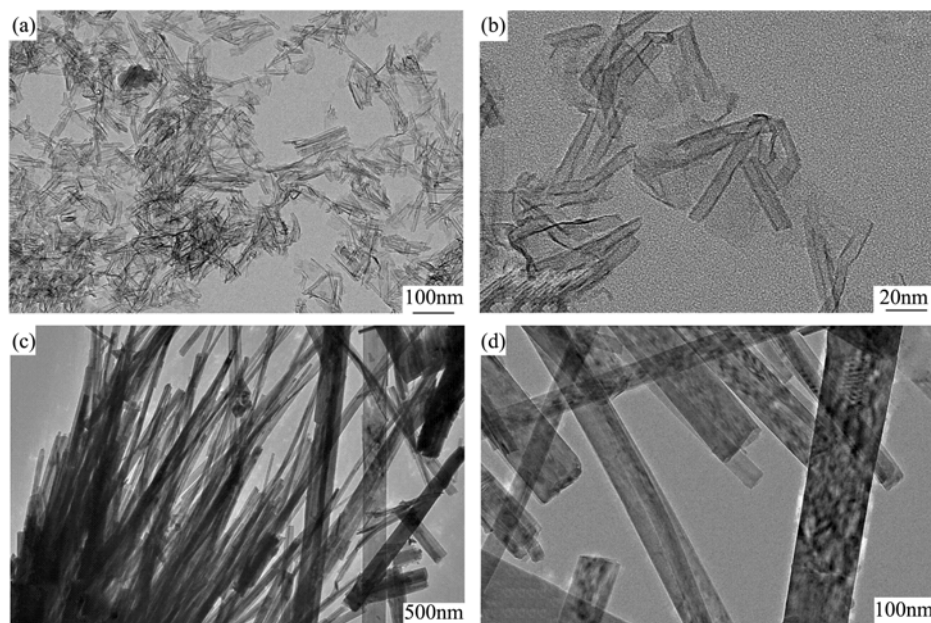


图 1 不同水热反应温度得到的钛酸钠的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of sodium titanate samples obtained at different hydrothermal temperatures

(a) (b): 150°C; (c) (d): 180°C

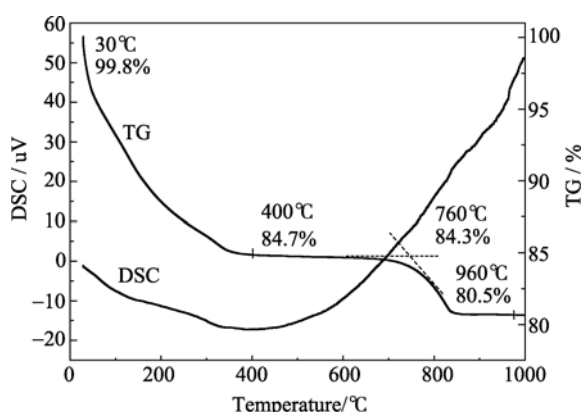


图 2 钛酸锂前驱体的热重和差热曲线

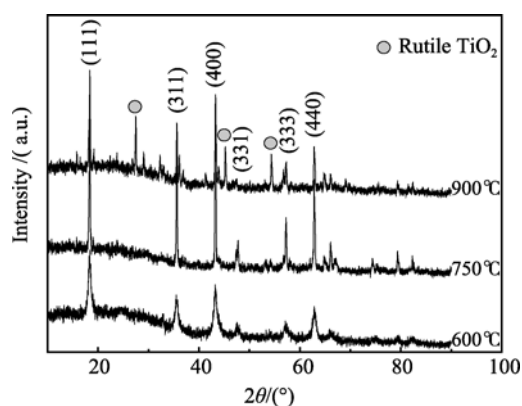
Fig. 2 TG and DSC curves for  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  precursor

图 3 不同的热处理温度得到的钛酸锂样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  samples heat-treated at different temperatures

著提高, 这与热重法分析中, 在 400~750°C 钛酸锂由无定形转换为尖晶石型结果一致. 热处理温度为 900°C 时, 尖晶石型钛酸锂所对应的特征衍射峰 (111)、(311)、(400) 和 (440) 比 750°C 时的减弱, 而在  $2\theta$  为 30° 和 44° 出现金红石型  $\text{TiO}_2$  的衍射峰, 说明钛酸锂经过高温热处理会分解为  $\text{TiO}_2$ .

图 3 说明, 采用水热离子交换法制备钛酸锂, 高温热处理稳定性较差, 在 600°C 热处理温度下, 钛酸锂可以稳定存在, 但结晶度较差. 热处理温度 750°C 时衍射峰变得更强, 表明钛酸锂的结晶度明显提高. 但 900°C 热处理 4h, Li 严重挥发, 钛酸锂转变为金红石型  $\text{TiO}_2$ , 导致钛酸锂衍射峰的强度相对于 750°C 峰强降低.

图 4 为经过 600、750 和 900°C 热处理后钛酸锂样品的 TEM 照片, 显示分别经过 600、750 和 900°C 热处理后钛酸锂均呈现出纳米棒结构, 直径约 200nm, 但纳米棒上均依附颗粒状物质. 显然, P25 和 NaOH 水热反应得到钛酸钠纳米线, 先后进行  $\text{H}^+$  和  $\text{Li}^+$  离子交换得到  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  前驱体过程中, 由于  $\text{H}^+$  和  $\text{Li}^+$  的半径小于  $\text{Na}^+$  的半径, 导致离子交换后 Li 与 Ti、O 之间键的结合有所破坏而形成的结构较为松散, 使  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的结构稳定性变弱, 在高温热处理过程中易产生化学组成和结构的变化, 从而出现颗粒粒状物质, 同时  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的纳米线状结构也有退化现象, 尤其在 900°C 热处理后 (图 4(f)), 纳米线

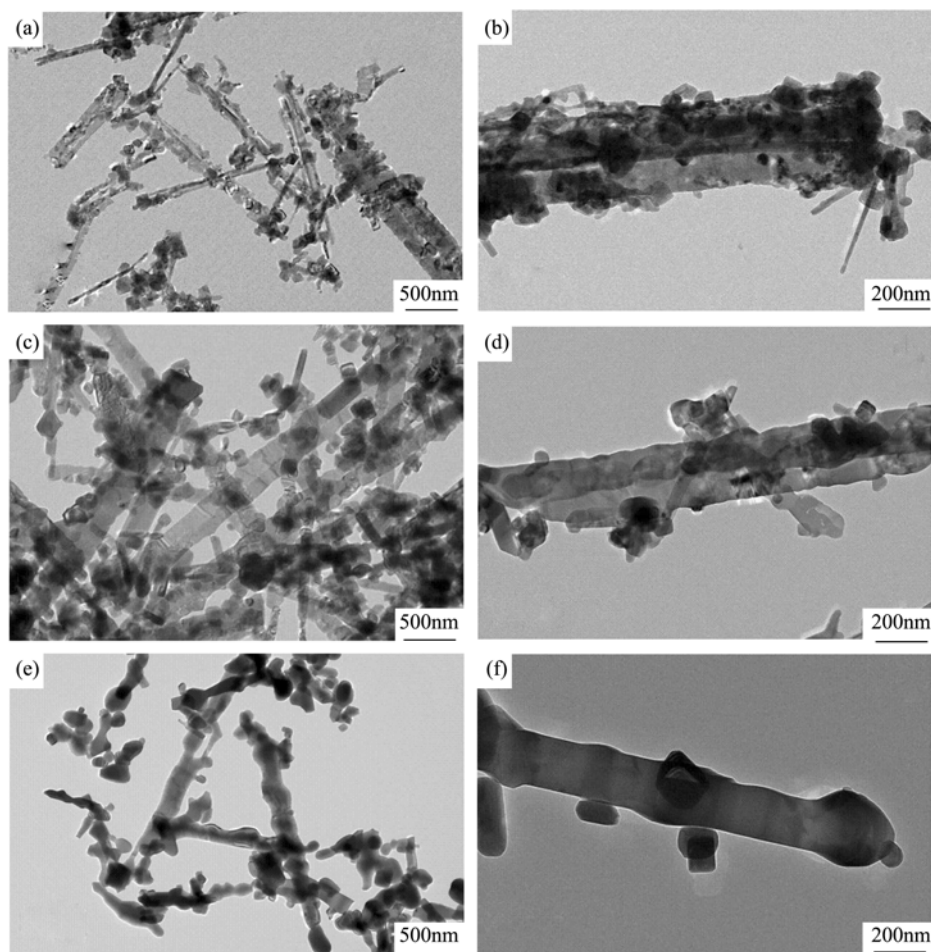


图 4 不同的热处理温度得到的钛酸锂样品的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  samples heat-treated at different temperatures

(a) (b): 600°C; (c) (d): 750°C; (e) (f): 900°C

的端头、边缘因高温出现类似溶解迹象,且见颗粒状物质粘附于线的表面,这些均表明高温热处理过程中  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  出现了结构稳定性的退化。

将不同温度热处理的钛酸锂样品制成电极片装配成测试电池,以 0.2C 的充放电电流倍率,在 1.0~2.5V 的电压范围内进行恒流充放电测试。图 5 为首次充放电曲线。可见,三个样品的首次放电曲线均表现出较好的电化学性能,比容量分别为 164、164 和 150mAh/g,放电平台电压出现在 1.5V 左右,与文献[14-15]报道的数据接近。但由于热处理温度对样品的组成和结晶度的影响,相应的首次放电曲线的特征又有所不同。热处理温度为 600°C 的放电曲线(图 5a)在 1.5V 左右的放电电压平台相对于 750°C 时的持续时间较短。热处理温度高达 900°C 时,放电平台最短。

图 6 是钛酸锂在 1.0~2.5V 范围内以 0.1mV/s 的扫描速率得到的循环伏安曲线。可见热处理温度为 600°C 时,在电压为 1.67 和 1.35V 出现一对氧化还原

峰,热处理温度升高到 750°C 后,氧化还原峰出现在 1.67 和 1.44V,与图 5 中对应的充放电平台电压较为一致。热处理温度 900°C 时循环伏安氧化还原峰分别位于 1.67 和 1.52V,且在 1.43V 附近有一氧化峰。位于 1.67 和 1.52V 的氧化还原峰与图 5 中的充放电电压平台吻合,而 1.43V 附近的氧化峰则与图 5 中的曲线 c 在 1.4V 的充电平台基本对应。Zhou 等<sup>[20]</sup>对  $\text{TiO}_2$  充放电性能进行测试过程中,在 1.4~1.5V 之间也存在一个充电电压平台, Wohlfahrt-Mehrens 在研究  $\text{TiO}_2$  作为锂离子电池的负极材料时,循环伏安测试中也出现两个峰,他们认为这是由于在测试过程中  $\text{TiO}_2$  发生相变不可逆地转化成  $\text{LiTiO}$  所致<sup>[21]</sup>。由此可以认为热处理温度为 900°C 的样品在充放电曲线的双平台和循环伏安中的两个氧化峰是钛酸锂高温分解产物  $\text{TiO}_2$  所致。

对比三种样品的循环伏安曲线,600、750 和 900°C 热处理下,氧化峰和还原峰对应的电位差值分别为 0.32、0.23 和 0.15V,小于或接近文献[9]中的

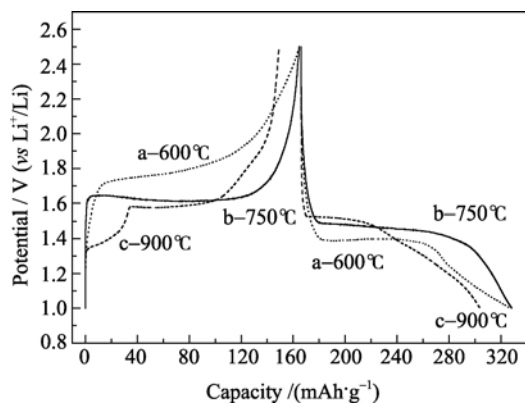


图5 不同热处理温度得到的钛酸锂样品的首次充放电曲线  
Fig. 5 First charge and discharge curves of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  after heat-treated at different temperatures

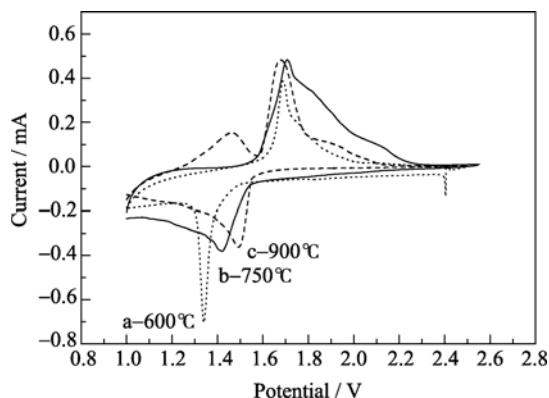


图6 不同的热处理温度得到的钛酸锂样品的循环伏安图  
Fig. 6 Cyclic voltammograms of as-obtained  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  after heat-treated at different temperatures for 4 h

氧化还原电势差 0.3V. 当样品热处理温度升高时, XRD 分析结果表明, 样品的结晶度随之提高, 氧化峰和还原峰对应的电压差值变小, 因而样品在充放电过程中的可逆性变好.

图7为钛酸锂样品的循环稳定性测试. 热处理温度 600℃时, 样品结晶度较差, 充放电循环中比容量衰减严重, 50个循环后, 比容量仅为 61.5mAh/g, 为初始比容量(164mAh/g)的 42%, 比容量保持较差. 热处理温度提高到 750℃时, 比容量基本保持不变, 50次循环后达到了 152mAh/g, 比容量保持率高达 98.33%, 远大于热处理温度为 600℃时样品的容量保持率. 对比图3中 XRD 图谱分析, 可以认为 750℃热处理的样品在各衍射角对应的衍射峰强度都有明显加强, 样品结晶度明显提高, 首次放电比容量与 600℃时的样品接近, 为 164mAh/g, 然而其循环稳定性却有大幅提升. 继续提高热处理温度至 900℃, 电池首次放电比容量为 150mAh/g, 50次循环后, 比容量为 111.8mAh/g, 保持率为 80%, 首次放电比容量和循环稳定性, 都低于热处理温度为 750℃时样

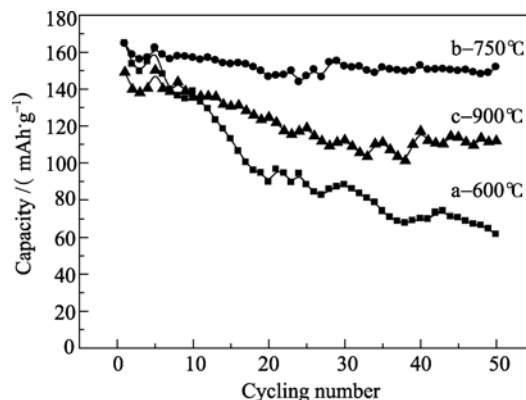


图7 不同的热处理温度得到的钛酸锂样品的循环稳定性  
Fig. 7 Cycle performance of as-obtained  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  after heat-treated at different temperatures

品的数值.

### 3 结论

1) 采用水热离子交换法制备了尖晶石型的钛酸锂锂离子电池负极材料. 当水热反应温度较低时(150℃), 产物表现为纳米管结构. 当反应温度提高到 180℃时, 产物为结构更稳定的纳米棒.

2) 热处理温度对电化学性能有较大影响. 热处理温度较低时(600℃), 材料的结晶度较差, 电池循环稳定性也较差. 然而, 较高的热处理温度(900℃)虽然能够提高材料的结晶度, 但钛酸锂分解成二氧化钛的比例也增大, 使电池的比容量和循环稳定性都有明显降低. 适宜的热处理温度, 材料更能表现优异的电化学性能. 750℃热处理的样品经过 50次充放电循环后, 容量保持率高达 98.33%, 显示了良好的循环稳定性.

### 参考文献:

- [1] Tsutomu O, Atsushi U, Norihiro Y. Zero-strain insertion material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**(5): 1431–1435.
- [2] Ouyang C Y, Zhong Z Y, Lei M S. Ab initio studies of structural and electronic properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel. *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**(5): 1107–1112.
- [3] Aldon L, Kubiak P, Womes M, et al. Chemical and electrochemical Li-insertion into the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(26): 5721–5725.
- [4] Fattakhova D, Krti P. Electrochemical activity of hydrothermally synthesized Li-Ti-O cubic oxides toward Li insertion. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **148**(9): A1224–A1229.

- [5] Prakash A S, Manikandan P, Ramesha K, *et al.* Solution-combustion synthesized nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as high-rate performance Li-ion battery anode. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(9): 2857–2863.
- [6] Zaghib K, Armand M, Gauthier M. Electrochemistry of anodes in solid-state Li-ion polymer batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**(9): 3135–3140.
- [7] Ge H, Li N, Li D Y, *et al.* Study on the Theoretical capacity of spinel lithium titanate induced by low-potential intercalation. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(16): 6324–6326.
- [8] Yin S Y, Song L, Wang X Y, *et al.* Synthesis of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material by a modified rheological phase reaction. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(24): 5629–5633.
- [9] Zhao Y M, Liu G Q, Liu L, *et al.* High-performance thin-film  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes fabricated by using ink-jet printing technique and their electrochemical properties. *J. Solid State Electrochem.*, 2009, **13**(5): 705–711.
- [10] Wang G J, Gao J, Fu L J, *et al.* Preparation and characteristic of carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material. *J. Power Sources*, 2007, **174**(2): 1109–1112.
- [11] Cheng L, Yan J, Zhu G N, *et al.* General synthesis of carbon-coated nanostructure  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a high rate electrode material for Li-ion intercalation. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(3): 595–602.
- [12] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, *et al.* Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 1998, **14**(12): 3160–3163.
- [13] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, *et al.* Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Adv. Mater.*, 1999, **11**(15): 1307–1311.
- [14] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T. Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**(9): 894–899.
- [15] Li Y, Pan G L, Liu J W, *et al.* Preparation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanorods as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(7): A495–A499.
- [16] Srinivasan G, Gopalakrishnan N, Yu Y S, *et al.* Influence of post-deposition annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Sol-Gel and spin-coating method. *Superlattices Microstruct.*, 2008, **43**(2): 112–119.
- [17] William L, Adel A, David W. Impact of heat treatment and composition of ZnO-TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic oxidation of an azo dye. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**(5): 1483–1487.
- [18] Polona U, Romana C K, Bostjan J, *et al.* The influence of the reaction temperature on the morphology of sodium titanate 1D nanostructures and their thermal stability. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, **7**(10): 3502–3508.
- [19] Erin M. S, Scott J. B, Ha-Kyun J, *et al.* Three-Dimensionally ordered macroporous  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ : effect of wall structure on electrochemical properties. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(2): 482–489.
- [20] Yue W B, Xu X X, John Irvine T, *et al.* Mesoporous monocrystalline TiO and its solid-state electrochemical properties. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(12): 2540–2546.
- [21] Kubiak P, Pfanzelt M, Geserick J, *et al.* Electrochemical evaluation of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles as negative electrode for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2009, **194**(2): 1099–1104.