

文章编号:1674-2869(2014)08-0020-07

钛酸锂作为锂离子电池负极材料的改性进展

袁 华¹,何云蔚¹,艾常春²

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074

摘 要:钛酸锂因零应变特性已成为性能优异的锂离子电池负极材料,但导电性差和锂离子扩散率低等问题限制了其广泛应用.在介绍钛酸锂主要制备方法的基础上综述了国内外对于该材料作为锂离子电池负极材料的改性方法,包括体相内的金属离子掺杂、碳包覆和氮化处理等表面改性手段以及材料粒子的大小和形貌控制等.除了体相内锂位的掺杂对材料性能提升不明显外,导电层包覆和颗粒纳米化对材料性能都有较大的提高,因此对于钛酸锂体相内氧位或锂位的掺杂是比较有价值的研究方向.要同时提高材料的离子导电率和电子导电率必须从多个方面综合考虑和设计.

关键词:钛酸锂;锂离子电池;改性

中图分类号:TM912.9

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.08.004

0 引 言

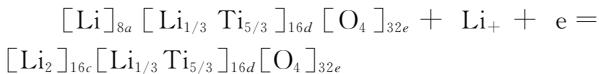
锂离子电池由于具有安全、使用寿命长、便捷可携带的特点使其作为一种便携式新兴能源在众多电子产品领域得到了广泛的应用.在锂离子电池中,电极材料、电解质、隔膜以及其他辅助材料的研究一直是国内外新能源领域和材料学领域的研究热点,材料科学、电化学及制造环节的突破将实现锂离子电池的更广泛应用.在已商品化锂离子电池中,碳材料由于具有低倍率性能好和循环性能好的特点,是最早使用也是应用最多的负极材料,但碳材料的理论容量低(372 mAh/g),由于低电压下易形成枝晶造成电池内部短路,从而使其大电流充放电的安全性变差^[1-3],因此碳材料难以应用于动力电池等更大功率电器领域.金属氧化物作锂离子负极材料虽然充放电电压略有提高,具有可逆容量高的特点,但由于充放电机理的复杂使得不可逆容量损失大,体积变化率较大,因此循环性能较差,很难实现商品化应用.氮化物作为锂离子负极材料,具有可逆容量高,循环性能好的特点,但是制备工艺复杂,生产成本低^[4-5],不利于大量的生产利用.具有尖晶石结构的钛酸锂作为负极材料,不仅提高了充放电电压,而且在嵌脱锂过程中形成的两种物相晶格参数相近,体积效应小,被称作零应变材料,故其安全性、循环性能

及倍率性能都比碳负极材料要好,能用于大电流快速充放电.制作钛酸锂的材料来源广泛,资源丰富,且对环境友好.钛酸锂的诸多特点,使得钛酸锂成为一种极富前景的负极材料.

1 结构与脱嵌锂机理

钛酸锂是一种复合氧化物,由过渡金属钛和低电位金属锂组成,属于 AB_2X_4 系,是固溶体 $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$) 体系中的一员,其晶体结构为尖晶石型,空间点阵群为 $Fd3m$,晶胞参数 a 为 0.836 nm,具有锂离子三维扩散通道. $Li_4Ti_5O_{12}$ 晶胞中, O^{2-} 位于 $32e$ 位,占总数 $3/4$ 的 Li^+ 位于 $8a$ 的四面体间隙中,剩余的 $1/4$ 的 Li^+ 和所有的 Ti^{4+} 位于八面体的间隙中^[6-7],其结构式可写为 $[Li]_{8a}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{16d}[O_4]_{32e}$.

嵌入 Li 时,嵌入的 Li 和 $8a$ 位的 Li 移到 $16c$ 位,形成蓝色的 $[Li_2]_{16c}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{16d}[O_4]_{32e}$,嵌锂的反应可写为:



$Li_4Ti_5O_{12}$ 的理论容量为 172 mAh/g,实际容量在 150~160 mAh/g^[8-10], $Li_4Ti_5O_{12}$ 相对金属锂的电位为 1.55 V.

2 制备方法

钛酸锂的制备方法有很多,经典方法有高温

收稿日期:2014-06-27

基金项目:湖北省自然科学基金(2010CDB1106)

作者简介:袁 华(1965-),男,湖北蕲春人,教授,硕士,硕士研究生导师.研究方向:有机合成化学,天然产物化学.

固相法、水热法、溶胶-凝胶法,新的制备手段有静电纺丝技术,流变相反应制备法^[11]等。

Han 等^[12]以 Li_2CO_3 和 TiO_2 为原料,通过 0.30 mm 的 ZrO_2 高能球磨混合制得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。Chao Lai 等^[13]以 $\text{TiO}_5\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 作为钛源,以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为锂源,使用球磨混合 4 h,然后在高温炉中 500 °C 煅烧 2.5 h 制得多孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,在高电流密度 10.0 C 充放电时放电比容量为 174.5 mAh/g,循环 50 圈以后放电比容量为 143.4 mAh/g。在传统的高温固相法中,原料的混合都选用球磨的方式,在固相反应阶段可以采用多种方法获得能量^[14],如高速球磨产生热量、微波、等离子体束以及传统的煅烧,广泛产业化的方法还是煅烧方法。

水热法制备钛酸锂,是将钛源和锂源在合适的溶剂中混合,经水热反应得前驱体,最后高温煅烧得钛酸锂^[15-17]。Zhang 等^[18]将 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶于乙醇,逐滴加入 2 mol/L LiOH ,得到悬浊液在 180 °C 保存 24 h 得到的前驱体,再将其在 500 °C 煅烧 10 h 制得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。0.1 C 充放电时首圈比容量为 172.5 mAh/g,循环 50 圈后比容量为 160 mAh/g,在 0.5、1、10 C 首圈充放电时的比容量分别为 157.6、152.7、82.2 mAh/g。

溶胶凝胶法是原料在液相中混合,发生水解、缩合化学反应,在溶液中形成稳定的溶胶经陈化得到凝胶,再将凝胶干燥烧结得到材料^[19-20]。Zhang 等^[21]使用改进的溶胶凝胶法制备钛酸锂,EDTA 和柠檬酸作螯合剂,制备出的纳米级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 比容量高,且倍率性能和循环性能优异。在 1 C 和 10 C 倍率下首次放电容量为 164 mAh/g 和 104 mAh/g。1C 充放电时,在 25 °C 时循环 1 000 次后,容量保持率高达 97%。

静电纺丝技术是 Formhals 在 1934 年提出的,至今已应用于许多的领域^[22]。静电纺丝技术也能用于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的制备,陆海纬等^[23]利用这种技术制备出锂盐和钛盐的 PVP 纳米丝,750 °C 退火得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米丝三维电极。4.5 C 时首次放电容量为 167.4 mAh/g,接近于 0.9 C。5 次循环以后,4.5 C 下的容量为 138.1 mAh/g,0.9 C 下为 134.1 mAh/g,10 次循环以后 4.5 C 下为 114.4 mAh/g,0.9 C 下为 125.2 mAh/g。

在制备钛酸锂的方法中,水热法和溶胶凝胶法能够制备出形貌规整,粒度分布均匀的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料^[24](如球形纳米材料),并且具有优

异的电化学性能,但这些方法对设备要求高,而且产品批次不稳定,因此大规模工业化还存在一定困难。高温固相法得到的材料形貌不如水热法和溶胶凝胶法规整,电化学性能还有待进一步提高。静电纺丝技术能够得到空间结构较好的材料且性能优异,有待开发其产业化应用技术。

3 钛酸锂的改性

纯相的钛酸锂,低的 Li^+ 扩散系数和低电导率 (10^{-10} S/cm) 导致在大电流快速充放电时容量衰减很快,所以其改性显得非常必要。钛酸锂的改性方式有纳米化、形貌控制、碳包覆、金属掺杂以及氮化处理等。

3.1 纳米化及形貌控制

材料颗粒的纳米化一方面可以增加电极和电解质之间的接触面积从而提高负极材料的导电率,另一方面可以缩短 Li^+ 的外界扩散路径,增加扩散速率,从而整体上提升材料的电化学性能。Jiang 等^[25]合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米粒子,0.035 A/g 下的放电容量为 149 mAh/g,1 A/g 和 3 A/g 放电比容量为 0.035 A/g 下的 80% 和 57%,即使在更高倍率下也有较高的容量保持率。Huang 等^[26]使用微乳法制备出空心结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,该空心结构的壁是由许多 100 nm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米粒子构建的。该材料在高倍率 20 C 充放电时的比容量达到 95 mAh/g,在 2 C 下其比容量为 140 mAh/g,循环 500 次后的比容量为 135 mAh/g,每圈容量损失率仅为 0.01%。将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米粒子构建成为稳固的空心球结构,不仅可以使样品在高倍率下有较好的容量表现,而且还兼具优异的循环性能,这与空心球结构带来的稳定性有较大关系。

Lin 等^[27]引入酸化碳黑合成了一种介孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料,图 1 为该研究得到的介孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) 材料和无孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b) 材料的 SEM 图像。图中构建球形材料的一次粒子均为纳米级别,不同的是图 1a 中的材料存在分布均匀的孔, Li^+ 在材料中界面间的扩散容易得多,而无孔的材料中 Li^+ 的运输主要是固体的体相内扩散,其速率要慢得多,因此在高倍率充放电时很难在实现 Li^+ 的快速嵌脱,不能维持稳定的容量。介孔结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料在 30 C 下的比容量为 80 mAh/g,达到了 0.5 C 时的 57%。无孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的 30 C 时的比容量仅为 20 mAh/g。对于具有介孔结构的材料在高倍率下表现出优异的电化学性能^[28],但如何保持其结构的稳定是亟待解决的问题。

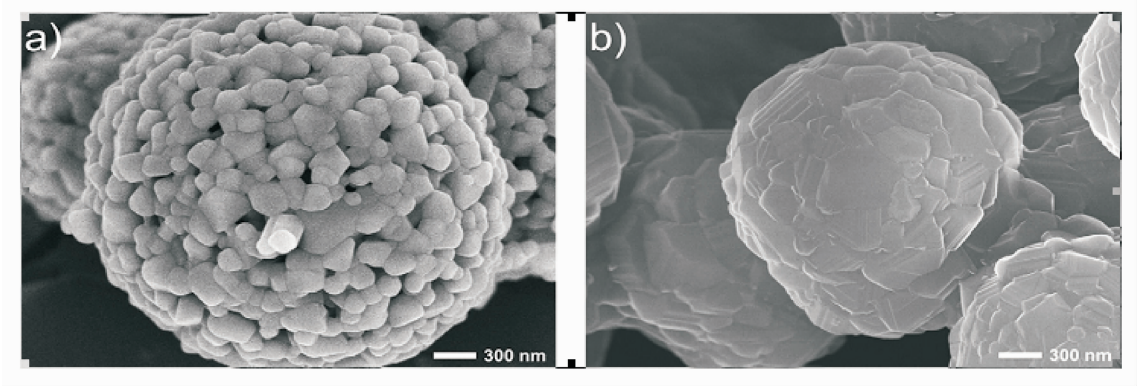


图 1 介孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料(a)和无孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料(b)的图像^[26]

Fig. 1 The SEM images of mesoporous(a) and non-porous lithium titanate spheres(b)

控制钛酸锂的形貌,将材料纳米化可以提高离子导电率和电子导电率,但是在循环过程中纳米颗粒极易团聚,对循环稳定性带来消极影响,因此如何获得相对稳定的球形纳米材料以及如何去固化这种结构是颗粒纳米化方向的研究重点.

3.2 碳包覆

碳包覆改性方法是基于物理阻隔纳米粒子的团聚以及提高颗粒材料的表面电导率而产生的,即在钛酸理负极材料表面覆盖一层导电物相. Luo 等^[29] 以葡萄糖作为碳源合成了碳包覆的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. 在 0.2 C 到 30 C 之间对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 作充放电试验,与纯相的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 表现出很好的倍率性能,30 C 下纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的可逆容量只有 46.3 mAh/g,而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的可逆容量高达 92.7 mAh/g. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 也表现出良好的循环性能,特别是在高倍率下,10 C 充放电时,循环 100 次后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的放电容量为 127.9 mAh/g,仅仅损失了 3.6%,而纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的放电容量则为 95.6 mAh/g,损失 7.3%. 交流阻抗实验表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 表现出比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 低的电荷转移阻抗(表 1). 也有研究采用石墨烯来包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料,石墨烯不仅在一定程度上增加了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的导电性能,甚至其本身具有的容量还能在一定程度上增加材料的容量^[30-31].

碳包覆能够增强 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料表面的导电性,形成的碳膜阻止纳米晶体的团聚使材料保持了一维纳米结构,从而提升了其循环稳定性^[32-33]. 但是对于钛酸锂材料, Li^+ 扩散过程主要包括体相内的扩散、包覆层扩散和液相内扩散,其中其本身固有的离子导电率是制约其性能的关键因素,碳包覆对于改善其离子导电性作用具有一定局限性,因此对于该材料的体相掺杂是研究提升其离子导电率的重要途径.

表 1 纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 电极的阻抗参数^[29]

Table 1 Impedance parameters of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ electrodes

样品	RS/Ω	R_{ct}/Ω	$i_0/(\text{mA}/\text{cm}^2)$
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	3.988	118.3	0.217
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$	3.901	68.16	0.377

3.3 金属掺杂

体相内掺杂是采用某些其他离子替代 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构中的 Li、Ti 或 O 的位置,从而扩张 Li^+ 在体相内的传输路径,达到提高离子电导率的目的. 主族金属、过渡金属和稀土元素都可作为掺杂元素^[34-39]. Hu 等^[40] 使用高温固相法合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 Ta 掺杂后的 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$. $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料做成电池在不同电流密度下的充电实验结果如图 2 所示, Ta 掺杂到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶体中,在低倍率下的放电比容量要比未掺杂的样品要低,但是在高倍率下掺杂了 Ta 的样品比未掺杂的样品的首次放电容量和循环性能都要好的多.

对金属掺杂改性钛酸锂, Lee 等^[41] 对于使用不同的金属掺杂钛酸锂做了比较,结果表明并不是所有的金属掺杂都可以带来积极的变化. 制备了未被掺杂和分别用相同摩尔比的 Al^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} 掺杂的钛酸锂样品. 交流阻抗的实验和内阻测定显示,与纯的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比, Cr^{3+} , Mg^{2+} 的掺杂提高了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电子导电性,而 Al^{3+} 的掺杂则是降低了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电子导电性. 因此如何选择合适的掺杂元素,在提升材料的导电性的同时又不对其晶体结构造成大的影响而影响稳定性是该项工作的关键.

3.4 氮化处理

氮化处理已经被较多的应用到了电化学的领域,材料经过氮化处理后能够被活化,提高材料的

表面化学反应活性. 在 Li-O_2 电池的研究中,Zhang 等^[42]采用共沉淀法及氨退火处理制备出了 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 薄膜,该介孔纳米材料和其内在的电子

排布提供了许多的活性位点,使得 Li-O_2 电池中的 ORR/OER 获得优异的电催化活性. Nandi 等利用 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 NH_3 得到了原子层沉积氮化薄膜^[43].

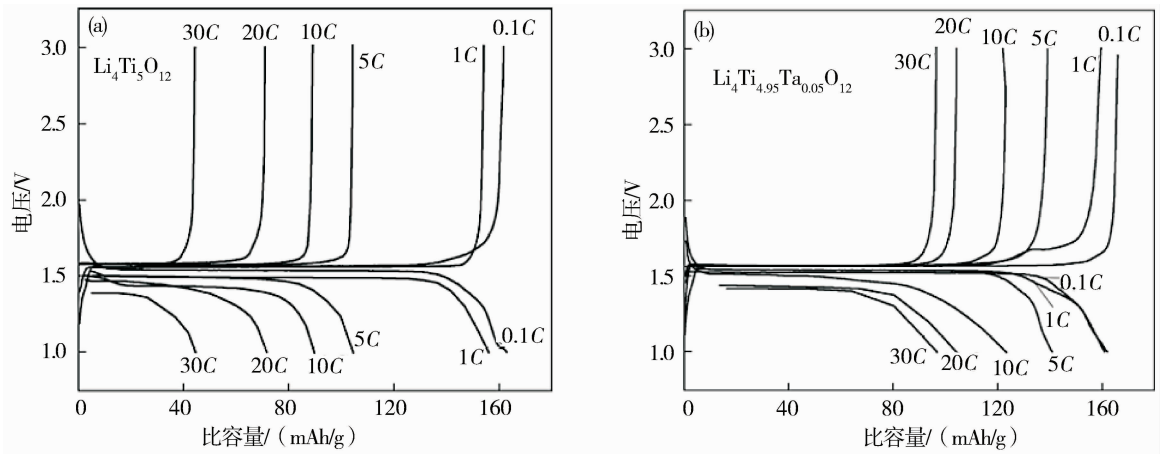


图 2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a)和 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ (b)在不同电流密度下的充电实验结果^[40]
Fig. 2 Initial discharge-charge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) and $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ (b) at different current densities

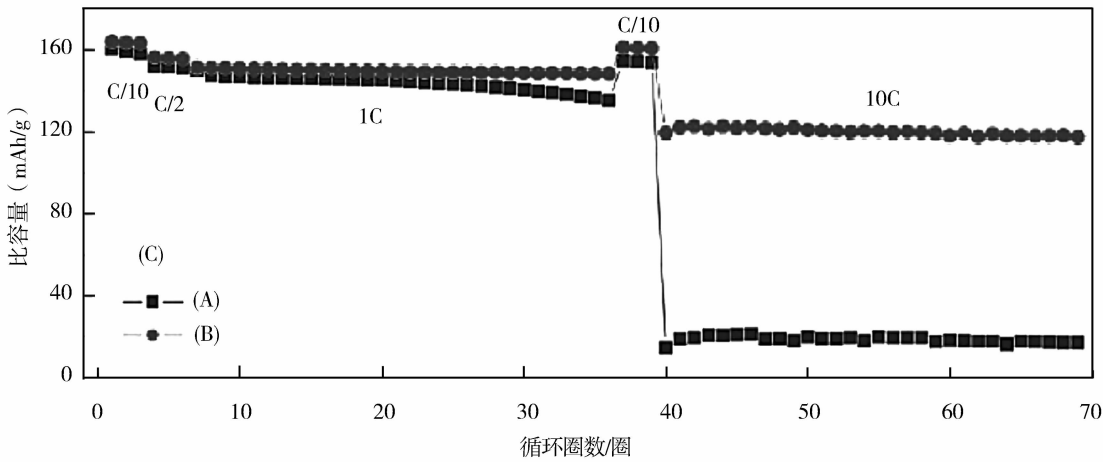


图 3 不同倍率下纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (A)和氮化处理的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (B)的循环性能^[44]
Fig. 3 The cycle abilities of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (A) and nitridated- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (B) at different current densities.

Park 等^[44]将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 置于 NH_3 氛围中,700 $^{\circ}\text{C}$ 退火得到氮化钛酸锂,纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和氮化处理的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的循环性能如图 3 所示. 在 1 C 以下氮化处理的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和纯相的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 比容量相近,但是在 10 C 下,氮化处理后的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的比容量高达 120 mAh/g ,几乎是纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 6 倍. 氮化处理后在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的表面形成了导电的 TiN 和 Li_2CO_3 ,提高了钛酸锂的导电率,这种表面结构的优化使其更加适于单相 Li^+ 的嵌入和脱出. 因此氮化处理可以同时提升材料的电子导电性和离子导电性,且几乎不改变材料的晶体结构,能够大幅提升钛酸锂的电化学性能,是一种较好的表面改性手段.

4 结 语

钛酸锂作为锂离子电池负极材料,其制备的

方法主要是高温固相法、水热法和溶胶凝胶法. 钛酸锂材料的改性对于其高倍率下性能的提高意义重大,通过将材料做成纳米级别可以增大材料的比表面而增大与电解质的反应面. 碳材料与钛酸锂复合能够改善钛酸锂材料的导电性,石墨烯材料与钛酸锂复合可以得到电化学性能不错的复合材料. 合适的金属掺杂钛酸锂晶体会改善其导电性能. 氮化处理没有明显改变钛酸锂的晶体结构,保持了钛酸锂材料零应变的特性,而能显著改善电导率和离子导电率,得到高倍率下优异的容量性能和循环性能. 在实际应用中应将几种改性方法结合起来,采用合适的制备方法,从体相内的掺杂、表面结构的优化以及材料颗粒形貌及大小等方面综合设计和考虑.

致 谢

感谢国家磷资源开发利用工程技术研究中心和国家级环境与化工清洁生产实验教学示范中心和湖北省自然科学基金委员会的支持。

参 考 文 献:

- [1] FLANDROIS S, SIMON B. Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries[J]. Carbon, 1999, 37: 165-180.
- [2] ENDO M, KIM C, NISHIMURA K, et al. Recent development of carbon materials for Li-ion batteries [J]. Carbon, 2000, 38: 183-197.
- [3] PROSINI P P, MANCINI R, PETRUCCI L, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications [J]. Solid State Ionics, 2001, 144(1): 185-192.
- [4] DIP K N, UTTAM K. S, DEVIKA C, et al. Atomic layer deposited molybdenum nitride thin film: a promising anode material for Li ion batteries [J]. Applied Materials Interfaces, 2014, 6(9): 6606-6615.
- [5] ZHANG Ke-jun, ZHANG Li-xue, CHEN Xiao, et al. Mesoporous cobalt molybdenum nitride: a highly active bifunctional electrocatalyst and its application in Lithium- O_2 batteries [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117: 8587-865.
- [6] WANG F, CHEN T, SHANG Y Z, et al. Two-phase aqueous systems of cetyltrimethylammonium bromide / sodium dodecyl sulfate with and without polyethylene glycol [J]. Korean J Chem Eng, 2011, 28(3): 923-926.
- [7] AYDOGAN O, BAYRAKTARM E, MEHMETOGLU U, et al. Selection and optimization of an aqueous two-phase system for the recovery of 1, 3-propandiol from fermentation broth [J]. Eng Life Sci, 2010, 10(2): 121-129.
- [8] OHZUKU T, YAMAMOTO A. Zero-strain insertion material of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for rechargeable lithium cell [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(5): 1431-1435.
- [9] MITSUNORI K, TOMOKI A, YASUSHI M, et al. Study of surface reaction of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ during the first lithium insertion and extraction processes using atomic force microscopy and analytical transmission electron microscopy [J]. Langmuir, 2012, 28(28): 12384-12392.
- [10] YU Xi-qian, PAN Hui-lin, WAN Wang, et al. A size-Dependent sodium storage mechanism in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Investigated by a novel characterization technique combining in situ X-ray diffraction and chemical sodiation [J]. Nano Letters, 2013, 13(10): 4721-4727.
- [11] KATSUYA T, HIKARU I, SYOHEI T, et al. Growth of well-Developed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ crystals by the cooling of a sodium chloride flux [J]. Crystal Growth Design, 2011(11): 4401-4405.
- [12] HAN S W, RYU J H, JEONG J, et al. Solid-state synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high power lithium ion battery [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 570: 144-149.
- [13] LAI Chao, WU Zhen-zhen, ZHU Yu-xuan, et al. Ball-milling assisted solid-state reaction synthesis of mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries anode [J]. Journal of Power Sources, 2013, 226: 71-74.
- [14] HAN J, WANG Y, YU C L, et al. Tetrafluoroborate and ammonium tartrate at different temperatures: experimental determination and correlation [J]. Anal Bioanal Chem, 2011, 399: 1295-1304.
- [15] YAN Hui, ZHU Zhi, ZHANG Ding, et al. A new hydrothermal synthesis of spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion secondary batteries [J]. Journal of Power Sources, 2012, 219: 45-51.
- [16] LIU Jian, LI Xi-fei, YANG Jin-li, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanostructured spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode materials for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2012, 63: 100-104.
- [17] RAHMAN M M, WANG J Z, HASSAN M F, et al. Basic molten salt process -A new route for synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 anode material for Li-ion batteries using eutectic mixture of LiNO_3 - LiOH - Li_2O_2 [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(13): 4297-4303.
- [18] ZHANG Zhen-wei, CAO Li-yun, HUANG Jian-feng, et al. Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microsphere with high capacity as anode material for lithium ion batteries [J]. Ceramics International, 2013, 39: 2695-2698.
- [19] FANG Wei, CHENG Xin-qun, ZUO Peng-jian, et al. Hydrothermal-assisted sol-gel synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C nano-composite for high-energy lithium-ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2014, 244: 52-56.
- [20] LEE S B, JANG I C, LIM H H, et al. Preparation and electrochemical characterization of LiFePO_4 nanoparticles with high rate capability by a sol-gel method [J]. J Alloy Compd, 2010, 491(12): 668-672.
- [21] ZHANG Chun-ming, ZHANG Yao-yao, WANG Jin, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a modified citric acid sol-gel

- method for lithium-ion Battery[J]. Journal of Power Sources, 2013, 236: 118-125.
- [22] MIAO Yue-e, FAN Wei, CHEN Dan, et al. High-performance supercapacitors based on hollow polyaniline nanofibers by electrospinning[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (10): 4423-4428.
- [23] 陆海纬,周永宁,李越生,等. 三维尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米丝网状带电极的构置与化学性能,无机化学学报, 2006, 5(2): 1802-1806.
- LU Hai-wei, ZHOU Yong-ning, LI Yue-sheng et al. Fabrication and electrochemical properties of 3-dimensional net architectures of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 5(2): 1802-1806. (in Chinese)
- [24] ABDELFATTAH M, JOSE M A, KARIMA L, et al. Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel in Li-half and Li-ion full-cells. A systematic comparison [J]. Electrochimica Acta, 2013, 93: 163-172.
- [25] JIANG Chun-hai, EIJI H, MASKI I, et al. Synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by chemical lithiation of anatase nanocrystals and postannealing[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2008, 155 (8): 553-556.
- [26] HUANG Jun-jie, JIANG Zhi-yu. The Synthesis of hollow spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by macroemulsion method and its application in Li-ion batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, 11 (7): 116-118.
- [27] LIN Yu-sheng, DUH Jenq-gong. Facile synthesis of mesoporous lithium titanate spheres for high rate lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 10698-10703.
- [28] LI Cheng-chao, LI Qiu-hong, CHEN Li-bao, et al. A facile titanium glycolate precursor route to mesoporous $\text{Au/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spheres for high-Rate lithium-ion batteries[J]. Applied Materials Interfaces, 2012, 4: 1233-1238.
- [29] LUO Hong-jun, SHEN Lai-fa, RUI Kun, et al. Carbon coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods as superior anode material for high rate lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 572: 37-42.
- [30] HAO Shuai, XIAO Xiao-ling, HU Zhong-bo, et al. Improving the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode through confinement into ordered bimodal porous carbon frameworks[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117 (51): 26889-26895.
- [31] ZHU N, LIU W, XUE M, et al. Graphene as a conductive additive to enhance the high rate capabilities of electrospun $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55 (20): 5813 - 5818.
- [32] RAI A K, GIM J, KANG Sung-Won, et al. Improved electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with a variable amount of graphene as a conductive agent for rechargeable lithium-ion batteries by solvothermal method [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 136: 1044-1051.
- [33] 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]. Journal of Material Chemistry, 2010, 20 (3): 595-602.
- [34] WANG Zhen-hong, CHEN Gang. Synthesis and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ as anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011, 72(6): 773-778.
- [35] ZHAO Hai-lei, LI Yue, ZHU Zhi-ming. Structural and electrochemical characteristics of $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 7079-7083.
- [36] TIAN Bing-bing, XIANG Hong-fa, ZHANG Le, et al. Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 5453-5458.
- [37] SHARMILA S, SENTHILKUMAR B, NITHYA V D, et al. Electrical and electrochemical properties of molten salt-synthesized $\text{Li}_4\text{Ti}_5-x\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05$ and 0.1) as anodes for Li-ion batteries[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013, 74: 1515-1523.
- [38] JI Shuang-ze, ZHANG Jun-ying. Preparation and effects of Mg-doping on the electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion battery[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 123: 510-515.
- [39] ARUMUGAM S, SUKUMARAN G. Novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Sn}$ nano-composites as anode material for lithium ion batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46: 492-500.
- [40] HU Guo-rong, ZHANG Xin-long, PENG Zhong-dong. Preparation and electrochemical performance of tantalum-doped lithium titanate as anode material for lithium-ion battery[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 2248-2253.
- [41] LEE B, YOON J R. Preparation and characteristics

- of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with various dopants as anode electrode for hybrid supercapacitor [J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13: 1350-1353.
- [42] ZHANG Ke-jun, ZHANG Li-xue, CHEN Xiao, et al. Mesoporous cobalt molybdenum nitride: a highly active bifunctional electrocatalyst and its application in lithium- O_2 batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 858-865.
- [43] NANDI D K., SEN U K., DEVIKA C, et al. Atomic layer deposited molybdenum nitride thin film: a promising anode material for Li ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014: 6606-6615.
- [44] PARK Kyu-Sung, BENAYAD A, KANG Dae-Joon, et al. Nitridation-driven conductive $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 14930-14931.

Progress of modification of lithium titanate as anode material for lithium-ion battery

YUAN Hua¹, HE Yun-wei¹, AI Chang-chun²

1. School of Chemistry Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

2. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

Abstract: Lithium titanate has become the lithium-ion battery anode material for its little volume effect and excellent electrical properties, but the poor electron conductivity and lithium-ion diffusion rate still limit its further application. Based on the introduction of the main preparation methods of lithium titanate, the modification for lithium titanate as anode materials for lithium-ion batteries at home and abroad are reviewed, including doping certain metal ion inside the bulk phase, surface coating by carbon and nitriding treatment, and the control of particle size and morphology etc. . In addition to doping at titanium site lithium titanate, coating by conductive materials and decreasing the particle size both are proved to give a positive boost in the material performance, so the doping at oxygen or lithium site in lithium titanate bulk phase is probably of more research value. It must be considered and designed from comprehensive aspects to improve the ionic conductivity and the electronic conductivity at the same time.

Keywords: lithium titanate; lithium-ion battery; preparation; modification

本文编辑:张 瑞