

锂离子占位情况对钛酸锂结构及性能的影响

王 影, 和保佳, 邢彦锋, 黄 波, 张恒运

(上海工程技术大学 机械与汽车工程学院, 上海 201620)

摘 要: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在快速充放电条件下具有优异的结构稳定性和安全性, 使其受到新能源汽车和储能领域的青睐。大量的研究人员已经对钛酸锂的锂离子插层过程进行了研究, 结果表明放电过程中外界和位于 8a 位的锂离子全部转移到 16c 位, 钛酸锂的容量受限于参与嵌锂的晶格位点和可逆锂离子的数量。然而, 钛酸锂晶胞结构表明可容纳锂离子的晶格位点不止于此, 锂离子还可以占据四面体 48f 位点、取代 Ti 原子占据八面体 16d 位点以及重新占据相变后空出的四面体的 8a 位点。本文主要综述了在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备过程或成品中, 通过化学或电化学方法处理后, 钛酸锂中锂离子占位情况与传统认知发生的改变及其这种变化带来的影响。同时, 对这种变化和影响之间的内在机制展开了讨论和分析。

关键词: 钛酸锂; 晶格占位; 锂离子电池

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)09-3295-07

全球范围的能源危机和化石能源带来的环境污染问题, 正迫使人们寻求清洁、低廉及可再生的新能源^[1]。自 1990 年日本索尼公司首先推出了由 LiCoO_2 为正极的商业化锂离子电池以来^[2], 作为一种绿色储能装置, 锂离子电池已被广泛应用于电子设备中, 并向新能源汽车和大型储能系统领域发展, 是未来最具发展前途的储能电池之一^[3-5]。

钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 作为一种潜力巨大的锂离子电池负极材料, 由于具有一些独特的优势, 引起了研究人员的重视和青睐。在插锂过程中, 其晶胞参数仅从 0.836 nm 增加至 0.837 nm, 晶胞体积变化小于 1%^[6], 被誉为“零应变”材料^[7], 具有优异的结构稳定性。并且, 与碳负极材料相比, 钛酸锂的电位较高 (相比于金属锂的电位高 1.55 V), 在钛酸锂表面难以生成锂枝晶, 不易引起短路, 具有较高的安全性。此外, 其 Li 离子扩散系数 ($10^{-9}\sim 10^{-16}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)^[8] 比碳负极材料高 1 个数量级, 具有较快的锂离子扩散速度。然而, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 也存在一些缺点, 具有比较低的电子电导率 ($<10^{-13}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[9], 易产气膨胀^[10] 和比容量较低 (仅为 $175\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 使得商业化进一步推广应用受到阻碍。

为了解决上述难题, 提高钛酸锂的能量密度和离子导电性, 人们做了很多的尝试。一些学者^[11-14] 通过严格控制 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备流程 (温度、时间、用料锂钛摩尔比、氛围) 得到了物相更纯和结构形貌更优的样品。另一些学者^[15-20] 则热衷于对钛酸锂成品进行改性 (包覆、

复合) 来提高材料性能。此外, 材料学家发现在材料中掺杂各种离子会带来更多的缺陷。这种缺陷并不总是坏的, 只要能够得到一定程度的控制和限制, 它将成为科学家设计和改善材料性能的重要工具之一^[21-24]。因此, 通过掺杂来改善离子和电子导电性成为提高钛酸锂性能的重要方法之一^[25-28]。

然而, 提高钛酸锂容量的根本方法是让更多的可逆锂参与充放电过程。传统观点认为, 尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理论容量受到容纳锂离子的可用八面体位点数量的限制^[29]。在嵌锂过程中, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在 1.0~3.0 V 电压范围内只能接收 3 个 Li 离子。但是, 仍有一些研究表明, 在钛酸锂晶格中能容纳锂离子的位置和数量远超过传统认知。本文主要综述了钛酸锂经过化学或电化学处理后, 晶格中锂离子的位置和数量与传统相比发生的变化及其带来影响, 并对影响产生的内在机制进行了推测和分析。希望有助于研究插锂反应, 实现富锂化, 提高钛酸锂的性能, 从而更好地满足新能源汽车市场对高能量密度电池的需求^[30-31]。

1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中锂离子占位和转移路径

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 根据晶体结构中位点不同, 可表示为 $[\text{Li}]_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ 。在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中, Li 离子优先占据四面体配位的 8a 位点以及八面体配位的 16d 位点。75% 的 Li^+ 位于四面体 (8a) 位置, 25% 的 Li^+ 和全部的 Ti^{4+} 随机分布在八面体 (16d) 位置, O^{2-} 占据八面体 (32e) 位置, 四面体 (8b), 四面体 (48f) 八面体 (16c) 位置空置 (图 1)^[32]。

收稿日期: 2022-09-06

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFA1500900); 国家自然科学基金 (51876113); 上海市自然科学基金 (20ZR1422600)

作者简介: 王 影, 女, 1978 年生, 博士, 讲师, 上海工程技术大学机械与汽车工程学院, 上海 201620, E-mail: wangyingcae@sues.edu.cn

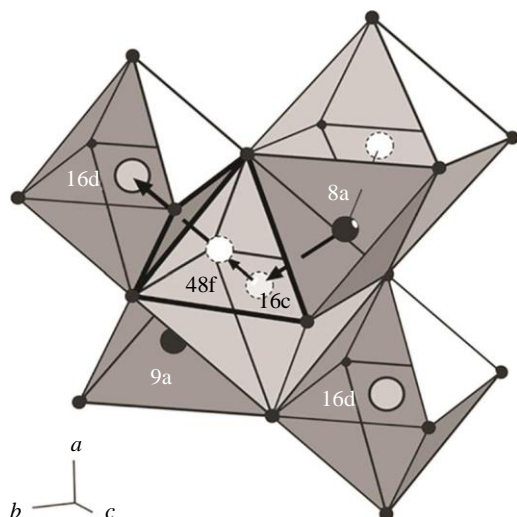
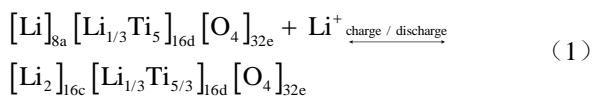


图 1 锂离子在晶胞中占位和转移路径示意图

Fig.1 Schematic diagram of lithium ions occupying and transferring paths in a unit cell (the black balls located in the tetrahedron are lithium ions and the gray balls of the octahedron are titanium ions; the part indicated by the bold arrow shares the same face)^[32]

尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有锂离子的三维扩散通道，四面体 8a 与八面体 16d 上的 Li 还有 16c 空位共同组成三维网状通道^[33]。8a 位置上的 Li 离子可以通过 16c 八面体迁移到空的 2 个 8a 四面体。在充放电过程中，外界锂离子和位于 8a 位的锂离子全部转移到 16c 位，尖晶石结构 $[\text{Li}]_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 转变为盐岩相的 $[\text{Li}_2]_{16c}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)。电化学反应式如式 (1) 所示^[34]：



如图 1 所示八面体 16c 和 16d 与四面体 48f 共享共同的面。因此，除了扩散通路 8a-16c-8a 之外，Li 离子还可以使用路径 8a-16c-48f-16d 迁移^[32]。

2 放电始末锂离子占位情况

众所周知，锂离子电池是“摇椅式电池”^[35]。工作原理为锂离子在正负极间的往返运动。在充放电过程当中，可逆循环锂离子含量的多少直接影响了电池容量的高低^[36]。因此，钛酸锂中实际能够嵌入晶格当中和实现可逆运动的锂含量成为人们关注的焦点。然而，钛酸锂晶格中原子之间的距离非常近，晶格内部各离子之间存在较强的相互作用力。进入钛酸锂中循环不可逆的锂离子可能对锂离子的迁移过程产生影响。除此之外，钛酸

锂中锂离子占位情况的改变，还可能导致钛酸锂的晶胞结构发生变化。因此，应当全面考察钛酸锂中锂离子的占位情况。下面对钛酸锂中嵌锂位的变化及其影响进行逐一描述。

2.1 锂离子取代 Ti 原子占据 16d 位

纯相钛酸锂晶胞中的 16d 位点由锂离子和钛原子共同占据，锂与钛的摩尔比为 1:5^[37]。由于锂离子和钛原子的半径非常接近，当锂源超出制备钛酸锂的标准数量值时，过量的锂离子可能进入钛酸锂的晶胞中取代 16d 位点的部分钛原子。

张标^[38]等用 Li_2CO_3 和 TiO_2 以固相法制备了锂源过量的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。XRD 分析表明，随着 Li_2CO_3 含量的增加，钛酸锂的 (111) 主峰不断向左偏移，晶格常数增加。推测可能是半径较大的 Li^+ (离子半径为 0.078 nm)^[39] 占据了部分 Ti^{4+} (离子半径为 0.0605 nm)^[40]。使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测试发现，锂源相对标准锂钛摩尔比过量 30% 制备样品的 $n(\text{Li})/n(\text{Ti})=0.83$ ，大于标准计量中的 0.8，证明了锂对钛的取代。Yoshikawa^[41] 等对锂、钛摩尔比 (Li/Ti) 在 0.800~0.900 范围内制备的钛酸锂样品分析中同样发现了这一现象。通过电感耦合等离子体-质谱法 (ICP-MS) 检测发现，初始锂、钛摩尔比为 0.86 制备的样品 Li/Ti 比率在 0.826~0.833 范围内，高于 Li/Ti=0.800。通过中子衍射发现多出来的锂位于尖晶石结构 (Fd-3m) 中 16d 位点的锂和钛层。

由于钛原子被锂离子取代，在放电初始时，钛酸锂晶格中 16d 位点处的锂、钛的占比发生了变化。16d 位锂、钛比例的改变，会对钛酸锂的容量大小和粒径尺寸产生影响。Gu^[42] 等发现电池充放电容量与钛酸锂 16d 位点处 Li 含量之间存在密切的关系。并且，16d 位锂、钛占比变化幅度取决于锂源的过量值。随着锂源过量值的增加，16d 位锂所占比例发生改变。在锂源过量 2% (摩尔分数) 时，16d 位点锂所占比例达到最大，由 32.5% 上升至 33%，此时容量也最大；锂源过量由 2% 增至 8% 时，16d 位锂所占比例整体呈下降态势。此外，通过 SEM 分析，钛酸锂平均粒径随着 Li 含量的增加先增大后减小，在 300~600 nm 之间变化。

2.2 锂离子占据 48f 位

对于实现锂离子占据 48f 位，目前研究中主要有 2 种方式。一种是电化学方法，放电至低于 1 V 低电位；另一种是化学改性的手法，将钛酸锂样品浸泡在正丁基锂溶液中。这 2 种方法处理后钛酸锂的形貌、结构和电化学性质产生不同的改变。

Liu^[43] 等人考察了钛酸锂放电至 0.01 V 时锂离子的嵌入转移机制。研究发现在放电至 0.01 V 时，锂离子占据了 48f 位，如图 2a 所示。图 2b 给出了锂离子在不同

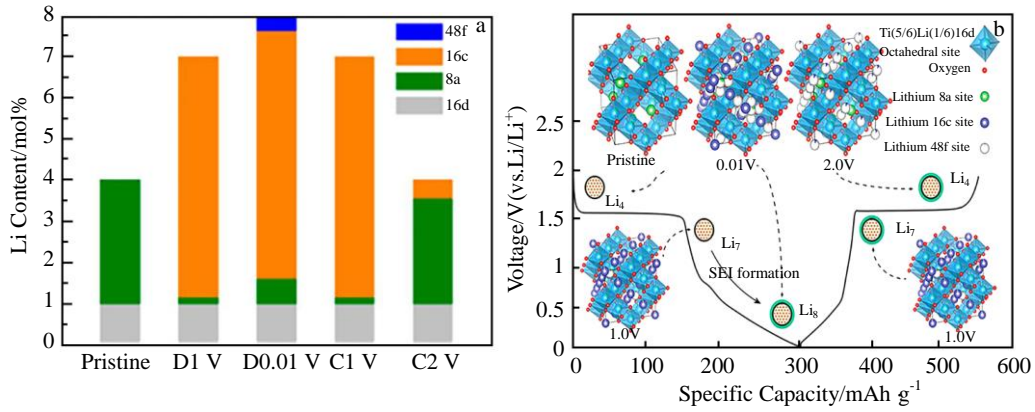


图 2 锂离子在不同放电电位下的占位情况及嵌入转移机制

Fig.2 Occupation (a) and storage mechanism (b) of Li ions at different discharge voltages^[43]

放电截止电压下的嵌入转移机制。放电到 1 V 时，锂离子从 8a 位转移到 16c 位， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 转变为 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。当放电截止电压为 0.01 V 时，锂离子可能占据 48f 位。在 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 上继续嵌入 1 个锂离子，结构演变为 $[\text{Li}_{0.62}]_{8a}[\text{Li}_1\text{Ti}_5]_{16d}[\text{Li}_6]_{16c}[\text{Li}_{0.38}]_{48f}[\text{O}_{12}]_{32e}$ 。并且， $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_8\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之间的转变是高度可逆的。当充电回到 1.0 V，结构可再次变回到 $[\text{Li}_{0.16}]_{8a}[\text{Li}_1\text{Ti}_5]_{16d}[\text{Li}_{5.84}]_{16c}[\text{O}_{12}]_{32e}$ 。放电至 0.01 V 时，钛酸锂的初始放电容量为 $310 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，可逆容量由 $175 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高至 $230 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

Kubiak^[44]等人将钛酸锂样品浸润到正丁基锂溶液中得到了 $\text{Li}_{5.9}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。在中子粉末衍射 (NPD) 图谱中发现锂离子占据了四面体的 48f 位点。并且，48f 位点锂离子的嵌入阻碍了钛酸锂从尖晶石相到盐岩相的可逆变化，溶液法处理后的样品在充放电测试中表现出极差的电化学能力。

Aldon^[45]等分别通过充放电和直接将粉末样品浸入

正丁基锂溶液中得到电化学和化学嵌锂后的样品。发现化学嵌锂和电化学嵌锂基于不同的嵌锂机制。实验发现将嵌锂后的样品暴露在空气下一段时间过后，电化学锂化的样品由黑色转变为白色，而化学锂化的样品 Ti^{3+} 更加稳定仍为黑色，二者形貌呈现差异。分别对原始钛酸锂样品和化学锂化后的样品 ($\text{Li}_{5.9}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 进行中子衍射试验。如表 1 所示，经过化学嵌锂后的样品，锂离子占据 48f 位点。根据以往的研究，电化学嵌锂后的样品，锂离子占据 16c 位。这种差异表明了化学和电化学插入的锂在尖晶石结构中占据不同的晶格位点，分别基于不同的嵌锂机制。通过核磁共振波谱法 (NMR) 检测发现，化学嵌锂后的样品四面体 8a 位点的 Li^+ 贡献率由 75% 下降为 70.2%，进一步证明化学嵌锂时锂离子占据了其他晶格位点，可能位于 48f 位。并且，从电化学测试中发现，电化学锂化向的样品相变高度可逆，而化学锂化后的样品则显露不可逆性。

表 1 Rietveld 精修后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{5.9}\text{Ti}_5\text{O}_{12}^{\text{SG}}$ 中子衍射数据

Table 1 Selected results of Rietveld analyses of neutron diffraction data for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{5.9}\text{Ti}_5\text{O}_{12}^{\text{SG}}$ ^[45]

Site	Atom	x	y	z	B	Occupancy
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: $a=0.83764(4) \text{ nm}$, $R_{\text{Bragg}}=3.1$, $S=1.42$						
8a	Li	1/8	1/8	1/8	$1.78(36)^{\text{SG}}$	1^{b}
16d	Li	1/2	1/2	1/2	$1.78(36)^{\text{SG}}$	0.1667^{b}
-	Ti	-	-	0.88(11)	0.8333	0.8333^{b}
32e	O	0.264(1)	0.264(1)	0.264(1)	0.98(5)	1^{b}
$\text{Li}_{5.9}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: $a=0.83733(4) \text{ nm}$, $R_{\text{Bragg}}=2.7$, $S=1.31$						
8a	Li	1/8	1/8	1/8	$1.37(6)^{\text{SG}}$	$0.71(2)$
16c	Li	0	0	0	$1.25(6)^{\text{SG}}$	$0.12(1)$
16d	Li	1/2	1/2	1/2	$1.25(6)^{\text{SG}}$	0.1667^{b}
-	Ti	-	-	0.85(12)	0.8333^{b}	-
32e	O	0.262(2)	0.262(2)	0.262(2)	0.80(2)	1^{b}
48f	Li	0.374(2)	1/8	1/8	$1.37(6)^{\text{SG}}$	$0.107(8)$

SG: space group, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$; x, y, z: fractional atomic coordinates; B: isotropic displacement parameters; S: goodness-of-fit indicator; 8a (1/8, 1/8, 1/8), 16c (0, 0, 0), 16d (1/2, 1/2, 1/2), 32e (x, x, x), 48f (x, 1/8, 1/8); b: fixed parameter

2.3 锂离子重新占据 8a 位

在广泛认知中尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 往往放电至 1 V^[46], 该过程仅将晶体中的 60% 的 Ti^{4+} 还原到 Ti^{3+} 。完全转化的情况下, 理论上 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 仍能够额外吸收 2 个 Li^+ 以形成 $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[47-48]。并且, 从结构的角度来看, 两相转化后原本占满的 3 个 8a 锂位空了出来, 完全能够再容纳锂离子, 实现再嵌锂。因此, 钛酸锂放电至低电位下, 原则上可以嵌入超过 3 mol 锂离子, 其中部分锂离子再嵌入空出的 8a 位。

Ge^[49]等人对粉末 X 射线衍射图谱进行 Rietveld 分析, 证实了在放电电压 0.01 V 下 8a 位锂被占。电化学测试中观察到在 0.6~0.01 V 之间可以获得约 60 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量。这表明在电位下 0.01~2.5 V 电压下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 实现了可逆嵌锂, 容量相当于 293 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而不是普遍认为的 1.0~2.5 V 的电压范围内 175 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Wang^[50]等基于密度泛函理论 (DFT) 证明了 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中空出的 8a 位进一步嵌入锂离子的现象。

同时, 由于钛酸锂中 Ti 和 O 之间有很强的共价键, 在外膨胀过程中具有较高的热力学稳定性^[51-52], 保证了晶胞不会发生过大畸变。放电至低电位下, 再嵌入锂离子引起的体积变化可以忽略不计^[53]。Zhong^[54]等通过第一性原理计算研究了 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 化合物。发现将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 阳极放电至 0 V 可导致逐渐放电形成 $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。由于额外 4 个锂离子进入晶格当中, 占据了 8a 位点。晶格膨胀了约 0.4% (相比于石墨在插入 LiC_6 约 10% 的体积膨胀) 体积膨胀非常小。嵌锂后 $[\text{Li}_1\text{Ti}_5]_{16d}\text{O}_{12}$ 尖晶石框架未断裂, 该结构足够稳定。应证了 8a 位锂离子再嵌入仍能保持良好的结构稳定性, 可以在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之间循环时提供可逆容量。并且, Han^[55]等发现在放电至低电位宽电压范围内的小电流密度下具有良好的循环性能。

本课题组用试验验证了这一结论^[56-57], 并针对电池放电至 0.01 V 会在电极材料颗粒表面生成 SEI 膜的特点, 采用对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极整体进行优化的方法, 改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极表面 SEI 膜的稳定性, 优化电池在 0.01~1.0 V 的倍率性能和循环稳定性。

3 锂离子占位与性能改变

锂离子嵌入钛酸锂晶格中数量和位置的变化, 对钛酸锂内部结构稳定性造成了影响。一方面锂离子的插入改变了相邻 O 和 Ti 原子周围的电荷分布, 钛氧间的结合强度发生变化, 造成了氧的逃逸, 导致内部氧空位浓度发生改变; 另一方面, 离子间存在的强相互作用力, 必然使得锂离子占位的变化对原有两相变化中可逆锂离子的传输产生一定影响。下面对锂离子占位变化与 2 种因

素之间的内在联系及其造成的影响展开讨论与分析。

3.1 氧空位浓度

在锂离子电池 (LIB) 中, 氧空位可以触发金属氧化物电子结构的变化, 从而影响电子和离子传输的能量, 进而对循环性和速率容量产生影响。Dong^[58]、Xu^[59]、Kim^[60]、Zheng^[61]等人在对材料处理改进时引入氧缺陷都使得其相应电池的容量和性能得到提升。氧空位的引入同样有利于改善钛酸锂的性能^[62-64]。

Zhu^[65]等人的研究表明, 引入氧空位后钛酸锂材料的比容量 (1 C 下循环 100 次后为 173.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 和倍率容量 (20 C 下循环 500 次后为 133.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 与纯钛酸锂相比分别高出 18% 和 48%。Liu^[66]等引入氧缺陷制备的三维纳米钛酸锂材料的性能同样优于纯相钛酸锂, 在 100 C 下仍可以表现出 143 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。

氧空位浓度受到锂离子占位情况的影响。Ge^[67]等人发现, 制备过程中随 Li_2CO_3 量的提高, 钛酸锂晶胞中部分 16d 位钛原子被锂离子所取代, 氧空位浓度增多。锂离子扩散速率和电子电导率相比于纯相均有提高。电化学测试发现 $x=0.1$ 时在 4 C 下 $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{O}_{12}$ 容量为 138.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于纯钛酸锂的 125.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 表明氧空位浓度的提高, 能改善钛酸锂的性能。但是, 在掺杂量 $x=0.2$ 时, 初始容量损失明显, 氧空位浓度进一步增加对其循环稳定性产生了不利影响。

锂嵌位改变引起的氧空位浓度的变化可能与晶体结构的改变有关。嵌锂位的改变导致 Ti 价态下降, TiO_6 八面体中钛氧键变弱^[68-69], 甚至断裂, 造成氧的逃离, 如图 3a 所示。氧空位浓度的增多能够导致晶面之间距离扩大^[61], 锂离子扩散通道变宽, 有利于锂离子的传输过程^[70-72], 从而改善钛酸锂性能。但是, 过高的氧空位反而降低了循环稳定性, 氧空位浓度越高衰减越快^[73]。这是因为氧空位浓度过高, 可能严重破坏了储锂结构, 使得锂离子在循环脱嵌过程中的大量流失, 导致循环性能变差^[74]。

3.2 离子间相互作用力

钛酸锂晶胞中离子之间的距离非常近, 极短的锂离子之间存在的较强的作用力^[75-76], 且各个晶格位点处锂离子之间作用力大小不一致, 锂离子占位的变化可能会对锂离子脱嵌过程产生了影响。如图 3b 所示, 锂离子占据 48f 位, 在较强作用力下, 晶格畸变, 16c 位储锂位点可能发生偏移, 导致 8a~16c 之间的距离变大, 从 L1~L2, 从而影响两相变化过程中了锂离子的传输。Ganapathy^[77]等通过 DFT 计算发现, 最接近的 Li_{16c} - Li_{8a} 对出现在 Li_{16d} 位置附近, Li_{16d} 离子促使了 Li_{8a} - Li_{16c} 最近关系。Kiyoshi^[78]等人则通过规则排列 16d 位 Li 和 Ti 的顺序, 发现邻近 16c 位的 16d 位置被 Li 离子占据, 更

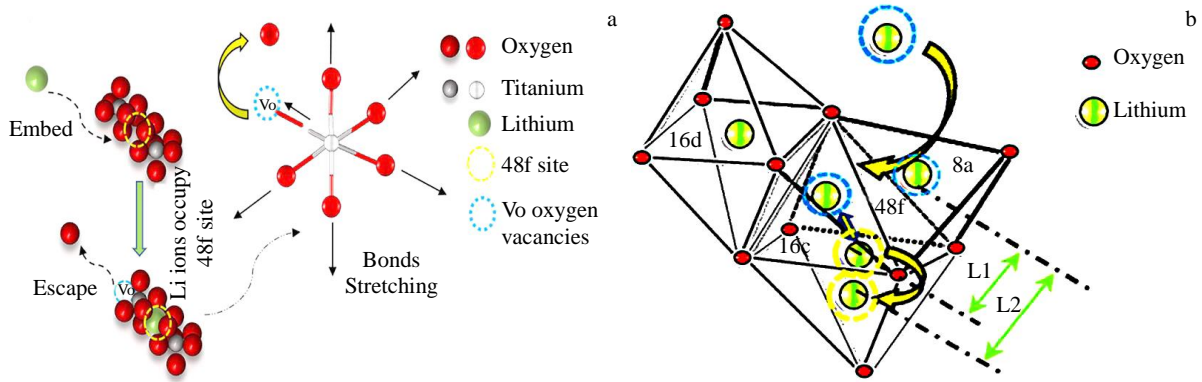


图3 锂离子占位改变所导致的氧空位的形成及锂离子从8a位到16c位传输距离的改变机制示意图

Fig.3 Schematic diagrams of the mechanism of formation of oxygen vacancies (a) and change in the transmission distance of lithium ions from 8a to 16c caused by lithium ions occupation changes (b)

有利于锂离子的嵌入脱出, 也说明脱嵌过程受到锂占位的影响。

Lippens^[79]等通过第一性原理和 X 射线光谱分析发现 Ti 和 Li 的贡献不同与原子能有关: $E_{3d(\text{Ti})} - E_{2p(\text{O})} \approx 3 \text{ eV}$, $E_{2s(\text{Li})} - E_{2p(\text{O})} \approx 9 \text{ eV}$, 其中 Ti-O 键显示出共价性, Li-O 键显示出离子性。锂离子取代钛原子后化学键发生改变^[80], 晶格内部原子之间的受力情况也会发生变化。注入 Li 离子或替换 Ti 原子会导致钛酸锂电子的重新分布, 进而改变 Ti-O 杂化强度。因此, 晶体内部离子间受力情况会受到锂离子占位情况变化的影响, 从而对锂离子的脱嵌过程造成影响。

4 结束语

1) 钛酸锂中可容纳锂离子的晶格位点不止 8a 位和 16c 位。研究发现, 化学或者电化学的手法可能实现晶格当中锂占位情况的变化, 使得更多的锂储存于配位体空隙当中。受锂离子占位变化的影响, 晶体内部氧空位的浓度和离子间相互作用力发生改变, 对钛酸锂结构和性能产生了不同的影响。在一定范围内氧空位浓度的提高有利于增强锂离子传输速率和电子电导率, 提高电池容量, 但过高的氧空位浓度会破坏晶体结构, 从而导致循环稳定性急速下降。离子间作用力同样是一把双刃剑, 既能促进可逆锂离子间的传输, 又可能导致晶格畸变过大, 产生不利影响。因此, 对于锂嵌位改变及其影响内在机理的分析, 有助于钛酸锂晶体结构的设计, 成为提高钛酸锂的性能一条重要思路。

2) 随着新能源汽车的大力发展, 锂离子电池得到广泛的应用。为了解决续航焦虑问题, 电池是亟须大力发展、研发提高的领域。在要求高安全性的前提下, 对于高能量密度电池的市场需求越来越大, 呼声越来越高。具有大的

储锂空间, 富锂化, 高比容量的电池将成为未来电池的发展趋势和重点所在。钛酸锂由于锂离子扩散速率较高和“零应变”特性, 具备快充和高安全性的优点, 如果能够兼具高能量密度的特点, 将会在未来市场中异军突起。

参考文献 References

- [1] Liu Q, Zhu J H, Zhang L W *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2018, 81: 1825
- [2] Ohzuku T, Ueda A. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1994, 141(11): 2972
- [3] Li M, Lu J, Chen Z W *et al. Advanced Materials*[J], 2018, 30(33): 1 800 561
- [4] Kim T, Song W, Son D Y *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(7): 2942
- [5] Xu G J, Han P X, Dong S M *et al. Coordination Chemistry Reviews*[J], 2017, 343: 139
- [6] Ouyang C Y, Zhong Z Y, Lei M S. *Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9(5): 1107
- [7] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1995, 142(5): 1431
- [8] Yi T F, Yang S Y, Xie Y. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(11): 5750
- [9] Liu D T, Ouyang C Y, Shu J *et al. Physica Status Solidi (b)*[J], 2006, 243(8): 1835
- [10] He Y B, Li B H, Liu M *et al. Scientific Reports*[J], 2012, 2(1): 1038
- [11] Zhang Z W, Cao L Y, Huang J F *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 88: 443
- [12] Shin J W, Chung K Y, Ryu J H *et al. Applied Physics A*[J], 2012, 107(4): 769

- [13] Saxena S, Sil A. *Materials Research Bulletin*[J], 2017, 5: 409
- [14] Akintola T, Shellikeri A, Akintola T *et al. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*[J], 2021, 7(2): 33
- [15] Wang J, Zhao F, Cao J *et al. Ionics*[J], 2015, 21(8): 2155
- [16] Zhang Wenlong(张文龙), Wang Ying(王影), Wang Dongzheng(王东征) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3144
- [17] Ren Ya(任雅), Wang Ying(王影), Xu Zhiyu(许志宇) *et al. Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术)[J], 2019, 8(5): 935
- [18] Wang Y, Zou W, Dai X Y *et al. Ionics*[J], 2014, 20(10): 1377
- [19] Huang S F, Lv Y, Tie D *et al. Rare Metals*[J], 2021, 40(1): 65
- [20] Wang Y, Zhou A J, Dai X Y *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 226: 114
- [21] Feng Y, Wu J G, Chi Q G *et al. Chemical Reviews*[J], 2020, 120(3): 1710
- [22] Li L, Cheng X X, Jokisaari J R *et al. Physical Review Letters*[J], 2018, 120(13): 137 602
- [23] Li L, Jokisaari J R, Zhang Y *et al. Advanced Materials*[J], 2018, 30(38): 1 802 737
- [24] Ramesh R. *PNAS*[J], 2018, 115(38): 9344
- [25] Deng X Q, Li W R, Zhu M H *et al. Solid State Ionics*[J], 2021, 364(1): 115 614
- [26] Gong S H, Lee J H, Chun D W *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2021, 59: 465
- [27] Bai X, Li W, Wei A J *et al. Solid State Ionics*[J], 2018, 324: 13
- [28] Pu Z Y, L Q Y, Li Y M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2019, 437: 226 890
- [29] Yin S Y, Song L, Wang X Y *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(24): 5629
- [30] Zaghbi K, Dontigny M, Guerfi A *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(8): 3949
- [31] Gao Y R, Wang Z X, Chen L Q. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(46): 23 055
- [32] Wilkening M, Amade R, Iwaniak W *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2007, 9(10): 1239
- [33] Zaghbi K, Simoneau M, Armand M *et al. Journal of Power Sources*[J], 1999, 81: 300
- [34] Shu J. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2009, 13(10): 1535
- [35] Guyomard D, Tarascon J M. *Advanced Materials*[J], 1994, 6(5): 408
- [36] Spotnitz R. *Journal of Power Sources*[J], 2003, 113(1): 72
- [37] Heenen H H H, Scheurer C, Reuter K. *Nano Letters*[J], 2017, 17(6): 3884
- [38] Zhang Biao(张标), Du Hongda(杜鸿达), Li Baohua(李宝华) *et al. Chinese Journal of Power Source*(电源技术)[J], 2009, 33(11): 974
- [39] Yi T F, Yang S Y, Li X Y *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 246: 505
- [40] Liu S, Li S, Huang K *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2007, 23(4): 537
- [41] Yoshikawa D, Kadoma Y, Kim J M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(6): 1872
- [42] Gu Y J, Guo Z, Liu H Q. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 123(1): 576
- [43] Liu H D, Zhu Z Y, Huang J S *et al. ACS Materials Letters*[J], 2019, 1(1): 96
- [44] Kubiak P, Garcia A, Womes M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2003, 119: 626
- [45] Aldon L, Kubiak P, Womes M *et al. Chemistry of Materials*[J], 2004, 36(13): 5721
- [46] Ma R, Shao L Y, Wu K Q *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(17): 8615
- [47] Olszewska D, Niewiedzial J, Boczkowski J. *EDP Sciences*[J], 2019, 108: 1018
- [48] Zhang Q Y, Li X. *International Journal of Electrochem Science*[J], 2013, 8(7): 9734
- [49] Ge H, Li N, Li D Y *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(16): 6324
- [50] Wang F, Wu L J, Ma C *et al. Nanotechnology*[J], 2013, 24(42): 424 006
- [51] Yi T F, Xie Y, Zhu Y R *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 222: 454
- [52] Zhu Y R, Yin L C, Yi T F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 547: 107
- [53] Yao X L, Xie S, Nian H Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 465(1): 375
- [54] Zhong Z Y, Ouyang C Y, Shi S Q *et al. Chem Phys Chem*[J], 2008, 9(14): 2104
- [55] Han C P, He Y B, Wang S *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(29): 18 788
- [56] Wang Ying(王影), Zhang Wenlong(张文龙), Xing Yanfeng(邢彦锋) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2021, 36(9): 999
- [57] Wang Y, Ren Y, Dai X Y *et al. The Royal Society*[J], 2018, 5(10): 180 762
- [58] Dong W J, Xu J J, Wang C *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29(24): 1 700 136

- [59] Xu Y, Zhou M, Wang X *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 127(30): 8892
- [60] Kim H S, Cook J B, Hao L *et al. Nature Materials*[J], 2016, 16(4): 454
- [61] Zheng J M, Xiao J, Yu X Q *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2012, 14(39): 13 515
- [62] Widmaier M, Pfeifer K, Bommer L *et al. Batteries & Supercaps*[J], 2018, 1(1): 11
- [63] Nie S, Li C S, Peng H R *et al. Rsc Advances*[J], 2015, 5(30): 23 278
- [64] Zhou X, Pu T, Yang G L *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2019, 166(4): A448
- [65] Zhu J F, Chen J, Xu H *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(19): 17 384
- [66] Liu Y, Xiao R J, Fang Y Q *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 211: 1041
- [67] Ge H, Li N, Li D Y *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2008, 10(7): 1031
- [68] Pang W K, Peterson V K, Sharma N *et al. Chemistry of Materials*[J], 2014, 26 (7): 2318
- [69] Zhang W, Topsakal M, Cama C *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139 (46): 16 591
- [70] Li J, Yuan X T, Lin C *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7(15): 1 602 725
- [71] Lu M, Han W J, Li H J *et al. Energy Storage Materials*[J], 2019, 16: 168
- [72] Xia Y, Mathis T S, Zhao M Q *et al. Nature*[J], 2018, 557(7705): 409
- [73] Xia Y Y, Sakai T, Fujieda T *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2001, 148(7): A723
- [74] Shin J Y, Joo J H, Samuelis D *et al. Chemistry of Materials*[J], 2012, 24 (3): 543
- [75] Zhang H, Yang Y, Xu H *et al. InfoMat*[J], 2022, 4(4): e122 28
- [76] Tsai P C, Nasara R N, Shen Y C *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 175: 196
- [77] Ganapathy S, Vasileiadis A, Heringa J R *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7(9): 1 601 781
- [78] Kiyoshi K, Hidetoshi N, Zen-ichiro T. *Chemistry Letters*[J], 1997, 26(1): 45
- [79] Lippens P E, Womes M, Kubiak P *et al. Solid State Sciences*[J], 2004, 6(2): 161
- [80] Julien C M, Zaghbi K. *Electrochimica Acta*[J], 2004, 50(2): 411

Influence of Lithium-Ion Occupation on Structure and Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Wang Ying, He Baojia, Xing Yanfeng, Huang Bo, Zhang Hengyun

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ has excellent structural stability and safety under fast charging and discharging conditions. Therefore, it is favored in the field of new energy vehicles and energy storage. Numerous researchers have focused on Li ions intercalation process of lithium titanate, and the results show that the discharge process is the external and all the lithium ions located at 8a position are transferred to 16c position, and the capacity of lithium titanate is limited by the number of lattice sites and reversible lithium ions involved in it. However, the unit cell structure of lithium titanate suggests that there are more lattice sites that can accommodate lithium ions, Li ions can also locate in tetrahedral 48f sites, replace Ti atoms to occupy the octahedral 16d sites, and reoccupy with 8a sites of the tetrahedron vacated after the phase transition. This review summarizes the Li ions occupation in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ after chemical or electrochemical treatment changes and influences in the preparation process or in the finished products compared with the normal LTO discharge start and end. Meanwhile, the underlying mechanism between this change and effect was analyzed.

Key words: lithium titanate; lattice occupation; lithium-ion battery

Corresponding author: Wang Ying, Ph. D., Lecturer, School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, P. R. China, E-mail: wangyingcae@sues.edu.cn