

Li/TiS₂ 电池中 Li_x(pc)_yTiS₂ 插入化合物的形成

康永峰 房 艳 申承民 杨 波
(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 常温二次 Li/TiS₂ 电池放电时, 阴极 TiS₂ 可以形成一系列插入化合物. 本实验研究结果发现, 在不同条件下, 既可以形成文献报导的 Li_xTiS₂ ($d=6.11\sim6.14\text{ \AA}$), 也会形成 Li_x(pc)_yTiS₂ ($d=19.6; 14.5\text{ \AA}$) 三元共插入化合物. TiS₂ 层距在这样大地膨胀下 (大于原层间距 1~2 倍), 脱插后, 仍可恢复原来的结构而无严重破坏.

关键词 二硫化钛 插入化合物 锂电池

TiS₂ 是目前二次锂电池研究中常用的阴极材料. 主要优点是 Li⁺ 离子在其中扩散系数大, 可在较大的电流密度下充—放电. 它有较强的反应自由能, 因此 Li/TiS₂ 电池具有高的电动势. Li⁺ 离子在 TiS₂ 中的插入是可逆的, 可反复进行充—放电. 在放电过程中可形成 Li_xTiS₂ 插入化合物. 其 x 大小, 随放电深度而定.

Li_xTiS₂ 插入化合物, 已有大量的研究报道^[1]. 但在这些研究中 Li_xTiS₂ 大都是用化学法制备的. 对在电化学过程中这类插入化合物的形成与性能的研究还很不充分. 本文报导在二次 Li/TiS₂ 电池中, 一些新的插入化合物的形成. Whittingham^[2] 应用正—丁基锂同 TiS₂ 反应, 对所形成的 Li_xTiS₂ 进行了大量的研究工作. 发现随 Li⁺ 离子插入量的增加, 晶胞的 c 轴随之增大. 但与其它碱金属插入化合物有很大差异. 对锂的插入化合物, 发现只有一级插入化合物. 这些研究结果摘要列在下表中.

表 M_xTiS₂ 插入化合物

M ⁺	Li	Na	K	Rb	Cs	
x	0~1	0.55 0.8	0.8 1.0	1	0.6 1.0	一级插入
c	5.696~6.195	20.94 20.44	22.68 22.83	24.30	25.08 24.51	化合物
x		0.17~0.33	0.14~0.16	0.12~0.32	0.08~0.1	二级插入
c		38.20	41.10	41.3	43.3	化合物
x			0.06~0.08	0.04~0.06	0.03~0.04	三级插入
c			75.5	75.4	76.4	化合物

插入离子在 TiS₂ 中的价态, 虽有争论, 但较普遍的看法是锂在其中以 Li⁺ 的形态存在. 即 Li 的价电子进入了 Ti⁴⁺ 的 3d 轨道. 支持这种看法的主要论据是 Li_xTiS₂ 插入化合物中的锂活性大大降低, 不如金属锂那样活泼, 此外, 核磁共振和磁化率的测定结果也支持 Li⁺TiS₂²⁻ 模型^[3,4].

实 验

1 TiS₂ 的制备

TiS₂ 是用元素硫和钛在高温反应制备的. 按硫、钛反应剂量装入硬质玻璃管中, 抽真空后密封.

在600~650℃反应120~170hr. 反应产物经筛分后取样分析. TiS_2 样品在700~800℃灼烧, 使其转化为 TiO_2 并烧至恒重, 换算 TiS_2 的组成. 本实验所得样品组成为 $\text{Ti}_{0.996}\text{S}_2$. 样品的 X-射线粉晶衍射分析结果如图 1 所示. 应用计算机程序得到的晶胞参数为: $a=b=3.4066$; $c=5.6983$; $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$. 晶体为八面体结构.

2 电池组装

电解质是应用 1.5M LiClO_4 -PC 溶液.

LiClO_4 在 180℃ 真空干燥 24hr 以上, 溶于提纯好的丙烯碳酸酯(PC)中.

丙烯碳酸酯(PC), 先用分子筛干燥 3~5 天, 再进行真空蒸馏, 收集 60~75℃ (约 200Pa) 的馏份.

电池组装是在充 Ar 气的手套箱中进行. 99.9% 的光亮锂片压在阳极集流体上. 隔膜用聚丙烯无纺布. 加过量的电解质溶液.

组装好的电池, 在单板机控制的恒流源上进行充-放电循环. 部分电池用时间控制器和恒流源进行充-放电循环, 定时打点记录. 电池充-放电电流密度为 $0.5 \sim 1 \text{ mA/cm}^2$.

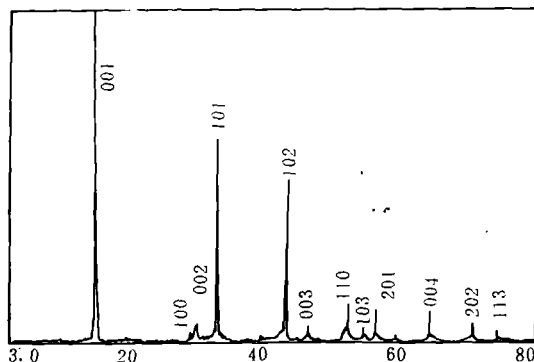


图 1 高温元素法合成的 TiS_2 的 XRD 图
 $a=b=3.407 \text{ \AA}$, $c=5.698 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

结果与讨论

实验 1 电池组装时, 加入过量的电解质. 第一次放电深度为 80%. 充电后由第二次放电到第 30 次放电, 深度为 40~60%. 取出阴极材料, 用无水乙醚(金属 Na 干燥 24h)洗两次, 进行 X-射线衍射分析(图 2b). 最强峰的 d 值为 19.6.

Whittingham 曾在 $\text{Li/LiClO}_4\text{-PC-DME/TiS}_2$ 中, 研究 TiS_2 的插入化合物^[1], 得到 d 值为 18.4 的化合物. 作者认为是 PC 共插入的结果. 而且他认为当溶剂中存在有少量水时, 将增大到 19.3 和 24.4.

实验 2 电池组装与充-放电条件与实验 1 相同. 该电池充放电 50 次. 阴极材料的 X-射线衍射分析结果如图 2c 所示. 最强峰的 d 值为 14.5.

对以上两实验的 X-射线衍射分析结果, 应用文献^[6]介绍的方法进行指标化. 发现两图中, 19.6 和 14.5 的 d 值, 分别为两个插入化合物的 [001] 峰. 在我们迄今为止的实验中, 一直未发现 d 值为 18.4 和 24.4 的峰. 叶复汉^[6]也曾报导过层间距为 18.4 Å 的三元插入化合物, 并进行了仔细的研究. 在我们的研究中, 没有出现他们所报道的化合物, 但出现了一个未见报导的层间距为 14.5 Å 的三元插入化合物.

19.6 Å 的峰与 Whittingham 所提到的 19.4 Å 非常接近. 他认为这是 PC 与少量水共插入引起的. 事实如果是这样, 则本实验所得到的图 2b、c 中 19.6 和 14.5 两峰的强度变化则不难理解. 即当溶剂中有少量水存在时, 在循环次数少时, 19.6 表示的插入化合物是主要组份, 另一个组分则相对要少. 但当充-放电循环增加时, 水不断与阳极新沉积的锂发生反应, 溶剂中水量愈来愈少, 结果 19.6 峰减小而另一个插入化合物(14.5)含量便增加.

对层间距为 14.5 Å 的插入化合物, 虽然在用 LiClO_4 -PC 作电解质的研究中未见报导, 但是在

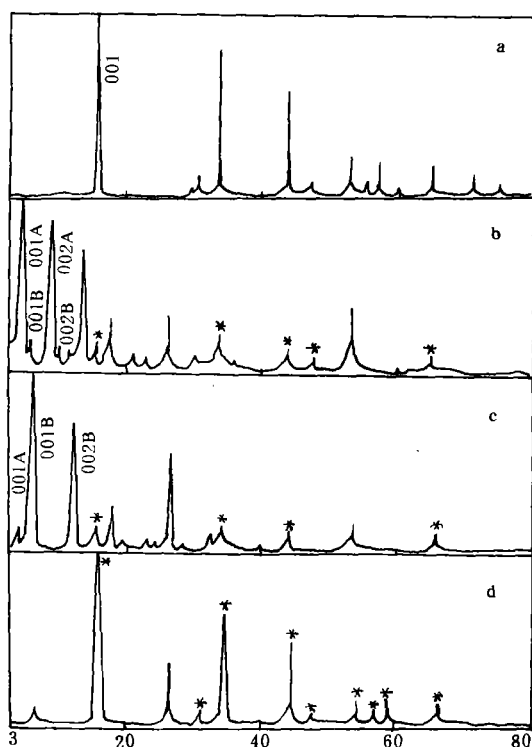


图2 TiS_2 及其插入化合物的 XRD 图

a. TiS_2 b. Li/TiS_2 充—放电 30 次 c. Li/TiS_2 充—放电 50 次
d. 样 c 经化学处理 * TiS_2 峰

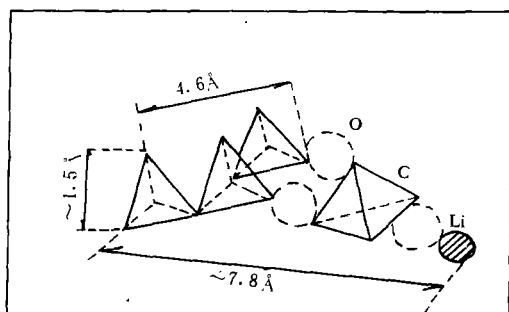


图3 丙烯酸酯密堆积分子大小示意图

DME—THF 非水溶剂的 Li/TiS_2 二次电池中偶然发现过^[1]. 在该体系中, 也发现过有二种插入化合物. 其层间距分别增大 $3.9 \text{ \AA}$ 和 $8 \text{ \AA}$. 作者认为它与 DME 和锂在石墨中插入 ($\text{C}_{34}\text{LiDME}_{3.2}$) 的结果是一致的 (石墨层间距分别增大 3.8 和 $8.1 \text{ \AA}$). 图 3 是 PC 溶剂和锂离子的示意图. 按密堆积计算, PC-Li^+ 的长、宽、高如图中所示. $7.8 \text{ \AA}$ 的长与 TiS_2 层间距的增大值 ($14.5 - 5.7 = 8.8 \text{ \AA}$) 相近. 因此 $14.5 \text{ \AA}$ 的峰可能与 PC 溶剂化锂离子插入到 TiS_2 层间相关.

实验 3 实验 2 的阴极材料, 经 2M HCl 乙醇溶液浸 3 分钟, 过滤并用无水乙醇洗至无 Cl^- 离子. 再用无水乙醚洗两次, 室温干燥. 进行 X—射线衍射分析 (图 2d). d 值为 19.6 的峰完全消失, 14.5 的峰大大变小. 而 TiS_2 的峰与原料 TiS_2 完全一致, 仅仅 TiS_2 的 $[001]$ 峰强度有所下降. 说明在充—放电 50 次循环后, TiS_2 结晶并未发生严重的退化.

由图 2d 也可看出, 插入化合物 ($d=14.5$) 并未全部脱插. 说明插入的锂脱插并不是很容易的. 不像一般金属那样活泼, 易发生化学反应.

实验 4 对 CR2025 $\text{Li/LiClO}_4\text{—PC/TiS}_2$ 二次锂电池的阴极材料进行 X—射线衍射分析 (充—放电循环 20 次; 充放电深度 70%. 发现 d 值最大是 $6.11 \sim 6.14$. 些结果与 TiS_2 —正—丁基锂插入所得到的结果完全一致. 在该实验中, 没有小角度峰出现, 主要原因是电解质量少而 LiClO_4 的浓度大. 该电池拆开后发现阴极已干涸. 而实验 1、2 所组装的电池, 即使循环 100 多次后, 拆开时, 阴极材料仍是湿的.

由现有的文献报导和以上实验结果可以看出, 在 Li/TiS_2 电池中, 所形成的 Li_xTiS_2 插入化合物远比化学方法得到的要复杂得多. 这主要是

在电化学方法中, 影响因素较多. 如电解质溶液的浓度、放电的电流密度、放电时截止电压的控制等, 都会影响所形成的插入化合物. TiS_2 是一个比较好的阴极材料, 不仅 Li^+ 离子的插入和脱插可逆性好, 而且也无大的退化现象. 我们对循环 50 次的阴极材料进行了 XRD 分析 (图 2c), 也对循环 100 次的阴极材料进行过分析. 其 TiS_2 $[001]$ 峰的强度变化不大. 检查 Li/TiS_2 电池失效的原因发现, 主要问题在于 PC 溶剂不稳定和充电时沉积的锂往往不在与阴极相对的原金属锂的表面, 而在集流体的边沿, 或在集流体的背面 (当电解质溶液多时). 这样, 电池内阻随循环次数增加而增大. 集流

体边沿锂枝晶的形成常会引起阴、阳极短路.

结 论

1 在 $\text{Li}/\text{LiClO}_4\text{—PC}/\text{TiS}_2$ 电池中, Li^+ 离子是以 $\text{Li}^+(\text{PC})_x$ 溶剂化离子存在, 因此当电池放电时, 往往形成一些三元插入化合物 $(\text{Li}_x(\text{PC})_y\text{TiS}_2)$. 在本实验中, 我们发现既有 Li_xTiS_2 ($d=6.11\sim6.14$) 插入化合物的形成, 也有 $\text{Li}(\text{PC})_y\text{S}_2$ ($d=14.5; 19.6$) 的形成.

由于电化学中影响因素较多, 所生成的插入化合物也较化学方法更复杂.

溶剂化锂离子 $(\text{Li}^+(\text{PC})_x)$ 在二硫化钛中共插入, 也从另一个角度说明锂是以离子形式存在于 TiS_2 层间.

2 TiS_2 是一个较理想的阴极材料, 在充一放电过程中, 即使层间距较原来增大 $1\sim2$ 倍 ($8.8\text{ \AA}$ 和 $14\text{ \AA}$). 脱插后, 仍能恢复原来的结构而无严重退化.

致谢 作者在进行 XRD 图谱指标化和晶胞参数计算时得到董继和与张一同志的帮助, 在此致谢.

参 考 文 献

- 1 M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, 1978, 12: 41-99.
- 2 M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, 1978, 123: 315
- 3 B. G. Silbernagel et al., *J. Chem Phys.*, 1976, 64: 3670
- 4 D. W. Murphy et al., *inorg. Chem.*, 1976, 15: 17
- 5 李华瑞, *物理学报*, 1965, 21 (2): 455
邹成烈, 同上, 1965, 21 (2): 450
- 6 叶复汉, *材料科学进展*, 1987, (1): 41

Formation of Intercalation Compounds $(\text{Li}_x(\text{pc})_y\text{TiS}_2)$ in the Li/TiS_2 cell

Kang Yongfeng, Fang Yan, Shen Chengmin and Yang Bo

(*Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

some intercalation compounds can be formed when the lithium battery is being discharged, which has TiS_2 as cathode material. In present study we found that inserter of the Li_xTiS_2 ($d=6.11$ to 6.14) has been formed and $\text{Li}_x(\text{PC})_y\text{TiS}_2$ ($d=14.5; 19.6$) as well at the different conditions. After the deintercalation of the inserter, the structure of TiS_2 will be recovered and not be broken, even if the lattice expansions correspond to 8.8 and $14\text{ \AA}$.

Keywords TiS_2 , Intercalation compound, Lithium battery