

水热法制备锂离子二次电池用球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料及其电化学性能

闫 慧¹, 其 鲁², 张 鼎³, 王正德¹, 刘云颖¹, 王晓霞¹, 朱铁勇⁴

(1. 内蒙古科技大学 化学与化工学院, 包头 014010; 2. 北京大学 化学与分子工程学院, 应用化学系, 新能源材料与
技术实验室, 北京 100871; 3. 太原理工大学 化学化工学院, 应用化学系, 太原 030024; 4. 内蒙古包头民航机场
有限责任公司, 包头 014040)

摘 要: 以 LiOH 溶液和不同粒径的自制球形 TiO_2 为反应物, 通过水热法快速地合成了尖晶石型结构的球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 并考察了材料合成的水热反应机理和电化学性能。 TiO_2 在 100°C 、 5 mol/L LiOH 溶液中经水热反应 20 h 得到前驱体, 再经 800°C 热处理 2 h 便可得到粒径大小不同($0.5\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$)且分布均匀的球形尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。 LiOH 在水热反应条件下扩散到球形 TiO_2 内部, 得到在分子水平混合均匀的 Li-Ti-O 中间体, 利于高温下生成纯相的尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。所得粒径大小不同的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料均表现出稳定的电化学循环充放电性能, 其中, 粒径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电化学性能最好: 室温下, 以 0.2 C 的倍率进行充放电, 其可逆容量达到 158 mAh/g , 70 周后容量保持率高于 99% ; 同时还表现出优异的高温循环稳定性, 55°C 下以 0.2 C 的倍率进行充放电, 50 次循环后其可逆放电比容量仍能达到 125 mAh/g 。

关 键 词: 锂离子二次电池; 水热法; 球形; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

中图分类号: O646 文献标识码: A

Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Performance of Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for Lithium-ion Secondary Battery

YAN Hui¹, Qi Lu², ZHANG Ding³, WANG Zheng-De¹, LIU Yun-Ying¹, WANG Xiao-Xia¹, ZHU Tie-Yong⁴

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. New Energy Materials and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 4. Inner Mongolia Baotou Civil Airport Co., Ltd., Baotou 014000, China)

Abstract: Self-made TiO_2 with different particle sizes was adopted to react in LiOH solution *via* a fast hydrothermal process, from which spherical spinel lithium titanium oxide $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was efficiently prepared. In detail, precursor was obtained from hydrothermal reaction between TiO_2 with 5 mol/L LiOH solution at 100°C for 20 h , and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was synthesized by calcining the precursor at 800°C for 2 h . The mechanism of the hydrothermal process discussed show that an even Li-Ti-O mixture is formed during Li cation diffusing into the TiO_2 , resulting in the structure conversion to pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fast at high temperature. While all the obtained $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with different particle sizes show stable electrochemical cycling ability, the $0.5\text{ }\mu\text{m}$ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ exhibits optimal electrochemical performance. Its initial discharge capacity reaches 158 mAh/g at 0.2 C and more than 99% of capacity is retained after 70 cycles, while the reversible

收稿日期: 2016-03-07; 收到修改稿日期: 2016-04-08

基金项目: 内蒙古自然科学基金(2014BS0203); 内蒙古高等学校科学研究项目(NJZZ14160); 内蒙古科技大学创新基金(2014QDL028)
Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2014BS0203); Items of Institution of Higher Education Scientific Research of Inner Mongolia (NJZZ14160); Inner Mongolia University of Science and Technology Innovation Fund (2014QDL028)

作者简介: 闫 慧(1984-), 男, 博士, 讲师. E-mail: yanhui@imust.edu.cn

capability readily exceeds 125 mAh/g after 50 cycles at 0.2 C at 50°C.

Key words: lithium-ion secondary battery; hydrothermal synthesis; spherical; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

锂离子二次电池具有工作电压高、能量密度高、使用寿命长及环境友好等特点, 已广泛作为手机、数码相机和笔记本电脑等便携式数码产品的电源, 并且有可能成为电动汽车和电力储能设备最合适的动力电池之一^[1-4]。以碳质材料为负极的电池使用寿命较短, 在大倍率的充放电过程中由于电池热量积累而迅速升温引发燃烧、爆炸等安全性问题, 因此限制了其在电动汽车和电力储能设备等大型电器中的应用^[5-7]。近年来, 众多研究者积极寻找性能优良能够替代碳质材料的负极材料, 如金属氧化物 MO ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}$)、金属氮化锂 LiMN ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) 和合金等^[8-11]。其中, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 稳定的氧化物结构使其在快速充放电过程中具有极佳的循环稳定性和安全性, 具有较高的放电平台(1.55V vs Li^+/Li), 是最有潜力的高功率锂离子二次电池的负极材料^[4, 12-15]。

纯的尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电子和离子电导率较低(分别为 10^{-13} S/cm 和 $10^{-9}\sim 10^{-13}$ cm^2/s ^[16])利用金属或离子掺杂($\text{Al}, \text{Ag}, \text{Co}, \text{Ga}$ 和 F^-)^[17-19]和包覆^[20-22]可以提高其电导率, 改善提高其电化学性能, 但所得材料粒径、形貌较难控制。球形颗粒由于具有优异的流动性和分散性, 有利于颗粒间的接触使产物紧密堆积, 具有较高的振实密度^[16], 因此很多研究通过溶胶-凝胶法、微乳液法、溶剂热法、电喷雾沉积等方法合成了球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料^[23-28]。但上述方法步骤繁琐、化学反应时间较长且所用原料对环境有污染, 不易于工业化生产。并且制备的材料粒径多为纳米级, 而纳米材料的振实密度较小导致电池的能量密度较低, 较大的比表面积又会导致材料在充放电过程中容量迅速下降^[29-30]。

前期我们报道了一种新型的水热合成方法^[31-32], 该法能够简单快速地合形成貌粒径可控且电化学性能优良的球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 本工作通过热重分析仪(TG-DSC)、X 射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和比表面积测试仪(BET)等方法考察了水热法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的影响因素, 并对水热法快速合成球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的反应原理进行讨论。

1 实验方法

1.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成

将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 汕头市西陇化工厂有限

公司)与 TiO_2 (上海跃江钛白化工制品有限公司)按化学计量比混合后, 在高速球磨机(PULVERISETTE 7 premium line, Fritsch, 德国)中以无水乙醇为分散剂研磨 1 h, 随后置于 100°C 烘箱中干燥 1 h, 取出再研磨 10~15 min, 所得混合物用于热重分析。

将硫酸钛(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)溶于蒸馏水, 得到 0.2~0.8 mol/L 的溶液, 再将硫酸钛溶液与正丙醇(分析纯, 北京益利精细化学品有限公司)以 1:1(体积比)的比例混匀, 并在 80°C 的水浴中水解得到不同粒径的球形 TiO_2 。

称取一定量 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 室温下溶于蒸馏水, 分别配制浓度为 1 mol/L 和 5 mol/L 的 LiOH 溶液。按化学计量比称取自制的球形 TiO_2 与上述不同浓度氢氧化锂溶液, 在水热反应釜中混合均匀, 将反应釜置于 100°C 的烘箱中反应 20 h, 得到水热反应前驱体 P1 和 P2。将所得的前驱体研磨, 置于马弗炉中, 800°C 空气气氛热处理 2 h, 得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品。

1.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的物理化学性能分析

通过热重分析仪(TG-DSC, SETARAM, 法国)对前驱体进行分析。通过 X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku, D/max-2500, 日本)对产物的晶体结构进行测定, 测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 石墨单色器, 扫描速率为 5°/min, 扫描范围为 10°~90°。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV, 日本)表征产物的形貌。通过比表面积测试仪(ASAP 2010, MICROMETER, 美国), 以 BET 法用液氮吸附测试三种不同粒径大小的球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的比表面积。

1.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的制备

将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、导电剂、聚偏氟乙烯(PVDF)按 90:4:6 的质量比混合均匀, 搅拌成一定粘度的电极浆料, 涂覆在铝箔上, 经过烘干、碾压、裁剪等步骤制成研究电极。以金属锂为对电极, 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:1)溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池。

1.4 电化学性能测试

组装好的电池在室温下(25°C)放置 24 h, 采用电池测试仪(Land-2001A, 武汉金诺电子有限公司)进行恒流充放电, 评价电池的充放电性能、功率性能和循环性能等, 充放电电压范围为 2.5~1.0 V (vs. Li^+/Li)。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 分析

图 1 为水热法所得前驱体(a)和传统固相法球磨后所得混合物(b)的 TG-DSC 曲线,从图中可以看出,两种方法所得的前驱体高温加热的反应历程是不同的。图 1(a)表明,水热法所得前驱体高温处理时连续失重,120℃以下的失重是由于前驱体吸附的少量水所致;在 150~600℃之间的连续失重是 Li^+ 在前驱体中重排形成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 造成的,并伴随着宽的放热峰;当温度大于 600℃后, TG 曲线上没有明显的失重,表明已经生成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。整个反应过程中体系失重为 7.4%,与理论值 7.3%的失重比例十分接近。

相比而言,从图 1(b)可以看出,反应物 TiO_2 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 通过固相机械球磨所得的样品是一个非均相的混合物,在 TG 曲线上表现出明显的分段失重。在 100℃附近的失重是混合物失去水所致,并伴随着强的吸热峰;在 400~600℃之间的连续失重是 LiOH 分解扩散与 TiO_2 反应形成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 造成的,在 430℃有明显的吸热峰;之后继续加热没有明显

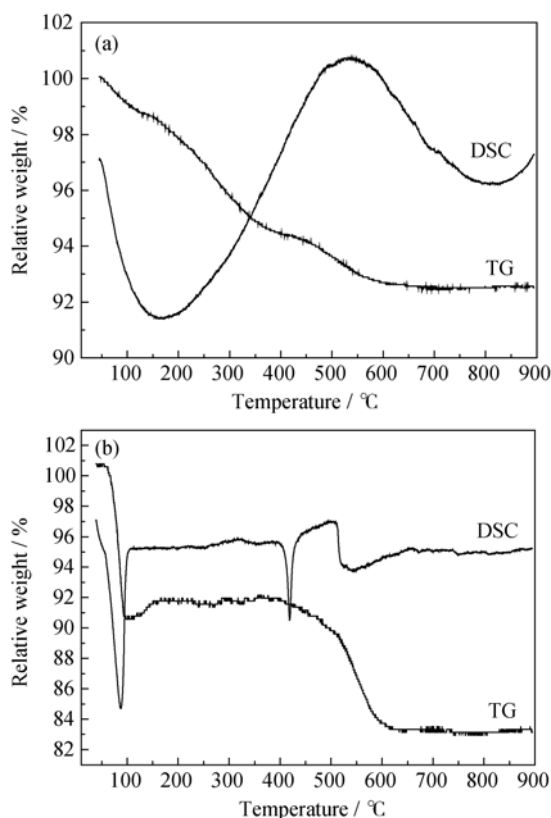


图 1 水热法所得前驱体(a)和固相法机械研磨所得混合物(b)的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of (a) precursor obtained by hydrothermal method and (b) mechanical mixture of TiO_2 and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtained by solid-state method

失重,表明已经完全生成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [33]。

2.2 XRD 晶体结构和 SEM 形貌分析

图 2 为 TiO_2 与不同浓度的 LiOH 溶液水热反应所得前驱体的 XRD 图谱,从图中可以看出,当 LiOH 浓度为 1 mol/L 时,水热反应所得前驱体 P1 的 XRD 图谱与反应原料 TiO_2 相近,只在 $2\theta=43.7^\circ$ 附近出现了 Li_2TiO_3 的衍射峰。当 LiOH 溶液浓度提高到近饱和浓度的 5 mol/L 时,水热反应所得前驱体 P2 除了包含反应物 TiO_2 的衍射峰以外,还出现了 Li_2TiO_3 的所有特征衍射峰(JCPDS 3-1024),表明 P2 是 TiO_2 与 Li_2TiO_3 的一个均相混合物,与 P1 明显不同。

两种前驱体 P1 和 P2 经 800℃高温处理 2~10 h 所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 XRD 图如图 3 所示。从图 3(a)可以看出,前驱体 P1 经 800℃热处理 2 h 的产物含有金红石型 TiO_2 杂质,即使将热处理时间延长至 5 h 和 10 h,最终所得产物中仍有 TiO_2 杂质。前驱体 P2 经 800℃热处理 2 h 后可得到纯相尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料(图 3(b))。

将自制的粒径大小不同的球形 TiO_2 与 5 mol/L LiOH 溶液在 100℃下水热反应 20 h,所得前驱体经 800℃热处理 2 h 得到不同粒径大小(0.5~1.5 μm)的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料,其 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 可以看出,不同粒径大小的材料的 XRD 谱图几乎一样, $2\theta=18.4^\circ$ 、 35.6° 、 43.3° 、 47.4° 、 57.2° 、 62.8° 和 66.1° 等处出现的衍射峰,与标准 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 衍射峰一致(Fd3m, JCPDS 49-0207),表明产物具有单一的立方尖晶石相结构。通过 Jade 5.0 软件对产物的衍射数据进行精修并计算得到不同粒径大小

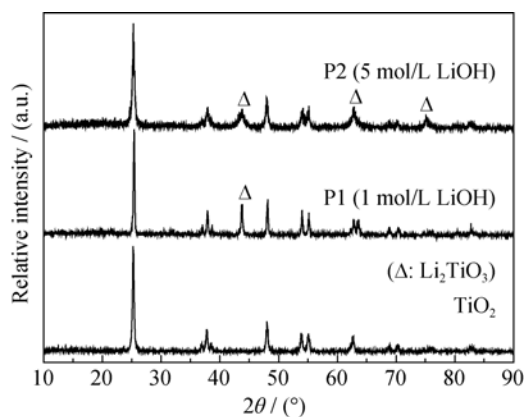


图 2 TiO_2 与不同浓度 LiOH 溶液(1 mol/L 和 5 mol/L)反应所得前驱体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the precursors obtained from the hydrothermal reaction between TiO_2 and LiOH solution with different concentrations (1 mol/L and 5 mol/L)

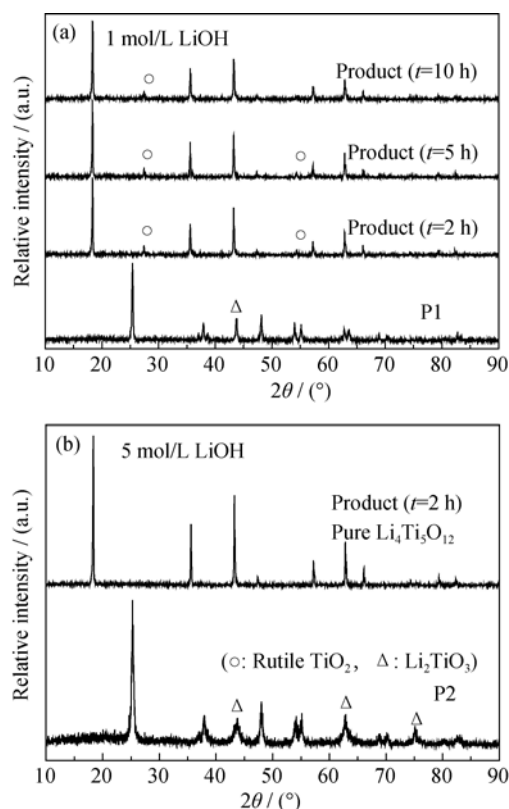


图 3 水热反应所得前驱体(P1 和 P2)经 800°C 高温热处理 2~10 h 所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the product by calcining precursor (P1 and P2) at 800°C for 2 to 10 h

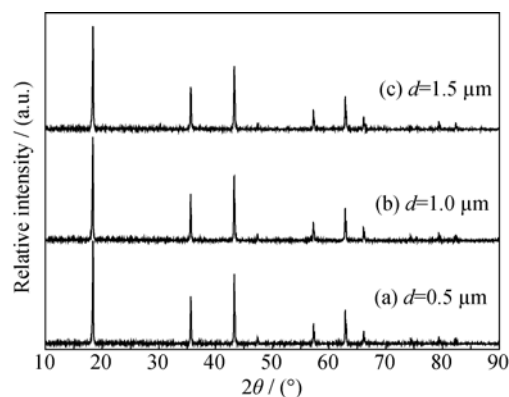


图 4 水热法制备的不同粒径大小的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtained by the hydrothermal method with different particle sizes

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶胞参数分别为 0.8358、0.8356 和 0.8355 nm, 与文献报道的一致^[4]。

图 5 为通过水热法所得前驱体及不同粒径大小 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 SEM 图片, 从图中可以明显看出, 水热反应后所得前驱体(a'-c')均为球形与原料 TiO_2 的形貌类似, 并且前驱体高温处理后所得的不同粒径材料都呈球形(a-c), 表面光滑致密, 粒径大小与预期一致, 分别为 0.5、1.0、1.5 μm 。结果表明, 通过此

水热方法可以得到高纯度、粒径可控的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。

利用优化工艺条件制备的不同粒径大小材料中, 粒径为 0.5 μm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的比表面积最大, 达到 5.80 m^2/g , 粒径为 1.0 μm 和 1.5 μm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的比表面积分别为 3.82 和 1.21 m^2/g 。

2.3 水热反应机理研究

对于 TiO_2 与 LiOH 生成 Li-Ti-O 的水热反应历程, 目前有两种观点: 一是溶解-沉积机理, 即 TiO_2 溶解在 LiOH 中, 随后以 Li-Ti-O 的形式析出; 另一种观点认为 LiOH 与 TiO_2 直接反应, 在 TiO_2 颗粒的表层原位生成 Li-Ti-O ^[34-35]。根据图 2 和图 3 的 XRD 结果可知, 水热反应所得前驱体主要为 Li-Ti-O 和 TiO_2 的混合物, 未见明显的 LiOH 峰。由于参与水热反应的 TiO_2 为球形形貌, 结合图 5 的 SEM 结果可知, 反应混合物经过水热反应后所得前驱体的形貌与反应物 TiO_2 的粒径和形貌相比没有明显的区别, 均为表面光滑的球形颗粒, 而且前驱体经 800°C 热处理后产物的粒径和形貌仍然没有明显变化, 基本上保持球形形貌。

根据上述结果可知, 水热反应条件下, LiOH 充分扩散到球形 TiO_2 的内部, 得到了在分子水平混合均匀的 Li-Ti-O 前驱体, 主要是 LiOH 与 TiO_2 发生直接反应, 在 TiO_2 颗粒的表层原位生成了 Li-Ti-O 。由于所得前驱体为混合均匀的 TiO_2 与 Li-Ti-O 混合物, 所以 800°C 处理 2 h 后, 混合物经相变便得到了不含杂质相的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。与传统的固相合成法相比, 水热法合成材料时间大大缩短。固相合成法中 TiO_2 和 $\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ 是简单的物理混合过程, 需要的扩散距离比用水热法所得 $\text{Li-Ti-O}/\text{TiO}_2$ 中间体结构更长, 而且物理混合所得中间体中 Li 、 Ti 原子分布的均匀程度也比水热法差。因此, 固相反应若要得到纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 相同的热处理温度下所需反应时间更长, 或者采用更高的反应温度。

2.4 不同粒径大小 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电化学性能

图 6 为不同粒径 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料((a) 0.5 μm , (b) 1.0 μm , (c) 1.5 μm)组装的电池在室温下(25°C)的放电比容量-循环图。从图 6A 可以看出, 以 35 mA/g 的恒电流进行充放电时, 所有电池的首次循环都出现了不可逆容量, 但在接下来的循环中并没有出现容量衰减。样品 a 的容量最高, 在 70 次循环后仍保持了 158 mAh/g 的容量, 容量保持率达到了 99% 以上。与样品 a 相比, 样品 b 和 c 的容量较低

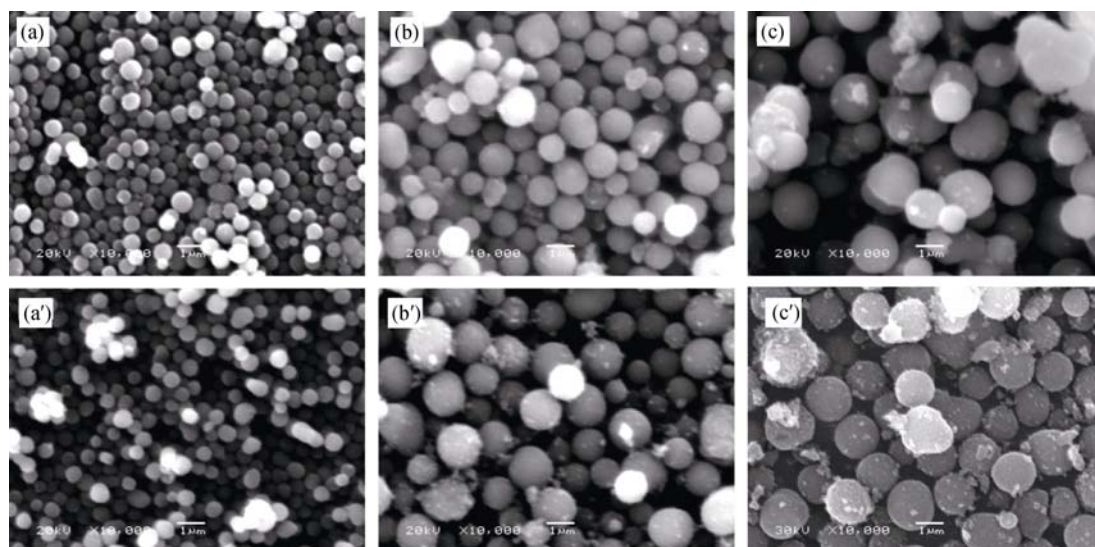


图 5 水热反应所得前驱体(a'-c')和高温处理后所得不同粒径大小的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a-c) 的 SEM 图片

Fig. 5 SEM images of precursors (a'-c') after hydrothermal reaction and the final spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a-c) samples with different particle sizes

(a) 0.5 μm ; (b) 1.0 μm ; (c) 1.5 μm

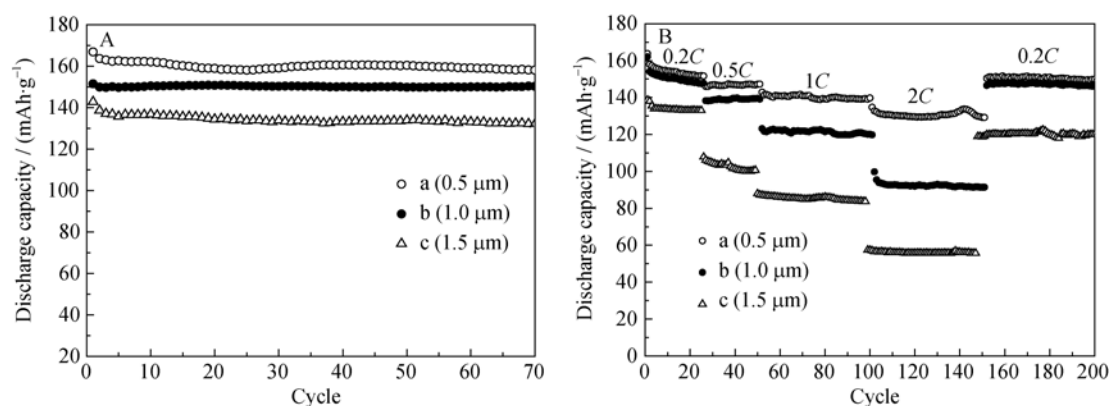


图 6 不同粒径大小 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料在不同充放电倍率下的放电比容量-循环图

Fig. 6 Cycle performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with different particle sizes at various charge/discharge rates

A: 0.2 C (35 mA/g); B: 0.2 C-2 C (35-350 mA/g)

但同样具有较高的循环稳定性, 70 个循环后容量分别为 138 mAh/g 和 132 mAh/g。材料的容量发挥与其粒径大小有密切关系, 样品 a 的粒径较小为 0.5 μm , 比表面积较大, 有利于 Li^+ 的扩散和材料与电解质接触^[36-38]。

图 6B 是以 0.2C (35 mA/g)~2C (350 mA/g) 的不同充放电倍率进行测试时电池的放电比容量循环图, 从图中可以看出, 粒径为 0.5 μm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表现出良好的倍率性能, 在 2C 的放电倍率下仍可放出 130 mAh/g 的容量。这与前述分析的样品由粒径均匀、0.5 μm 左右的球形颗粒组成, 锂离子在其中需要的扩散距离较短相一致。而随着材料粒径的增加, 样品的大电流充放电能力较差, 尤其是粒径为 1.5 μm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 在 2C 的放电电流下只有 60 mAh/g 左右的容量。

2.5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的高温电化学性能

将不同粒径大小的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料组装成电池在 55 $^{\circ}\text{C}$ 下, 以 0.2 C 的倍率进行充放电实验, 测试其高温循环性能, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 粒径为 0.5 μm 的样品表现出较好的电化学性能, 其首次放电比容量为 139 mAh/g, 在之后的几次充放电循环中容量有轻微衰减, 但随着充放电的继续进行, 特别是第 5 次以后电池表现出极佳的循环稳定性, 且放电比容量保持在 125 mAh/g。粒径为 1.0 μm 和 1.5 μm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 首次放电比容量为 116.9 mAh/g 和 99.5 mAh/g, 在随后的充放电循环过程中, 放电比容量逐渐下降, 粒径为 1.5 μm 的样品容量衰减尤为明显, 充放电 50 次后, 放电比容量仅为 82 mAh/g, 容量保持率为 82.4%。以上结果表明, 通过水热法制备的粒径为 0.5 μm 的球形 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

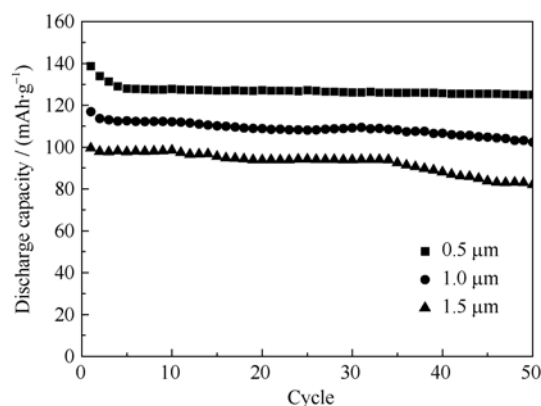


图 7 不同粒径 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料(0.5~1.5 μm)的高温循环容量图
Fig. 7 Cycle performance of as-obtained different particle sizes (0.5~1.5 μm) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ under high temperature

材料表现出优异的高温循环稳定性。

3 结论

本文详细研究了水热法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的工艺和材料性能。 TiO_2 与 5 mol/L LiOH 溶液在 100℃ 下水热反应 20 h 得到均相的 Li-Ti-O 前驱体, 再在 800℃ 高温热处理 2 h 便可得到不同粒径的微米级球形尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料。电化学性能测试表明, 不同粒径大小的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料均表现出极佳的循环稳定性能, 其中, 粒径为 0.5 μm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电化学性能最好: 25℃ 下, 0.2 C 的倍率进行充放电, 其可逆容量达到 158 mAh/g; 在 2 C 的倍率条件下进行充放电, 其可逆容量仍可达到 124 mAh/g。另外, 这种粒径的材料还表现出优异的高温循环稳定性能, 55℃ 下, 以 0.2 C 的倍率进行充放电, 其放电比容量为 125 mAh/g, 50 次循环容量几乎无衰减。

参考文献:

- [1] 其鲁. 电动汽车用锂离子二次电池, 2 版. 北京: 科学出版社, 2010: 118-162.
- [2] AN P, QI L. Applications and Development of Li-ion Secondary Batteries. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2006, **42**(sup): 1-7.
- [3] LI W, TONG G L G, MU Q Y, *et al.* Chemical pattern recognition applied to the analysis of effect of technology factors on the properties of Li-Mn-O spinel oxide. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, **23**(sup): 10-13.
- [4] OHZUKU T, UEDA A, YAMAMOTO N. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{4/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, **142**(5): 1431-1435.

- [5] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M E, *et al.* Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 1998, **10**(10): 725-763.
- [6] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861): 359-367.
- [7] ZAGHIB K, SIMONEAU M, ARMAND M, *et al.* Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 1999, **81-82**: 300-305.
- [8] ABRAHAM K M, PASQUARIELLO D M, WILLSTAEDT E B. Preparation and characterization of some lithium insertion anodes for secondary lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, **137**(3): 743-749.
- [9] POIZOT P, LARUELLE S, GRUGEON S, *et al.* Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, **407**(6803): 496-499.
- [10] TAKEDA Y, NISHIJIMA M, YAMAHATA M, *et al.* Lithium secondary batteries using a lithium cobalt nitride, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$, as the anode. *Solid State Ionics*, 2000, **130**(1/2): 61-69.
- [11] XIA Y Y, SAKAI T, FUJIEDA T, *et al.* Flake Cu-Sn alloys as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**(5): A471-A481.
- [12] KITAURA H, HAYASHI A, TADANAGA K, *et al.* High-rate performance of all-solid-state lithium secondary batteries using $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode. *Journal of Power Sources*, 2009, **189**(1): 145-148.
- [13] YUAN T, CAI R, WANG K, *et al.* Combustion synthesis of high-performance $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for secondary Li-ion battery. *Ceramics International*, 2009, **35**(5): 1757-1768.
- [14] NAOI K, ISHIMOTO S, ISOBE Y, *et al.* High-rate nano-crystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ attached on carbon nano-fibers for hybrid supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(18): 6250-6254.
- [15] ALLEN J L, JOW T R, WOLFENSTINE J. Low temperature performance of nanophase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources*, 2006, **159**(2): 1340-1345.
- [16] ZHANG Y L, HU X B, XU Y L, *et al.* Recent progress of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with different morphologies as anode material. *Acta Chimica Sinica*, 2013, **71**(10): 1341-1353.
- [17] HUANG S H, WEN Z Y, ZHU X J, *et al.* Effects of dopant on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as electrode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2007, **165**(1): 408-412.
- [18] HUANG S H, WEN Z Y, ZHANG J C, *et al.* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composite as electrode materials for lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(9/10): 851-855.
- [19] HUANG S H, WEN Z Y, GU Z H, *et al.* Preparation and cycling

- performance of Al^{3+} and F^- co-substituted compounds $\text{Li}_4\text{Al}_x\text{Ti}_{5-x}\text{F}_y\text{O}_{12-y}$. *Electrochimica Acta*, 2005, **50**(20): 4057–4062.
- [20] GUAN X F, CHEN X M, LI G S. Direct synthesis of carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mesoporous nanoparticles for high-rate lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 2013, **3**(9): 3088–3094.
- [21] SHEN L F, YUAN C Z, LUO H J, *et al.* In situ synthesis of high-loading $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -graphene hybrid nanostructures for high rate lithium ion batteries. *Nanoscale*, 2011, **3**(2): 572–574.
- [22] NUGROHO A, CHANG W, KIM S J, *et al.* Superior high rate performance of core-shell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nanocomposite synthesized by a supercritical alcohol approach. *RSC Advances*, 2012, **2**(29): 10805–10808.
- [23] WU F X, WANG Z X, LI X H, *et al.* Characterization of spherical-shaped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by spray drying. *Electrochimica Acta*, 2012, **78**: 331–339.
- [24] WEN S J, LI G J, REN R M, *et al.* Preparation of spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials by spray drying. *Materials Letters*, 2015, **148**: 130–133.
- [25] WANG J, CHENG X L, WANG Z G, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of highly dispersed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nano crystalline as anode material for lithium secondary batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(3): 235–241.
- [26] HE Z J, WANG Z X, WU F X, *et al.* Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthesized by spray drying from a different kind of solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **540**: 39–45.
- [27] GAO J, JIANG C Y, YING J R, *et al.* Preparation and characterization of high-density spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 2006, **155**(2): 364–367.
- [28] DU G J, LIU Z L, TAY S W, *et al.* Mesoporous spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-performance anodes for lithium-ion batteries. *Chemistry—An Asian Journal*, 2014, **9**(9): 2514–2518.
- [29] ARICO A S, BRUCE P, SCROSATI B, *et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 2005, **4**(5): 366–377.
- [30] AMINE K, BELHAROUAK I, CHEN Z, *et al.* Nanostructured anode material for high-power battery system in electric vehicles. *Advanced Materials*, 2010, **22**(28): 3052–3057.
- [31] YAN H, ZHANG H, ZHANG D, *et al.* Hydrothermal synthesis of spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for high power lithium-ion secondary battery. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, **27**(9): 2118–2122.
- [32] YAN H, ZHU Z, ZHANG D, *et al.* A new hydrothermal synthesis of spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **219**: 45–51.
- [33] FATTAKHOVA D, PETRYKIN V, BRUS J, *et al.* Solvothermal synthesis and electrochemical behavior of nanocrystalline cubic Li-Ti-O oxides with cationic disorder. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(23/24): 1877–1885.
- [34] FATTAKHOVA D, KRTIL P. Electrochemical activity of hydrothermally synthesized Li-Ti-O cubic oxides toward Li insertion. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, **149**(9): A1224–A1229.
- [35] JIANG C H, HOSONO E, ICHIHARA M, *et al.* Synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by chemical lithiation of anatase nanocrystals and post annealing. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**(8): A553–A556.
- [36] LAI C, DOU Y Y, LI X, *et al.* Improvement of the high rate capability of hierarchical structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by the pseudocapacitive effect. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(11): 3676–3679.
- [37] 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 . *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(13): 4297–4303.
- [38] BRUCE P G, SCROSATI B, TARASCON J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47**(16): 2930–2946.