

不同介孔结构的磷酸钛的制备及性能

王 琼¹, 施志聪², 杨 勇³

(1.湖南科技学院 生命科学与化学工程系,湖南 永州 425100;2.大连理工大学 化工学院,辽宁 大连 116012;
3.厦门大学 化学化工学院,固体表面物理化学国家重点实验室,福建 厦门 361005)

摘要:采用溶胶凝胶模板法结合煅烧的方法,通过选用不同的模板剂合成得到具有不同介孔结构的磷酸钛材料,运用X-射线粉末晶体衍射技术(XRD)、低温 N_2 吸附脱附技术和高分辨透射电子显微技术(HRTEM)对样品进行了表征,并分别对各材料的介孔结构及其电化学性能进行了研究。结果表明,材料介孔结构的长程有序性及其孔径大小都对材料的电化学性能有影响,例如在大电流密度下(如:150 mA/g),长程有序性较好的与长程有序性较差的磷酸钛介孔材料的首次放电比容量分别为93.9、67.9 mA/g,经过100次循环后,容量的保持率分别为54%、20%;大孔径与小孔径的磷酸钛介孔材料的首次放电比容量分别为96.1、67.9 mA/g,经过50次循环后,容量的保持率分别为66%、17%。

关键词:长程有序性;介孔结构;电化学性能;磷酸钛

中图分类号:TM 912.9

文献标识码:A

文章编号:1002-087X(2009)12-1064-04

Preparation and performance of titanium phosphate with different mesoporous structure

WANG Qiong¹, SHI Zhi-cong², YANG Yong³

(1. Department of Life Sciences and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou Hunan 425100, China;

2. College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116012, China;

3. State Key Lab. of Physical Chemistry of the Solid Surface, Dep. of Chemistry, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: Titanium phosphate materials with different mesoporous structure were prepared by sol-gel different templates combined with calcination method. The mesoporous structure of the materials was characterized by small angle X-ray diffraction (SA-XRD) method, N_2 adsorption/desorption techniques, and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results show that both the length of ordered mesostructure and pore size has a great influence on the electrochemical performance of the titanium phosphate materials. For example, the titanium phosphate materials with ordered and worse structure respectively delivers an initial discharge capacity of about 93.9 mA/g and 67.9 mA/g at 150 mA/g, and after 100 cycles, the capacity retention is 54% and 20% respectively. However, the titanium phosphate materials with the large and small pore size respectively delivers the initial discharge capacity of about 96.1 mA/g and 67.9 mA/g, and after 50 cycles, the capacity retention was 66% and 17% respectively.

Key words: long-distance ordered nature; mesoporous structure; electrochemical performance; titanium phosphate

在聚阴离子型化合物中,材料通常具有和金属氧化物正极材料不同的晶相结构特征,其突出的优点^[1-2]:一是具有稳定的晶体框架结构,便于锂离子的脱嵌($\Delta X \rightarrow 1$);二是作为正极材料,通过阴离子基团的选择可调变放电电位平台。但是,此类正极材料的电子电导率都比较低^[1],特别是大电流放电性能较差,从而极大地限制了它的实际应用。研究者大多采用

碳包覆和掺杂两种方法来提高其电子电导率^[3-4]。另外,在对氧化物电池材料的研究过程中^[5-6],一些研究工作者把介孔结构引入到此类电池材料中,利用介孔中液相传质速度快,介孔孔壁较薄易于离子扩散的特点,从而改善了材料的大电流放电性能。我们研究组曾把介孔结构引到磷酸盐正极材料中,把聚阴离子型材料的优点和介孔电极的优点结合起来,实现其大电流放电性能的目的,初步证明了介孔结构可以改善此类材料的大电流放电性能^[7-8]。本文在其基础上,采用不同的模板剂制备了具有不同介孔结构的磷酸钛材料,研究了不同介孔结构对材料电化学性能的影响规律。

1 实验

1.1 材料的制备

磷酸钛介孔电极材料是采用溶胶凝胶模板法结合煅烧

收稿日期:2009-05-23

基金项目:国家自然科学基金纳米科技重大计划课题资助(90606015);湖南省自然科学基金项目(09JJ3028);湖南省重点学科建设项目(2006-180)

作者简介:王琼(1975—),女,湖南省人,讲师,硕士研究生,主要研究方向为能源电化学。

Biography: WANG Qiong(1975—),female, lecturer, candidate for master.

方法合成的^[9],具体制备过程如下:以三嵌段聚合物F108(Aldrich,A.R)或P123(Aldrich,A.R)作模板剂,按F108(或P123)/(Ti+P)=0.013的摩尔比,取一定量的模板剂均匀分散在无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司,A.R)或正丁醇(国药集团化学试剂有限公司,A.R)中,依次加入钛酸正丁酯(国药集团化学试剂有限公司,A.R)和三氯化磷(国药集团化学试剂有限公司,C.P),其中Ti:P=1(摩尔比)。然后在40℃恒温搅拌下反应24h以上,形成澄清的溶胶。静置自然蒸发形成干凝胶,再将干凝胶前驱体转移到管式炉中煅烧,升温速度约1.0℃/min,在500℃下煅烧10h,得到具有不同介孔结构的磷酸钛材料。表1是各材料的具体表示。

表1 磷酸钛介孔材料的合成条件及简称
Tab.1 Synthetic factors and shortened titles of the titanium phosphate mesoporous materials

模板剂	溶剂	材料简称
P123	乙醇	PTE-500
F108	乙醇	FTE-500
	正丁醇	FTB-500

1.2 结构表征

XRD测试使用Panalytical X'Pert型粉末X射线衍射仪(荷兰Philips公司),CuK_α靶,管电压40kV,管电流30mA。采用低温N₂吸附法,使用TriStar3000表面积和孔径分布仪(美国Micromeritics公司),材料先在真空条件下120℃和300℃分别处理1h和3h,以氮气作吸附质,在液氮恒温(77K)下测材料的吸附等温线、比表面积(BET)和孔径(BJH)分布。HRTEM实验使用300VTECNAI-F30高分辨透射电子显微镜(荷兰Philip-FEI公司)。

1.3 充放电性能测试

采用涂膜法制备电极片,将制备的材料、导电剂乙炔黑、粘结剂[PVDF:NMP=1:10(质量比)]按75:20:5质量比混和,加入适量的NMP溶剂,球磨4h成浆液,转速500r/min,然后将浆液涂在预处理过的铝箔上,120℃下烘1~2h,20MPa下压片,得其电极片,面积约为1.8cm²。在惰性气体保护的MBRAUN手套箱中,以电极片作正极,金属锂片作负极,Celgard2400作隔膜,1mol/L LiPF₆/(EC+DMC)(1:1,体积比)为电解液,组装成CR2025型扣式电池,由充放电测试系统(CT2001A,武汉LAND)作充放电性能测试,充放电电压范围为1.5~3.5V。

2 结果与讨论

2.1 材料微结构的表征

2.1.1 小角度XRD实验

图1为不同介孔结构的磷酸钛材料的小角XRD(SA-XRD)图谱,由图可知,FTE-500的次级衍射峰不如PTE-500的次级衍射峰明显,前者的该峰几乎是一个肩峰,而后的次级衍射峰已经成为一个独立的峰,峰强也比较强,这说明对材料中的介孔结构排列的有序性而言前者不如后者,另外FTE-500材料和FTB-500材料的100峰所处的位置分别为2θ=0.85°(FTE-500)和2θ=0.99°(FTB-500),则对应的

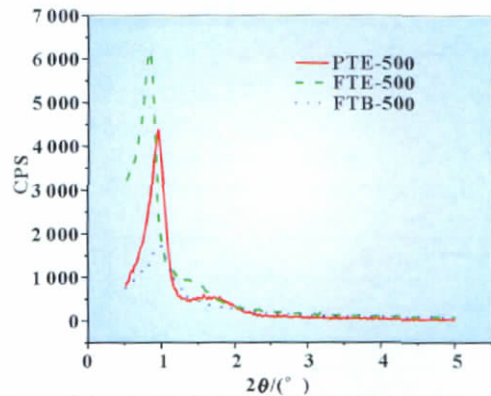


图1 具有不同介孔结构的磷酸钛材料的小角XRD图谱
Fig.1 Small angle X-ray diffraction (SA-XRD) patterns of the titanium phosphate with different mesoporous structure

d_{100} 值前者大于后者,说明材料中的介孔结构的孔径前者大于后者,或前者的孔壁较厚,从而 d_{100} 值也较大。

2.1.2 BET实验

图2分别为PTE-500、FTE-500、FTB-500材料的N₂吸附脱附等温线(a)和平均孔径分布曲线(b)。由图2(a)可以看出,PTE-500、FTE-500、FTB-500材料的N₂吸附脱附等温线上都存在明显的IV型滞后环,说明材料都是介孔型材料。另外,从各材料的平均孔径分布曲线上可以发现,以正丁醇为溶剂合成的FTB-500材料的介孔孔径较集中,对FTE-500材料和PTE-500材料,其孔径分别比较宽化,这可能是因为乙醇与作钛源的Ti(OC₂H₅)₄会发生酯交换反应,反应产生的正丁醇也

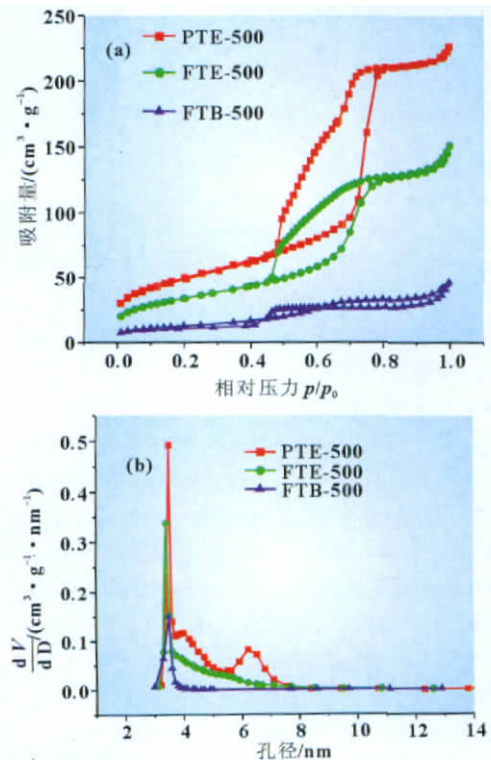


图2 不同介孔结构的磷酸钛材料N₂吸附脱附等温线和孔径分布曲线
Fig.2 Nitrogen adsorption-desorption isotherm plots (a) and pore size distribution curves (b) of titanium phosphate with different mesoporous structure

同样参与自组装过程,从而生成了不同孔径大小的介孔结构, Ti (OC₄H₉)₄ 水解也会有少部分正丁醇产生。表 2 是 PTE-500、FTE-500、FTB-500 材料的介孔结构参数汇总表。

表 2 PTE-500、FTE-500 与 FTB-500 材料的介孔结构参数汇总表

Tab.2 Parameters of mesoporous structure of PTE-500, FTE-500 and FTB-500

样品名称	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
PTE-500	179	0.35	4.8
FTE-500	122	0.24	4.8
FTB-500	45	0.07	5.7

2.1.3 TEM 实验

图 3 分别是 PTE-500、FTE-500、FTB-500 材料的 HRTEM 图像。与 FTE-500 材料相比, PTE-500 材料的介孔结构具有很好的长程有序性。这是因为模板剂分散于溶剂中时,在胶束的形成过程中,起决定作用的还是模板剂分子中疏水基的大小^[10],疏水基越大对胶束的形成及形成长程有序的胶束就越有利。与 F108 相比, P123 分子中的疏水基团要大得多,在同样的模板剂浓度下,形成长程有序的胶束也就容易得多,从而合成得到的介孔材料就具有较好的长程有序性。图 3 显示,与 FTE-500 材料相比, FTB-500 材料的介孔结构有较大的孔径。同一种模板剂的情况下,材料介孔结构的孔径大小与溶剂中的疏水基(C-H)的链长长度有关^[11],疏水基(C-H)的链长越长,合成得到的介孔材料的孔径就越大。

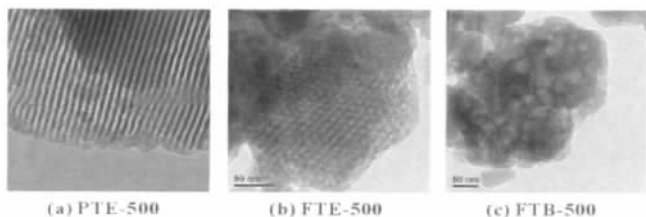


图 3 不同介孔结构的磷酸钛材料的 HRTEM 图谱
Fig.3 HRTEM images of titanium phosphate with different mesoporous structure

2.2 电化学性能表征

2.2.1 有序性不同的介孔磷酸钛材料的电化学性能

图 4 是 PTE-500、FTE-500 材料在放电电流密度分别为 20、150 mA/g 下的放电比容量的衰减曲线。当放电电流密度为 20 mA/g 时, PTE-500 材料的首次放电比容量为 101.7 mAh/g, 100 次循环后的放电比容量为 71.4 mAh/g, 容量保持率为 70%, FTE-500 材料的首次放电比容量为 126.7 mAh/g, 经过 100 次循环之后, 放电比容量降到了 75.5 mAh/g, 容量保持率为 60%。当放电电流密度为 150 mA/g 时, PTE-500 材料和 FTE-500 材料的首次放电比容量分别为 93.9、67.9 mAh/g, 经过 100 次循环后的放电比容量分别为 50.6、13.9 mAh/g, 容量保持率分别为 54%与 20%。在小电流密度下放电时, PTE-500 材料和 FTE-500 材料都具有较好的循环性能和较高的首次放电容量, 这与循环伏安实验结果一致, 而在大电流密度下, 长程有序性较好的 PTE-500 材料给出较高的首次放电容量和相对较好的容量保持率。两者的差别可能与 PTE-500

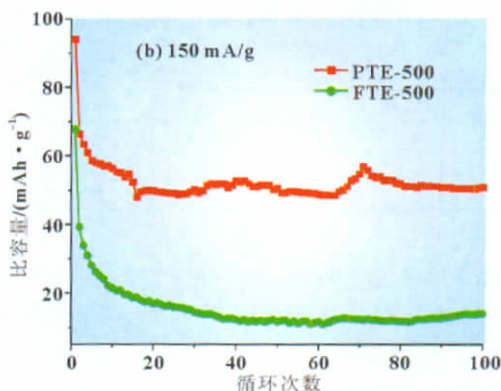
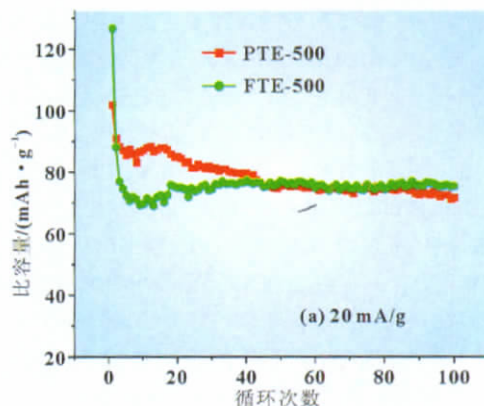
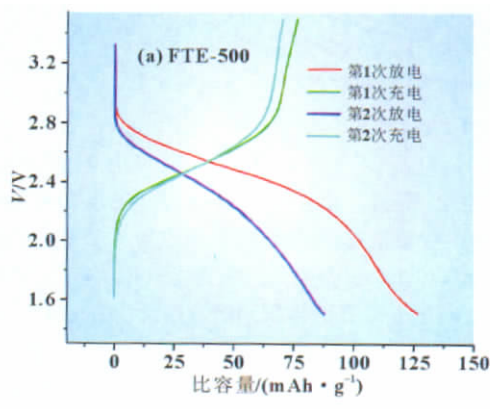


图 4 不同倍率下 PTE-500、FTE-500 材料的放电比容量衰减曲线
Fig.4 Specific capacity as a function of cycle number for PTE-500 and FTE-500 material with different current densities

材料中的介孔结构具有较好的长程有序性有关,长程有序性较好的材料被利用的有效孔道较多,参与电极反应的活性物质也就多,从而表现出较好的电化学性能。

2.2.2 不同孔径大小的介孔磷酸钛材料的电化学性能

图 5 为不同孔径大小的磷酸钛材料 FTE-500、FTB-500 在 20 mA/g 的第一、二次充放电曲线。从图 5 可以看出, FTE-500 和 FTB-500 材料都给出较大的首次放电比容量(126.7 mAh/g),首次不可逆比容量分别为 50.1、32.9 mAh/g,分别占首次放电容量的 40%和 30%,两个材料都有较大的首次不可逆容量损失,尤其比表面积较大的 FTE-500 材料。其可逆容量损失的一个重要原因是介孔材料较大的比表面积,比表面积越大,参与形成表面 SEI 膜的 Li⁺ 就越多,而这部分 Li⁺ 是不



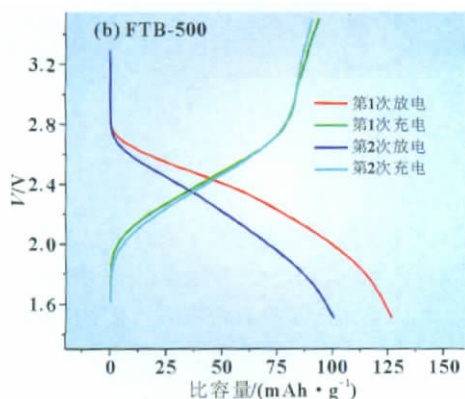


图5 不同孔径大小的介孔磷酸钛材料的第一、二次充放电曲线
Fig.5 Charge-discharge curves of titanium phosphate mesoporous materials with different pore sizes at 20 mA/g in the first and second cycles

可逆的,在之后的充电过程不能脱出,因此各个材料的首次不可逆容量都较大,比表面积越大首次不可逆容量也就越大。另一个原因可能是杂相非晶态 TiO_2 的存在,非晶态的 TiO_2 在充放电过程中可逆性不好。

图6为FTE-500和FTB-500材料的充放电容量随充放电倍率变化的曲线图,如图所示,与FTE-500材料相比,FTB-500材料具有较好的电化学倍率性能。这可能与大孔径的介孔结构有助于溶剂化的 Li^+ 的有效传递有关。

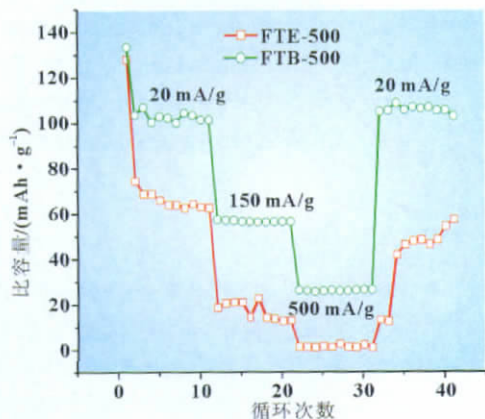


图6 FTE-500和FTB-500介孔磷酸钛材料的比容量衰减曲线
Fig.6 Specific capacity as a function of cycle number for FTE-500 and FTB-500 titanium phosphate mesoporous materials with different pore sizes at different current densities

3 结论

(1)在小电流下(如20 mA/g)充放电时,介孔结构的长程有序性对材料的电化学性能影响不明显;而在大电流下(如150 mA/g)充放电时,长程有序性较好的介孔材料给出较高的首次放电比容量(如:长程有序性较好与较差的材料分别为93.9、67.9 mAh/g),并具有较好的循环性能(如:经过100次循环后,长程有序性较好与较差材料的容量保持率分别为54%、20%)。

(2)在小电流下(如20 mA/g)充放电时,介孔结构的孔径大小对材料的电化学性能影响不明显;而在大电流下(如:150 mA/g)充放电时,孔径较大的介孔材料给出较高的首次放电比容量(如:大孔径材料为96.1 mAh/g,小孔径材料为67.9 mAh/g)、较好的循环性能(如:经过50次循环后,大孔径材料的容量保持率为66%,小孔径材料的容量保持率为17%)及较好的电化学倍率性能。相比介孔结构的长程有序性,孔径的大小对材料的电化学性能的影响更大。

参考文献:

- [1] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *J Nat Mater* 2002(1): 123-128.
- [2] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *J Nat*, 2001, 414: 359-367.
- [3] KAVAN L, KALBAC M, ZUKALOVA M. Lithium storage in nanostructured TiO_2 made by hydrothermal growth [J]. *Chem Mater*, 2004, 16: 477-483.
- [4] GAO X, ZHU H, PAN G. Preparation and electrochemical characterization of anatase nanorods for lithium-inserting electrode material [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 2868-2872.
- [5] ATTIA A, ZUKALOVA M, RATHOUSKY J, et al. Mesoporous electrode material from alumina-stabilized anatase TiO_2 for lithium ion batteries [J]. *J Sol Stat Electrochem*, 2005(9): 138-145.
- [6] YU A S, FRECH R. Mesoporous tin oxides as lithium intercalation anode materials [J]. *J of Power Sources*, 2002, 104: 97-100.
- [7] SHI Z C, WANG Q, YE W L, et al. Synthesis and characterization of mesoporous titanium pyrophosphate as lithium intercalation electrode materials [J]. *Micro Meso Mater*, 2006, 88(1-3): 232-237.
- [8] 王琼, ATTIA A, 施志聪, 等. 有序介孔磷酸钛锂离子电池正极材料制备及电化学性能 [J]. *电化学*, 2008, 14(1): 30-33.
- [9] TIAN B Z, LIU X Y, TU B, et al. Self-adjusted synthesis of ordered stable mesoporous minerals by acid-base pairs [J]. *Nat Mater*, 2003, 2(3): 159-169.
- [10] ALEXANDRIDIS P, HOLZWARTH J F, HATTON T. Alan micellization of poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide) poly (ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: Thermodynamics of copolymer association [J]. *Macro*, 1994, 27: 2414-2425.
- [11] FENG P Y, BU X H, PINE D. Control of pore sizes in mesoporous silica templated by liquid crystals in block copolymer-cosurfactant-water systems [J]. *Langmuir*, 2000, 16: 5304-5310.